



УКРАЇНА

(19) UA (11) 14586 (13) U  
(51) МПК (2006)  
B01J 37/03 (2006.01)  
B01J 23/76

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ МІДЬЦИНКАЛЮМІНІЄВОГО КАТАЛІЗАТОРА

1

(21) u200511600

(22) 06.12.2005

(24) 15.05.2006

(46) 15.05.2006, Бюл. № 5, 2006 р.

(72) Дегтярьов Валентин Іванович, Зіберт Василь Едуардович, Калінченко Федір Володимирович, Пантазєв Григорій Іванович, Полосіна Людмила Василівна, Толок Віра Миколаївна, Шихалєєв Олександр Єгорович

(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ НАУКОВО-ВИРОБНИЧА КОМПАНІЯ "АЛВІГО-КС"

(57) 1. Спосіб приготування мідьцинкалюмінієвого каталізатора, що включає послідовне осадження стабілізуючого носія та активної мідьцинкалюміні-

2

євої композиції у присутності носія із відповідних азотнокислих розчинів додаванням карбонату натрію з наступним відокремленням утвореної каталізаторної маси, її промиванням, сушінням, прожарюванням та формуванням, який **відрізняється** тим, що осадження носія здійснюють із азотнокислих розчинів алюмінію, цинку та міді, і осадження активної мідьцинкалюмінієвої композиції здійснюють у присутності цього носія.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що азотнокислу мідь для приготування носія беруть у кількості, яка забезпечує вміст міді в носіїв у перерахунку на оксид міді 2-10% мас. від загальної кількості міді у каталізаторі.

Запропонована корисна модель відноситься до хімічної галузі, зокрема, до виробництва мідьцинкалюмінієвих каталізаторів, які можуть бути використані у процесах низькотемпературного синтезу метанолу, конверсії оксиду вуглецю та інших процесах.

Відомий спосіб приготування мідьцинкалюмінієвого каталізатору низькотемпературного синтезу метанолу методом спільного осадження карбонатом натрію усіх трьох складових частин каталізатору із відповідних азотнокислих розчинів цинку, міді та алюмінію при рН наприкінці осадження, рівному від 6,5 до 7,5, переважно  $7,0 \pm 0,1$ . Отриманий осадок основних карбонатів фільтрують, сушать, і далі прожарюють при температурі  $320^\circ\text{C}$ . Готовий каталізатор містить оксиди міді, в перерахунку на метал, в межах від 50 до 70%мас., оксиди цинку, у перерахунку на метал, в межах від 20 до 40%мас. та стабілізуючий оксид алюмінію, причому, вагове відношення оксиду міді до оксиду цинку в готовому каталізаторі, в перерахунку на метал, знаходиться в межах від 2:1 до 3,5:1. Каталізатор характеризується відносно високою поверхнею -  $70\text{ м}^2/\text{г}$ , активністю в межах  $0,460\text{--}0,542\text{ см}^3$  метанолу на  $1\text{ см}^3$  каталізатору та низьким вмістом

домішок заліза, концентрація якого, в перерахунку на метал повинна бути меншою, ніж 150 частин на мільйон [1].

Недоліком способу приготування каталізатору є те, що каталізатор виготовлений таким способом має низьку активність;  $0,460\text{--}0,542\text{ см}^3$  метанолу на  $\text{см}^3$  каталізатору. Крім того, виготовлення каталізатору з такою активністю потребує високих витрат міді, які перевищують витрати цинку у 2-3,5 рази, що підвищує коштовність каталізатору.

Найбільш близьким за технічною сутністю та досягаємим результатом до запропонованої корисної моделі є спосіб приготування мідьцинкалюмінієвого каталізатору, шляхом послідовного осадження стабілізуючого носія та активної мідьцинкалюмінієвої композиції у присутності носія із відповідних азотнокислих розчинів додаванням карбонату натрію з наступним відокремленням утвореної каталізаторної маси, її промиванням, сушінням, прожарюванням та формуванням.

Стабілізуючий носій виготовляють із азотнокислих розчинів алюмінію та цинку шляхом їх осадження карбонатом натрію з отриманням осаду алюмінійцинкового носія [2].

(13) U

(11) 14586

(19) UA

Недоліком відомого способу приготування каталізатору є те, що цей спосіб обумовлює невисоку активність каталізатору ( $1,3\text{--}1,4\text{ см}^3$  метанолу на  $\text{см}^3$  каталізатору) та низьку стійкість каталізатору до температурних переважань, яка характеризується стрімкою втратою вихідної міцності каталізатору після його відновлення та зниженням активності каталізатору. Так, після відновлення каталізатору при температурі  $330^\circ\text{C}$  протягом 6 годин у атмосфері синтез-газу, його міцність на розчавлення по утворюючій знижується більше ніж в 2 рази, а вихідна активність каталізатору знижується на 20-30%. А саме: після відновлення каталізатору його мінімальна міцність знижується від 4,4МПа до 1,7МПа, середня міцність знижується від 7,8МПа до 3,7МПа, при цьому активність каталізатору знижується від  $1,3\text{--}1,4$  до  $(0,9\text{--}1,04)$  -  $(0,98\text{--}1,12)\text{ см}^3$  метанолу на  $\text{см}^3$  каталізатору. Така стрімка втрата міцності каталізатору разом із зниженням активності каталізатору на 20-30% викликає необхідність його дострокового переважання у разі виникнення непередбаченого технологією температурного перегрівання каталізатору.

Невисока активність та низька стійкість каталізатору до температурних переважань обумовлена технологією виготовлення каталізатору, зокрема, умовами послідовного осадження алюмінійцинкового стабілізуючого носія та активної мідьцинкалюмінієвої композиції у присутності цього носія. Така технологія забезпечує упродовження іонів міді та/або її сполук тільки на другому ступеневі осадження у присутності носія, який не містить міді, через те що носій сформований при відсутності міді на першому ступеневі послідовного осадження, що, очевидно, приводить до розподілу міді здебільшого на поверхні осадку носія, а не усередині цього носія.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення способу приготування каталізатору, в якому шляхом зміни умов процесу осадження, на першому та другому ступенях осадження характеризується введенням додаткової речовини на першому ступеневі осадження з отриманням носія нового складу та осадженням активної композиції у присутності носія нового складу на другому ступеневі осадження.

Зокрема, запропонована заявниками зміна умов процесу осадження на першому та другому ступенях осадження характеризується введенням додаткової речовини на першому ступеневі осадження з отриманням носія нового складу та осадженням активної композиції у присутності носія нового складу на другому ступеневі осадження.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі приготування мідьцинкалюмінієвого каталізатору, шляхом послідовного осадження стабілізуючого носія та активної мідьцинкалюмінієвої композиції у присутності носія із відповідних азотнокислих розчинів додаванням карбонату натрію з наступним відокремленням утвореної каталізаторної маси, її промиванням, сушінням, прожарюванням та формуванням, згідно із запропонованою корисною моделлю, осадження носія здійснюють із азотнокислих розчинів алюмінію, цинку та міді, і осадження активної мідьцинкалюмінієвої композиції здійснюють у присутності цього носія.

Поставлена задача вирішується також тим, що азотнокислу мідь для приготування носія беруть у кількості, яка забезпечує вміст міді в носіїв, у перерахунку на оксид міді 2-10%мас. від загальної кількості міді у каталізаторі.

Запропонована технологія осадження каталізаторної маси забезпечує упродовження іонів міді та/або її сполук у каталізаторній масі на обох стадіях осадження: на першій стадії при формуванні носія із азотнокислих розчинів алюмінію, цинку та міді, та на другій стадії в процесі осадження активної мідьцинкалюмінієвої композиції у присутності носія, який містить мідь, що, очевидно, й приводить до розподілу міді не тільки на поверхні носія, але й усередині цього носія.

Технічний результат запропонованого способу заключається в досягненні перерозподілу міді у структурі каталізатору, що обумовлює підвищення активності та стійкості каталізатору до температурних переважань.

Так, активність каталізатору підвищується від  $1,30\text{--}1,40$  до  $1,80\text{--}1,95\text{ см}^3$  метанолу на  $\text{см}^3$  каталізатору, а його стійкість до температурних переважань значно збільшується. Так, після відновлення каталізатору при температурі  $330^\circ\text{C}$  протягом 6 годин у атмосфері синтез-газу, мінімальна міцність каталізатору залишається в межах вихідної міцності каталізатору, тобто не змінюються зовсім, а середня міцність каталізатору зменшується лише на 16,2 відсотка від вихідної середньої міцності каталізатору.

Перевагою запропонованого способу приготування каталізатору є те, що він забезпечує підвищення активності каталізатору без збільшення вмісту міді у каталізаторі, а тільки за рахунок її перерозподілу у структурі каталізатору; а також те, що після відновлення каталізатору його активність практично не змінюється.

Перевагою запропонованого способу є також те, що він забезпечує підвищення селективності каталізатору, а саме: концентрація метанолу у метанолі-сирцеві підвищується від 95,08%мас. до 96,15-96,75%мас., а концентрація етилового спирту, ізопропілового спирту та води знижується: етилового спирту - від 0,29%мас. до 0,25%мас.; ізопропілового спирту - від 0,37 до 0,25%мас. та води - від 4,27%мас. до 2,80-3,0%мас.

Запропонований спосіб виробництва каталізатору включає наступні стадії:

1.Послідовне осадження каталізаторної маси із азотнокислих розчинів міді, цинку та алюмінію додаванням карбонату натрію:

Перша ступінь

Осадження алюмінійцинкмідного носія із азотнокислих розчинів алюмінію, цинку та міді додаванням розчину карбонату натрію при перемішуванні, температурі  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  та  $\text{pH}=5,5\text{--}6,0$ . Азотнокислу мідь для приготування носія беруть у кількості, яка забезпечує вміст міді в наповнювачі 2-10%мас. від загальної кількості міді у каталізаторі, у перерахунку на оксид міді.

Друга ступінь

Осадження мідьцинкалюмінієвої активної композиції у присутності алюмінійцинкмідного носія додаванням до отриманого на першому ступеневі носія азотнокислих розчинів міді, цинку та алюмі-

нію і карбонату натрію при перемішуванні, температурі 60-70°C, pH=6,5-6,9 у процесі осадження та pH=6,9-7,2 наприкінці осадження.

2 Відокремлення отриманого осадку каталізаторної маси фільтруванням.

3.Промивання каталізаторної маси дистильованою водою,

4.Сушіння каталізаторної маси при температурі 110°C.

5.Прожарювання каталізаторної маси при температурі 300°C.

6.Формування каталізаторної маси у таблетки.

Запропонований спосіб приготування каталізатору пояснюється конкретними прикладами здійснення способу. Приклад №1 відтворює технологію приготування каталізатору по способу-прототипу [2] і наведений з метою порівняння запропонованого способу приготування каталізатору зі способом-прототипом. Приклади №2, 3 характеризують запропонований спосіб приготування каталізатору з різною кількістю міді у носіїві.

Приклад №1(для порівняння).

У ємність заливають 300мл дистильованої води, яку підігрівують до 55°C. При перемішуванні у воду додають 160мл азотнокислого розчину алюмінію та цинку, з вмістом алюмінію, у перерахунку на оксид алюмінію, 27,4г/дм<sup>3</sup>, та цинку, у перерахунку на оксид цинку, 26,8г/дм<sup>3</sup>, і розчин карбонату натрію (соди), який містить 130г/дм<sup>3</sup> карбонату натрію. Осадження алюмінійцинкового носія здійснюють при температурі 60-70°C, pH=5,5-6,0.

Після закінчення зливання розчинів та наступного перемішування протягом 10 хвилин, у ємність додають 1600мл розчину азотнокислих солей міді, цинку та алюмінію, з вмістом металів, у перерахунку на їх оксиди: міді, у перерахунку на оксид міді, 53,7г/дм<sup>3</sup>; цинку, у перерахунку на оксид цинку, 24,1г/дм<sup>3</sup>, алюмінію, у перерахунку на оксид алюмінію, 2,2г/дм<sup>3</sup>, і розчин соди, який містить 130г/дм<sup>3</sup> карбонату натрію. Осадження активної мідьцинкалюмінієвої композиції здійснюють при температурі 65°C та pH=6,5-6,9 у процесі осадження та pH=7 наприкінці осадження.

Отриманий осадок каталізаторної маси відокремлюють від маточника фільтруванням через паперовий фільтр, промивають десятикратною по об'єму маточника кількістю дистильованої води. Каталізаторну масу просушують на повітрі, а далі сушать у сушарці при температурі 110°C протягом 5 годин і прожарюють при температурі 300°C протягом 6 годин. Каталізаторну масу таблетують у таблетки розміром 5х5мм при зусиллі пресування 60атм.

Готовий каталізатор масою 155,1г. має наступний склад, у % мас. у перерахунку на оксиди металів: оксид міді 55,4; оксид цинку 27,6, оксид алюмінію 5,1, оксид натрію 0,03, оксид заліза 0,06. Відношення міді до цинку, у перерахунку на метали, дорівнює 1,99. Визначають міцність каталізатору на розчавлювання по утворюючій у статичних умовах: вихідна мінімальна міцність становить 4,4МПа, середня - 7,8МПа. Після відновлення каталізатору при температурі 330°C протягом 6 годин у атмосфері синтез-газу мінімальна міцність каталізатору становить 1,7МПа, тобто знижується

на 61,4%, середня міцність становить 3,7МПа, тобто знижується на 52,6%.

Для випробовування активності каталізатору на отримання метанолу із оксидів вуглецю і водню, каталізатор подрібнюють до фракції 2-3мм і випробовують на активність під тиском (5,0±0,25)МПа, температурі (220±2)°C, об'ємній швидкості газу 10000год<sup>-1</sup> на синтез-газі при співвідношенні Н<sub>2</sub>:СО=2,1:1; 2:1 з масовою часткою СО<sub>2</sub> 4-6%об. (ТУ У 6-04687873.047-2000) Активність каталізатору становить 1,3см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> каталізатору, концентрація метанолу 95,08%мас., води 4,27%мас., етилового спирту 0,29%мас., ізопропілового спирту 0,37%мас. Активність каталізатору після відновлення становить 1,04см<sup>3</sup>. метанолу на см<sup>3</sup> каталізатору.

Приклад №2

У ємність заливають 300мл дистильованої води, яку підігрівують до 55°C. При перемішуванні у воду додають 160мл азотнокислого розчину алюмінію, цинку та міді, з вмістом алюмінію, у перерахунку на оксид алюмінію, 47,8г/дм<sup>3</sup>, цинку, у перерахунку на оксид цинку, 24,1г/дм<sup>3</sup>, міді, у перерахунку на оксид міді, 27г/дм<sup>3</sup>, і розчин карбонату натрію (соди), який містить 130г/дм<sup>3</sup> карбонату натрію. Осадження алюмінійцинкмідного носія здійснюють при температурі 60-70°C, pH=5,5-6,0. Вміст міді у носіїві складає 4,96%мас. від загальної кількості міді у каталізаторі, в перерахунку на оксид міді.

Після закінчення зливання розчинів та наступного перемішування протягом 10 хвилин, у ємність додають 1600мл розчину азотнокислих солей міді, цинку та алюмінію, з вмістом металів, у перерахунку на їх оксиди: міді, у перерахунку на оксид міді, 51,7г/дм<sup>3</sup>; цинку, у перерахунку на оксид цинку, 24,1г/дм<sup>3</sup>, алюмінію, у перерахунку на оксид алюмінію, 0,96г/дм<sup>3</sup>, і розчин соди, який містить 130г/дм<sup>3</sup> карбонату натрію. Осадження активної мідьцинкалюмінієвої композиції здійснюють при температурі 65°C та pH=6,5-6,9 у процесі осадження та pH=7 наприкінці осадження.

Отриманий осадок каталізаторної маси відокремлюють від маточника фільтруванням через паперовий фільтр, промивають десятикратною по об'єму маточника кількістю дистильованої води. Каталізаторну масу просушують на повітрі, а далі сушать у сушарці при температурі 110°C протягом 5 годин і прожарюють при температурі 300°C протягом 6 годин. Каталізаторну масу таблетують при зусиллі пресування 60атм. Готовий каталізатор масою 157,2г. має наступний склад, у % мас. у перерахунку на оксиди металів: оксид міді 55,4; оксид цинку 27,0, оксид алюмінію 5,8, оксид натрію 0,03, оксид заліза 0,06. Відношення міді до цинку, у перерахунку на метали, дорівнює 2,04.

Замірюють міцність каталізатору на розчавлювання по утворюючій у статичних умовах: вихідна мінімальна міцність становить 1,8МПа, середня - 3,7МПа. Після відновлення каталізатору при температурі 330°C протягом 6 годин у атмосфері синтез-газу мінімальна міцність каталізатору становить 1,8МПа, тобто не знижується зовсім, середня міцність становить 3,1МПа, тобто знижується лише на 16,2%.

Активність каталізатору випробовують згідно заданого вище ТУ У 6-04687873.047-2000. Активність каталізатору становить  $1,95\text{см}^3$  метанолу на  $\text{см}^3$  каталізатору, концентрація метанолу  $96,75\%\text{мас.}$ , води  $2,8\%\text{мас.}$ , етилового спирту  $0,25\%\text{мас.}$ , ізопропілового спирту  $0,25\%\text{мас.}$

#### Приклад №3

У ємність заливають 300мл дистильованої води, яку підігрівають до  $55^\circ\text{C}$ . При перемішуванні у воду додають 160мл азотнокислого розчину алюмінію, цинку та міді, з вмістом алюмінію, у перерахунку на оксид алюмінію,  $27,0\text{г/дм}^3$ , цинку, у перерахунку на оксид цинку,  $21,6\text{г/дм}^3$ , міді, у перерахунку на оксид міді,  $29,5\text{г/дм}^3$  і розчин карбонату натрію (соди), який містить  $130\text{г/дм}^3$  карбонату натрію. Осадження алюмінійцинкмідного носія здійснюють при температурі  $60-70^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=5,5-6,0$ . Вміст міді у носіїв складає  $6,4\%\text{мас.}$  від загальної кількості міді у каталізаторі, у перерахунку на оксид міді.

Після закінчення зливання розчинів та наступного перемішування протягом 10 хвилин, у ємність додають 1600мл розчину азотнокислих солей міді, цинку та алюмінію, з вмістом металів, у перерахунку на їх оксиди: міді, у перерахунку на оксид міді,  $42,8\text{г/дм}^3$ ; цинку, у перерахунку на оксид цинку,  $21,6\text{г/дм}^3$ , алюмінію, у перерахунку на оксид алюмінію,  $2,5\text{г/дм}^3$ , і розчин соди, який містить  $130\text{г/дм}^3$  карбонату натрію. Осадження активної мідьцинкалюмінієвої композиції здійснюють при температурі  $65^\circ\text{C}$  та  $\text{pH}=6,5-6,9$  у процесі осадження, та  $\text{pH}=7$  наприкінці осадження.

Отриманий осадок каталізаторної маси відокремлюють від маточника фільтруванням через

паперовий фільтр, промивають десятикратною по об'єму маточника кількістю дистильованої води. Каталізаторну масу просушують на повітрі, а далі сушать у сушарці при температурі  $110^\circ\text{C}$  протягом 5 годин і прожарюють при температурі  $300^\circ\text{C}$  протягом 6 годин. Каталізаторну масу таблетують при зусиллі пресування 60атм.

Готовий каталізатор масою 135,8г. має наступний склад, у  $\%\text{мас.}$  у перерахунку на оксиди металів: оксид міді 53,9; оксид цинку 28,0, оксид алюмінію 6,1, оксид натрію 0,03, оксид заліза 0,06. Відношення міді до цинку, у перерахунку на метали, дорівнює 1,91.

Замірюють міцність каталізатору на розчавлювання по утворюючій у статичних умовах: вихідна мінімальна міцність становить 1,8МПа, середня - 3,7МПа. Після відновлення каталізатору при температурі  $330^\circ\text{C}$  протягом 6 годин у атмосфері синтез-газу мінімальна міцність каталізатору становить 1,8МПа, тобто не знижується зовсім, середня міцність становить 3,1МПа, тобто знижується на 16,2%.

Активність каталізатору випробовують згідно заданого вище ТУ У 6-04687873.047-2000. Активність каталізатору становить  $1,90\text{см}^3$  метанолу на  $\text{см}^3$  каталізатору, концентрація метанолу  $96,15\%\text{мас.}$ , води  $3,00\%\text{мас.}$ , етилового спирту  $0,25\%\text{мас.}$ , ізопропілового спирту  $0,25\%\text{мас.}$

Джерела інформації, прийняті до уваги при експертизі:

1. Патент США №4279781, В01J21/04,23/72, 252/463, 260/449/5, опубл.21.07.1981г.

2. Патент України №3395, В01J37/03,23/80, опубл.27.12.1994г., Бюл.№6-1.