

Изобретение относится к области производства катализаторов, в частности медь-цинк-алюминиевых катализаторов для низкотемпературного синтеза метанола и конверсии оксида углерода.

Известен способ приготовления медь-цинк-алюминиевого катализатора для синтеза метанола путем разложения находящихся в растворе аммиачно-карбонатных комплексов меди и цинка при температуре 71-99°C и образования водонерастворимых основных карбонатов металлов в присутствии гидроксида алюминия [1].

Ближайшим техническим решением является периодический способ приготовления катализатора для синтеза метанола, в котором раствор солей меди и цинка смешивают с водной суспензией гидроксида алюминия, вливают с постоянной скоростью в реактор с водой, где при 60-95°C при постоянном барботировании диоксида углерода идет разложение аммиачно-карбонатного раствора меди и цинка. После окончания вливания раствора аммиачно-карбонатных солей меди и цинка с суспензией гидроксида алюминия содержимое выдерживают до снижения концентрации аммиака до 3-5 г/л. Отходящие пары воды, аммиака и диоксида углерода конденсируют, соединяют с маточником и используют для приготовления исходных аммиачно-карбонатных растворов меди и цинка. Осадок фильтруют, сушат при 105°C и прокаливают 6 часов при 300°C [2].

Недостатком известных способов является периодичность основной операции получения осадка катализаторной массы путем разложения аммиачно-карбонатного раствора, обусловленная тем, что для получения активного катализатора раствор с осадком необходимо выдерживать в течение длительного времени (до нескольких часов). Вследствие этого остальные операции приготовления катализатора-фильтрования, сушка, прокалка, гранулирование - выполняются поочередно с получением осадка, снижается загрузка оборудования и затрудняется автоматизация производства, в результате чего повышается себестоимость продукта. Из-за разных констант устойчивости аммиачных комплексов меди и цинка их основные карбонаты выделяются в осадок неодновременно, что ведет к неоднородности осадка по фазовому составу и дисперсности частиц. Это является причиной снижения активности катализатора.

В основу изобретения поставлена задача создания способа приготовления катализатора для синтеза метанола с повышенной активностью в непрерывном режиме и за счет этого упрощения технологического процесса и более эффективного использования применяющегося оборудования.

Поставленная задача решается тем, что в способе приготовления катализатора для получения метанола, включающем смешение аммиачно-карбонатного раствора солей меди и цинка с водной суспензией гидроксида алюминия, подачу суспендированной реакционной массы в реактор с жидкой средой при постоянном барботаже диоксида углерода и повышенной температуре с последующим отделением осадка, сушкой и прокаливанием, согласно изобретению, водную суспензию гидроксида алюминия или суспензию гидроксида алюминия, обработанную аммиачно-карбонатным раствором цинка, или их смесь смешивают с аммиачно-карбонатным раствором солей меди и цинка и полученную суспендированную реакционную массу непрерывно подают в реактор, где в качестве жидкой среды используют аммиачно-карбонатный раствор меди и цинка, при этом в реакторе поддерживают температуру 84-96°C и суммарную концентрацию солей меди и цинка, равную 100-120 г/л, а образующийся осадок непрерывно отделяют от раствора.

Кроме того, для получения смеси суспензий гидроксид алюминия, обработанный аммиачно-карбонатным раствором соли цинка, и гидроксид алюминия в водной суспензии берут в молярном соотношении от 1:1 до 4:1.

Предлагаемый способ приготовления катализатора осуществляют следующим образом. Вначале готовят раствор аммиачно-карбонатных солей меди и цинка, затем в него загружают водную суспензию гидроксида алюминия, чистого или обработанного аммиачно-карбонатным раствором цинка при температуре 65-70°C, или смесь этих суспензий. При использовании смеси суспензий обработанный и чистый гидроксид алюминия берут в количествах, соответствующих соотношению от 1:1 до 4:1, преимущественно 2:1. Разложение раствора в реакторе ведут при температуре 84-96°C с непрерывным барботированием диоксида углерода. Образующуюся при этом суспензию катализаторной массы откачивают на фильтр, после чего влажный осадок подают в сушилку и далее на прокалку и гранулирование, а фильтрат возвращается в реактор для доработки. Отходящую из реактора паровую смесь конденсируют, образующуюся жидкость направляют в абсорбер, где в нее вводится газообразный аммиак - вместо испаряющегося на стадиях фильтрования и сушки осадка. Полученный аммиачно-карбонатный раствор используют для приготовления свежего раствора меди и цинка. Для осуществления непрерывного процесса получения катализатора скорость подачи в реактор аммиачно-карбонатного раствора меди и цинка с суспензией должна быть такой, чтобы при температуре 84-96°C суммарная концентрация меди и цинка в реакторе оставалась постоянной и равной 100-120 г/л.

При ведении процесса первые порции образующегося и выводимого из реактора осадка содержат цинка больше, чем того требует оптимальный состав катализатора, поскольку константа устойчивости аммиаката цинка меньше, чем у аммиаката меди. Поэтому вначале в растворе происходит увеличение концентрации меди. После достижения стационарного состояния концентрация металлов в реакторе равна: Cu - 85-05 г/л, Zn - 15-36 г/л. Осадок, выделяющийся из этого раствора, имеет отношение меди к цинку, равное их отношению в исходном свежем растворе, и сохраняется постоянным на протяжении всего процесса получения катализатора, т.к. осадок непрерывно выводится из реактора. Поскольку среднее время его нахождения в реакторе является постоянным, достигается однородность дисперсного состава осадка. Чтобы не отбраковывать первые порции осадка, реактор предварительно заполняется раствором с указанным выше стационарным составом.

При температуре термообработки раствора выше 96°C ухудшается качество катализатора, а при температуре ниже 84°C происходит накопление в растворе меди и цинка, поскольку раствор не успевает разлагаться с требуемой скоростью.

Термообработку суспендированного раствора проводят с непрерывным отбором осадка на фильтрование. Введение в раствор суспензии, содержащей гидроксид алюминия, дает возможность получать в непрерывном режиме достаточно активный и термоустойчивый катализатор.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1 (сравнительный).

В емкости с мешалкой смешивают 430 л аммиачно-карбонатного раствора меди и цинка, содержащего 23,4 кг меди, 13,12 кг цинка, 40,8 кг аммиака и 28,2 кг диоксида углерода и 62,5 л суспензии свежесозданного гидроксида алюминия, содержащего 4,68 кг $Al(OH)_3$.

Полученный суспендированный раствор постепенно вливают в реактор с заранее залитой водой в количестве 300 л, перемешивают при температуре 85°C и барботируют через слой воды диоксид углерода с

расходом 10,5 м³/час, поддерживая уровень жидкости в реакторе постоянным путем регулирования скорости вливания раствора.

После окончания вливания раствора содержимое реактора выдерживают до снижения концентрации аммиака в растворе до 3-5 г/л. Осадок фильтруют, сушат при 105°C и прокаливают при 300°C. Получают катализатор с атомным соотношением Cu:Zn:Al=1,85:1:0,3.

Отходящие пары воды, аммиака, диоксида углерода конденсируют, полученный конденсат соединяют с фильтратом и используют для приготовления исходных аммиачно-карбонатных растворов меди и цинка.

Испытание на активность в синтезе метанола проводят при температуре 220°C, давлении 10,6 МПа, объемной скорости 1000 час на синтез-газе стехиометрического состава в соотношении H₂:CO=2:1, содержащем добавку 5% об. CO₂.

Для проведения испытаний на термоустойчивость образцы катализаторов после определения исходной активности при 220°C выдерживают ("перегревают") в токе синтез-газа в течение 4 часов при 370°C, после чего измерения активности повторяют при той же температуре. Данные испытаний приведены в таблице.

Пример 2-21.

Вначале готовят суспензию предшественника шпинельной фазы. Для этого в суспензию свежееосажденного гидроксида алюминия, нагретую до 65°C, вливают аммиачно-карбонатный раствор цинка и при перемешивании охлаждают его до комнатной температуры. Полученную суспензию предшественника шпинельной фазы смешивают со свежееосажденным гидроксидом алюминия и смесь вливают при непрерывном перемешивании в аммиачно-карбонатный раствор солей меди и цинка с суммарной Концентрацией этих металлов, равной 100 г/л.

Для получения осадка катализатора в реактор с пропеллерной мешалкой, снабженный паровой рубашкой, барботером углекислого газа и отсосом жидкости с осадком на фильтрование, предварительно вливают раствор состава: Cu - 90 г/л, Zn - 20 г/л, NH₃ - 95 г/л, CO₂ - 80 г/л в количестве 150 л и подают углекислый газ на барботирование с расходом 7,5 м³/час. Подают пар в рубашку реактора и при температуре 92°C постепенно вливают ранее приготовленный аммиачно-карбонатный раствор меди и цинка с суспензией предшественника шпинельной фазы и гидроксида алюминия. Скорость вливания выбирают такой, чтобы суммарная концентрация меди и цинка в реакторе сохранялась равной 110 г/л. Включают отсос жидкости с осадком на фильтр, а также насос для закачки образующегося фильтрата в реактор. Осадок, непрерывно выгружаемый с фильтра, сушат при 105°C и прокаливают при 300°C. Отходящие из реактора пары воды, аммиака и углекислого газа конденсируют, полученный конденсат используют для приготовления исходного рабочего раствора. Данные о составе в условиях приготовления образцов по примерам 1-21, а также результаты их испытаний приведены в таблице.

Пример 22.

Катализатор, приготовленный по примеру 6, испытывают на активность в реакции конверсии оксида углерода при следующих условиях: объемная скорость - 5000 час⁻¹, соотношение пар:газ равно 0,7:1, состав исходного газа, % об.: CO - 12,5; CO₂ - 9,4; H₂ - 55,0; N₂ - 23,1.

Активность - константа скорости реакции по уравнению 1-го порядка по оксиду углерода в кинематическом режиме, см³/г·с, при 225°C равна 12.

Из таблицы видно, что полученный по предлагаемому непрерывному способу катализатор превосходит по активности прототип, который готовится периодическим способом.

В таблице приводятся величины активности и термоустойчивости для образцов катализатора, приготовленных с варьированием следующих параметров:

- атомного соотношения алюминия по отношению к цинку (примеры 2-6). Как видно из таблицы, наиболее активный и термоустойчивый катализатор получают при атомном соотношении (Zn:Al), равном 1:0,3, пример 4;

- атомного соотношения количеств алюминия в предшественнике шпинельной структуры и в гидроксиде алюминия (примеры 7-11).

Наиболее активный и термоустойчивый катализатор получают при атомном соотношении 2:1, пример 4:

- суммарной концентрации металлов меди и цинка в реакторе;

получение осадка в непрерывном режиме возможно при концентрациях 100-120 г/л. При концентрации менее 100 г/л (пример 12) получение осадка с приемлемой скоростью в непрерывном режиме невозможно из-за малой скорости разложения раствора. Оптимальная суммарная концентрация Металлов в реакторе равна 110 г/л, пример 4;

- температуры термообработки раствора. При температуре ниже 84°C поддержание постоянной суммарной концентрации меди и цинка в растворе невозможно из-за низкой скорости разложения раствора (пример 16). Оптимальная температура раствора равна 92°C. В случае, если весь алюминий вводится в катализатор в виде гидроксида (пример 20), его активность равна 1,65 мл/мл катализатора в час, что ниже, чем при введении алюминия в двух формах гидроксида и предшественника шпинельной фазы. Такой же результат получают и при введении всего алюминия в форме предшественника шпинельной фазы (пример 21). Из примера 22 видно, что полученный катализатор может использоваться при конверсии окиси углерода. Активность его достаточно высока для проведения процесса конверсии.

Предлагаемый способ непрерывного получения катализатора позволяет упростить технологический процесс и более эффективно использовать применяющееся оборудование.

Зависимость каталитических свойств медь-цинк-алюминиевого катализатора от условий его приготовления

№ примера	Концентрация металлов (Cu+Zn) в реакторе, г/л	Температура термообработки раствора, °C	Состав катализатора, атомное соотношение Cu:Zn:Al	Атомное соотношение содержания алюминия в шпинельной структуре и гидроксиде алюминия
1	переменная	92	1,85:1:0,3	2:1
2	110	92	1,85:1:0,1	2:1
3	110	92	1,85:1:0,2	2:1
4	110	92	1,85:1:0,3	2:1
5	110	92	1,85:1:0,4	2:1
6	110	92	1,85:1:0,5	2:1
7	110	92	1,85:1:0,3	0,5:1
8	110	92	1,85:1:0,3	1:1
9	110	92	1,85:1:0,3	3:1
10	110	92	1,85:1:0,3	4:1
11	110	92	1,85:1:0,3	5:1
12	80*	92	1,85:1:0,3	2:1
13	100	92	1,85:1:0,3	2:1

Продолжение таблицы

№ примера	Концентрация металлов (Cu+Zn) в реакторе, г/л	Температура термообработки раствора, °C	Состав катализатора, атомное соотношение Cu:Zn:Al	Атомное соотношение содержания алюминия в шпинельной структуре и гидроксиде алюминия
14	120	92	1,85:1:0,3	2:1
15	135	92	1,85:1:0,3	2:1
16	—**	75	1,85:1:0,3	2:1
17	110	84	1,85:1:0,3	2:1
18	110	96	1,85:1:0,3	2:1
19	110	99	1,85:1:0,3	2:1
20	110	92	1,85:1:0,3	2:1
21	110	92	1,85:1:0,3	Весь алюминий вводится в виде гидроокиси Весь алюминий входит в состав структуры шпинели
22	— см. описание примеров			

№№ приме- ра	Активность катализатора, мл CH_3OH /мл кат. час		КТУ
	исходная при $t=220^\circ\text{C}$	после перегрева (370°C , 4 часа)	
1	1,9	1,45	0,76
2	1,65	1,0	0,61
3	1,95	1,45	0,75
4	2,15	1,65	0,77
5	2,0	1,45	0,73
6	1,8	1,3	0,72
7	1,7	1,1	0,65
8	1,9	1,35	0,7
9	1,8	1,3	0,72
10	1,95	1,5	0,77
11	1,6	1,0	0,6
12	1,8	1,35	0,76
13	2,05	1,45	0,76
14	2,1	1,6	0,76
15	1,75	1,15	0,65
16	1,7	1,0	0,6
17	2,0	1,4	0,72
18	2,1	1,6	0,75
19	1,7	1,2	0,7
20	1,65	1,25	0,75
21	1,7	1,2	0,7
22			

* Получение осадка в непрерывном режиме ведения процесса невозможно.

** Поддержание постоянной суммарной концентрации металлов в растворе невозможно из-за низкой скорости разложения раствора.