



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **60796** (13) **U**
(51) МПК
B01J 37/08 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ КАТАЛІЗАТОРА**

1

2

(21) u201015439

(22) 20.12.2010

(24) 25.06.2011

(46) 25.06.2011, Бюл. № 12, 2011 р.

(72) ОВСІЄНКО ОЛЬГА ЛЕОНІДІВНА, ТЮЛЬПІНОВ
ОЛЕКСАНДР ДМИТРОВИЧ(73) ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ СХІДНОУКРА-
ЇНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ (М. СЕВЕРОДО-
НЕЦЬК)(57) Спосіб приготування каталізатора шляхом
осадження з розчинів нітратів міді, цинку і алюмі-

нію розчином карбонату натрію при 50-80 °С, рН 6,0-8,0 з подальшим виділенням осаду, відмиванням, сушінням, прожарюванням і таблетуванням, який **відрізняється** тим, що в прожарену при 150-300 °С каталізаторну масу додають 5-30 % добавки, що цементує, таблетують у вигляді циліндрів з однаковою висотою і діаметром, обробляють водою при температурі 100-150 °С протягом 2-10 годин, підсушують при кімнатній температурі, а потім прожарюють протягом 3-5 годин при температурі 170-190 °С.

Корисна модель відноситься до області виробництва каталізаторів, зокрема, мідь - цинк - алюмінієвих каталізаторів для низькотемпературного синтезу метанолу і конверсії моно оксиду вуглецю.

Відомий спосіб приготування каталізатора для синтезу метанолу та низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю шляхом терморозкладу при температурі 250-450 °С змішаного гідроксокарбонату міді-цинку-алюмінію зі структурою типу гідроцинкиту-аурихальциту з подальшим таблетуванням [Пат. на корисну модель № 13324 Україна, МПК (2006) B01J 37/08. Заявл. 31.10.05; Опубл. 15.03.2006; Бюл. № 3].

Недоліком даного способу є те що отриманий каталізатор непридатний для використання у псевдозрідженому шарі внаслідок недостатньої міцності на стирання.

Найближчим технічним рішенням є спосіб приготування високоактивних і стабільних мідь - цинк - алюмінієвих каталізаторів для проведення низькотемпературного синтезу метанолу і низькотемпературної конверсії моно оксиду вуглецю [Патент № 2100069 РФ, МКИ B01J 23/80. Заявл. 17.10.94; Опубл. 27.12.97; Бюл. № 36], згідно якому каталізатор готують шляхом осадження азотнокислих солей міді, цинку і алюмінію карбонатом натрію при температурі 50-80 °С і рН 6,0-8,0 з подальшим відділенням осаду, його відмиванням, сушінням, прожарюванням і таблетуванням.

Недоліком даного способу є те, що одержані пігулки каталізатора недостатньо стійкі до стирання, і з цієї причини не можуть бути використані в реакторах з псевдозрідженим шаром.

Завданням даної корисної моделі є створення такого способу приготування мідь - цинк - алюмінієвих каталізаторів, в якому завдяки підвищенню міцності каталізатора до стирання досягають високої активності, стабільності, механічної міцності, малого стирання пігулок каталізатора в процесах синтезу метанолу і конверсії оксиду вуглецю в реакторах з псевдозрідженим шаром.

Поставлене завдання розв'язується таким чином. На першому етапі шляхом осадження розчину азотнокислих солей міді, цинку і алюмінію розчином карбонату натрію при температурі 50-80 °С і рН 6,0-8,0 одержують високоактивний і стабільний попередник каталізатора у вигляді основних карбонатів металів. Осадження проводять при періодичній або безперервній подачі розчинів в реакційну систему, що складається з одного або декількох реакторів в одну стадію або на заздалегідь обложений при рН 5,0-6,0 цинк - алюмінієвий стабілізатор, з подальшим відділенням осаду, відмиванням від нітрату натрію, сушінням і прожарюванням при температурі 150-300 °С. На другому етапі приготування в прожарену каталізаторну масу додають 5-30 % ваг. добавки що цементує, таблетують у вигляді циліндрових пігулок, обробляють водою при температурі 100-150 °С протягом 2-10 годин, підсушують на повітрі при кімнатній температурі і прожарюють при 170-190 °С протягом 3-5 годин.

Пропонований спосіб приготування каталізатора здійснюється таким чином. Розчин нітратів міді, цинку і алюмінію направляють в реактор осадження. Сюди ж подають розчин карбонату лужно-

(13) **U**
(11) **60796**
(19) **UA**

го металу. Осадження проводять в реакторі періодичної дії або в реакторі з безперервним відведенням суспензії, або в каскаді з послідовно розташованих реакторів. Швидкість подачі розчинів і їх співвідношення вибирають так, щоб підтримувати рН, рівне 6-8. Температуру в реакційній зоні підтримують 50-80 °С. Для підвищення стабільності каталізатора в реактор може вводиться суспензія заздалегідь осажденного цинк - алюмінієвого стабілізатора. Цинк - алюмінієвий стабілізатор осаджують зливанням розчину нітратів цинку і алюмінію з розчином карбонату лужного металу при рН 5-6. Одержаний осад попередника каталізатора відокремлюють від маточника, промивають від нітрату лужного металу, сушать при температурі 90-110 °С і прожарюють при температурі 150-300 °С. У прожарену каталізаторну масу додають 5-30 % ваг. добавку що цементує - талюм (суміш моно- і діалюмінату кальцію). Ретельно перемішану суміш каталізаторної маси з талюмом таблетують у вигляді циліндрових пігулок. Пігулки обробляють водою: кип'ятять при температурі 100 °С або обробляють водяною парою протягом 2-10 годин. Оброблені водою пігулки підсушують на повітрі при кімнатній температурі і прожарюють 3-5 годин при температурі 170-190 °С.

Пропонований спосіб отримання каталізатора шляхом сумісного осадження розчинів нітратів металів і карбонату лужного металу дозволяє одержувати найбільш активну каталізаторну масу в порівнянні з іншими способами, такими, як наприклад, прилив розчину нітратів до карбонату лужного металу або вливання карбонату лужного металу в розчин нітратів, розкладання аміаочно-карбонатних розчинів металів шляхом їх нагрівання, просочення носія кислотними розчинами солей металів, механічна активація шляхом інтенсивного змішання компонентів каталізатора та інші, оскільки спільно осаджена з розчинів нітратів карбонатом лужного металу каталізаторна високодисперсна маса гідроксокарбонатних з'єднань міді, цинку і алюмінію, після розкладання на стадії сушки (прожарення) дає високий ступінь дисперсності оксидів, що забезпечує високо розвинену поверхню з великим числом каталітично активних центрів і високу активність каталізаторів.

Введення в реактор за пропонованим способом заздалегідь осажденного при рН 5-6 цинк - алюмінієвого з'єднання підвищує стабільність каталізаторів, оскільки частинки цинк - алюмінієвої шпінелі більш термостійкі порівняно з оксидами міді і цинку і обмежують їх рекристалізацію в процесі експлуатації, перешкоджаючи зменшенню поверхні і каталітично активних центрів. Наявність оксиду цинку в стабілізаторі нейтралізує кислі центри оксиду алюмінію і тим самим підвищує селективність каталізатора.

Пропонований спосіб приготування каталізатора відрізняється тим, що добавка в прожарену каталізаторну масу цементуючої добавки у вигляді талюма з подальшою обробкою пігулок каталізатора водою приводить до гідратації алюмінієвих кальцій і їх взаємодії з основними карбонатами металів, що залишилися після прожарення, внаслідок чого утворюється карбонат кальцію, як один

з продуктів реакції. Чим більша кількість цементуючої добавки вводиться в активну каталізаторну масу, тим більша кількість карбонатних з'єднань, що не розклалися, збережеться в цій масі (а саме, кількість, не менша, ніж стехіометрично необхідна для протікання реакції взаємодії талюма з карбонатами металів), отже, тим більш низькою повинна бути температура прожарення висушеної каталізаторної маси. Наявність карбонату кальцію у вигляді рівномірно розподілених частинок в активній масі додає пігулкам особливу підвищену міцність і стійкість до стирання. Міцність пігулок готового каталізатора з добавкою талюма в 1,3-2 рази вище, а стирання твердим мілко дисперсним теплоносієм на порядок менше в порівнянні з каталізатором з тим же вмістом міді, цинку і алюмінію, але без цементуючої добавки, приготованого за способом прототипу. Наявність оксиду цинку в стабілізаторі нейтралізує кислі центри оксиду алюмінію і тим самим підвищує селективність каталізатора.

Умови приготування і випробування каталізаторів приведені в прикладах.

Приклад 1 (порівняльний)

Для приготування розчину нітратів міді, цинку і алюмінію 1270 г порошку міді, 814 г оксиду цинку і 1200 нітрату алюмінію дев'яти водного змішують з 5 л демінералізованої води. Поступово додають 6,2 л 56 %-ої азотної кислоти. Після повного розчинення компонентів об'єм розчину доводять водою до 33,5 л. Для приготування розчину карбонату натрію 1300 г карбонату натрію безводного розчиняють в 8,7 л демінералізованої води.

1,5 л розчину нітратів міді, цинку і алюмінію зливають разом з приблизно такою ж кількістю розчину карбонату натрію, підтримуючи рН суміші 6,5 і температуру 70 °С. Час осадження 60 хв. Суспензію фільтрують, осад ретельно відмивають водою, сушать при 110 °С 12 годин і прожарюють при 300 °С 6 годин. Одержаний продукт таблетують після додавання 2 % графіту і одержують пігулки 9×6 мм.

Міцність пігулок визначають на приладі МП-2С по руйнуючому тиску на бічну поверхню пігулки.

Стирання пігулок визначають по втраті маси пігулок після їх роботи протягом 7 діб на холодному стенді реактора з псевдо зрідженим шаром.

Каталізатор випробовують в синтезі метанолу у вигляді фракції 0,25-0,5 мм під тиском 5 МПа, температурі 220 °С, синтез-газ складу $H_2:CO = 2:1$, 5 % CO_2 , об'ємна швидкість 10 000 1/год. Стабільність каталізатора оцінюють по відносному зменшенню активності до первинного значення після перегріву каталізатора в реакційних умовах при температурі 300 °С. Дані випробувань каталізатора приведені в таблиці.

Приклад 2-4

Для приготування розчину нітратів міді, цинку і алюмінію 1270 г порошку міді, 814 г оксиду цинку і 1200 нітрату алюмінію дев'яти водного змішують з 5 л демінералізованої води. Поступово додають 6,2 л 56 %-ої азотної кислоти. Після повного розчинення компонентів об'єм розчину доводять водою до 33,5 л.

Для приготування розчину карбонату натрію 1300 г карбонату натрію безводного розчиняють в

8,7 л демінералізованої води.

1,5 л розчину нітратів міді, цинку і алюмінію зливають разом з приблизно такою ж кількістю розчину карбонату натрію, підтримуючи рН суміші 6-8 і температуру 50-80 °С. Час осадження 30-120 хв. Суспензію фільтрують, осад ретельно відмивають водою, сушать при 90 °С 12 годин і прожарюють при температурі 150-300 °С 6 годин.

У прожарений осад додають 5-30 % талюма, 2 % графіту, ретельно перемішують і таблетують у вигляді циліндрів діаметром 9 мм і заввишки 6 мм. Одержані пігулки піддають обробці водяною парою температури 100-150 °С або кип'ятять протягом 2-10 годин.

Оброблені водою пігулки підсушують на повітрі при кімнатній температурі протягом 1 доби, а потім прожарюють при температурі 190 °С 3 години.

Готові пігулки піддають випробуванням, як описано в прикладі 1.

Умови приготування і результати випробування каталізаторів приведені в таблиці.

Приклад 5-8

Для приготування розчину нітратів міді, цинку і алюмінію 1270 г порошку міді, 814 г оксиду цинку і 1200 нітрату алюмінію дев'яти водного змішують з 5 л демінералізованої води. Поступово додають 6,2 л 56 %-ої азотної кислоти. Після повного розчинення компонентів об'єм розчину доводять водою до 33,5 л.

Для приготування розчину нітратів цинку і алюмінію 814 г оксиду цинку і 7500 г нітрату алюмінію дев'яти водного змішують з 5 л демінералізованої води. Поступово додають 1,7 л 56 %-ої азотної кислоти. Після повного розчинення компонентів об'єм розчину доводять водою до 20 л.

Для приготування розчину карбонату натрію 1300 г карбонату натрію безводного розчиняють в 8,7 л демінералізованої води. 100 мл розчину нітратів цинку і алюмінію зливають разом з розчином карбонату натрію, підтримуючи постійні рН і температуру. Потім в цей же реактор на стабілізатор, що утворився, зливають 1,5 л розчину нітратів міді, цинку і алюмінію разом з приблизно такою ж кількістю розчину карбонату натрію, підтримуючи постійні рН і температуру. Час осадження 30-120 хв. Суспензію фільтрують, осад ретельно відмивають водою, сушать при 110 °С 12 годин і 6 годин прожарюють при температурі 150-300 °С.

У прожарений осад додають 5-30 % талюма, 2 % графіту, ретельно перемішують і таблетують у

вигляді циліндрів діаметром 9 мм і заввишки 6 мм. Одержані пігулки піддають обробці водяною парою температури 100-150 °С або кип'ятять протягом 2-10 годин.

Оброблені водою пігулки підсушують на повітрі при кімнатній температурі протягом 1 доби і прожарюють при температурі 170 °С 5 годин.

Пігулки каталізатора випробовують як описано в прикладі 1.

Умови приготування і результати випробування каталізаторів приведені в таблиці.

Приклад 9-17

Для приготування розчину нітратів міді, цинку і алюмінію 638 г порошку міді, 814 г оксиду цинку і 600 г нітрату алюмінію дев'яти водного змішують з 4 л демінералізованої води. Поступово додають 3,9 л 56 %-ої азотної кислоти. Після повного розчинення компонентів об'єм розчину доводять водою до 22,2 л.

Для приготування розчину карбонату натрію 1300 г карбонату натрію безводного розчиняють в 8,7 л демінералізованої води.

1,5 л розчину нітратів міді, цинку і алюмінію зливають разом з приблизно такою ж кількістю розчину карбонату натрію, підтримуючи рН суміші 6-8 і температуру 50-80 °С. Час осадження 30-120 хв. Суспензію фільтрують, осад ретельно відмивають водою, сушать при 90 °С 16 год і прожарюють при температурі 150-300 °С 6 годин.

У прожарений осад додають 5-30 % талюма, 2 % графіту, ретельно перемішують і таблетують у вигляді циліндрів діаметром 9 мм і заввишки 6 мм. Одержані пігулки піддають обробці водяною парою температури 100-150 °С або кип'ятять протягом 2-10 годин.

Оброблені водою пігулки підсушують на повітрі при кімнатній температурі протягом 1 доби і прожарюють при температурі 180 °С 3 години.

Міцність і стирання пігулок каталізатора визначають, який описано в прикладі 1.

Каталізатор випробовують в реакції конверсії оксиду вуглецю при температурі 180 °С, об'ємної швидкості 5000 1/год, співвідношенні пар:газ = 0,7:1 склад газової суміші 12,5 % CO, 9,4 % CO₂, 55,0% H₂ і 23,1% N₂ (об.). Стабільність каталізатора оцінюють по зміні ступеня конверсії оксиду вуглецю після перегріву каталізатора при температурі 350 °С протягом 2 годин і розраховують як відношення різниці значень ступеня конверсії початкової і після перегріву до початкового значення.

Умови приготування і результати випробувань каталізаторів

Приклад №№	Вміст	Умови приготування					Температура прокалки, °C	Кількість цементуючої добавки, %	Час обробки водою, год		Міцність, МПа	Стирання, % відн. мас.	Продуктивність, мл мета- нолу/мл кат. год		Ступінь конв. CO, %
		Стабілізатор		Активна фаза									до перегрі- вання	Після пере- грівання.	
		pH	t °C	pH	t °C	Час, хв			Пропарювання	Кип'ятіння					
1 (ср)	2CuO·1ZnO· 0,16Al ₂ O ₃	-	-	7,0	70	60	300	-	-	-	3,5	0,4	0,8	0,6	-
2		-	-	7,0	80	30	300	5	2	-	4,3	0,03	0,8	0,6	-
		-	-	8,0	50	60	250	10	-	5	4,8	0,02	0,75	0,6	-
4		-	-	6,0	70	120	150	30	10	-	5,1	0,01	0,6	0,55	-
5	2CuO·1ZnO· 0,16Al ₂ O ₃ + 7,2 % (ZnO Al ₂ O ₃)	5,0	65	7,0	70	60	300	-	-	-	5,6	0,1	1,2	1,1	
6		5,0	65	7,0	70	60	280	5	4	-	7,2	0,01	1,2	1,15	
7		5,5	70	8,0	50	90	250	10	8	-	7,6	0,01	1,0	0,9	
8		6,0	70	6,5	75	30	200	30	-	10	8,2	-	0,8	0,7	
9	1CuO·1ZnO· 0,16Al ₂ O ₃	-	-	6,5	70	60	300	5	2	-	4,2	0,02	-	-	96,0
10		-	-	6,5	70	60	280	5	4	-	4,6	-	-	-	95,8
11		-	-	7,0	70	60	270	5	-	4	5,1	-	-	-	94,0
12		-	-	6,0	70	60	300	5	8	-	5,0	-	-	-	90,6
13		-	-	6,5	80	30	270	10	5	-	5,4	-	-	-	92,2
14		-	-	6,5	70	60	250	10	10	-	5,9	-	-	-	93,8
15		-	-	6,0	65	120	250	30	-	8	6,2	-	-	-	86,7
16		-	-	8,0	50	120	150	30	8	-	7,1	0,01	-	-	88,0
17		-	-	6,5	70	60	200	30	-	-	3,2	1,2	-	-	89,2

Умови приготування і результати випробування каталізаторів приведені в таблиці.

З даних таблиці видно, що всі каталізатори, приготовані за способом, що заявляється, в 1,2-2,0 разу перевершують найближчий аналог (приклад 1) по міцності, і на порядок стійкіші до стирання. Приклад 2 показує, що одержаний в однакових з найближчим аналогом умовах осадження (тобто практично з однієї і тієї ж осадженої каталізаторної маси) зразок, маючи підвищену міцність і стійкість до стирання, не поступається найближчому аналогу по активності і стабільності в синтезі метанолу. Приклади 3 і 4 ілюструють спосіб досягнення ще вищої міцності і стійкості до стирання каталізатора шляхом збільшення вмісту цементуючої добавки, активність каталізатора при цьому залишається на прийнятному високому рівні. Приклади 5-8 показують ефективність введення цементуючої добавки в каталізатор синтезу метанолу із стабілізуючим наповнювачем. Підвищена активність каталізатора

із стабілізуючою добавкою при внесенні в каталізатор помірної кількості цементу (5-10 %) зберігається, а стабільність навіть дещо підвищується. У прикладах 9-16 показана доцільність введення цементуючої добавки в каталізатори конверсії оксиду вуглецю: міцність каталізатора збільшується в 1,2-1,6 разу, а стирання більшості зразків практично відсутня.

Активність і стабільність зразків при помірному внесенні цементуючої добавки (5-10 %) зберігається на прийнятно високому рівні. Дані випробувань зразка прикладу 17, при приготуванні якого відсутня стадія гідротермальної обробки, показують обов'язкову необхідність стадії обробки водою каталізатора з цементуючою добавкою.

Приготування каталізаторів за способом, що заявляється, дозволяє підвищити міцність гранул каталізатора із збереженням активності каталізатора, що дозволяє використовувати отриманий каталізатор у псевдозрідженому шарі.