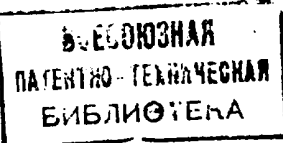




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- 1
- (21) 4276890/31-04
(22) 06.07.87
(46) 30.11.89. Бюл. № 44
(71) Ивановский химико-технологический институт
(72) А.П.Ильин, Н.Н.Смирнов, Ю.Г.Широков, Г.А.Низов и О.А.Хоменкова
(53) 66.097.3(088.8)
(56) Широков Ю.Г. Использование механохимии в технологии смешанных катализаторов конверсии CO. - Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1984, с.3-9.

Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.

Авторское свидетельство СССР № 596278, кл. В 01 J 37/04, 1976.

- (54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА И КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА.
(57) Изобретение относится к катали-

2

тической химии, в частности к приготовлению катализатора для синтеза метанола и конверсии оксида углерода. Цель изобретения - получение катализатора с повышенной активностью. Приготовление катализатора ведут смешением оксида или гидроксида алюминия с оксидом цинка и аммиачно-карбонатным комплексом меди с последующей сушкой, прокаливанием каталитической массы и формованием. Оксид алюминия перед смешением диспергируют в водном растворе аммиака до образования 10-20 мас.% гидроксида алюминия, смешивают с другими компонентами и добавляют молибдат аммония, диспергируют до полного удаления аммиака. Затем 5-15 мас.% полученной каталитической массы перемешивают с водным раствором поливинилового спирта и порошком, полученным прокаливанием остального количества каталитической массы. 3 табл.

Изобретение относится к технологии приготовления медь-цинк-алюминиевых катализаторов для синтеза метанола и конверсии оксида углерода.

Целью изобретения является получение катализатора с повышенной активностью за счет введения дополнительных операций и новой добавки.

Пример 1. Предварительно готовят аммиачно-карбонатный раствор (АКР). Для этого в 10 л водного раствора аммиака при 45°C порциями растворяют 4 кг карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Полученный таким об-

разом АКР содержит 180 г/л CO_2 и 220 г/л NH_3 . Для получения из него аммиачно-карбонатного комплекса меди (АККМ) в 10 л АКР растворяют 3125 г основной углекислой соли меди $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Процесс ведут при 45°C до полного растворения порошка. Далее в 100 мл 10,0 мас.% водного раствора аммиака суспензируют 50 г γ - Al_2O_3 и диспергируют в течение 15 мин в бисерной мельнице при окружной скорости вращения рабочего органа 10 м/с до образования из γ - Al_2O_3 14,2 мас.% гидроксида алюминия. Затем к полученной высо-

кодисперсной суспензии добавляют 400 мл ранее приготовленного аммиачно-карбонатного комплекса меди, 60 г порошка оксида цинка, 0,23 г порошка молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, диспергируют в течение 10 мин в гомогенизаторе с импеллером MPW-324 при окружной скорости вращения рабочего органа 25 м/с и температуре 60°C и перемешивают при 80°C до полного удаления аммиака и образования массы влажностью 33,7 мас. %.

Из 320 г полученной массы отбирают 32 г (10,0 мас. %), а остальные 288 г прокалывают при 350°C в течение 6 ч. Полученный после прокалывания порошок смешивают с 32 г массы и 40 мл 0,5 мас. % водного раствора поливинилового спирта и подвергают экструзионному формованию при влажности массы 18,0 мас. %. Гранулы катализатора сушат при 120°C в течение 4 ч и прокалывают при 300°C в течение 4 ч.

Состав катализатора, мас. %:
 Al_2O_3 25,0; CuO 44,8; ZnO 30,1;
 MoO_3 0,1.

Активность катализатора в реакции синтеза метанола испытывают на проточной установке под давлением 5,0 МПа, объемной скорости 10000 ч⁻¹ и температурах 220-320°C. Объем катализатора 10 см³, фракция 2 - 3 мм. Состав газа на входе, об. %:
 CO_2 8,0-9,0; CO 18,0-20,0; N_2 18,0-20,0; CH_4 0,3; H_2 - остальное. Выход метанола сырья определяли из расчета на 1 г катализатора.

Результаты испытаний приведены в табл.1.

Активность катализаторов в реакции конверсии монооксида углерода проверяют на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении и объемной скорости 15000 ч⁻¹. Состав газа, об. %:
 CO 12,5; CO_2 9,4; H_2 55,0; N_2 остальное. Соотношение пар : газ = 1.

Результаты испытаний приведены в табл.2

Пример 2. Катализатор готовят аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что в 100 мл 10,0 мас. % водного раствора аммиака суспензируют 50 г δ - Al_2O_3 , предварительно размолотого в течение 24 ч в шаровой мельнице. Суспензию перемешивают в течение 1 ч при 60°C и скорости вращения мешалки 80 об/мин

до образования 10,0 мас. % гидроксида алюминия.

Состав катализатора, мас. %:
 Al_2O_3 25,2; CuO 44,7; ZnO 30,0; MoO_3 0,1.

Пример 3. Катализатор готовят аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что в 100 мл 10,0 мас. % водного раствора аммиака суспензируют 50 г δ - Al_2O_3 , предварительно размолотого в планетарной мельнице типа МГ в течение 12 мин при скорости вращения 470 об/мин. Суспензию перемешивают в течение 1 ч при 60°C и скорости вращения мешалки 80 об/мин до образования 20,0 мас. % гидроксида алюминия.

Состав катализатора, мас. %:
 Al_2O_3 24,9; CuO 45,1; ZnO 29,9; MoO_3 0,1.

Пример 4. Катализатор готовят аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что суспензию δ - Al_2O_3 диспергируют в течение 9 мин в бисерной мельнице до образования 9,1 мас. % гидроксида алюминия.

Состав катализатора, мас. %:
 Al_2O_3 25,0; CuO 44,9; ZnO 30,0; MoO_3 0,1.

Пример 5. Катализатор готовят аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что суспензию δ - Al_2O_3 диспергируют в течение 22 мин в бисерной мельнице до образования 22,4 мас. % гидроксида алюминия.

Состав катализатора, мас. %:
 Al_2O_3 24,8; CuO 45,1; ZnO 30,0; MoO_3 0,1.

Пример 6. Катализатор готовят аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что полученный после прокалывания порошок смешивают с 16 г пасты (5,0 мас. %) и 44 мл (0,5 мас. %) водного раствора поливинилового спирта.

Состав катализатора, мас. %:
 Al_2O_3 25,0; CuO 44,0; ZnO 30,0; MoO_3 0,1.

Пример 7. Катализатор готовят аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что полученный после прокалывания порошок смешивают с 48 г (15,0 мас. %) и 36 мл (0,5 мас. %) водного раствора поливинилового спирта.

Состав катализатора, мас. %:
 Al_2O_3 24,8; CuO 45,0; ZnO 29,9; MoO_3 0,3.

Пример 8. Катализатор готовят аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что полученный после прокалывания порошок смешивают с 50 г пасты (15,6 мас. %) и 35 мл (0,5 мас. %) водного раствора поливинилового спирта.

Состав катализатора, мас. %: Al_2O_3 25,0; CuO 45,0; ZnO 29,9; MoO_3 0,1.

Пример 9. Катализатор готовят аналогично примеру 1 с тем лишь отличием, что полученный после прокаливания порошок смешивают с 14 г пасты (4,4 мас. %) и 45 мл (0,5 мас. %) водного раствора поливинилового спирта.

Состав катализатора, мас. %: Al_2O_3 24,9; CuO 45,0; ZnO 29,9; MoO_3 0,2.

Из табл. 2 следует, что катализатор, полученный по предлагаемому способу проявляет более высокую активность по сравнению с прототипом и в широком диапазоне температур.

В табл. 3 приведена характеристика активности катализатора, полученных как в примере 1, но без добавок оксида молибдена и поливинилового спирта.

Таким образом прием двухстадийного диспергирования с предварительной гидратацией оксида алюминия в щелочной среде и повторным диспергированием всей катализаторной массы с добавкой молибдата аммония позволяет увеличить активность катализатора.

Дополнительный эффект повышения активности дает использование поливинилового спирта.

5

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ приготовления катализатора для синтеза метанола и конверсии оксида углерода путем смешения оксида или гидроксида алюминия с оксидом цинка и аммиачно-карбонатным комплексом меди с последующей сушкой, прокаливанием каталитической массы и формованием, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной активностью, оксид алюминия перед смешением диспергируют в водном растворе аммиака до образования 10–20 мас. % гидроксида алюминия, смешивают с другими компонентами и добавляют молибдат аммония, диспергируют до полного удаления аммиака, затем 5–15 мас. % полученной каталитической массы перемешивают с водным раствором поливинилового спирта и порошком, полученным прокаливанием остального количества каталитической массы.

Т а б л и ц а 1

Активность катализаторов в синтезе CH_3OH
(5,0 МПа, 10000 г^{-1} состав газа, об. %:
 CO 18,0–20,0; CO_2 8,0–9,0; N_2 18,0–20,0;
 CH_4 0,3, H_2 -остальное)

Пример*	Содержание $Al(OH)_3$, мас. %	Содержание непрокаленной каталитической массы, %	Активность катализатора, мл $CH_3OH/г \cdot ч$, при температуре, °С		
			280	300	320
1	14,2	10,0	0,95	0,70	0,45
2	10,0	10,0	0,92	0,70	0,43
3	20,0	10,0	0,96	0,80	0,45
4	9,1	10,0	0,50	0,40	0,20
5	22,4	10,0	0,50	0,42	0,18
6	14,2	5,0	0,90	0,70	0,30
7	14,2	15,0	0,70	0,45	0,25
8	14,2	15,6	0,52	0,35	0,20
9	14,2	4,4	0,52	0,35	0,20
По прототипу	-	-	0,60	0,42	0,25

* Примеры 4, 5, 8 и 9 сравнительные.

Т а б л и ц а 2

Активность катализаторов в
конверсии с водой

Пример	Активность, константа скорости реакции конверсии CO, см ³ /г·с при температуре, °C		
	200	240	260
1	5,0	32,0	36,0
2	4,7	33,1	36,7
3	5,1	32,6	36,4
6	5,0	31,9	36,2
7	5,0	32,3	36,0
По прото- типу	3,0	26,0	25,0

Т а б л и ц а 3

Характеристика активности катализаторов

Способ при- готовления катализатора	Активность катализатора						
	в реакции синтеза метанола, мл CH ₃ OH/г·ч, при температуре, °C				в реакции конверсии CO, см ³ /г·с, при температуре, °C		
	240	260	280	300	200	240	260
По примеру 1	1,0	1,05	0,95	0,70	5,0	32,0	36,5
По примеру 1, но без оксида молибдена	0,6	1,0	0,93	0,62	3,6	31,0	36,5
По примеру 1, но без поли- винилового спирта	0,75	-	-	0,58	4,4	30,6	-
По прототипу	0,6	0,8	0,60	0,42	3,0	26,0	25,0

Составитель Т.Белослюдова

Редактор М.Лазоренко

Техред Л.Олейник

Корректор В.Кабацкий

Заказ 7169/6

Тираж 486

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент". г.Ужгород, ул. Гагарина, 101