



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

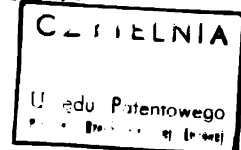
Zgłoszono: 15.07.78 (P. 208466)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 10.03.80

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1984

Int. Cl.⁸ B01J 23/72
C07C 31/06



Twórcy wynalazku: Włodzimierz Kotowski, Józef Lach, Jerzy Pyzikowski, Werner Kuszka, Zofia Magnuszewska

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora miedziowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora miedziowego przeznaczonego do syntezy metanolu.

Znane dotychczas katalizatory stosowane do syntezy metanolu można podzielić na dwie zasadnicze grupy, a mianowicie katalizatory cynkowo-chromowe stosowane w procesach wysokotemperaturowych i wysokociśnieniowych oraz katalizatory miedziowe, stosowane w technologiach niskotemperaturowych i niskociśnieniowych.

Według sposobu podanego w polskim opisie opatentowanym nr 34000 wysokoaktywny katalizator do syntezy metanolu otrzymuje się z ogrzanej do wrzenia mieszaniny roztworów azotanów lub octanów miedzi, cynku i glinu przez strącenie wodorotlenków za pomocą ługu sodowego tak dobierając szybkość mieszania, szybkość dolewania ługu i stężenia ługu, aby nie wytworzyć miejscowego silniejszego stężenia ługu i dodając taką jego ilość, aby alkaliczność roztworu po strąceniu wynosiła 0,08—0,15 N, po czym osad przemywa się wodą do chwili uzyskania alkaliczności 0,005 N sączy i suszy.

Znany jest z opisu patentowego RFN nr 2.302.658 sposób otrzymywania katalizatora przeznaczonego do syntezy metanolu polegający na otrzymaniu pierwszego osadu, zawierającego związki ulegające rozkładowi termicznemu do tlenków, przy czym związki te zawierają co najmniej jeden dwuwartościowy metal i jeden trójwartościowy metal, których tlenki są zdolne tworzyć tlenki mieszane o strukturze spineli oraz otrzymanie drugiego osadu, zawierającego związki miedzi zdolne do termicznego rozkładu do tlenków, po czym miesza się oba te osady.

Podany sposób jest uciążliwy do przeprowadzenia z uwagi

2

na dużą ilość operacji, gdyż wymaga niezależnego przygotowania trzech roztworów, z których przy zachowaniu odpowiedniej kolejności postępowania otrzymuje się dwa osady, po czym dopiero łączy się je razem w celu zhomogenizowania, filtruje, suszy i kalcynuje. Gotowy katalizator zawiera co najmniej 20% spineli Zn/Al.

Z czeskiego opisu patentowego nr 164273 znany jest katalizator, który zawiera 30—80% wagowych miedzi, 10—50% wagowych cynku, 10—50% wagowych manganu oraz 1—25% wagowych wanadu, natomiast z opisu patentowego PRL nr 109874 znany jest katalizator, który oprócz tlenków chromu, cynku, glinu, magnezu, niklu, ceru, tytanu i toru zawiera jako dodatek sól kwasu nadrenewego w postaci soli amonu lub soli metalu z grupy od II do IV układu okresowego. Katalizatory te mogą prowadzić do tworzenia się w trakcie otrzymywania metanolu szeregu niepożądanych związków typu parafiny, wyższe alkohole, etery i inne. Ponadto inicjują reakcję metanizacji szczególnie niebezpieczną podczas produkcji metanolu.

Znany jest również z opisu patentowego RFN nr 1.965007 sposób otrzymywania katalizatora z zasadowych węglanów cynku i miedzi. Kompozycja katalizatora stanowi kombinację tlenku cynku, tlenku miedzi i tlenku glinu utworzoną z homogenicznej wodnej dyspersji tych tlenków przez usunięcie wody i wysuszenie otrzymanego produktu. Stosunek wagowy tlenku miedzi w odniesieniu do metali wynosi 0,5 Zn : 1 Cu do 3 Zn : 1 Cu, a zawartość tlenku glinu w kompozycji wynosi 5 do 45% wagowych, licząc na masę kompozycji w stanie suchym. Taki sposób postępowania nie zapewnia jednorożności składu jakościowego

katalizatora, co jest przyczyną różnej aktywności katalizatora poszczególnych szarż.

W rozwiązaniach znanych z opisów patentowych RFN nr 1930003 i 2026165 katalizator do procesu wytwarzania metanolu wytwarza się przez strącanie węglanów metali z roztworów ich azotanów przy użyciu węglanu sodu lub amonu, przy intensywnym wymieszaniu składników, doprowadzanych do odpowiedniej dyszy, do której doprowadza się również gazowy dwutlenek węgla. Nadmuchi dwutlenku węgla stosuje się również w trakcie suszenia wytrąconej masy katalitycznej.

Omówione katalizatory charakteryzują się podobnymi cechami technologicznymi dając zbliżone wydajności produktu, nie spełniają one jednak w pełni wymogów stawianych katalizatorom przemysłowym. Chodzi tu przede wszystkim o możliwość eksploatacji katalizatora w niezmienionych parametrach takich jak ciśnienie, temperatura, szybkość objętościowa w odpowiednio długim czasie.

Katalizatory miedziowe w szczególności, zawierające powyżej 50% wagowych CuO są podatne na szybki proces dezaktywacji, ponieważ są mało termostabilne. Ponadto ulegają zatruciu takimi pierwiastkami jak S, Cl, Fe, Ni. Przekroczenie temperatury 300°C powoduje, że katalizatory miedziowe nieodwracalnie tracą własności katalityczne.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania katalizatora miedziowego, nadającego się do syntezy metanolu szczególnie w dużych reaktorach, wytwarzających ponad 250 t/dobę metanolu, charakteryzującego się dużą stabilnością w czasie, większą odpornością na wahania temperaturowe i zatrucia.

W wyniku prowadzonych badań w zakresie preparatyki katalizatorów do syntezy metanolu stwierdzono, że główną przyczyną szybkiej dezaktywacji katalizatorów miedziowych jest duża zawartość tlenku miedzi, na przykład w znanych katalizatorach wynosiła ona 50–70% wagowych. Podczas redukcji tych katalizatorów tlenek miedzi zostaje zredukowany prawie całkowicie do metalicznej miedzi wraz z wydzielaniem się dużej ilości ciepła powodując lokalne przegrzanie, a następująca rekrystalizacja powoduje znaczne skrócenie żywotności katalizatora.

W celu wyeliminowania tych niedogodności opracowano taki sposób preparatyki katalizatora, który pozwoliłby na otrzymanie katalizatora zawierającego 20–50% wagowych tlenku miedzi, 15–60% wagowych tlenku cynku, 5–35% wagowych tlenku glinu lub chromu oraz dodatkowo 0,2–7% wagowych tlenków manganu.

Sposobem według wynalazku katalizator miedziowy otrzymuje się z roztworów azotanów, miedzi, cynku, glinu lub chromu przez współwytrącanie w temperaturze podwyższonej za pomocą węglanu sodu lub wodorotlenku sodu co najmniej dwóch składników równocześnie, przy czym pH końcowe zawarte jest pomiędzy 8 a 9. Przemity do odczynu obojętnego osad suszy się w temperaturze 270–300°C, granuluje z dodatkiem 2% grafitu i wprowadza do układu katalitycznego mangan w postaci wodnego roztworu kwasu nadmanganowego o stężeniu 2–4% wagowych lub wodnego roztworu octanu manganowego o stężeniu od 2–10% wagowych, po czym suszy i pastylkuje.

Ważnym parametrem w trakcie otrzymywania katalizatora miedziowego jest również szybkość dozowania roztworu strącającego. Stwierdzono, że proces strącania winien być prowadzony przy szybkości 30–50 l/h, gdyż gwarantuje to wytrącanie się bardzo drobnokrystalicznego osadu

węglanów lub wodorotlenków co podwyższa aktywność katalizatora.

Zachowanie wszystkich wymienionych parametrów jest niezbędne dla uzyskania katalizatora o odpowiedniej aktywności i wielkości krystalitów tlenku miedzi. Wprowadzenie do kompozycji katalitycznej jako składnika manganu w ilości 0,2–7% wagowych wpływa na poprawę termostabilności i żywotności katalizatora.

Stwierdzono, że zawartością manganu wprowadzonego do układu katalitycznego można regulować wielkość krystalitów katalizatora. Ze wzrostem zawartości manganu zmienia się wielkość krystalitów tlenków miedzi. Wprowadzając mangan podczas granulacji katalizatora w postaci wodnych roztworów kwasu nadmanganowego lub octanu manganowego gwarantuje się uzyskanie najdrobniejszych krystalitów tlenku miedzi, wynoszących 50–70 $\cdot 10^{-10}$ m, a tym samym wysokiej aktywności i termostabilności katalizatora.

Aby określić wpływ manganu na aktywność i termostabilność otrzymanych katalizatorów Cu-Zn-Al(Cr)Mn otrzymanych metodą strącaniową i przez wprowadzenie manganu do osadu tlenków Cu, Zn, Al(Cr) opracowano test ich badania. Test polega na badaniu katalizatorów w ustalonych parametrach: ciśnienie 11 MPa, temperatura 250°C, szybkość objętościowa gazu syntezowego 10000 godz⁻¹, czas testu 48 godz. Następnie podwyższano temperaturę procesu do 320°C na okres 8 godz. i ponownie powracano do wyjściowych parametrów na czas 48 godz.

Na podstawie ilości otrzymanego metanolu przed i po przegrzaniu z jednostki katalizatora określano jego aktywność i termostabilność.

Na podstawie pomiarów stwierdzono, że katalizatory otrzymane przez wprowadzenie manganu drogą impregnacji tlenków Cu, Zn, Al są bardziej aktywne i termostabilne od katalizatorów Cu, Zn, Al(Cr)Mn otrzymanych metodą strącaniową. Wyniki pomiarów aktywności i termostabilności podano w tablicy.

Tablica

	Aktywność katalizatora na CH ₃ OH/l dcm ³ kat. godz.		Spadek aktywn. %
	po redukcji	po przegrzaniu	
Katalizator A	3400	3200	5,88
Katalizator B	2900	2200	24,14
Katalizator C	3300	3150	4,55
Katalizator D	3250	3080	5,23
Katalizator E	3200	3050	4,69

Przykład I. Katalizator A. W 6940 ml wody destylowanej rozpuszczono 241,6 g Cu(NO₃)₂ × 3H₂O, 397,8 g Zn(NO₃)₂ × 6H₂O, 401,4 g Al(NO₃)₃ × 9H₂O, następnie ogrzano, ciągle mieszając, do temperatury 95–100°C. Równocześnie rozpuszczono 450 g Na₂CO₃ w 2550 ml wody destylowanej, podgrzano do temperatury 90–100°C. Roztwór węglanu sodu wlało do roztworu azotanów miedzi, cynku i glinu w czasie 5 minut. Wytrącił się osad o kolorze niebieskozielonym, a pH wytworzonej mieszaniny wynosiło 8,5. Wytrącony osad przemywano gorącą wodą destylowaną tak długo, aż pH odcieku osiągnęło wartość bliską 7,0. Po zdekantowaniu ostatniej porcji wody, osad odsączono, następnie wysuszone w temperaturze 110°C oraz wyprażono w 300°C w celu rozłożenia

się węglanów do tlenków. Wyprażony osad rozdrobniono, zmieszano z 2% wagowymi grafitu i granulowano 119 g o stężeniu 2,85% wodnym roztworem kwasu nadmanganowego, w celu uzyskania materiału o dobrych do formowania właściwościach. Po wysuszeniu granulatu w 110°C katalizator spastylikowano. Otrzymano pastylki o wymiarach 5×5 mm średnicy wytrzymałości na zgniatanie 200 kg/cm². Otrzymany katalizator posiadał następujący skład:

CuO — 32,4% wagowych
ZnO — 44,3% wagowych
Al₂O₃ — 22,3% wagowych
MnO₂ — 1,0% wagowych

Odpowiada to następującemu stosunkowi gramoatomowemu Cu₁₀ Zn_{13,3} Al_{10,7} Mn_{0,3}. Wielkość krystalitów CuO wynosiła 50 .10⁻¹⁰ m.

Przykład II. Katalizator B. Sposób otrzymywania katalizatora jest taki sam jak w przykładzie I z tą różnicą, że mangan do układu katalitycznego wprowadzono przez współstrącanie 10% roztworem NaOH z roztworu azotanów miedzi, cynku, glinu i manganu. Otrzymany katalizator posiadał skład:

CuO — 30,3% wagowych
ZnO — 44,2% wagowych
Al₂O₃ — 20,4% wagowych
MnO — 5,1% wagowych

Odpowiada to następującemu stosunkowi gramoatomowemu: Cu₁₀ Zn_{14,3} Al_{10,5} Mn_{1,9}. Średnia wytrzymałość na zgniatanie wynosiła 250 kg/cm² a ciężar nasypowy 1,4 kg/dcm³. Wielkość krystalitów CuO wynosiła 150 .10⁻¹⁰ m.

Przykład III. Katalizator C. Sposób otrzymywania katalizatora jest taki sam jak w przykładzie I z tą różnicą, że mangan do układu katalitycznego wprowadzono podczas granulacji katalizatora w postaci wodnego roztworu octanu manganawego.

Jako odczynnika strącającego użyto roztwór 10% Na₂CO₃, który dozowano powoli do roztworu azotanów miedzi, cynku i glinu. PH końcowe wynosiło 9,0. Otrzymany katalizator posiadał następujący skład:

CuO — 25% wagowych
ZnO — 50% wagowych
Al₂O₃ — 23% wagowych
MnO — 2% wagowych

Odpowiada to następującemu stosunkowi gramoatomowemu: Cu₁₀ Zn_{19,5} Al_{14,4} Mn_{0,9}. Średnia wytrzymałość na zgniatanie wynosiła 230 kg/cm², wielkość krystalitów CuO 60 .10⁻¹⁰ m oraz ciężar nasypowy 1,3 kg/dcm³.

Przykład IV. Katalizator D. W 7350 ml H₂O destylowanej rozpuszczono 364,5 g Cu(NO₃)₂ . 3H₂O, 416,9 g Zn(NO₃)₂ . 6H₂O, 315,9 g Cr(NO₃)₃ . 9H₂O, następnie ogrzano, ciągle mieszając do temperatury 95—100°C. Równocześnie sporządzono 10% roztwór węglanu sodu i podgrzano do temperatury 90—100°C. Roztwór węglanu sodu wiano do roztworu azotanów miedzi, cynku i chromu w czasie 3 minut. Wytrącił się osad o kolorze niebiesko-zielonym, a pH wytworzonej mieszaniny wynosiło 8,9.

Wytrącony osad przemylano gorącą wodą, destylowano tak długo, aż pH odcieku osiągnęło wartość bliską 7,0. Po zdekantowaniu ostatniej porcji wody osad odsączono, następnie wysuszono w temperaturze 110°C oraz wyprażono w 300°C, w celu rozłożenia się węglanów do tlenków. Wyprażony osad rozdrobniono, zmieszano z 2% wagowymi grafitu i granulowano, 20,7 g Mn(C₂H₃O₂)₂ . 4 H₂O rozpuszczonego w takiej ilości wody żeby uzyskać materiał o dobrych do formowania właściwościach. Po wysuszeniu granulatu w 110°C katalizator spastylikowano. Otrzymano pastylki o wymiarach 5×5 mm i średniej wytrzymałości na zgniatanie 150 kg/cm². Otrzymany katalizator posiadał następujący skład:

CuO — 40,0% wagowych
ZnO — 48,0% wagowych
Cr₂O₃ — 20,0% wagowych
MnO — 2,0% wagowych

co odpowiada następującemu stosunkowi gramoatomowemu: Cu₁₀ Zn_{9,3} Cr_{5,2} Mn_{0,56}. Wielkość krystalitów CuO wynosiła 70 .10⁻¹⁰ m.

Przykład V. Katalizator E. Sposób otrzymywania katalizatora jest taki sam jak w przykładzie I z tą różnicą, że mangan do układu wprowadzono podczas granulacji katalizatora w postaci wodnego roztworu octanu manganawego. Otrzymany katalizator posiadał skład:

CuO — 30,3% wagowych
ZnO — 44,2% wagowych
Al₂O₃ — 20,4% wagowych
MnO₂ — 5,1% wagowych

Odpowiada to następującemu stosunkowi gramoatomowemu Cu₁₀ Zn_{14,3} Al_{10,5} Mn_{1,9}. Wytrzymałość na zgniatanie wynosiła 250 kg/cm² w ciężar nasypowy 1,35 kg/dcm³. Wielkość krystalitów CuO 65 .10⁻¹⁰ m.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania katalizatora miedziowego przeznaczonego do syntezy metanolu, zawierającego 20—50% wagowych tlenku miedzi, 15—60% wagowych tlenku cynku, 5—35% wagowych tlenku glinu lub chromu i dodatkowo 0,2—7% wagowych tlenków manganu przez współstrącanie co najmniej dwóch składników z roztworów azotanów miedzi cynku, glinu i manganu o stężeniu 10—15% wagowych, w przeliczeniu na sumę azotanów, roztworem węglanu sodu lub wodorotlenku sodu o stężeniu 5—15% wagowych w temperaturze podwyższonej, korzystnie 80—100% przy szybkości dozowania roztworu strącającego wynoszącej 30—50 l/h, przemycie osadu do odczynu obojętnego, wysuszenie w temperaturze 110°C, wyprażanie w temperaturze 270—300°C, granulację z dodatkiem 2% grafitu, znamienny tym, że końcowe pH wytrąconej zawiesiny wynosi 8—9, a mangan wprowadza się do układu katalitycznego w postaci wodnego roztworu kwasu nadmanganowego o stężeniu 2—4% wagowych lub wodnego roztworu octanu manganawego o stężeniu od 2—10% wagowych, po czym katalizator ponownie suszy się i pastylkuje.