

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202091453 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.09.03

(51) Int. Cl. *B01J 32/00* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.12.04

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОСИТЕЛЯ α -Al₂O₃, НОСИТЕЛЬ, ПОЛУЧЕННЫЙ
СОГЛАСНО ДАННОМУ СПОСОБУ, И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(31) 201711320968.2

(72) Изобретатель:

(32) 2017.12.12

Жан Хуадун, Со Кеннин, Така Ушио
(JP)

(33) CN

(86) PCT/CN2018/119084

(74) Представитель:

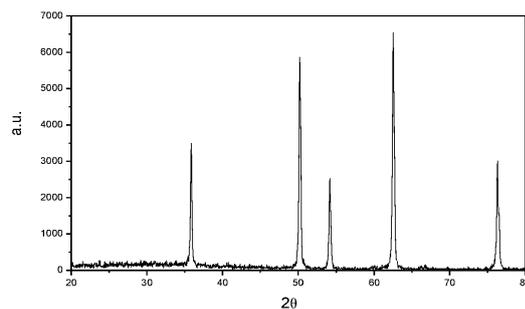
(87) WO 2019/114577 2019.06.20

Виноградов С.Г. (BY)

(71) Заявитель:

ХАЙКЕМ КО., ЛТД (JP)

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения носителя α -Al₂O₃ и включает а) смешивание источника алюминия с добавками и связующим веществом; б) экструдирование замешанной пасты в цилиндрическую полосу; в) гранулирование цилиндрической полосы и дальнейшее округление гранул с получением шариков; г) сушку и прокаливание шариков с получением готовых шариков α -оксида алюминия, где вышеупомянутый источник алюминия включает в себя диаспор, псевдобемит и любой гиббсит. Настоящее изобретение также относится к носителю α -Al₂O₃, полученному описанным выше способом, и к применению данного носителя. По сравнению с носителем α -Al₂O₃ предшествующего уровня техники, носитель α -Al₂O₃, полученный по настоящему изобретению, может не только повысить общую прочность катализатора, но и полученный палладиевый катализатор обладает такой же или даже более высокой активностью и селективностью по сравнению с катализаторами предшествующего уровня техники.



A1

202091453

202091453

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОСИТЕЛЯ α - Al_2O_3 ,
НОСИТЕЛЬ, ПОЛУЧЕННЫЙ СОГЛАСНО ДАННОМУ СПОСОБУ,
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к способу получения носителя α - Al_2O_3 , полученному таким образом носителю и его применению.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Диметилксалат является важным химическим сырьем, которое широко используется в области тонкой химии для получения различных красителей, лекарств, важных растворителей и экстрагентов, а также различных промежуточных продуктов. Кроме того, гидрирование диметилксалата под низким давлением может привести к образованию важного химического сырья - этиленгликоля. В связи с истощением нефтяных ресурсов, производство диметилксалата из угольного синтез-газа и его дальнейшее гидрирование до этиленгликоля стало новой химической технологией С1 в области инновационной химической промышленности. В настоящее время на первом этапе данной технологии (синтез диметилксалата) в промышленности используется катализатор, представляющий собой благородный металл палладий, нанесенный на носитель α - Al_2O_3 .

В целях повышения эффективности использования благородного металла палладия, повышения активности и селективности катализатора, в японском патенте JP 63-040417 сообщалось о том, что к нему, в качестве вспомогательного элемента, добавлено железо, которое вместе с палладием создает биметаллический координационный эффект, что обеспечивает хорошую активность катализатора. В китайском патенте CN101279257A сообщалось о том, что добавлен вспомогательный элемент иридий, который придает катализатору высокую активность, высокую селективность и стабильность в реакции оксида углерода с алкилнитритом для синтеза оксалата. В китайском патенте CN102962060A описано, что после добавления такого вспомогательного элемента как бор, степень дисперсии активного компонента палладия может быть повышена, что делает катализатор более селективным и активным.

Помимо вспомогательных добавок, носитель и его физические свойства также существенно влияют на характеристики палладиевого катализатора. Носитель, пригодный для промышленного применения, должен иметь не только определенные механические свойства и быть износостойким, но также должен иметь подходящую поверхностную

структуру и структуру пор. По этой причине была проведена большая исследовательская работа по получению носителя α -Al₂O₃ высокотемпературной фазы.

В китайском патенте CN103274671A сообщалось о способе получения шариков α -оксида алюминия, в котором в качестве исходного сырья использовали изпропоксид алюминия, шарики изготавливали с помощью золь-гель технологии, после чего полученные шарики геля α -оксида алюминия сушили и прокаливали с получения шариков α -оксида алюминия. Процесс получения экологически чистый, не загрязняет окружающую среду, безопасен в эксплуатации, легко реализуется в промышленности, но имеет высокую стоимость.

В китайском патенте CN1258567A сообщалось о том, что в качестве сырья использовали промышленный Al(OH)₃, порообразующий агент, вспомогательный растворитель и связующее вещество, получив таким образом α -Al₂O₃ с большим размером пор путём смешивания и прокаливания и др. Полученный α -Al₂O₃ с большими порами обладает высокой механической прочностью, низкими требованиями к качеству сырья и простой технологией получения. Однако полученный носитель имеет много примесей, обладает низкой износостойкостью и имеет низкую степень чистоты α -Al₂O₃.

В китайских патентах CN104437665A и CN103418443A сообщалось о том, что в качестве исходного сырья использовали смесь Al(OH)₃ с псевдобемитом, добавили минерализатор, агент для расширения пор и связующее вещество, затем прокалили при температуре 1200-1500°C с получением носителя α -Al₂O₃. В данном способе используется много видов добавок, технология получения сложная, температура прокаливания высокая, степень чистоты полученного носителя α -Al₂O₃ низкая.

В патенте US 5384302 раскрыт способ получения носителя катализатора с использованием α -Al₂O₃ и предшественников α -Al₂O₃, в котором упомянутый предшественник может представлять собой гидроксид алюминия. Таким образом, значительно повысилась прочность полученного носителя на сжатие и повысилась селективность катализатора, а срок службы увеличился. В патенте US5733842 подчеркивается, что использование оксида алюминия с различными размерами фракции при изготовлении носителя позволяет получить идеальную структуру пор.

Китайский патент CN105540630A сообщает о способе получения носителя катализатора для синтеза этиленгликоля из угля, который заключается в том, что проводится следующая обработка: сушка, измельчение и быстрое обезвоживание гидроксида алюминия, полученного способом Байера, смешивание направляющего агента, формование, переформирование, выдержка формовочного агента, термическая обработка, сушка, активация добавок, обработка, сушка, просеивание модификатора, и др.

и на выходе получается α -активированный оксид алюминия. Полученный таким образом продукт имеет меньшую удельную поверхность, меньший объем пор, больший размер пор и кристаллическую структуру α -типа, и он может быть использован в качестве эффективного носителя катализатора в процессе получения этиленгликоля из угля.

Кроме того, если говорить о формовании, катализаторы, используемые в промышленности, имеют обычно такие формы, как полоски, гранулы, шарики, кольца, пластины, соты и др., наиболее часто используемыми должны быть шарики или соты. Поверхность сферического катализатора не имеет углов и может катиться самостоятельно, что удобно при погрузке и разгрузке и в такой форме катализатор обладает хорошей износостойкостью. Катализаторы, используемые в промышленности для получения диметилосалата из синтез-газа, имеют сферическую форму. В настоящее время промышленным способом производства сферического оксида алюминия является в основном способ распыления или способ прокатки дисков. Продукция, полученная этими способами, имеет неравномерный размер гранул и плохую сферичность, при этом в процессе её получения образуется большое количество пыли. В китайском патенте CN103553094A впервые предложено использование гранулятора в процессе производства шариков активированного оксида алюминия.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Целью настоящего изобретения является преодоление вышеупомянутых недостатков предшествующего уровня техники и создание способа получения носителя α - Al_2O_3 . В данном способе не используется источник органического алюминия, но используется смесь диаспора с псевдобемитом и любым гиббситом в соответствующем соотношении, затем добавляется небольшое количество добавок и связующее вещество с получением α - Al_2O_3 . По сравнению с носителем α - Al_2O_3 предшествующего уровня техники, благодаря регулированию компонентов композиции, носитель α - Al_2O_3 по настоящему изобретению имеет не только повышенную общую прочность, но и полученный с его помощью палладиевый катализатор обладает более высокой активностью и значительной селективностью.

В частности, одна из задач настоящего изобретения относится к способу получения носителя α - Al_2O_3 , который включает:

- а) смешивание источника алюминия с добавками и связующими веществами;
- б) экструдирование замешанной пасты в цилиндрическую полосу;
- в) Резка цилиндрической полосы на гранулы и скатывание их в шарики;

г) сушка и прокаливание с получением готовых шариков α -оксида алюминия, где источником алюминия являются диаспор, псевдобемит и любой гиббсит.

На стадии а) способа настоящего изобретения используемый источник алюминия содержит диаспор, псевдобемит и любой гиббсит. Размер фракции диаспора составляет 800-1200 меш, предпочтительно 800-1000 меш. Размер фракции гиббсита составляет 800-2500 меш, предпочтительно 1000-2000 меш. Объем пор псевдобемита - 0,03-1,5 см³ /г, предпочтительно 0,05-1,0 см³/г.

В предпочтительном варианте источник алюминия состоит из диаспора и псевдобемита и любого гиббсита. При этом диаспор составляет 5-90 вес.% от источника алюминия, предпочтительно 5-80 вес.%, например 5%, 10%, 24%, 30%, 40%, 50%, 60 вес.%, 70 вес.% или 80 вес.%, На долю псевдобемита приходится 10-99 вес.% от источника алюминия, предпочтительно 20-80 вес.%, например 30 вес.%, 40 вес.%, 50 вес.%, 60 вес.%, 70% вес.%, или 80% вес.% ; Гиббсит составляет 0-50 вес.% от источника алюминия, предпочтительно 0-30 вес.%, наиболее предпочтительно 5-25 вес.%, где сумма долей компонентов составляет 100 вес.%.

На стадии а) способа настоящего изобретения добавленное вспомогательное вещество представляет собой один или несколько видов горючих углеродистых материалов, таких как крахмал, порошок себании коноплевой, полимерный полиол (предпочтительно полиэтиленгликоль и поли(этиленгликоль-пропиленгликоль)), графит, сажа и др. Эти углеродистые материалы окисляются во время прокаливания, выходит образующийся газ, образуя поры в носителе. Количество добавляемого вспомогательного вещества составляет 0-30 вес.%, предпочтительно 0,01-20 вес.%, наиболее предпочтительно 0,1-10 вес.% от общего веса источника алюминия.

На стадии а) способа настоящего изобретения связующее вещество представляет собой щавелевую кислоту, уксусную кислоту, лимонную кислоту, азотную кислоту или их смесь, предпочтительно выбирать уксусную кислоту или азотную кислоту. Количество используемого связующего вещества составляет 1-15 вес.%, предпочтительно 2-10 вес.% от общего веса источника алюминия.

На стадии б) способа настоящего изобретения замешанную пасту экструдировать через круглое отверстие в матрице под определенным давлением, например, 50-200Н, и получают цилиндрическую полосу.

На стадии в) способа настоящего изобретения носитель в форме цилиндрической полосы гранулируют в грануляторе и округляют с получением шариков. Подходящий для данных целей гранулятор может быть куплен, например, можно использовать такой автоматический гранулятор как AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine

Machinery Factory для производства лекарств. Данный гранулятор имеет два ножа, один для резки гранул, а другой для округления гранул, что позволяет получать шарики одинакового диаметра. Подробно см. патент CN103553094A.

На стадии г) способа настоящего изобретения проводят сушку шариков при температуре 30-200°C, предпочтительно 30-110°C, при этом время сушки составляет 1-24ч, предпочтительно 3-12ч, затем для активации шарики прокаливают при температуре 1000-1300°C, предпочтительно при 1100-1250°C, время прокаливания составляет 1-10 ч, предпочтительно 3-5 ч. По сравнению со спектрограммой XRD стандартного продукта (корунд с высокой чистотой α -кристаллической фазы), чистота α -кристаллической фазы составляет более 90%.

По сравнению с носителем α -Al₂O₃ предшествующего уровня техники для получения носителя α -Al₂O₃ по настоящему изобретению в качестве исходного сырья используется диаспор, псевдобемит и гиббсит, а оксид алюминия, полученный после прокаливания при высокой температуре, имеет высокую чистоту, морфологически однообразен, обладает высокой прочностью на сжатие и высокой износостойкостью, кроме того, используемый гранулятор для формирования шариков, позволяет упростить процесс образования шариков и избежать образования большого количества пыли. Таким образом, данный процесс является экологически чистым и позволяет добиться высокой степени сферичности и однородного размера гранул.

Носитель α -Al₂O₃ по настоящему изобретению имеет удельную поверхность не более 10 м²/г, предпочтительно 3-8 м²/г, и объем пор 0,1-0,9 см³/г, предпочтительно 0,2-0,5 см³/г.

Носитель α -Al₂O₃ по настоящему изобретению не только обладает повышенной общей прочностью и износостойкостью, но также имеет следующие преимущества: у него более концентрированная структура пор, а после нанесения палладия он сохраняет высокую селективность в процессе реакции, высокую чистоту, высокоактивен в реакции, морфологически однообразен, устойчив к отложению углерода.

В другом аспекте изобретение относится к носителю α -Al₂O₃, который можно получить способом по настоящему изобретению.

Кроме того, настоящее изобретение также относится к применению носителя α -Al₂O₃ по настоящему изобретению, который используется в качестве носителя катализатора. Упомянутый катализатор предпочтительно представляет собой катализатор для синтеза диметилноксала из синтез-газа, и наиболее предпочтительно, когда он представляет собой катализатор в виде благородного металла палладия, нанесенного на носитель α -Al₂O₃. Упомянутый катализатор может быть приготовлен любым известным

способом, например, способом пропитки с начальной влажностью, способом пропитки равного объема и так далее. Упомянутый катализатор включает 0,1-1 вес.% палладия от общего веса носителя и 0,05-0,5 вес.% добавок от общего веса носителя, причем в качестве упомянутых добавок выбирают один или несколько видов элементов: железо, цирконий, лантан и церий.

Следовательно, другая задача заключается в том, что настоящее изобретение относится к катализатору для синтеза диметилноксала из синтез-газа, который содержит носитель α -Al₂O₃ по настоящему изобретению.

ПОЯСНЕНИЯ К ЧЕРТЕЖАМ

На Фиг.1 представлена рентгеновская дифрактометрия спектрограммы корунда;

На Фиг.2 представлена рентгеновская дифрактометрия спектрограммы носителя в Примере 1;

На Фиг.3 представлена рентгеновская дифрактометрия спектрограммы носителя в Примере 8.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение описано ниже на основе конкретных примеров, но оно не ограничивается только этими примерами.

В указанных примерах прочность проверялась с использованием прибора для определения прочности частиц (Jiangyan Opter Analysis Equipment Co., Ltd. KC-3). Во время испытаний сферический носитель помещался на платформу, нагрузка прикладывалась равномерно до разрушения частиц и при этом регистрировалась нагрузка, прикладываемая для разрушения частиц. Каждый раз тестировалось 30 сферических гранул. Результаты испытаний усреднены. Износ проверялся с использованием стандарта HG/T2976-2011. Чистота кристаллической фазы α -Al₂O₃ % измерялась с помощью XRD-анализа в сочетании с методом нормализации площади для расчёта чистоты кристаллической формы. Удельную поверхность определяли методом физической адсорбции азота BET. Структуру пор определяли с помощью ртутного инъекционного аппарата Auto Pore IV9500.

В следующих примерах 1-5 показаны варианты с использованием диаспора и псевдобемита в качестве источника алюминия, а в примерах 6-9 показаны варианты, где в качестве источника алюминия использовались диаспор, гиббсит и псевдобемит. В следующих примерах 1-5 катализатор готовится из различных исходных материалов и поэтому степень поглощения воды катализатором отличается в зависимости от

использования исходного сырья, но с помощью нижеследующих мер обеспечивается стабильное содержание палладия в катализаторе, которое находится на уровне 0,255%, а содержание железа стабильно находится на уровне 0,13%: определяется степень водопоглощения каждого носителя, рассчитывается количество воды, поглощаемое носителем исходя из степени водопоглощения и веса носителя, а затем по количеству воды рассчитывается концентрация палладия и железа в пропиточном растворе, необходимая для получения вышеуказанного количества нанесения. Концентрация палладия и железа в пропиточном растворе регулируется до расчётного значения. В сравнительных примерах 1-2 и примерах 6-9 содержание палладия в катализаторе поддерживается на постоянном уровне аналогичным способом.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 1

В смеситель поместили 350г гиббсита с размером фракции 1000-2000меш, 150г псевдобемита с объемом пор 0,3см³/г, вспомогательную добавку, состоящую из 15г порошка сесбании коноплевой и 5г графита и равномерно перемешали, затем добавили 240г 5%-ного раствора азотной кислоты и продолжили перемешивание, после этого замешенную пасту перенесли в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств), и экструдировали цилиндрическую полосу под давлением 100Н, затем цилиндрическую полосу переместили её в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и дальнейшего их округления, после этого полученные шарики просушили при температуре 110°С в течение ночи и после чего прокалили при температуре 1250°С в течение 5ч. Затем перенесли носитель в водный раствор нитрата палладия с концентрацией палладия 0,619%, после его равномерной пропитки просушили при температуре 110°С в течение 12ч и далее перенесли его в 5%-ный раствор гидроксида натрия (отношение объема раствора гидроксида натрия к носителю составляло 1,4/1) и дали отстояться в течение 3ч. В конце катализатор промыли деионизированной водой, просушили при температуре 110°С в течение ночи и затем прокалили при температуре 300°С в течение 5 ч, таким образом получили готовый катализатор.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 2

В смеситель поместили 500г псевдобемита с объемом пор 1,0см³/г, 15г порошка сесбании коноплевой и 5г графита, равномерно перемешали, затем добавили 500г 5%-ного раствора азотной кислоты, продолжили перемешивание, после чего перенесли

замешенную пасту в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для экструдирования цилиндрической полосы под давлением 100Н, далее переместили её в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и дальнейшего их округления, затем полученные шарики просушили в течение ночи, после чего прокалили при 1250 °С в течение 5ч. Носитель поместили в водный раствор нитрата палладия с концентрацией палладия 0,844%, после его равномерной пропитки просушили при 110 °С в течение 12ч, далее перенесли его в 5%-ный раствор гидроксида натрия (отношение объема раствора гидроксида натрия к носителю составляло 1,4/1) и дали отстояться в течение 3 ч . В конце катализатор промыли деионизированной водой, просушили в течение ночи при температуре 110°С и затем прокалили при температуре 300°С в течение 5ч, таким образом, получили готовый катализатор.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 3

В смеситель поместили 500г псевдобемита с объемом пор 1,0см³/г, 15г порошка сесбании коноплевой и 5г графита и равномерно перемешали, затем добавили 500г 5%-ного раствора азотной кислоты и продолжили перемешивание, затем перенесли замешенную пасту в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для экструдирования цилиндрической полосы под давлением 100 Н, далее переместили её в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и дальнейшего их округления, затем полученные шарики просушили в течение ночи, после чего прокалили при 1250°С в течение 5ч. Поскольку прочность такого носителя оказалась низкой, нанесение палладия на него не проводили.

ПРИМЕР 1

В смеситель поместили 210г диаспора с размером фракции 800-1000 меш, псевдобемита с объемом пор 0,5см³/г, и 90г добавки в виде порошка сесбании коноплевой, равномерно перемешали, и добавили 240г 5%-ного раствора азотной кислоты и продолжили перемешивание, затем перенесли замешенную пасту в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для экструдирования цилиндрической полосы под давлением 150Н, далее переместили её в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и

дальнейшего их округления, после этого просушили в течение ночи и прокалили при 1200°C в течение 5ч, получив таким образом носитель α -Al₂O₃. Полученный носитель поместили в пропиточный раствор, состоящий из водного раствора нитрата, с содержанием палладия 0,905 вес.% и содержанием железа 0,461 вес.%, после его равномерной пропитки просушили при температуре 110°C в течение ночи, затем перенесли его в 5%-ный раствор гидроксида натрия (объемное отношение раствора гидроксида натрия к катализатору составляло 1,4/1), дали отстояться в течение 3ч. Гидроксид натрия способствует фиксации металлического палладия, адсорбированного носителем. В конце катализатор промыли деионизированной водой, просушили в течение ночи при температуре 110°C и прокалили при 300°C в течение 5ч, таким образом, получили готовый катализатор.

ПРИМЕР 2

В смеситель поместили 210г диаспора с размером фракции 800-1000 меш, 90г псевдобемита с объемом пор 0,4 см³/г и 9г добавки в виде порошка сесбании коноплевой, равномерно перемешали и добавили 240г 5%-ного раствора уксусной кислоты, продолжили перемешивание, затем перенесли замешенную пасту в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для экструдирования цилиндрической полосы под давлением 150Н, далее переместили её в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и дальнейшего их округления, после этого просушили их в течение ночи и прокалили при 1200°C в течение 5ч, таким образом, получили носитель α -Al₂O₃. Способ получения катализатора такой же, как в Примере 1, отличие лишь в том, что концентрация палладия в пропиточном растворе составляла 0,874вес.%, концентрация железа - 0,445 вес.%.

ПРИМЕР 3

В смеситель поместили 210г диаспора с размером фракции 800-1000 меш, 90г псевдобемита с объемом пор 0,4 см³/г, и 9г добавки в виде порошка сесбании, равномерно перемешали и добавили 240г 5%-ного раствора азотной кислоты и продолжили перемешивание, затем перенесли замешенную пасту в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для экструдирования цилиндрической полосы под давлением 150Н, далее переместили ее в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и дальнейшего их

округления, после этого просушили при температуре 40°C в течение ночи и прокалили при температуре 1200°C в течение 5ч. Способ получения катализатора такой же, как в Примере 1, отличие лишь в том, что концентрация палладия в пропиточном растворе составляла 0,831 вес.%, концентрация железа - 0,423 вес.%.

ПРИМЕР 4

В смеситель поместили 210г диаспора с размером фракции 800-1000 меш, 90г псевдобемита с объемом пор 0,4 см³/г, и 9г добавки в виде порошка сесбании, равномерно перемешали, и добавили 240г 5%-ного раствора азотной кислоты, продолжили перемешивание, затем перенесли замешенную пасту в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для экструдирования цилиндрической полосы под давлением 150Н, далее переместили ее в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и дальнейшего их округления, после этого просушили их в течение ночи и прокалили при температуре 1200°C в течение 5ч. Способ получения катализатора такой же, как в Примере 1, отличие лишь в том, что концентрация палладия в пропиточном растворе составляла 0,817 вес.%, концентрация железа - 0,416 вес.%.

ПРИМЕР 5

В смеситель поместили 240г диаспора с размером фракции 800-1000 меш, 60г псевдобемита с объемом пор 0,7 см³/г, и 9г добавки в виде порошка сесбании коноплевой, равномерно перемешали и добавили 240г 5%-ного раствора азотной кислоты и продолжили перемешивание, затем перенесли замешенную пасту в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для экструдирования цилиндрической полосы под давлением 150Н, далее переместили ее в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и дальнейшего их округления, после этого просушили их в течение ночи и прокалили при температуре 1200°C в течение 5ч, таким образом, получили носитель α -Al₂O₃. Способ получения катализатора такой же, как в Примере 1, отличие лишь в том, что концентрация палладия в пропиточном растворе составляла 0,817 вес.%, концентрация железа - 0,416 вес.%.

ПРИМЕР 6

В смеситель Поместили 210г диаспора с размером фракции 800-1000 маш, 350г псевдобемита с объемом пор 0,4 см³/г, 15г добавки в виде порошка сесбании коноплевой и 5г графита, равномерно перемешали и добавили 240г 5%-ного раствора уксусной кислоты, продолжили перемешивание, затем перенесли замешенную пасту в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для экструдирования цилиндрической полосы под давлением 150Н, далее переместили ее в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и дальнейшего их округления, после этого просушили их при температуре 110°C в течение 12ч и прокалили при температуре 1200°C в течение 5ч. Способ получения катализатора такой же, как в сравнительном Примере 1, отличие лишь в том, что концентрация палладия в пропиточном растворе составляла 0,743 вес.%.

ПРИМЕР 7

В смеситель поместили 350г псевдобемита с объемом пор 0,3 см³/г, 125г гиббсита с размером фракции 1000-2000 меш, 50г диаспора с размером фракции 800-1000 меш, 15г добавки в виде порошка сесбании коноплевой и 5г графита, равномерно перемешали и добавили 240г 5%-ного раствора уксусной кислоты, продолжили перемешивание, затем перенесли замешенную пасту в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для экструдирования цилиндрической полосы под давлением 150Н, далее переместили ее в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и дальнейшего их округления, после этого просушили их при температуре 110°C в течение ночи и прокалили при температуре 1250°C в течение 5ч. Способ получения катализатора такой же, как в сравнительном Примере 1, отличие лишь в том, что концентрация палладия составляла 0,712 вес.%.

ПРИМЕР 8

В смеситель поместили 75г диаспора с размером фракции 800-1000 меш, 350г псевдобемита с объемом пор 0,5 см³/г, 75г гиббсита с размером фракции 1000-2000 меш, 15г добавки в виде порошка сесбании коноплевой и 5г графита, равномерно перемешали и добавили 240г 5%-ного раствора уксусной кислоты и продолжили перемешивание, затем перенесли замешенную пасту в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для экструдирования

цилиндрической полосы под давлением 150Н, переместили ее в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и дальнейшего их округления, после этого просушили их при температуре 110°C в течение ночи и прокалили при температуре 1250°C в течение 5ч. Способ получения катализатора такой же, как в сравнительном Примере 1, отличие лишь в том, что концентрация палладия в пропитанном растворе составляла 0,747 вес.%.

ПРИМЕР 9

В смеситель поместили 100г диаспора с размером фракции 800-1000 меш, 350г псевдобемита с объемом пор 0,5см³/г, 50г гиббсита с размером фракции 1000-2000 меш, 15г добавки в виде порошка сесбании коноплевой и 5г графита, равномерно перемешали и добавили 240г 5%-ного раствора уксусной кислоты, продолжили перемешивание, затем перенесли замешенную пасту в экструдер (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для экструдирования цилиндрической полосы под давлением 150Н, далее переместили ее в гранулятор (AW-80, выпускаемый компанией Aoli Chinese Medicine Machinery Factory для производства лекарств) для получения гранул резкой полосы и дальнейшего их округления, после этого просушили их при температуре 110°C в течение ночи и прокалили при температуре 1250°C в течение 5ч. Способ получения катализатора такой же, как в сравнительном Примере 1, отличие лишь в том, что концентрация палладия в пропитанном растворе составляла 0,758 вес.%.

ОЦЕНКА СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА

Реакционный газ пропустили через реакционную трубку, заполненную катализатором, и получили продукты реакции, затем проанализировали эти продукты реакции для определения свойств катализатора, таких как пространственно-временной выход STY и селективность.

В частности, 4,5мл вышеуказанного катализатора поместили в реакционную трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 17мм и длиной 55см, снизу поместили 26мл керамических шариков. После помещения в трубку катализатора сверху добавили еще 10мл керамических шариков, реакционную трубку закрепили вертикально. Пропустили нагретое силиконовое масло в рубашку трубки, в качестве газа-носителя использовали азот, объемное соотношение реагентов окись углерода: метилнитрит: оксид азота составляет 20:15:3. Продукты реакции, проходящие через реакционную трубу, сначала проходят через метанол для улавливания диметилноксалата, а низкокипящие

вещества, которые не могут быть уловлены метанолом, конденсируются и улавливаются конденсатной ловушкой. После завершения реакции проанализировали улавливающий раствор с использованием газового спектрометра, определили пространственно-временной выход (STY) (г/(л·ч)) и селективность (% в пересчете на CO) диметилкоксалата.

Результаты приведены в Таблице 1.

ТАБЛИЦА 1.

Физические свойства носителя и каталитические свойства катализатора на основе носителя в сравнительных примерах 1-3 и примерах 1-9

	Прочность (Н)	Объем пор (см ³ /г)	Степень чистоты фазы кристаллизации α -Al ₂ O ₃ (%)	Удельная поверхность (см ² ·г ⁻¹)	STY (г/(л·ч))	Селективность (% в пересчете на CO)
Сравн. пример 1	30	0,51	95	5,1	833	98,0
Сравн. пример 2	135	0,41	95,0	6,5	895	97,8
Сравн. пример 3	0					
Пример 1	138	0,44	95,7	7,8	954	98,1
Пример 1	75	0,39	95,6	3,6	927	98,2
Пример 3	115	0,27	95,3	5,4	973	98,1
Пример 4	110	0,31	95,5	4,6	930	97,4
Пример 5	120	0,33	95,1	4,9	950	97,9
Пример 6	70	0,42	95,3	6,0	957	98,0
Пример 7	73	0,39	96	7,9	936	97,7
Пример 8	96	0,41	96,1	6,5	975	98,0
Пример 9	93	0,40	95,2	5,4	922	98,1

Как видно из вышеприведенной таблицы, носитель α -Al₂O₃ по настоящему изобретению не только может повысить общую прочность катализатора, но и полученный катализатор обладает значительно более высокой активностью и хорошей селективностью.

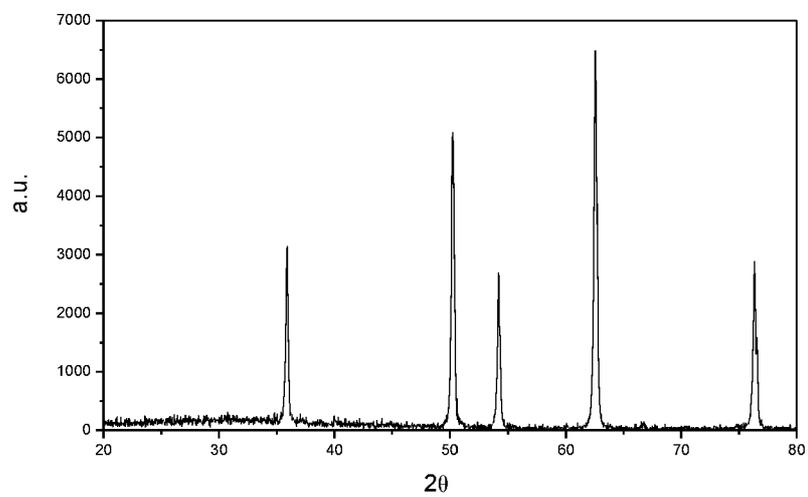
Конкретные варианты осуществления настоящего изобретения подробно описаны выше, но они используются только в качестве примеров, настоящее изобретение не ограничивается вышеописанными примерами. Специалистам в данной области техники необходимо учитывать, что любые эквивалентные модификации и замены в настоящем изобретении также входят в объем настоящего изобретения. В связи с этим, все

эквивалентные модификации и замены, сделанные согласно сущности настоящего изобретения, должны быть включены в объем настоящего изобретения.

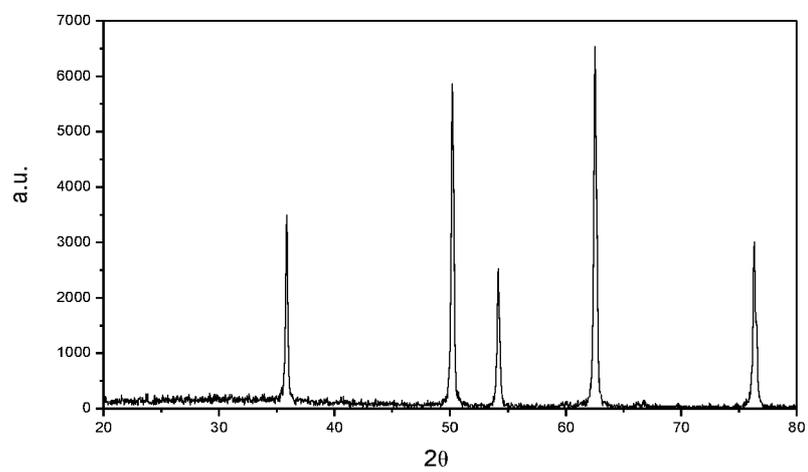
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения носителя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, который включает:
 - а) смешивание источника алюминия с добавками и связующими веществами;
 - б) экструдирование замешанной пасты в цилиндрическую полосу;
 - в) резку цилиндрической полосы на гранулы и скатывание гранул в шарики;
 - г) сушку и прокаливание шариков с получением готовых шариков α -оксида алюминия, где источником алюминия являются диаспор, псевдобемит и любой гиббсит.
2. Способ по п.1, где источник алюминия состоит из диаспора, псевдобемита и любого гиббсита.
3. Способ по п.1 или п.2, где доля диаспора составляет 5-90 вес.% от источника алюминия, предпочтительно 5-80 вес.%, доля псевдобемита составляет 10-99 вес.% от источника алюминия, предпочтительно 20-80 вес.%; доля гиббсита составляет 0-50 вес.% от источника алюминия, предпочтительно 0-30 вес.%, наиболее предпочтительно 5-25 вес.%, где сумма долей компонентов составляет 100 вес.%.
4. Способ по любому из пп.1-3, где размер фракции диаспора составляет 800-1200 меш, предпочтительно 800-1000 меш; размер фракции гиббсита составляет 800-2500 меш, предпочтительно 1000-2000 меш, объем пор псевдобемита составляет 0,03-1,5 см³/г, предпочтительно 0,05-1,0 см³/г.
5. Способ по любому из пп.1-4, где добавка представляет собой горючий углеродистый материал, один или несколько видов, выбираемых из крахмала, порошка сесбании коноплевой, полимерного полиола, графита и сажи.
6. Способ по любому из пп.1-5, где связующим веществом является щавелевая кислота, уксусная кислота, лимонная кислота, азотная кислота или их смесь.
7. Способ по любому из пп.1-6, где на стадии г) шарики сушат при температуре 30-200°C, предпочтительно при 30-110°C, и при этом время сушки составляет 1-24ч, предпочтительно 3-12ч, а затем шарики прокаливают и активируют при температуре 1000-1300°C, предпочтительно при 1100-1250°C, причем время прокаливания составляет 1-10 ч, предпочтительно 3-5ч.
8. Носитель $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный способом по любому из пп.1-7.
9. Носитель $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по п.7, удельная поверхность которого не превышает 10 м²/г, предпочтительно 3-8 м²/г, а объем пор 0,1-0,9 см³/г, предпочтительно 0,2-0,5 см³/г
10. Применение носителя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по п.8 или п.9, где он используется в качестве носителя для катализатора.
11. Катализатор, включающий носитель $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по п.8 или п.9.

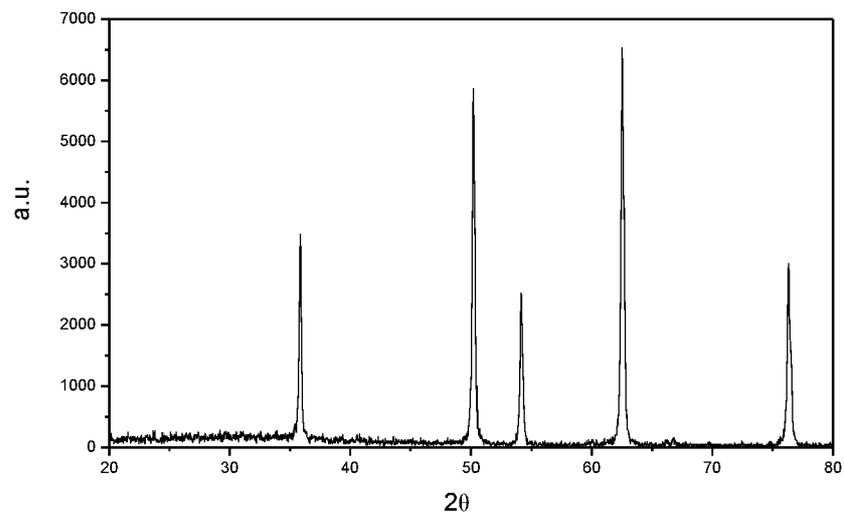
12. Катализатор по п.11, который используется в качестве катализатора для синтеза диметилноксалата из синтез-газа.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3