

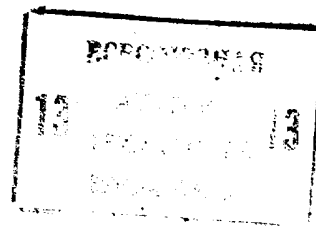


СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1097369 A

з (51) В 01 J⁷ 23/74, 21/06, С 01 В 3/40

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3434494/23-04

(22) 07.05.82

(46) 15.06.84. Бюл. № 22

(72) В. И. Симагина, Т.Ф. Нохрина,
Н.Н. Кундо и Г.Д. Наливка

(71) Ордена Трудового Красного Знаме-
ни институт катализа СО АН СССР

(53) 66.097.3(088.8)

(56) 1. Веселов В.В. и др. Катализа-
торы конверсии углеводородов. Киев,
"Наукова думка", 1979, с. 103.

2. Блочные носители и катализато-
ры. Обз. информация, сер. "Азотная
промышленность". М., 1977, с. 17.

3. Патент США № 4087259,
кл. С 10 Q 11/00, 1978 (прототип).

(54)(57) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОЦЕССА
ВОЗДУШНО-КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕ-
ТАНА, содержащий активный компонент
на блочном носителе, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что, с целью повы-
шения активности, он в качестве ак-
тивного компонента содержит закись
никеля, а в качестве носителя - β -
нитрид кремния при следующем содер-
жании компонентов, мас. %:

| | |
|-------------------|-----------|
| Закись никеля | 11,5-22,0 |
| β -нитрид кремния | Остальное |

(19) SU (11) 1097369 A

Изобретение относится к катализаторам процесса неполного окисления метана или воздушно-кислородной конверсии, который находит широкое применение в промышленности как метод получения водорода и окиси углерода, используемых в производстве аммиака, метанола, а также в черной и цветной металлургии.

Известно, что для процесса неполного окисления метана используют окись никеля, никель и окись железа, нанесенные на гранулированные носители из окиси алюминия [1].

Широкое применение в промышленности находят блочные катализаторы, в частности катализаторы на блочных носителях сотовой структуры, которые по сравнению с гранулированными носителями из Al_2O_3 [2] имеют значительно меньшее гидравлическое сопротивление, высокую термическую стабильность, равномерный отвод и подвод тепла. При высоких скоростях газа гранулы приходят в движение и поверхность их подвергается истиранию, что приводит к потере активности и в результате образования пыли к росту гидравлического сопротивления.

Недостатком носителей из Al_2O_3 является то, что в реакционной смеси при повышенных температурах происходит взаимодействие носителя с активным компонентом с образованием шпинелей, что приводит к уменьшению срока службы катализатора.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является катализатор для процесса воздушно-кислородной конверсии метана, содержащий активный компонент - родий в количестве 0,05 - 0,2 вес.% на носителе - гранулах окиси алюминия или блочном носителе сотового типа из $MgO-Al_2O_3$.

Катализатор готовят пропиткой указанных носителей раствором хлорида родия с последующей сушкой в течение 20 ч при $110^\circ C$ и прокаливанием в течение 3 ч при $800^\circ C$ [3].

К недостаткам известного катализатора следует отнести его относительно низкую активность. Так, степень превращения метана в процессе воздушно-кислородной конверсии при $850^\circ C$ в присутствии известного катализатора составляет 28,0%.

Цель изобретения - повышение активности катализатора.

Указанная цель достигается тем, что катализатор для процесса воздушно-кислородной конверсии метана, содержащий активный компонент на блочном носителе, в качестве активного компонента содержит закись никеля, а в качестве носителя - β -нитрид кремния при следующем содержании компонентов, мас. %:

| | |
|-------------------------|-----------|
| Закись никеля | 11,5-22,0 |
| β -нитрид кремния | Остальное |

Предлагаемый катализатор по сравнению с известным обладает повышенной активностью. Так, степень превращения метана в процессе воздушно-кислородной конверсии при $850^\circ C$ в присутствии предлагаемого катализатора составляет 99,8%.

Катализатор готовят следующим образом.

Носитель (блок из нитрида кремния) заливают насыщенным раствором азотно-кислого никеля. Высота блока 2,4 см, диаметр 1,0 см. После пропитки удаляют избыток раствора, а затем образец сушат под ИК-лампой при $110^\circ C$ в течение 1 ч до остаточной влажности не более 5%. Далее катализатор прокачивают при $900^\circ C$ в течение 3 ч.

Пример 1. Катализатор состава, мас. %: NiO 11,5, β - Si_3N_4 88,5.

В качестве носителя используют блок из нитрида кремния, имеющий каналы треугольного сечения. Высота треугольника 0,03 см, основание 0,11 см, толщина перегородок 0,013 см, число треугольников в 1 см^2 190, объемный вес блока $0,66\text{ г/см}^3$, объем пор $0,06\text{ см}^3/\text{г}$. Удельная поверхность образца, определенная по методу тепловой десорбции аргона, $0,36\text{ м}^2/\text{г}$.

Носитель помещают в раствор азотно-кислого никеля так, чтобы он весь был покрыт раствором, и оставляют на 15 мин. Раствор готовят растворением навески 81 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 50 мл воды. После этого блок носителя вынимают из раствора, продувают сжатым азотом, удаляют остатки раствора и сушат под ИК-лампой в течение 1 ч при $110^\circ C$. Высушенный образец прокачивают в муфеле при $900^\circ C$ в течение 3 ч.

Вес исходного носителя 2,00 г, вес носителя с NiO 2,26 г. Удельная поверхность образца, определенная по методу тепловой десорбции аргона, равна $2,4\text{ м}^2/\text{г}$ катализатора.

Пример 2. Катализатор состава, мас. %: NiO 22, $\beta = \text{Si}_3\text{N}_4$ - 78%.

В качестве исходного берут образец катализатора, полученный по примеру 1, и вторично наносят активный компонент аналогично примеру 1.

Вес исходного образца 2,40 г, вес образца с NiO 2,57 г. Удельная поверхность образца равна 4,1 м²/г катализатора.

Пример 3. Катализатор состава, мас. %: NiO 17; $\beta = \text{Si}_3\text{N}_4$ 83.

Пропиточный раствор получают растворением навески 120 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды.

Вес исходного носителя 2,26 г, вес носителя с NiO 2,40 г. Удельная поверхность образца равна 3,2 м²/г катализатора.

Пример 4 (сравнительный). Катализатор состава, мас. %: NiO 12, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 88.

В качестве носителя используют блок из $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, близкий по составу к прототипу.

Носитель помещают в раствор азотнокислого никеля так, чтобы он весь был покрыт раствором и оставляют на 15 мин. Раствор готовят растворением навески 140 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды. После этого блок носителя вынимают из раствора, продувают сжатым азотом, удаляя остатки раствора, и сушат под ИК-лампой в течение 1 ч при 110°C. Высушенный образец прокаливают в муфеле при 900°C в течение 3 ч.

Вес исходного носителя 2,62 г, вес носителя с NiO 2,99 г. Удельная

поверхность образца равна 1,1 м²/г катализатора.

Все катализаторы испытаны в реакции неполного окисления метана или воздушно-кислородной конверсии на проточной установке.

Результаты испытаний приведены в таблице.

Таким образом, катализаторы на носителе из нитрида кремния позволяют получать газ с более высоким содержанием окиси углерода и водорода.

С помощью рентгенофазового анализа отработанных образцов катализаторов показано, что окись никеля взаимодействует с носителем из магний-алюмосиликата с образованием твердых растворов, что приводит к падению активности. В то время как в отработанном образце NiO на нитриде кремния присутствует фаза NiO и Si_3N_4 , т.е. взаимодействия носителя с активным компонентом нет.

Предлагаемые катализаторы испытаны в течение 60 ч, при этом понижения значения степени превращения не наблюдалось, что подтверждает высокую термостабильность катализатора.

Таким образом, предлагаемый катализатор характеризуется высокой активностью - 99,8% и более высокой термической стабильностью носителя (рабочая температура нитрида кремния 1500°C, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 1100°C).

Применение предлагаемого катализатора позволяет отказаться от использования в качестве активного компонента дорогостоящего и дефицитного родия.

Результаты испытаний блочных катализаторов воздушно-кислородной конверсии метана ($T_{оп} = 850^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм).

| Пример | Катализатор | | Состав конверсированной смеси, % | | | | Степень конверсии, % |
|--------|-------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| | NiO, вес. % | Носитель | CO | H ₂ | CO ₂ | CH ₄ | |
| 1 | 11,5 | $\beta = \text{Si}_3\text{N}_4$ | 21,5 | 40,7 | 1,9 | 1,0 | 99,8 |
| 2 | 22,0 | $\beta = \text{Si}_3\text{N}_4$ | 19,8 | 42,0 | 3,1 | 0,5 | 99,8 |
| 3 | 17,0 | $\beta = \text{Si}_3\text{N}_4$ | 19,2 | 39,1 | 4,6 | 0,5 | 99,8 |

| При- мер | Катализатор | | Состав конверсированной смеси, % | | | | Степень конвер- сии, % |
|-------------|----------------------|--|----------------------------------|----------------|-----|-----------------|------------------------------|
| | NiO, вес. % | Носитель | CO | H ₂ | CO | CH ₄ | |
| 4 | 12,0 | MgO=Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ | 18,5 | 33,0 | 4,8 | 9,1 | 87,0 |
| 5 | 0,1 Rh (прототип) | MgO·Al ₂ O ₃ | 8,7 | 9,6 | 8,3 | 18,5 | 28,0 |

Редактор Ю. Ковач

Составитель В. Теплякова

Техред Т. Фанта

Корректор С. Шекмар

Заказ 4095/8

Тираж 533

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4