

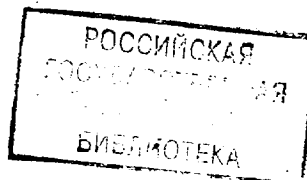


(19) **SU** (11) **1839335** (13) **A1**

(51) **6 В 01 J 37/02, 23/86**

СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО СССР (ГОСПАТЕНТ СССР)



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к авторскому свидетельству

1

(21) 4308563/04

(22) 23.08.87.

(46) 20.09.95 Бюл. № 26

(71) Институт катализа СО АН СССР; Куйбышевский политехнический институт им.В.В.Куйбышева

(72) Коротких О.В.; Баранник Г.Б.; Исмагилов З.Р.; Замараев К.И.; Фомичев Ю.В.; Деменкова Е.П.; Суриков В.А.; Пучинян С.И.

(56) Авторское свидетельство СССР N 956006, кл. В 01J 37/02, 1980.

Авторское свидетельство СССР N 1295566, кл. В 01J 23/86, 1985.

Заявка Японии N 57-119842, кл. В 01J 37/04, 1982.

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО МОНОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ПОЛНОГО ОКИС-

2

ЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

(57) Изобретение относится к каталитической химии, в частности к приготовлению хромсодержащего монолитного катализатора сотовой структуры для полного окисления углеводородов и монооксида углерода. Цель — повышение активности катализатора. Приготовление катализатора включает стадии приготовления монолитного носителя путем смешения исходных компонентов в присутствии связующего и воды. Активный компонент наносят на монолитный носитель до стадии прокали [после стадии сушки монолитного носителя и стадии формования]. Сырой монолит выдавливается методом экструзии в пропиточный раствор, содержащий активные компоненты — бихроматы меди, магния, кобальта или их смеси. 3 табл.

SU

1839335

A1

Изобретение относится к производству катализаторов для окисления углеводородов и может быть использовано в химической промышленности.

Целью изобретения является повышение активности катализатора за счет нанесения активных компонентов на сформованный носитель до стадии его прокаливания и использования в качестве бихроматов металлов бихроматов меди, магния, кобальта или их смеси.

Пример 1. Для приготовления монокристаллического катализатора используют шихту следующего химического состава, мас. %: Al_2O_3 27,94; SiO_2 57,81; MgO 9,58; Na_2O 2,14; Fe_2O_3 1,52; микропримеси CoO , CuO и нерастворимых сульфатов металлов – остальное до 100% (около 1%). В молярном соотношении состава шихты $1,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 5 \text{ SiO}_2$ приближается к составу кордиерита ($2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ MgO} \cdot 5 \text{ SiO}_2$).

Монокристаллический катализатор готовят методом экструзии пластичной массы через специально изготовленную матрицу – фильеру. Пластичную массу готовят смешением исходной шихты, состоящей из мелкодисперсных талька, каолина и глинозема со связующими добавками – пластификаторами. В качестве пластификатора применяют водный раствор силикатного клея с плотностью $1,29 \text{ г/см}^3$. Массу тщательно промешивают и через фильеру выдавливают в закрепляющий раствор бихромата магния.

Для приготовления 1 л раствора $712 \text{ г Cr}_2\text{O}_3$ растворяют в 810 мл дистиллированной воды, получают раствор хромовой кислоты и добавляют до полного растворения 146 г MgO . Получают раствор с плотностью $1,58\text{--}1,60 \text{ г/см}^3$ и концентрацией в пересчете на хромит магния MgCr_2O_4 , равной $0,55\text{--}0,60 \text{ г/мл}$. Время выдержки в растворе 1 ч. Затем монокристаллический катализатор извлекают из раствора и продувают воздухом для удаления избытка раствора. В дальнейшем монокристаллический катализатор сушат под ИК-лампой при температуре 70°C в течение 6 ч и прокаливают в муфеле при температуре 700°C 4 ч. Получают монокристаллический катализатор сотовой структуры, содержащий 8,84 мас. % Cr_2O_3 и 4,39 мас. % MgO . Активность в реакции полного окисления бутана при 400°C равна $0,50 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \text{ C}_4\text{H}_{10}/\text{г} \cdot \text{с}$. Механическая прочность на раздавливание и другие характеристики приведены в табл. 1.

Пример 2. Монокристаллический носитель готовят так же, как и в примере 1, но пропитку раствором бихромата меди проводят после стадии формовки и сушки при 200°C .

Для приготовления 1 л раствора бихромата меди растворяют 674 г Cr_2O_3 в 740 мл

дистиллированной воды и затем до полного растворения добавляют 370 г малахита. Полученным раствором с плотностью $1,72\text{--}1,74 \text{ г/см}^3$ и концентрацией CuCr_2O_4 , равной $0,72\text{--}0,79 \text{ г/мл}$, пропитывают в течение 80 мин по избытку подготовленный монокристаллический носитель. Последующая обработка катализатора такая же, как описано в примере 1. Получают катализатор, содержащий 10,75 мас. % Cr_2O_3 и 4,23 мас. % CuO . Данные по активности и механической прочности катализатора приведены в табл. 1.

Пример 3. Монокристаллический катализатор готовят так же, как и в примере 2, но с тем отличием, что пропитку носителя проводят смесью растворов бихроматов меди и магния, приготовленных аналогично примерам 1 и 2 и смешанных в соотношении 1:2. Плотность раствора $1,65 \text{ г/см}^3$. Получают катализатор, содержащий 12,47 мас. % Cr_2O_3 , 2,99 мас. % CuO и 3,06 мас. % MgO . Данные по активности и прочности приведены в табл. 1.

Пример 4. Катализатор готовят так же, как в примере 2, но с тем отличием, что берут раствор бихромата кобальта, который готовят растворением 278 г углекислого кобальта в хромовой кислоте, приготовленной по примеру 1. Получают раствор с плотностью $1,628 \text{ г/см}^3$ и концентрацией бихромата кобальта $0,54\text{--}0,62 \text{ г/мл}$. Получают катализатор, содержащий 7,76 мас. % Cr_2O_3 и 5,03 мас. % CoO .

Пример 5. Катализатор готовят по примеру 2, но с тем отличием, что берут раствор бихромата магния, приготовленного по примеру 1, но с плотностью раствора, равной $1,416 \text{ г/см}^3$, что соответствует концентрации MgCr_2O_4 , равной $0,42 \text{ г/мл}$.

Получают катализатор сотовой структуры с активностью в реакции полного окисления бутана при 400°C , равной $0,25 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \text{ C}_4\text{H}_{10}/\text{г} \cdot \text{с}$. Механическая прочность приведена в табл. 1. Катализатор содержит 6,89 мас. % Cr_2O_3 и 2,78 мас. % MgO .

Пример 6. Катализатор готовят по примеру 5, но с тем отличием, что берут раствор бихромата магния с плотностью $1,21 \text{ г/см}^3$ и концентрацией MgCr_2O_4 $0,21 \text{ г/мл}$. Данные по активности и механической прочности приведены в табл. 1. Катализатор содержит 5,04% Cr_2O_3 и 1,40% MgO .

Пример 7 (для сравнения). Катализатор готовят по примеру 5, но с тем отличием, что берут раствор бихромата магния с плотностью $1,15 \text{ г/см}^3$ и концентрацией MgCr_2O_4 $0,105 \text{ г/мл}$. Катализатор содержит 1,36 мас. % Cr_2O_3 и 0,08% MgO .

Пример 8 (для сравнения, известный способ). Катализатор готовят по примеру 2,

но с тем отличием, что для пропитки используют монолитный носитель, предварительно прокаленный при температуре 1100°C.

Получают катализатор сотовой структуры с содержанием 4,57 мас.% Cr_2O_3 и 1,35 мас.% MgO , активность которого в реакции полного окисления бутана при 400°C равна $0,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \text{ C}_4\text{H}_{10}/\text{г} \cdot \text{с}$.

Пример 9 (для сравнения, известный способ). Катализатор готовят по примеру 8, но с тем отличием, что процессы пропитки, сушки и прокаливания проводят многократно до увеличения содержания активных компонентов примерно до 30% от массы носителя. В качестве пропитывающего раствора применяют смешанный раствор бихроматов меди и магния, приготовленный по примеру 3.

Пример 10. Катализатор готовят по примеру 3, но с тем отличием, что берут смесь бихроматов меди и магния в соотношении 1:1. Получают раствор с плотностью 1,71 г/см³. Характеристики катализатора приведены в табл.1. Катализатор содержит 13,68 мас.% Cr_2O_3 , 3,06 мас.% CuO , 2,94 мас.% MgO .

Катализатор испытывают в установке для двухстадийного сжигания природного газа.

Условия испытания:

Расход природного газа, м ³ /ч	32
Коэффициент избытка воздуха (α)	2,06
Температура катализатора, °C	650
Концентрация в камере факельного сжигания, об. %:	
оксида углерода	0,17
метана	0,06
Концентрация после катализатора оксида, об. %:	
углерода	0,02
метана	0,008

Пример 11. Полученные катализаторы выдерживают кратковременные нагревы при температурах порядка 1000–1100°C. Для изучения более длительного воздействия высоких температур на монолитный катализатор последний прокаливали в муфельной печи при температурах 900, 1000°C в течение 2 ч. Активность катализаторов в реакции окисления CO и C_4H_{10} несколько понижается. Влияние температурной обработки на активность ка-

тализатора смешанного состава, полученного из растворов бихроматов Cu , Mg , Co по примеру 10, приведены в табл.2.

Данный катализатор был испытан в газовой каталитической воздухонагревательной установке ВГСК для каталитического дожигания природного газа в течение 40 ч при нагрузке, приближенной к оптимальной (40–80 м³/ч газа). Температура катализатора 800°C, допускались кратковременные перегревы до 100°C. Получены удовлетворительные результаты.

Пример 12 (для сравнения, известный способ). Катализатор готовят формованием смеси оксидов магния и хрома с другими компонентами носителя. Исходная шихта имеет следующий химический состав, мас. %: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ 12,1; Al_2O_3 27,94; SiO_2 57,81; Fe_2O_3 1,52, остальное микропримеси CoO , CuO и нерастворимые сульфаты металлов. Образец формируют в виде блока сотовой структуры. Затем образец сушат на воздухе и прокаливают при 700°C 4 ч. Получают катализатор с удельной поверхностью 20 м²/г, активность – скорость реакции полного окисления бутана при 400°C и концентрации бутана 0,2 об. % $\times \text{C}_4\text{P}_{10} = 60\%$ составляет $0,033 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{с}$.

Пример 13. Катализатор готовят формованием шихты (химический состав по примеру 1) в виде блока сотовой структуры в раствор бихромата магния с плотностью 1,7. Далее образец сушат и прокаливают при 700°C 4 ч. Свойства катализатора приведены в табл.3.

Пример 14. Катализатор готовят пропиткой блочного носителя сотовой структуры. Носитель получают формованием шихты (см. пример 1) с последующей сушкой при 200°C. Пропитку носителя проводят раствором бихромата магния с плотностью 1,58. Далее образец высушивают и прокаливают при 700°C 4 ч. Свойства катализатора приведены в табл.3.

WC_4P_{10} – скорость реакции полного окисления бутана, состав смеси 0,5% C_4H_{10} + воздух, при $\text{X}_{\text{C}_4\text{P}_{10}} = 60\%$;

T_{XCO} – температура достижения 50% конверсии CO .

Как следует из данных, приведенных в табл.1–3, образцы катализаторов, приготовленные по настоящему способу (примеры 2 и 3), превосходят по активности катализаторы, приготовленные по известному способу.

Таблица 1

Пример	$W_1 \cdot 10^2$ при 400°C	$W_2 \cdot 10^2$ при 500°C	$T_{X_{CO}=50\%}$ °C	Механическая прочность на раздавливание		Удельная поверх- ность м ² /г
	см ³ C ₄ H ₁₀ /г · с	см ³ CH ₄ /г · с		осевая на- грузка	радиальная нагрузка	
				кг/см ²	кг/см ²	
1	0.50	0.28	-	109	28	64
2	1.07	0.85	216	100	25	58
3	0.72	0.48	201	103	29	50
4	-	0.89	-	98	28	22
5	0.25	0.14	-	103	24	33
6	0.14	-	-	98	18	26
7	0.021	-	450	48	12	20
8	0.087	-	357	95	23	2
9	0.06	-	393	98	25	12
10	0.85	-	-	104	26	42

Примечания: W_1 – скорость реакции полного окисления бутана при степени превращения бутана 60%.

W_2 – скорость реакции полного окисления метана при степени превращения метана 60%.

$T_{X_{CO}=50\%}$ – температура, при которой достигается степень превращения CO, равная 50%.

Примеры 8 и 9 характеризуют известный способ.

Таблица 2

Температура прокалывания в течение 2 ч, °C	Скорость реакции полного окисления бутана при 500°C, $W \cdot 10^2$, см ³ C ₄ H ₁₀ /г · с	Температура, при которой $X_{CO} = 50\%$, °C
700	0.75	396
900	0.26	536
1000	0.13	552

Таблица 3

Пример	Содержание активного компонента в пересчете на сумму оксидов MgO и Cr ₂ O ₃ , мас. %	WC ₄ H ₁₀ · 10 ² , 400°С	Суд, м ² /г	Т _{хсо} , °С
12	12,1	0,033	20	560
13	11,8	0,55	60	460
14	10,5	0,23	38	350

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ХРОМ-СОДЕРЖАЩЕГО МОНОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА, включающий стадии приготовления монолитного носителя путем смешения исходных компонентов в присутствии связующего и воды, формования

экструзией, сушки и прокаливания, нанесения активных компонентов путем пропитки носителя раствором бихроматов металлов, отличающийся тем, что с целью повышения активности катализатора, в качестве активных компонентов используют бихроматы меди, магния, кобальта или их смеси и пропитку носителя проводят после его формования до стадии прокаливания.

Редактор Т. Пилипенко

Составитель В. Теплякова
Техред М. Моргентал

Корректор Е. Папп

Заказ 838

Тираж
НПО "Поиск" Роспатента
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Подписное

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