



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1225615** **A**

(5D) 4. В 01 J 23/80, 23/85, 21/02,
C 07 C 1/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

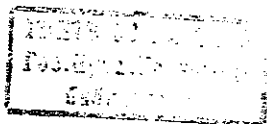
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3838251/23-04
(22) 31.10.84
(46) 23.04.86. Бюл. № 15
(71) Новочеркасский завод синтетических продуктов
(72) Г.М.Сычева, В.Д.Межов, Ю.К.Байчток, Х.Х.Хабибулин, И.И.Вакуленко, А.П.Селицкий и П.Р.Олешко
(53) 66.097.8(088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР № 895491, кл. В 01 J 23/76, 1980.
Патент ФРГ № 2952683, кл. В 01 J 23/78, опублик. 1981.
Патент США № 4107091, кл. В 01 J 21/04, опублик. 1978.

(54)(57) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА ДО МЕТАНА, содержащий кобальт, оксид цинка на носителе - γ -оксиде алюминия, отличающийся тем, что, с целью повышения активности катализатора, он дополнительно содержит оксиды бора и вольфрама при следующем содержании компонентов, мас. %:

Кобальт	24,0-29,9
Оксид цинка	0,24-0,60
Оксид бора	0,01-0,03
Оксид вольфрама	0,70-2,24
γ -Оксид алюминия	Остальное

№ **SU** (11) **1225615** **A**



Изобретение относится к катализаторам гидрирования оксидов углерода до метана и может быть использовано для очистки промышленных газов или повышения теплотворной способности горючих газов.

Цель изобретения — повышение активности катализатора за счет дополнительного содержания модифицирующих компонентов.

Пример 1. Гранулы промышленного образца γ - Al_2O_3 дробят, фракцию 2-5 мм отмывают (2,5-3)-кратным объемом воды при 95-100°C и периодически перемешивают в течение 1 ч. После сливания воды гранулы сушат при 100-120°C в течение 20 ч, а затем прокачивают при 250°C 1 ч.

Для приготовления пропиточного раствора берут 100 мл раствора азотно-кислого кобальта, содержащего 220 г/л Co, и 3 мл раствора солей вольфрама бора и цинка, содержащего 0,55 г WO_3 , 0,01 г B_2O_3 и 0,22 г ZnO.

Носитель заливают (1,5-кратным) объемом пропиточного раствора, выдерживают при 50-60°C в течение 1 ч, периодически помешивая, затем раствор сливают, а катализатор сушат при 100-120°C, в течение 15 ч и прокачивают при 270°C в течение 2 ч. Скорость разогрева 50-60°C/ч. Операции пропитки, сушки и прокалики повторяют дважды.

Состав прокаленного катализатора, мас. %:

Co	24,0
B_2O_3	0,01
WO_3	0,71
ZnO	0,24
γ - Al_2O_3	Остальное

Восстановление катализатора производят чистым водородом при 435°C в течение 3 ч при объемной скорости 3000 ч⁻¹. Число восстановления 51,2.

Активность катализатора проверяют в метанаторе — трубчатом реакторе из нержавеющей стали внутренним диаметром 18 мм и длиной 500 мм. Объем загрузки катализатора 20 мм. Для проверки активности используют продукционные газы производства метанола состава, %: CO_2 0,4-0,8; CO 4,5-7,5; H_2 65-70; CH_4 18-22; N 5-10.

При давлении 10,0 МПа расход газа 300 мл/ч, что соответствует объемной скорости 15000 ч⁻¹, полная пе-

реработка оксидов углерода достигается при 200°C.

По данным газохроматографического анализа в газе после метанатора оксиды отсутствуют, новых продуктов не обнаружено, жидкая фаза представляет собой воду с микропримесями кислородсодержащих органических продуктов (к.г. = 0,10-0,22; 2 Ом = 0,8-2,0; карб. ч. = 0,7-1,6).

Пример 2. Приготовление катализатора аналогично описанному в примере 1, но берут 100 мл раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с содержанием Co 240 г/л и 6 мл раствора солей вольфрама, бора и цинка, содержащего 1,20 г WO_3 , 0,02 г B_2O_3 и 0,48 г ZnO. Получают катализатор состава, мас. %:

Co	27,05
B_2O_3	0,02
WO_3	1,40
ZnO	0,54
γ - Al_2O_3	Остальное

Катализатор обеспечивает 100%-ную конверсию оксидов при 197°C. Состав продуктов реализации такой же, как в примере 1.

Пример 3. Катализатор последовательной пропиткой γ - Al_2O_3 раствором азотно-кислого кобальта (100 мл с содержанием Co 240 г/л), а затем раствором промоторов (100 мл), содержащим 1,80 г WO_3 , 0,03 г B_2O_3 и 0,48 г ZnO.

После каждой пропитки производят сушку и прокалику аналогично примеру 1. Все операции повторяют дважды. Получают катализатор состава, мас. %:

Co	27,20
B_2O_3	0,03
WO_3	2,07
ZnO	0,54
γ - Al_2O_3	Остальное

Восстановление ведут при 435°C в течение 3 ч, число восстановления 60,3.

При испытаниях, описанных в примере 1, катализатор обеспечивает полную переработку оксидов при 195°C.

Пример 4. Катализатор готовят аналогично описанному в примере 1, но берут 100 мл раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с содержанием Co 250 г/л и 9 мл раствора солей вольфрама, бора и цинка, содержащего 1,88 WO_3 , 0,024 г B_2O_3 и 0,49 г ZnO.

Получают катализатор состава, мас. %:

Co	29,90
B ₂ O ₃	0,03
WO ₃	2,24
ZnO	0,60
γ-Al ₂ O ₃	Остальное

Восстановление проводят при 440°C, число восстановления 50,1.

В условиях, аналогичных описанным в примере 1, катализатор обеспечивает 100%-ную переработку оксидов при 194°C.

Пример 5. Катализатор аналогичен описанному в примере 2.

Испытания катализатора проводят на установке, содержащей два последовательно соединенных реактора-метанатора; первый - с радиальной подачей газа (объем катализатора 8 л), второй - трубчатый с осевой подачей газа (объем катализатора 9 л). Предусмотрена подача газа во второй метанатор, минуя первый, и в случае необходимости охлаждение второго реактора исходным газом.

Восстановление катализатора проводят в специальном аппарате. Разогрев исходной газовой смеси перед подачей в метанатор осуществляют в подогревателе водяным паром под давлением 1,8 МПа.

Условия испытания: давление 6,0-10,0 МПа, объемная скорость газа 15000 ч⁻¹. Реакция начинается при температуре на входе в первый реактор 180°C.

Составление потоков газа поддерживают таким образом, чтобы температура на выходе из первого реактора была не выше 300-310°C, на выходе из второго реактора 325-350°C. Конверсия оксидов углерода 100%. Гидрирование оксидов и разогрев газов необходимы в данном случае для подготовки их к последующему диффузионному выделению водорода на палладиевых мембранах, осуществляемому при давлении 10,0 МПа и температуре 350-400°C.

Пример 6. Катализатор готовят аналогично описанному в примере 1, но берут 100 мл раствора Co(NO₃)₂, содержащего 240 г/л Co, и 3 мл раствора солей вольфрама, бора и цинка,

содержащего 0,55 г WO₃, 0,01 г B₂O₃ и 0,22 г ZnO. Получают катализатор состава, мас. %:

Co	27,10
B ₂ O ₃	0,01
WO ₃	0,70
ZnO	0,27
γ-Al ₂ O ₃	Остальное

Восстановление ведут при 435°C в течение 3 ч. Число восстановления катализатора 58,3. Испытания проводят в условиях, аналогичных описанным в примере 1.

Катализатор обеспечивает полную переработку оксидов углерода при 193°C.

Пример 7. Для приготовления катализатора берут 100 мл раствора Co(NO₃)₂, содержащего 250 г/л Co, и 3 мл раствора солей вольфрама бора и цинка, содержащего 0,55 г WO₃, 0,001 г B₂O₃ и 0,22 г ZnO. Пропитку ведут при 80°C. Получают катализатор состава, мас. %:

Co	29,80
B ₂ O ₃	0,01
WO ₃	0,73
ZnO	0,30
γ-Al ₂ O ₃	Остальное

Восстановление ведут при 430°C в течение 3 ч. Число восстановления 54,6.

В условиях, аналогичных описанным в примере 1, катализатор обеспечивает полную переработку оксидов при 198°C.

Пример 8. Катализатор готовят аналогично примеру 1, но берут 100 мл раствора Co(NO₃)₂ с содержанием Co 220 г/л и 9 мл раствора солей, содержащего 1,88 WO₃, 0,024 г и 0,43 г ZnO. Получают катализатор состава, мас. %:

Co	24,10
B ₂ O ₃	0,03
WO ₃	2,15
ZnO	0,48
γ-Al ₂ O ₃	Остальное

Восстановление ведут при 435°C в течение 3 ч. Число восстановления 57,8. Условия испытания аналогичны описанным в примере 1. Полная переработка оксидов достигается при 199°C.