

Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 897277

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 09.07.79 (21) 2820994/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.01.82. Бюллетень № 2

Дата опубликования описания 15.01.82

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

В 01 J 37/10

В 01 J 21/06

С 01 В 3/38

(53) УДК 66.097.5  
(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

В.П.Титов, Н.И.Воробьев, В.А.Каменко, А.В.Павлов,  
К.К.Кохановский, В.И.Шоноров и М.Е.Сорочкин

(71) Заявители

Минский филиал Производственного объединения  
"Техэнергохимпром" и Белорусский политехнический  
институт

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ МЕТАНА

1

Изобретение относится к катализу, а именно получению носителей для производства катализаторов, используемых при конверсии метана, гидратировании и конверсии окиси углерода, получении азотоводородной смеси, окислении сернистого газа.

Известен способ получения носителя для катализатора конверсии метана путем смешения гидроокисей металлов, например, алюминия с фосфорной кислотой с последующим формованием и термообработкой [1].

Этот способ приводит к получению носителя катализатора с низкой удельной поверхностью и низким пределом прочности при сжатии.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту к изобретению является способ получения носителя для катализатора конверсии метана путем смешения кислородсодержащего соединения металла, в качестве которого используют окись

2

алюминия, с ортофосфорной кислотой и обработки водяным паром под давлением при 120 - 180°C с последующей термообработкой на воздухе при повышенной температуре. Обработку водяным паром ведут в автоклаве в течение 1-20 ч, а термообработку на воздухе при 110-1000°C [2].

Однако в известном способе носитель на основе окиси алюминия имеет невысокую удельную поверхность (16 м<sup>2</sup>/г) и недостаточную механическую прочность (12 МПа).

Целью изобретения является получение носителя с увеличенными удельной поверхностью и механической прочностью.

Указанная цель достигается согласно способу получения носителя для катализатора конверсии метана путем смешения кислородсодержащего соединения металла с ортофосфорной кислотой и обработки полученной массы водяным паром под давлением при 120 - 180°C.

5

10

15

20

с последующей термообработкой на воздухе при повышенной температуре, в качестве кислородсодержащего соединения металла используют гидроокиси титана (IV) или железа (III), или алюминия, и обработку водяным паром ведут при 5-8 атм до отверждения массы, а термообработку - при 80-400°C.

Преимущество предложенного способа по сравнению с известным заключается в получении носителя, обладающего более развитой удельной поверхностью и повышенной механической прочностью на сжатие. Так, для носителя на основе гидроокиси алюминия удельная поверхность увеличивается до 28 м<sup>2</sup>/г, а механическая прочность до 26 МПа.

Условия, при которых согласно предлагаемому способу получают носитель катализатора, обеспечивают в момент отверждения материала после обработки в среде водяного пара наличие в нем воды в жидком состоянии. Вода, находящаяся во время отверждения в материале, препятствует значительно уменьшению его объема и вследствие этого возникновению в нем напряжений, что способствует получению носителя катализатора с более высоким пределом прочности при сжатии. При термообработке, проводимой при 80-400°C, вода удаляется из уже отвержденного материала, что обуславливает увеличение удельной поверхности носителя катализатора. Проведение термообработки при температуре, превышающей 300°C, приводит к снижению удельной поверхности носителя, что подтверждается данными эксперимента.

**Пример 1.** Гидроокись алюминия (100 г) затворяют 85 %-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> до получения теста "нормальной" густоты. Сформованные образцы термообработывают в две стадии: первичная - в автоклаве в среде водяных паров при 120°C и давлении 5 атм в течение 1 ч, вторичная - в муфельной печи при нормальном давлении и 80°C в течение 1 ч. Носитель катализатора имеет состав, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 62,0; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 38.

**Пример 2.** Гидроокись железа (100 г) затворяют 85 %-ной H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> до получения теста "нормальной" густоты. Сформованные образцы термообработывают в две стадии: первичная -

в автоклаве в среде водяных паров при 120°C и давлении 5 атм в течение 1 ч, вторичная - в муфельной печи при нормальном давлении и 80°C в течение 1 ч. Носитель катализатора имеет состав, мас. %: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 72; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 28.

**Пример 3.** Из сернокислого раствора титанилсульфата, добавляя аммиак до pH 8, осаждают гидроокись титана. Свежеосажденную гидроокись титана (100 г) отфильтровывают и затворяют 85 %-ной фосфорной кислотой до получения теста "нормальной" густоты. После перемешивания формуют в тефлоновых формах образцы - кубы размером 1x1x1 см. Сформованные образцы термообработывают в две стадии: первичная - в автоклаве в среде водяных паров при 120°C и давлении 5 атм в течение 1 ч, вторичная - в муфельной печи при нормальном давлении и 80°C в течение 1 ч. Носитель катализатора имеет состав, мас. %: TiO<sub>2</sub> 68; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 32.

Характеристика носителей, полученных при различных условиях термообработки представлена следующей таблицей.

Удельная поверхность и предел механической прочности для носителей, полученных на основе окислов алюминия, железа и титана, составляют соответственно 16 м<sup>2</sup>/г и 12 МПа; 14 м<sup>2</sup>/г и 8 МПа, 18 м<sup>2</sup>/г и 16 МПа.

Как видно из таблицы удельная поверхность и предел прочности при сжатии носителей катализатора, изготовленных по предлагаемому способу соответственно в 1,4 - 1,8 раза и в 2,4 - 2,8 раза выше тех же показателей катализатора, изготовленного по известному способу.

Результаты применения носителя катализатора для конверсии метана представлены следующими примерами.

**Пример 1** (по известному способу). 0,1 кг носителя катализатора пропитывают растворами нитратных солей кобальта и марганца, сушат и прокалывают при 450°C. Состав полученного катализатора, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 57,2; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 36,2; CoO 5,2; MnO 1,4.

Катализатор испытывают на лабораторной проточной установке в процессе паровой конверсии метана. Перед испытаниями катализатор восстанавливают азот-водородной смесью при

700°C. Условия проведения испытаний: объемная скорость по метану 2000 ч<sup>-1</sup>; температура в зоне реакции 750°C; соотношение CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 2. При этом получают конверторный газ состава, об. %: CH<sub>4</sub> 0,8; CO 16,4; CO<sub>2</sub> 6,2; N<sub>2</sub> 0,3; H<sub>2</sub> остальное.

Пример 2. 0,1 кг носителя катализатора, полученного по предлагаемому способу с использованием гидроксида титана и обработкой носителя в среде водяных паров, пропитывают растворами нитратных солей кобальта и марганца, сушат и прокаливают при 450°C. Состав полученного катализатора, мас. %: TiO<sub>2</sub> 63,9; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 29,5; CoO 5,2; MnO 1,4. Катализатор испыты-

вают на лабораторной проточной установке в процессе паровой конверсии метана. Перед испытаниями катализатор восстанавливают азот-водородной смесью при 700°C. Условия проведения испытаний: объемная скорость по метану 2000 ч<sup>-1</sup>; температура в зоне реакции 750°C, соотношение CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 2. При этом получают конверторный газ состава, об. %: CH<sub>4</sub> 0,6; CO 18,6; CO<sub>2</sub> 5,4; N<sub>2</sub> 0,3; H<sub>2</sub> остальное.

Представленные экспериментальные данные показывают, что предложенный носитель катализатора обладает более высокими физико-механическими свойствами, а катализатор на его основе обладает высокой активностью.

Сырье	Условия термообработки			Состав носителя, %		Характеристика носителя	
	с водяным паром		на воздухе	Окись металла	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Механическая прочность на сжатие (предел), МПа
	°C	P, атм	°C				
Al(OH) <sub>3</sub>	120	5	80	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		10	22
	—	—	100	62	38	18	24
	150	6,5	200			28	26
	180	8,0	300			26	26
	—	—	400			24	18
Fe(OH) <sub>3</sub>	120	5,0	80	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		18	12
	—	—	100	72	28	20	12
	150	6,5	200			21	14

Продолжение таблицы

Сырье	Условия термообработки			Состав носителя, %		Характеристика носителя	
	с водяным		на воздухе °C	Окись металла	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Удельная поверхность м <sup>2</sup> /г	Механическая прочность на сжатие (предел), МПа
	°C	P, атм					
	180	8,0	300			21	12
	—	—	400			17	8
	120	5,0	80	TiO <sub>2</sub>		22	32
	—	—	100			25	38
Ti(OH) <sub>4</sub>	150	6,5	200	68	32	32	42
	180	8,0	300			32	45
	—	—	400			27	40

\* - предел механической прочности при сжатии определяют по ГОСТ 4651-68.

#### Формула изобретения

Способ получения носителя для катализатора конверсии метана путем смешения кислородсодержащего соединения металла с ортофосфорной кислотой и обработки полученной массы водяным паром под давлением при 120 - 180°C с последующей термообработкой на воздухе при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью получения носителя с увеличенными удельной поверхностью и механической прочностью, в качестве кис-

лородсодержащего соединения металла используют гидроокиси титана (IV) или железа (III), или алюминия, и обработку водяным паром ведут при давлении 5-8 атм до отверждения массы, а термообработку ведут при 80-400°C.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Японии № 50-22992, кл. В 01 J 21/04, опублик. 1975.

2. Патент США № 3628914, кл. С 01 f 7/02, опублик. 1969 (прототип).

ВНИИПИ Заказ 11785/8 Тираж 576 Подписное

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