



(51) В 01 J 37/08, 31/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(46) 07.12.92. Бюл. № 45
(21) 4374173/23-04
(22) 01.02.88
(72) В.В.Лукина, М.Л.Коцарь, В.В.Ба-
теев, А.Н.Иванов, В.В.Кокорев,
С.В.Крюков, Н.Н.Кузнецова, А.П.Мука-
чев, Н.Ю.Лепке, С.Н.Сысёв,
С.Н.Хаджиев и И.Л.Цейтлин

(56) Селёзнев В.П., Коцарь М.Л. Тер-
модинамика. Получение лигатур цирко-
ния с алюминием металлотермическим
восстановлением тетрафторида цирко-
ния. Материалы совещания по вопросам
получения и исследования свойств
чистых металлов. - Харьков, 1977,
с. 55-57.

Авторское свидетельство СССР
№ 663426, кл. В 01 J 31/00, 1977.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИ-
ЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРОДЕГИ-
ДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГИДРИ-
РОВАНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

(57) Изобретение относится к катали-

тической химии, в частности к получе-
нию интерметаллического катализатора
для гидродегидрогенизации углеводоро-
дов и гидрирования монооксида углеро-
да. Цель - получение катализатора с
повышенной активностью. Получение
ведут сплавлением тетрафторида цирко-
ния с вторым компонентом, включающим
медь или металл из группы железа или
их соединения, предпочтительно из
группы оксидов или фторидов или их
смесей с содержанием оксидов 1-
99 мас.% в пересчете на металлы, с
образованием интерметаллического сое-
динения. Последнее насыщают водородом
при 200-300°С и термообрабатывают
в интервале 300-400°С. Сплавление
ведут путем кальциотермического вос-
становления компонентов. Новый ката-
лизатор имеет удельную поверхность
в 40-50 раз выше, чем известный, что
приводит к увеличению скорости обра-
зования целевого продукта в 1,5-4 ра-
за. 1 з.п. ф-лы, 2 табл.

Изобретение относится к пригото-
влению интерметаллических катализато-
ров для процессов гидродегидрогени-
зации углеводородов и гидрирования
монооксида углерода.

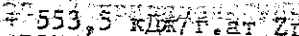
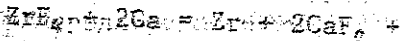
Целью изобретения является полу-
чение катализатора с повышенной ак-
тивностью за счет использования ме-
тода приготовления интерметаллическо-
го соединения и новых компонентов.

Изобретение иллюстрируется следую-
щими примерами.

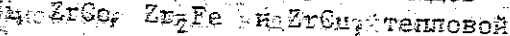
Пример 1. Порошок тетрафтори-
да циркония (2231 г) и 784 г никеля
смешивают с 1229 г стружки кальция
и загружают в тигель из силицирован-
ного графита, помещенный в реторту из
нержавеющей стали. В верхнюю часть
шхты вводят спираль запального уст-
ройства, герметично закрывают реторту
крышкой, дважды последовательно ваку-
умируют реторту до остаточного давле-
ния 13,3 Па и забивают аргоном до
избыточного давления 50-100 гПа. Про-

(19) SU (11) 1552436 A1

пусканьем тока через спираль запального устройства инициируют процесс самораспространяющейся кальциетермической восстановительной плавки, для которой используется тепло экзотермических реакций восстановления циркония и других металлов



Экзотермическими являются также реакции образования интерметаллидов



гидрида (табл. 1, пример 65) способом. В результате плавки образуются

жидкая металлическая и шлаковая фазы, разделяющиеся по плотности. Продукты

плавки охлаждают, выгружают из тигля и отделяют слиток от шлака.

Слиток интерметаллического соединения (ИМС) массой 1865 г дробят на

кусочки размером не более 10 мм и насыщают водородом при давлении

0,1 МПа и температуре 20-300°C. Время

обработки водородом 2 ч. Состав

гидрида $\text{ZrNiH}_{2,5}$. Гидрид ИМС 3 г насыщают в кварцевом реакторе длиной

100 мм диаметром 10 мм в течение

1,5 ч при 300-400°C. После термообработки состав катализатора отражает

формула $\text{ZrNiH}_{0,5}$. Остальные составы катализатора готовят аналогичным образом.

Примеры получения ИМС циркония с

медью или металлом из группы железа, когда в качестве источника второго

компонента используют оксиды или фториды, или их смеси, приведены в

табл. 1. Состав катализаторов после

термообработки приведен в табл. 2.

Во всех образцах катализаторов после термообработки поверхность

обогащается активным компонентом: Ni; Co, Cu или Fe соответственно.

В пределах составов гидридов, указанных в табл. 1, количество водорода в

исходных образцах оказывает влияние именно на формирование активной по-

верхности. Каталитическая активность всех образцов зависит от состава активной поверхности, которая формиру-

ется в процессе термообработки. При

одинаковом составе гидрида активность катализатора не меняется, при получении ИМС применяются металлы, оксиды, фториды или их смеси

Полученный катализатор используется в процессе гидродегидрогенизации углеводородов или гидрогенизации монооксида углерода.

В табл. 2 приведены условия испытания катализаторов на основе ИМС, полученных в примере 65 и путем сплавления циркония со вторым металлом в атмосфере гелия в дуговой печи

насыщения ИМС водородом при 20-300°C с последующей термообработкой гидрида при 300-400°C по известному способу.

Как видно из табл. 2, катализаторы на основе ИМС, полученные кальциетермическим восстановлением тетрафторида циркония, имеют удельную поверхность в 40-50 раз выше, чем в прототипе, что приводит к увеличению скорости образования целевого продукта

в 1,5-4 раза.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения интерметаллического катализатора для гидродегидрогенизации углеводородов и гидрирования монооксида углерода путем сплавления цирконийсодержащего вещества со

вторым компонентом, включающим медь или металл группы железа, с образованием интерметаллического соединения, с последующим насыщением его водородом

при 200-300°C и термообработкой в интервале 300-400°C, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной активностью, в качестве цирконийсодержащего

вещества используют тетрафторид циркония, в качестве второго компонента - указанные металлы или их соединения и сплавление ведут путем кальциетермического восстановления компонентов.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве второго компонента используют соединения указанных металлов из группы оксидов или фторидов или их смесей с содержанием оксидов 1-99 мас.% в пересчете на металлы.

Выход ИМС в результате кальциетермической восстановительной плавки тетрафторида циркония (ТФЦ) и вещества, содержащего второй металл и состав гидрида ИМС после насыщения водородом.

Пример	ИМС	Исходные материалы, г			Масса слитка, г	Выход, %	Состав гидрида ИМС после насыщения водородом (0,1 МПа 20-300°С, 2 ч)
		ТФЦ	Са	Вещество, содержащее второй металл			
1	ZrNi	2231	1229	Ni-784	1865	93,2	ZrNiH _{2,8}
2	ZrNi	2231	1845	NiO-999	1575	78,8	ZrNiH _{2,5}
3	ZrNi	2231	2152	Ni ₂ O ₃ -1104	1520	76,0	ZrNiH _{2,0}
4	ZrNi	2231	1845	NiF ₂ -1291	1600	80,0	ZrNiH _{2,0}
5	ZrNi	2231	1235	Ni-776(99%) NiO-10	1882	94,1	ZrNiH _{2,7}
6	ZrNi	2231	1537	Ni-392(50%) NiO-499	1825	91,2	ZrNiH _{2,2}
7	ZrNi	2231	1839	Ni-7,8(1%) NiO-989	1610	80,5	ZrNiH _{2,1}
8	ZrNi	2231	1238	Ni-776(99%) Ni ₂ O ₃ -11	1842	92,1	ZrNiH _{2,9}
9	ZrNi	2231	1676	Ni-404(51,5%) Ni ₂ O ₃ -536	1860	93,0	ZrNiH _{2,3}
10	ZrNi	2231	2143	Ni-7,8(1%) Ni ₂ O ₃ -1093	1548	77,4	ZrNiH _{2,0}
11	ZrNi	2231	1235	Ni-776(99%) NiF ₂ -12,8	1892	94,6	ZrNiH _{2,5}
12	ZrNi	2231	1537	Ni-392(50%) NiF ₂ -646	1904	95,2	ZrNiH _{2,3}
13	ZrNi	2231	1838	Ni-7,8(1%) NiF ₂ -1278	1614	80,7	ZrNiH _{2,1}
14	ZrNi	2231	1845	NiO-989(99%) NiF ₂ -12,8	1586	79,3	ZrNiH _{2,4}
15	ZrNi	2231	1845	NiO-499(50%) NiF ₂ -646	1608	80,4	ZrNiH _{2,5}
16	ZrNi	2231	1845	NiO-10(1%) NiF ₂ -1278	1592	79,6	ZrNiH _{2,0}
17	ZrCo	2229	1228	Co-785	1660	83,0	ZrCoH _{2,9}
18	ZrCo	2229	1842	CoO-998	1704	85,2	ZrCoH _{2,7}
19	ZrCo	2229	2149	Co ₂ O ₃ -1105	1690	84,5	ZrCoH _{2,4}
20	ZrCo	2229	1842	CoF ₂ -1291	1776	88,8	ZrCoH _{2,4}
21	ZrCo	2229	1234	Co-777(99%) CoO-10,2	1670	83,5	ZrCoH _{2,8}
22	ZrCo	2229	1535	Co-392(50%) CoO-500	1794	89,7	ZrCoH _{2,6}
23	ZrCo	2229	11836	Co-7,8(1%) CoO-988	1726	86,3	ZrCoH _{2,9}
24	ZrCo	2229	1237	Co-777(99%) Co ₂ O ₃ -11,3	1672	83,6	ZrCoH _{2,4}
25	ZrCo	2229	1689	Co-392(50%) Co ₂ O ₃ -55,3	1758	87,9	ZrCoH _{2,2}

Продолжение табл. 1

Пример	ИМС	Исходные материалы, г			Масса слитка, г	Выход, %	Состав гидрида ИМС после насы- щения водородом (0,1 МПа 20- 300°C, 2 ч)
		Титан	Свинец	Вещество, со- держащее вто- рой металл			
26	ZrCo	2229	2140	Co-7,8(1%) Co ₂ O ₃ -1094	1704	85,2	ZrCoH _{1,0}
27	ZrCo	2229	1234	Co-777(99%) CoF ₂ -13,2	1690	84,5	ZrCoH _{1,7}
28	ZrCo	2229	1535	Co-392(50%) CoF ₂ -646	1802	90,1	ZrCoH _{1,3}
		2229	1836	Co-7,8(1%) CoF ₂ -1278	1772	88,6	ZrCoH _{2,4}
29	ZrCo	2229	1842	CoO-988(99%) CoF ₂ -13,2	1708	85,4	ZrCoH _{2,4}
30	ZrCo	2229	1842	CoO-500(50%) CoF ₂ -646	1756	87,8	ZrCoH _{1,2}
31	ZrCo	2229	1842	CoO-10,2(1%) CoF ₂ -1278	1782	89,1	ZrCoH _{2,2}
32	Zr ₂ Fe	2811	1548	Fe-468	1700	85,0	Zr ₂ FeH _{2,0}
33	Zr ₂ Fe	2811	1934	FeO-602	1810	90,5	Zr ₂ FeH _{1,8}
34	Zr ₂ Fe	2811	2128	Fe ₂ O ₃ -669	1780	89,0	Zr ₂ FeH _{1,4}
35	Zr ₂ Fe	2811	1934	FeF ₃ -786	1826	91,3	Zr ₂ FeH _{1,6}
36	Zr ₂ Fe	2811	2128	FeF ₃ -946	1842	92,1	Zr ₂ FeH _{1,5}
37	Zr ₂ Fe	2811	1552	Fe-463(99%) FeO-6,4	1728	86,4	Zr ₂ FeH _{1,7}
38	Zr ₂ Fe	2811	1741	Fe-234(50%) FeO-301	1774	88,7	Zr ₂ FeH _{1,5}
39	Zr ₂ Fe	2811	2121	Fe-4,7 Fe ₂ O ₃ -662	1770	88,5	Zr ₂ FeH _{1,0}
40	Zr ₂ Fe	2811	1552	Fe-463(99%) FeF ₃ -8,4	1724	86,2	Zr ₂ FeH _{1,5}
41	Zr ₂ Fe	2811	1741	Fe-234(50%) FeF ₃ -393	1792	89,6	Zr ₂ FeH _{1,8}
42	Zr ₂ Fe	2811	2121	Fe-4,7(1%) FeF ₃ -936	1724	86,2	Zr ₂ FeH _{1,5}
43	Zr ₂ Fe	2811	1934	FeO-596(99%) FeF ₃ -7,9	1818	90,9	Zr ₂ FeH _{1,4}
44	Zr ₂ Fe	2811	1934	FeO-301(50%) FeF ₃ -393	1886	93,8	Zr ₂ FeH _{1,3}
45	Zr ₂ Fe	2811	1934	FeO-5(1%) FeF ₃ -778	1854	92,7	Zr ₂ FeH _{1,2}
46	Zr ₂ Fe	2811	2128	Fe ₂ O ₃ -669(99%) FeF ₃ -9,5	1806	90,3	Zr ₂ FeH _{1,1}
47	Zr ₂ Fe	2811	2128	Fe ₂ O ₃ -335(50%) FeF ₃ -9,5	1870	93,5	Zr ₂ FeH _{1,3}
48	Zr ₂ Fe	2811	2128	Fe ₂ O ₃ -6,7(1%) FeF ₃ -936	1848	92,4	Zr ₂ FeH _{1,4}
49	ZrCu	2163	1191	Cu-821	1740	87,0	ZrCuH _{1,0}
50	ZrCu	2163	1489	Cu ₂ O-924	1862	93,1	ZrCuH _{1,8}
51	ZrCu	2163	1786	CuO-1028	1568	78,4	ZrCuH _{1,7}

Продолжение табл. 1

Пример	ИМС	Исходные материалы, г			Масса слитка, г	Выход, %	Состав гидрида ИМС после насыщения водородом (0,1 МПа 20-300°C, 2 ч)
		ТФЦ	Са	Вещество, содержащее второй металл			
52	ZrCu	2163	1489	CuF-1066	1006	80,3	ZrCuH _{1,4}
53	ZrCu	2163	1786	CuF ₂ -1312	1628	81,4	ZrCuH _{1,5}
54	ZrCu	2163	1194	Cu-813(99%) Cu ₂ O-9,0	1784	89,2	ZrCuH _{1,6}
55	ZrCu	2163	1426	Cu-492(60%) CuO-411	1880	94,0	ZrCuH _{1,4}
56	ZrCu	2163	1486	Cu-8,2(1%) Cu ₂ O-915	1850	92,5	ZrCuH _{1,4}
57	ZrCu	2163	1194	Cu-813(99%) CuF-10,4	1772	88,6	ZrCuH _{1,5}
58	ZrCu	2163	1340	Cu-410(50%) CuF-534	1864	93,9	ZrCuH _{1,5}
59	ZrCu	2163	1780	Cu-8,2(1%) CuF ₂ -1299	1654	82,7	ZrCuH _{1,3}
60	ZrCu	2163	1489	Cu ₂ O-915(99%) CuF-10,7	1804	90,2	ZrCuH _{1,5}
61	ZrCu	2163	1489	Cu ₂ O-462(50%) CuF-533	1716	85,8	ZrCuH _{1,6}
62	ZrCu	2163	1489	Cu ₂ O-9,2(1%) CuF-1055	1630	81,5	ZrCuH _{1,2}
63	ZrCu	2163	1786	CuO-1018(99%) CuF ₂ -13,1	1586	79,3	ZrCuH _{1,4}
64	ZrCu	2163	1786	CuO-514(50%) CuF ₂ -656	1612	80,6	ZrCuH _{1,2}
65	ZrCu	2163	1786	CuO-10,3(1%) CuF ₂ -1299	1582	79,1	ZrCuH _{1,5}

Результаты испытания катализаторов на основе ИМС в реакциях гидро-дегидрогенизации углеродородов и гидрогенизации оксида углерода

Т а б л и ц а 2

ИМС, основа катализатора	Характеристика катализатора				Процесс гидро-дегидрогенизации							
	режим термообработки		состав катализатора после термообработки	удельная поверхность, м ² /г	масса катализатора, г	исходный материал	температура, °C	расход, моль/ч		продукты реакции, мол.л	степень превращения, %	скорость образования целевого продукта, моль/г·ч
	температура, °C	время, ч						исходный материал	водород			
ZrNi (прототип)	300	1,5	ZrNiH _{2,5}	1	3	n-Гексан	300	1·10 ⁻³	3·10 ⁻²	Метан-70,4 Этан-6,4 Пропан-7,0 Бутан-7,7 Пентан-8,5	50	0,5
ZrNi	300	1,5	ZrNiH _{1,7}	50	3	n-Гексан	300	1·10 ⁻³	8·10 ⁻²	Метан-70,4 Этан-6,4 Пропан-7,0 Бутан-7,7 Пентан-8,5	100	1
ZrCo (прототип)	300	2,5	ZrCoH _{1,5}	0,6	1,5	Толуол	200	3·10 ⁻²	8·10 ⁻²	Метилциклогексан	40	11,7·10 ³
ZrCo	300	2,5	ZrCoH _{0,8}	43	1,5	Толуол	200	5·10 ⁻²	8·10 ⁻²	То же	100	18,5·10 ³
Zr ₂ Fe (прототип)	400	1,5	Zr ₂ FeH _{3,5}	0,8	0,5	Циклогексан	400	1·10 ⁻²	-	Вензол-75	12	1,3
Zr ₂ Fe	400	1,5	Zr ₂ FeH _{0,42}	32	0,5	Циклогексан	400	1·10 ⁻²	-	Вензол-30	75	2,1

Характеристика катализатора						Процесс гидро-дегадрогенизации							
№ п/п	№ катализатора	Режим термообработки		Состав катализатора после термообработки	Удельная площадь поверхности, м ² /г	масса катализатора, г	Исходный материал	температура, °C	расход, моль/ч		продукты реакции, мол.%	степень превращения, %	скорость образования целевого продукта, моль/2 ч
		температура, °C	время, ч						исходный материал	эгогон			
	ZrO ₂ (протоновый)	350	1,5	ZrO ₂ ·H ₂ O	0,5	0,3	CO-18 об. % H ₂ -71 об. % CO ₂ -3 об. % N ₂ -6 об. %	280	1,2 · 10 ⁻³	0,8	Метанол	10	3,8 · 10 ⁻³
	ZrO ₂	350	1,5	ZrO ₂ ·H ₂ O	25	0,3	CO-18 об. % H ₂ -71 об. % CO ₂ -3 об. % N ₂ -6 об. %	280	1,2 · 10 ⁻³	0,8	то же	20	19,3 · 10 ⁻³

Составитель Т. Белослудова

Редактор Т. Иванова Техред П. Сердюкова

Корректор С. Черни

Заказ 1104

Тираж

Подписное

ВНИИИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
119035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

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