

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) 895491

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 04.02.80(21) 2879879/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.01.82. Бюллетень № 1

Дата опубликования описания 07.01.82.

(51) М. Кл.³

B 01 J 23/76

B 01 J 37/00

C 07 C 1/04

(53) УДК 66.097.
.3(088.8)

(72) Авторы
изобретения

К.Н.Семенов, Э.Э.Фокина, В.Н.Фокин, С.Л.Троицкая
и В.В.Бурнашева

(71) Заявитель

Институт новых химических проблем АН СССР

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТАНА ИЗ ОКСИ
УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА И СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ

1

Изобретение относится к области катализаторов для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода, в частности катализаторов для синтеза метана, который является ценным сырьем для производства различных химических продуктов, а также высококалорийным топливом.

Известен катализатор для синтеза метана из окиси углерода и водорода состава $CoO-Al_2O_3-ZnO$, содержащий 0,5 вес. % щелочного металла. Металлы осаждают в виде гидроокисей из водных ацетатных или нитратных растворов прибавлением NH_4OH , осадки смешивают, сушат 12 ч при 110-120°C и прокаливают 12 ч при 400°C.

Такие катализаторы устойчивы к отравлению соединениями серы, но представляют определенную сложность в препаративном отношении [1].

Известен также катализатор для синтеза углеводородов, в частности метана, из окиси углерода и водорода

2

содержащий металлический кобальт и окислы других металлов (например, $Co - TnO_2 - MgO$). Для получения катализатора азотнокислые соли кобальта, тория и магния осаждают водным раствором поташа на носитель кизельгур с последующим восстановлением смеси водородом при 350-400°C до металлического кобальта и окислов тория и магния. Конверсия окиси углерода составляет 50-74% [2].

Недостатками этих катализаторов являются невысокая производительность, низкая селективность, чувствительность к перегревам и наличие радиоактивного промотора.

Наиболее близким к изобретению является катализатор для синтеза метана из окиси углерода и водорода на основе интерметаллического соединения состава $AxBy$, где А - редкоземельный металл, например церий, В - Fe, Co, Ni.

5

10

15

20

Для приготовления катализатора интерметаллическое соединение активируют водородом при 200-300°C и давлении 1 атм. При взаимодействии окиси углерода с водородом в соотношении $CO:H_2 = 1:3$ при 450°C на катализаторе на основе $CeCo_2$ конверсия окиси углерода составляет 94%. Отходящий газ содержит 74% CH_4 , 16% CO , 6% CO_2 и $0,2 + C_2H_6$ [3].

Катализатор отличается низкой селективностью и высокой температурой синтеза метана.

Целью изобретения является повышение активности и селективности катализатора.

Эта цель достигается тем, что катализатор описываемого состава, содержит 31,4-88,8% вес. кобальта кубической модификации церийсодержащий компонент, в качестве которого он использован 10,5-68,4% вес. % двуокиси церия, 0,1-0,2% вес. % гидрида церия и углерод - остальное.

Отличительным признаком настоящего катализатора является содержание кобальта кубической модификации, содержание в качестве церийсодержащего компонента двуокиси церия и гидрида церия, а также дополнительно углерода при новом количественном содержании компонентов.

Описанный катализатор может быть приготовлен новым способом, заключающимся в обработке интерметаллического соединения, включающего кобальт и церий, водородом, а также дополнительно смесью окиси углерода и водорода в соотношении 1:(2-3) при 250-300°C и давлении 1-60 атм в течение 5-7 ч.

Отличительным признаком описываемого способа является дополнительная обработка полученной смеси смесью окиси углерода и водорода в соотношении 1:(2-3) в указанных условиях.

Синтез гидридов интерметаллических соединений, применяемых в качестве исходных веществ для получения катализатора, осуществляют обработкой кобальтсодержащих их интерметаллических соединений состава Ce_xCo_y водородом в мягких условиях: при 20-100°C, давлении водорода 1-50 атм. и времени взаимодействия 5-20 мин. Получающиеся гидриды содержат в своих кристаллических решетках атомарный водород с концентрацией 0,12-0,15 г/см³, т.е. гидрирование

приводит к соединениям состава $Ce_xCo_yH_z$, которые активны к действию смеси окиси углерода с водородом в соотношении 1:(2-3) при 250-300°C и давлении 1-60 атм. Процесс получения катализатора продолжается 5-7 ч. Образующийся катализатор характеризуется следующим составом (вес. %):

CeO_2	10,5-68,4
CeH_2	0,1-0,2
$Co_{кубич}$	31,4-88,8
С аморф.	Остальное

Гидриды интерметаллических соединений, так же, как и катализаторы, можно получать непосредственно в реакторе-автоклаве, что исключает необходимость дополнительных перегрузок препаратов, значительно сокращая, тем самым, время приготовления катализатора.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В реактор загружают 2 г интерметаллида $CeCo_2$, выдерживают при 250°C в течение 30 мин в вакууме 10 мм рт.ст., охлаждают до комнатной температуры и подают водород до давления 5 атм. Поглощение водорода происходит в течение 5 мин и сопровождается образованием гидрида интерметаллида, соответствующего по данным газовольметрического, химического и рентгенофазового анализов составу $CeCo_2H_{3,4}$. Остаточное давление водорода сбрасывают и в реактор подают газовую смесь ($CO:H_2=1:3$) до давления 20 атм и нагревают при 250°C в течение 7 ч. Заданное давление поддерживают постоянным до окончания процесса. Затем давление снимают, автоклав при 280°C откачивают в вакууме в течение 15 мин, твердый продукт анализируют. Состав катализатора 33,2% CeO_2 , 0,2% CeH_2 , 66,4% Co и 0,2% C .

Активность катализатора проверяют в автоклаве периодического действия. 0,5 г катализатора загружают в автоклав, подают 15 атм смеси водорода с окисью углерода ($CO:H_2 = 1:2$) и автоклав нагревают до 250°C. Реакция начинается сразу и заканчивается через 5 мин, что отмечается по прекращению падения давления в системе. Автоклав охлаждают, а газовую смесь и жидкий продукт, выделенный вымораживанием, анализируют. По данным ИК-спектрального и хроматографического анализов

газовая фаза состоит из метана, содержание высших углеводородов не превышает 0,1%. Жидкий продукт по данным ЯМР-спектрального анализа представляет собой воду, количество которой отвечает стехиометрии реакции.

Конверсия окиси углерода составляет 99,9%.

Пример 2. Аналогично примеру 1, из 3 г CeCo_2 получают гидрид состава $\text{CeCo}_2\text{H}_{3,4}$, из которого при соотношении $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ давлении 30 атм и 300°C в течение 7 ч готовят катализатор состава 33,2% CeO_2 , 0,2% CeH_2 , 66,4% Co и 0,2% C . Проверку активности осуществляют на смеси окиси углерода с водородом состава $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ при 30 атм и 300°C аналогично примеру 1.

Конверсия окиси углерода составляет 99,6%, содержание высших углеводородов не превышает 0,2%.

Пример 3. Аналогично примеру 1 из 2 г CeCo_3 под давлением водорода 10 атм при 20°C в течение 5 мин получают гидрид состава CeCo_2H_2 , из которого при соотношении $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ давлении 5 атм и 270°C в течение 7 ч готовят катализатор состава 24,9% CeO_2 , 0,2% CeH_2 , 74,6% Co и 0,3% C . Проверку активности осуществляют на смеси окиси углерода с водородом состава $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ при 5 атм и 270°C аналогично примеру 1.

Конверсия окиси углерода составляет 99,8%, содержание высших углеводородов не превышает 0,2%.

Пример 4. Аналогично примеру 1 из 2,5 г CeCo_3 под давлением водорода 10 атм при 20°C в течение 5 мин получают гидрид состава $\text{CeCo}_3\text{H}_{4,5}$, из которого при соотношении $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ давлении 15 атм и 300°C в течение 6 ч готовят катализатор состава 24,9% CeO_2 , 0,2% CeH_2 , 74,6% Co и 0,3% C . Проверку активности катализатора осуществляют на смеси окиси углерода с водородом состава $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ при 40 атм и 300°C аналогично примеру 1.

Конверсия окиси углерода составляет 99,6%, содержание высших углеводородов не превышает 0,4%.

Пример 5. Аналогично примеру 1 из 1,5 г $\text{Ce}_2\text{Co}_{11}$ под давлением водорода 15 атм при 20°C в течение 5 мин получают гидрид состава $\text{Ce}_2\text{Co}_{11}\text{H}_6$, из которого при соотношении $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ давлении 10 атм и 230°C в течение 5 ч готовят катализатор состава 68,4% CeO_2 , 0,1% CeH_2 , 31,4% Co и

0,1% C . Проверку активности осуществляют на смеси окиси углерода с водородом состава $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ при 10 атм и 230°C аналогично примеру 1.

Конверсия окиси углерода составляет 99,2%, содержание высших углеводородов не превышает 0,8%.

Пример 6.

Аналогично примеру 1 из 2 г CeCo_5 под давлением водорода 30 атм при 50°C в течение 20 мин получают гидрид состава $\text{CeCo}_5\text{H}_{4,0}$, из которого при соотношении $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$, давлении 1 атм и 280°C в течение 7 ч готовят катализатор состава 16,6% CeO_2 , 0,1% CeH_2 , 82,8% Co и 0,5% C . Проверку активности осуществляют на смеси окиси углерода с водородом состава $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ при 1 атм и 280°C аналогично примеру 1.

Конверсия окиси углерода составляет 99,8%, содержание высших углеводородов не превышает 0,4%.

Пример 7. Аналогично примеру 1 из 2,5 г $\text{Ce}_5\text{Co}_{10}$ под давлением водорода 40 атм при 20°C в течение 20 мин получают гидрид состава $\text{Ce}_5\text{Co}_{10}\text{H}_{20}$, из которого при соотношении $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ давлении 18 атм и 300°C в течение 6 ч готовят катализатор состава 20,7% CeO_2 , 0,1% CeH_2 , 78,8% Co и 0,4% C . Проверку активности осуществляют на смеси окиси углерода с водородом состава $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ при 18 атм и 300°C аналогично примеру 1.

Конверсия окиси углерода составляет 99,3%, содержание высших углеводородов не превышает 0,3%.

Пример 8. Аналогично примеру 1 из 1,5 г $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ под давлением водорода 50 атм при 100°C в течение 20 мин получают гидрид состава $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}\text{H}_{3,5}$, из которого при соотношении $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$, давлении 60 атм и 300°C в течение 7 ч готовят катализатор состава 10,5% CeO_2 , 0,2% CeH_2 , 88,8% Co и 0,5% C . Проверку активности осуществляют на смеси окиси углерода с водородом состава $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ при 60 атм и 300°C аналогично примеру 1.

Конверсия окиси углерода составляет 99,5%, содержание высших углеводородов не превышает 0,3%.

Преимуществами настоящих катализаторов конверсии окиси углерода и водорода в метан являются однородность по составу, так как условия приготовления катализатора обеспе-

чивают равномерное распределение компонентов по всему объему, присутствие среди компонентов углерода, что снимает необходимость дополнительных затрат на введение катализатор угля (или графита), являющегося важным компонентом для проявления активности катализатора, устойчивость к перегревам, высокая активность (конверсия CO при 250-300°C достигает 100%) и селективность (количество высших углеводородов в продукте конверсии не превышает 0,5%), небольшие затраты времени на приготовление катализатора. Активность настоящих катализаторов сохраняется в течение длительного времени.

Формула изобретения

1. Катализатор для синтеза метана из окиси углерода и водорода, включающий кобальт и церийсодержащий компонент, отличающийся в том, что, с целью повышения активности и селективности катализатора, он содержит кобальт кубической модификации, в качестве церийсодержащего компонента - двуокись церия и гидрид церия, и дополнительно углерод при следующем содержании компонентов, вес. %:

Кобальт	31,4 - 88,8
Двуокись церия	10,5 - 68,4
Гидрид церия	0,1 - 0,2
Углерод	Остальное

2. Способ приготовления катализатора для синтеза метана из окиси углерода и водорода путем обработки интерметаллического соединения, включающего кобальт и церий, водородом, отличающийся в том, что, с целью получения катализатора с повышенной активностью и селективностью, полученную смесь дополнительно обрабатывают смесью окиси углерода и водорода в соотношении 1:(2-3) при 250-300°C и давлении 1-60 атм в течение 5-7 ч.

Источники информации

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3997582, кл. 260-449,6, опублик. 1976.

2. Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. М., "Наука", 1978.

3. Сооп V.T. и др. Rare Earth Intermetallics as Catalysts for the production of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen, j. Phys. Chem, 1976, 80, № 17, p. 1878-1879 (прототип).

Составитель Н. Путова

Редактор Л. Утехина Техред С. Мигунова Корректор Л. Шеньс

Заказ 11540/10

Тираж 576

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