



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 4149734/23-04
(22) 18.11.86
(46) 07.04.90. Бюл. № 13
(72) К.В.Параскевопуло, А.А.Рылов,
З.В.Кобзева и В.Д.Морева
(53) 66.097.3 (088.8)
(56) Mok K.V. et al. - Thermally
and mechanically stable catalysts
for steam reforming and methanation
A new concept in catalytic design. -
Preparation of catalysts, 3-th In-
tern. Symp. Elsevier. - Amsterdam,
1983, p. 291-298.
Патент Англии № 1520464,
кл. C 07 C 1/04, опублик. 1978.
Дзисько В.А. Основы методов при-
готовления катализаторов. - Новоси-
бирск: Наука, 1983, с. 154.
Авторское свидетельство СССР
№ 374900, кл. В 01 J 23/78, 1970.
(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТА-
НА ИЗ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА И
СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ
(57) Изобретение касается катализи-

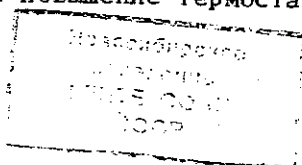
ческой химии, в частности получения
катализатора для синтеза метана из
оксидов углерода и водорода, что мо-
жет быть использовано для очистки
газов от оксидов углерода. Цель -
повышение активности и термостабиль-
ности катализатора. Последний гото-
вят совместным соосаждением нитратов
никеля, циркония и алюминия в при-
сутствии алюмината кальция под дей-
ствием Na_2CO_3 . При этом соотношение
нитратов должно быть таким, чтобы
обеспечивалось соотношение (в пере-
счете на оксиды), мас. %: оксид нике-
ля 25-45; оксид кальция 2-5; диоксид
циркония 3,5-47 и Al_2O_3 - до 100.
Алюминат кальция используют в дис-
пергированном виде с размером частиц
40-50 мк. После отделения осадка его
сушат, прокаливают, формуют и обжа-
гают при 850-950°C 10 ч. Эти усло-
вия повышают активность катализатора
при метанировании в диапазоне 260 -
760°C за счет лучшей термостабиль-
ности (800°C). 2 с.п. ф-лы, 1 табл.

Изобретение относится к катализа-
торам для синтеза метана из оксидов
углерода и водорода и способам их
получения и может быть использовано
в производстве метана и в очистке
газов от оксидов углерода.

Целью изобретения является увели-
чение активности получаемого катали-
затора в температурном диапазоне 260-
650°C и повышение термостабильности

за счет дополнительного содержания
нового компонента в определенном со-
отношении и дополнительной операции
по термообработке.

Пример 1. 121,9 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x$
 $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 52,6 г $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
и 330 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ растворяют
при 60-70°C в 1,5 л H_2O с добавле-
нием 0,35 л концентрированной азотной
кислоты, разбавляют до 2 л и при пе-



(19) **SU** (11) **1554962 A1**

решивании добавляют 16,4 г мелко-
дисперсного алюмината кальция с раз-
мером частиц менее 40-50 мк. Затем
в течение 15-30 мин при 45-50°C до-
бавляют 1800 мл раствора Na_2CO_3 с

концентрацией 152,8 г/л. Полученную
суспензию перемешивают в течение 2 ч,
затем осадок отфильтровывают и про-
мывают дистиллированной H_2O до от-

сутствия NO_3^- -ионов. Сушат при 100-
110°C 16 ч и прокаливают при 400°C
16 ч. Затем массу измельчают, сме-

шивают с 2% поливинилового спирта и
3% графита, таблетуют в гранулы
5*5 мм и обжигают при 900°C 10 ч.

Полученный катализатор имеет сос-
тав, масс. %: NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2
47,0; Al_2O_3 остальное.

Осадок отфильтровывают и промывают
дистиллированной водой до отсутст-
вия ионов NO_3^- в промывных водах.

Сушат при 100-110°C 16 ч и
прокаливают при 400°C также 16 ч.
Прокаленную массу измельчают, сме-

шивают с 2% графита и таблетуют
в гранулы 5*5 мм. Таблетки обжигают
при 900°C 10 ч.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 25,3; CaO 2,1; ZrO_2 3,5; Al_2O_3
остальное.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 35,3; CaO 2,1; ZrO_2 47,0; Al_2O_3
остальное.

Пример 4. 211,4 г нитрата
никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ и 52,6 г нит-
рата циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ раство-
ряют при 60-70°C в 1 л дистиллиро-
ванной воды с добавлением ~150 мл

концентрированной азотной кислоты.
В полученный раствор суспендируют
предварительно измельченную смесь

тонкодисперсных порошков (12,9 г
оксида алюминия и 28,1 г алюмината
кальция). Затем медленно приливают

раствор соды с концентрацией 176,5 г/л,
доводя pH в осадителе до 7,3. Осаж-
дение проводят при 50°C в течение
20 мин. После окончания осаждения пе-

ремешивание продолжают 2 ч.
Полученный осадок отфильтровывают
и промывают дистиллированной водой

до отсутствия ионов NO_3^- в промывных
водах. Сушат при 100-110°C 16 ч и
прокаливают при 400°C также 16 ч.

Прокаленную массу измельчают, сме-
шивают с 2% графита и таблетуют
в гранулы 5*5 мм. Таблетки обжигают
при 900°C 10 ч.

Полученный катализатор имеет сле-
дующий химический состав, мас. %:
 NiO 45,0; CaO 5,3; ZrO_2 20,0; Al_2O_3 ос-
тальное.

Пример 5. Катализатор полу-
чают в условиях примера 4 только из-
меняют соотношение компонентов: нит-
рат никеля 173,9 г, нитрат циркония
101 г, концентрированная HNO_3 200 мл,
 Al_2O_3 5 г, алюминат кальция 14,1 г.

Катализатор имеет состав, мас. %:
 NiO 45,0; CaO 5,0; ZrO_2 44; Al_2O_3
остальное.

Пример 6. Катализатор полу-
чают в условиях примера 4 при следую-
щем соотношении компонентов, г: нит-
рат никеля 96,6, нитрат циркония
101,0, концентрированная HNO_3 150 мл,
 Al_2O_3 23, алюминат кальция 14,1.

Катализатор имеет состав, мас. %:
 NiO 25; CaO 5; ZrO_2 47; Al_2O_3 ос-
тальное.

Активность образцов определяют при
атмосферном давлении, объемной ско-
рости сухого газа 5000 ч⁻¹ и темпе-
ратурах 260-650°C. Предварительно ка-
тализаторы восстанавливают чистым во-
дородом при 400°C и той же объемной
скорости в течение 10 ч. Затем на ка-

Тализатор подают газовую смесь следующего состава, об. %: CO 10; CO₂ 10; CH₄ 10; H₂ 70. Состав газовой смеси определяют после 30 ч работы катализатора до и после реактора хроматографическим методом. Состав газовой смеси соответствует I ступени метанирования хемотермической системы при 650°C для которой и разработан предлагаемый катализатор.

Для определения термостабильности образцы перегревают в токе рабочей газовой смеси в течение 10 ч и снова определяют активность.

Результаты определения активности известных и предлагаемых катализаторов представлены в таблице.

Диапазон температур определения активности соответствует требуемым условиям I ступени метанирования в хемотермической системе конверсия метана - метанирование, исходя из которой катализатор должен обладать достаточно высокой активностью (работать при низких температурах) и высокой термостабильностью (800°C) на случай превышения температуры в метанаторе и иметь достаточно высокую активность при 650°C.

Таким образом, предлагаемый катализатор имеет более протяженный температурный диапазон каталитической активности (от 260 до 650°C, т.е. 390°C) по сравнению с известными (~200°C).

Формула изобретения
1. Катализатор для получения метана из оксидов углерода и водорода,

содержащий оксиды никеля, кальция и алюминия, отличающийся тем, что, с целью увеличения активности в температурном диапазоне 260-650°C и повышения термостабильности катализатора, он дополнительно содержит диоксид циркония при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Оксид никеля	25-45
Оксид кальция	2-5
Диоксид циркония	3,5-47,0
Оксид алюминия	Остальное

2. Способ приготовления катализатора для получения метана из оксидов углерода и водорода путем совместного осаждения соединений никеля, циркония и алюминия из раствора их нитратов действием карбоната натрия с последующим отделением образовавшегося осадка, его сушкой, прокаливанием и формованием, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с увеличенной активностью в температурном диапазоне 260-650°C и повышенной термостабильностью, осаждение ведут в присутствии диспергированного алюмината кальция с размером частиц менее 40-50 мкм и после формования проводят обжиг при 850 - 950°C в течение 10 ч, при этом нитраты никеля, циркония, алюминия и алюминат кальция берут в таком количестве, чтобы обеспечить следующее их отношение в катализаторе в пересчете на оксиды, мас. %:

Оксид никеля	25-45
Оксид кальция	2-5
Диоксид циркония	3,5-47,0
Оксид алюминия	Остальное

Образцы	Состав исходного газа					Температура, °C	Состав сухого газа на выходе из реактора, об.%									
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂		До перегрева					После перегрева				
							CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Известные катализаторы																
Ni - Al [*]	9,5	9,9	66,6	10,2	1,8	260	8,1	0,1	17,4	66,6	7,8	9,8	6,7	65,4	15,6	2,4
						400	7,2	0,0	26,9	58,2	7,1					
						650	9,2	10,1	64,1	11,4	5,2					
Ni - Al - Cr [*]	9,2	9,5	67,4	13,2	0,5	260	7,2	0,0	28,5	73,6	0,8	9,2	9,5	67,4	13,2	0,5
						400	5,8	0,0	23,9	69,9	0,2					
						650	9,2	9,5	67,4	13,2	0,5					
Ni - Al - Cr - Ca [*]	9,0	9,8	69,4	10,7	1,1	260	3,4	0,1	16,3	79,6	0,7	8,3	9,7	67,9	13,2	0,8
						400	5,7	0,0	28,2	66,0	0,1					
						650	9,0	9,8	69,4	10,7	0,9					
Ni - Al - Ca [*]	9,9	10,1	70,5	8,5	1,0	260	10,5	0,2	39,4	41,8	0,9	12,6	2,9	59,6	24,5	0,4
						400	7,2	0,0	25,4	67,3	0,1					
						650	3,2	10,1	70,5	8,5	0,8					
Катализатор по патенту Великобритании № 1529464	9,0	9,8	69,4	10,8	1,0	260	9,0	9,8	69,4	10,8	1,0	9,0	9,8	69,4	10,8	1,0
						400	9,0	9,8	68,1	13,0	1,0	9,0	9,8	69,4	10,8	1,0
						520	9,0	6,7	64,3	18,2	0,8	9,0	6,7	64,3	18,2	0,8
						650	9,0	7,2	66,4	16,5	0,9	9,0	7,2	66,4	16,5	0,9
Катализатор по патенту США № 4002658	9,0	9,8	69,9	10,8	1,0	260	9,0	9,8	69,4	10,8	1,0	9,0	9,8	69,4	10,8	1,0
						400	9,0	9,5	69,1	11,2	1,2	9,0	9,5	69,1	11,3	1,1
						500	9,0	7,2	66,4	16,6	0,8	9,0	7,2	66,4	16,6	0,8
						650	9,0	8,1	67,8	14,3	0,8	9,0	8,2	67,6	14,5	0,8
Предлагаемый катализатор																
Ni - Al - Zr - Ca (NiO 26,0; ZrO ₂ 20,0; CaO 3,6; Al ₂ O ₃ остальное)	10,3	9,7	70,3	9,6	0,1	260	9,4	0,1	39,5	51,0	-	9,7	0,0	36,6	53,0	0,2
						400	7,5	0,3	31,5	60,6	-	7,7	0,2	32,8	59,3	-
						650	9,9	4,9	59,1	26,1	-					
Ni - Al - Zr - Ca (NiO 25,3; ZrO ₂ 3,5; CaO 2,1; Al ₂ O ₃ остальное)	10,5	9,7	70,1	9,3	0,4	260	8,9	0,1	34,3	56,7	-	9,7	0,0	36,6	53,5	0,2
						400	7,2	0,2	40,3	62,3	-	7,7	0,2	32,8	59,3	-
						650	9,8	5,1	58,2	26,6	0,3					
Ni - Al - Zr - Ca (NiO 35,3; ZrO ₂ 47,0; CaO 2,1; Al ₂ O ₃ остальное)	9,9	10,0	70,7	9,3	0,0	260	9,9	0,1	38,8	51,2	-	10,4	0,1	40,7	48,4	0,2
						400	7,5	0,3	30,6	61,5	-	7,4	0,3	31,9	60,4	-
						650	9,7	4,9	57,5	27,9	-					
Ni - Al - Zr - Ca (NiO 45,0; ZrO ₂ 20,0; CaO 5,3; Al ₂ O ₃ остальное)	9,9	10,0	70,7	9,3	0,0	260	9,4	0,0	36,4	54,1	-	6,4	0,0	27,9	65,7	-
						400	9,2	0,3	29,7	60,8	-	7,4	0,3	30,3	62,0	-
						650	9,7	4,5	56,3	29,5	-					
Ni - Al - Zr - Ca (NiO 45,0; ZrO ₂ 47,0; CaO 5,0; Al ₂ O ₃ остальное)	9,9	10,0	70,7	9,3	0,0	260	9,2	0,1	36,5	54,2	-	6,4	0,0	27,9	65,7	-
						400	9,1	0,2	29,5	60,9	0,3	7,4	0,3	30,0	62,3	-
						650	9,7	4,5	56,3	29,3	0,2					
Ni - Al - Zr - Ca (NiO 25,0; ZrO ₂ 47,0; CaO 5,0; Al ₂ O ₃ остальное)	9,9	10,0	70,7	9,3	0,0	260	10,1	0,4	40,3	48,5	0,7	9,7	0,0	36,6	53,5	0,2
						400	7,1	0,2	30,3	62,4	-	7,7	0,3	32,7	59,3	-
						650	9,6	5,0	58,3	27,1	-					

* Mok E.B. et al. Thermally and mechanically Stable Catalysts for Steam Reforming and methanation. A new Concept in Catalytic Design., - Preparation of Catalysts, 3-th Intern. Symp. Elsevier. - Amsterdam, 1963, p. 291-298.

Составитель Т. Белослюдова

Редактор И. Горная Техред Л. Олийных

Корректор Э. Лончакова

Заказ 518

Тираж 414

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

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