



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **108461**

(13) **U**

(51) МПК

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: а 2015 12294	(72) Винахідник(и): Губарені Євген Віталійович (UA), Соловйов Сергій Олександрович (UA), Орлик Світлана Микитівна (UA), Курилець Ярослава Петрівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 11.12.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.07.2016	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.07.2016, Бюл.№ 14	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, пр. Науки, 31, м. Київ, 03028 (UA)

(54) НІКЕЛЕВМІСНИЙ КАТАЛІЗАТОР ДЛЯ ТРИ-РИФОРМІНГУ МЕТАНУ

(57) Реферат:

Описується нікелевмісний каталізатор для три-риформінгу метану, нанесений на носій, в якому як носій використовується кордієрит та каталізатор додатково містить оксид алюмінію та оксид лантану або оксид церію.

UA 108461 U

Корисна модель належить до нікелевмісних каталізаторів конверсії легких вуглеводнів (зокрема метану) у монооксид вуглецю та водень за участі різних окисників: діоксиду вуглецю, водяної пари та кисню.

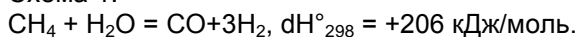
Рівень техніки

Зазвичай для отримання синтез-газу та водню з вуглеводнів використовують водяну пару, діоксид вуглецю або їхню суміш. При цьому для кожного окисника розроблені свої каталітичні системи.

Типовими процесами отримання синтез-газу з метану є паровий риформінг, вуглекислотний, парціальне окиснення та автотермічний риформінг з використанням декількох окисників.

Паровий риформінг метану проходить за Схемою 1, в якості каталізаторів зазвичай використовують нікелевмісні каталітичні системи.

Схема 1.

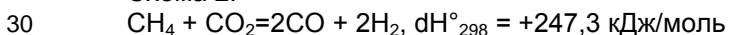


Деактивація каталізатора, яка відбувається через завуглецювання каталізатора, є суттєвою проблемою парового риформінгу. В промисловості її вирішують за рахунок великого надлишку водяної пари над метаном (2,5-3 рази), що ускладнює технологічний процес та збільшує собівартість продукту та не дозволяє варіювати співвідношенням $\text{H}_2:\text{CO}$, що значно обмежує можливості використання синтез-газу. Вирішити проблему завуглецювання намагаються варіюванням складу каталізатора.

Підвищену стійкість до завуглецювання, в порівнянні з традиційним нікелевим каталізатором, задекларовано у патенті US4026823 для нікелевмісного каталізатора, нанесеного на оксид цирконію з додаванням кобальту. Автори пов'язують підвищену стійкість до утворення вуглецю синергічним ефектом нікелю і кобальту, нанесених на оксид цирконію, який не утворює шпінель з оксидами перехідних металів. В патентах US4297205 та US4240934 описані каталізатори для риформінгу вуглеводнів на основі іридію, нанесеного на оксиди цирконію та алюмінію.

Вуглекислотна конверсія метану відбувається за Схемою 2. Зазвичай реалізують на нікелевмісних каталізаторах та каталізаторах на основі благородних металів.

Схема 2.



Синтез-газ з високим вмістом монооксиду вуглецю можна отримати у процесі вуглекислотного риформінгу метану. Отриманий синтез-газ може бути використаний для синтезу диметилового ефіру. Проте через суттєве завуглецювання каталізатора для стабільної роботи у процесі вуглекислотного риформінгу використовують каталізатори на основі дорогих благородних металів. Наприклад, в патенті US5068057 описано каталізатори $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В заявці WO 92/11199 зазначено, що каталізатори на основі таких благородних металів як іридій, родій та рутеній, нанесених на оксид алюмінію мають дуже високу активність та стабільність роботи. Проте, поряд зі своєю високою активністю та стійкістю до відкладення вуглецю, каталізатори на основі благородних металів є надто дорогими для використання у промислових масштабах, порівнюючи з нікелевмісними каталізаторами.

Численні дослідження були присвячені пошуку більш дешевих нікелевмісних каталізаторів з достатньою активністю та стабільністю роботи у процесі вуглекислотної конверсії вуглеводнів.

В японській патентній заявці №11-276893 описується процес вуглекислотного риформінгу алканів в присутності каталізатора на основі гідротальциту з нанесеними благородними металами (Rh, Pd, Ru) та перехідними металами (Ni) як співактивного компонента. Проте, незважаючи на вищу ніж 90 % при 800 °C конверсію метану, активність каталізатора помітно падає при зниженні температури і складає менше 30 % при 600 °C і лише каталізатор, що містить 5 % Rh показує конверсію метану 50 % при 600 °C.

Парціальне окиснення метану відбувається за Схемою 3. Цей процес, що дозволяє отримувати синтез-газ, збагачений воднем, важко реалізувати через швидке окиснення каталізатора, що призводить до перебігу глибокого окиснення метану за Схемою 4.

Схема 3.

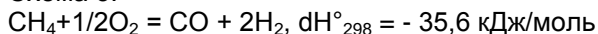
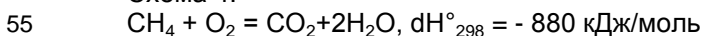


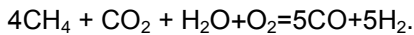
Схема 4.



Три-риформінг метану (комбінація парового, вуглекислотного риформінгу та парціального окиснення в одному реакторі на одному каталізаторі) проводиться за Схемою 5. Цей процес дозволяє отримувати синтез-газ зі співвідношенням H_2/CO у межах від 1 до 2, використовуючи як окислювач суміш діоксиду вуглецю, кисню та водяної пари. Це реакція може бути

використана у промисловості для отримання дешевого синтез-газу, утворення вуглецю при цьому інгібується присутністю окисників з високою реакційною здатністю - молекулярного кисню.

Схема 5.



Раніше в літературі запропоновано процес три-риформінгу метану [C. Song, W. Pan, Catal. Today 98 (2004) 46] як технології утилізації діоксиду вуглецю та зменшення його викидів. Нажаль при реалізації три-риформінгу на промислових каталізаторах ICI, хоча при цьому і досягалася 65 % конверсія CO_2 та 90 % конверсія метану, молярне співвідношення H_2/CO складало 1,5-2,2. В роботі [S. H. Lee, W. C. Cho, W. S. Ju, B. H. Cho, Y. C. Lee, Y. S. Baek, Catal. Today 84 (2003) 133] в присутності Ni/CeZrO_2 в процесі три-риформінгу досягались конверсії 85 % та 95 % для CO_2 та метану, відповідно; молярне співвідношення H_2/CO складало 1-1,8.

В заявці US2008/0260628 описані нікелевмісні каталізатори для отримання синтез-газу шляхом три-риформінгу метану в присутності нікель-цирконієвих каталізаторів, доповнених оксидом ітрію, лантану та/або лужноземельними елементами. В заявці вказано, що додавання ітрію у склад нікель-цирконієвих каталізаторів спотворює кристалічну ґратку оксиду цирконію, підвищуючи кількість рухомого кисню кристалічної ґратки та підвищує його рухливість, за рахунок чого зменшується накопичення вуглецю на кристалітах нікелю, підвищуючи активність та селективність каталізатора.

Нанесені нікелеві каталізатори є досить важливими у промисловості, оскільки широко використовуються в процесах риформінгу, гідрування, метанування завдяки високій активності нікелю у їх складі. Зокрема, нанесені нікелеві каталізатори використовуються у паровому риформінгу природного газу, нафти та рідких палив з отриманням синтез-газу, що є основною початковою ланкою у C_1 -синтезах. З синтез-газу отримують метанол, діетиловий етер та інші кисеньвмісні продукти; також використовують для синтезу аміаку.

Типовими способами приготування нанесених каталізаторів є співосадження, нанесення, іонний обмін, золь-гель, аерогель. Нікелеві каталізатори, отримані різними способами, мають відмінні властивості.

Прототипом нашої розробки є описаний в заявці US2008/0260628 каталізатор $\text{Ni}/(8\text{Y}, \text{ZrO}_2, \text{CeO}_2)$, в присутності якого реалізовано процес три-риформінгу метану при температурах $650-850^\circ \text{C}$, тиску 0,5-10 атмосфер та об'ємній швидкості $1000-300000 \text{ год}^{-1}$. Молярне співвідношення діоксиду вуглецю, кисню та водяної пари до метану складало 0,5-2,0 моль, 0,05-1,0 моль та 0,5-2,0 моль, відповідно. Падіння активності каталізатора не відбувалось після 430 годин при роботі з об'ємною швидкістю 10000 год^{-1} температурі 800°C та складі реакційної суміші $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:0,1:1:1$. Проте на даному каталізаторі отримано синтез-газ зі співвідношенням H_2/CO в діапазоні 0,5-2,0. Також дослідження стабільності роботи проведене за умов, що зменшують ймовірність накопичення вуглецю: суттєвого надлишку окисників та невеликого вмісту кисню.

З попереднього опису випливає, що існуючі каталізатори не дають можливості отримувати синтез-газ з необхідним співвідношенням H_2/CO у процесі три-риформінгу. Також неможливо оцінити їх стійкість до накопичення вуглецю або окислення киснем за вмісту кисню вище, ніж за співвідношення $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:0,1:1:1$.

Нами неочікувано було встановлено, що в присутності нікель-алюмінієвих структурованих каталізаторів, нанесених на кордієрит, модифікованих оксидами рідкісноземельних або лужних елементів, у процесі три-риформінгу метану можливо отримувати синтез-газ зі співвідношенням H_2/CO в діапазоні 0,5-2,5 з об'ємною швидкістю 12000 год^{-1} без втрати активності каталізатора через завуглецювання, або окислення металевого нікелю під дією кисню в температурному діапазоні $650-800^\circ \text{C}$.

Задачею корисної моделі є нікелевмісний каталізатор для три-риформінгу метану, нанесений на носій, в якому як носій використовується кордієрит та каталізатор додатково містить оксид алюмінію та оксид лантану або оксид церію, при наступному співвідношення компонентів у мас. %:

NiO	4-6
Al_2O_3	4-6
$\text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2)$	0,5-1,5
кордієрит	решта.

Варіантом реалізації корисної моделі є кордієрит, що має коміркову структуру.

Корисна модель описується далі докладно з посиланням на численні варіанти здійснення тільки для цілей пояснення на прикладах і ілюстрації, а також з посиланням на наступні креслення, де

на Фіг. 1 показана зміна конверсії метану в процесі TPM з часом в присутності каталізатора 4,7 %NiO+3,8 %Al₂O₃+0,8 %K₂O при складі початкової газової суміші (в об'ємних відсотках) CH₄:O₂:CO₂:H₂O: (1) 6,2:1,3:4,5:4,2; (2) 6,2:1,5:4,4:4,2; (3) 6,3:1,5:3,1:3,1; (4) 6,6:1,2:3,4:3,1, та температурах (1) 550°, (2-4) 610 °C;

на Фіг. 2 показана зміна конверсії метану в процесі TPM з часом в присутності каталізаторів (1) 4,7 %NiO+3,8 %Al₂O₃+0,8 %K₂O, (2) 5,1 %NiO+4,1 %Al₂O₃+0,9 %CeO₂, (3) 5,2 %NiO+4 %Al₂O₃+2,1 %CeO₂ при температурах 610 °C (1, 2) та 705 °C (3) та складі початкової газової суміші (в об'ємних концентраціях) CH₄:O₂:CO₂:H₂O: (1) 6,5:2,6:4,3:4,2; (2) 6,2:2,2:2,5:3,1; (3) 5,9:2,8:3,5:3,1;

на Фіг. 3 показана зміна показників процесу три-риформінгу метану в часі в присутності каталізатора 5,8 %NiO+4,65 %Al₂O₃+1,15 %La₂O₃. Температура 625 °C, Реакційна суміш: 5,6 % CH₄, 1,7 % O₂, 2,0 % CO₂, 2,8 % H₂O. Об'ємна швидкість 1200 год.⁻¹.

Модифікації конкретних варіантів здійснення, які визначаються формулою, будуть очевидними для спеціалістів в цій галузі. Якщо далі не буде визначатись більш конкретно, використовувана тут термінологія має своє звичайне значення. Мольний відсоток (моль % або %) і подібні терміни стосуються саме мольного відсотку, коли інше не вказується. Масовий відсоток (мас. % або %) і подібні терміни стосуються саме масового відсотку, коли інше не вказується.

"Перетворення" виражається як відсоток початкового компонента, що прореагував. Перетворення СЩ обчислюється за даними газової хроматографії (ГХ) з використанням наступного рівняння:

$$\text{перетворення CH}_4 (\%) = 100 \times \frac{\text{ммоль CH}_4 \text{ на вході (потік сировини)} - \text{ммоль CH}_4 \text{ на виході (ГХ)}}{\text{ммоль CH}_4 \text{ на вході (потік сировини)}}$$

25

Масовий відсоток каталітичного металу визначається за масою металу і загальною сухою масою металу і підкладки.

Три-риформінг метану досліджували з використанням проточної установки.

Для дослідження каталітичної активності з каталітичного блока, приготованого в Прикладах приготування А-Е, вирізали фрагмент у вигляді циліндра діаметром 7 мм і висотою 12 мм, вага якого складала 0,5 г. Каталітичний фрагмент розташовували в кварцовому реакторі проточного типу таким чином, щоб уникнути байпасу газового потоку поза каталізатором. Перед початком каталізатор відновлювали в реакторі газовою сумішшю, яка містила 4 % молярних H₂ та 96 % молярних Ar при температурі 750 °C протягом 2 год., після чого охолоджували у до температури досліді. Швидкість газового потоку відновлювальної суміші складала 50 мл/хв.

Приклади

Нижче описані приклади, які більш точно описують корисну модель. Приклади наведені лише для ілюстрації та не обмежують границі дії корисної моделі.

Приклад А

40 Приготування 5 мас. % NiO і 4 мас. % Al₂O₃ на кордієриті

Каталізатори готували способом просочення блокових матриць із кордієриту азотнокислими солями нікелю й алюмінію по вологоємності з наступним сушінням і прожарюванням у муфельній печі протягом 3 годин при температурі 550-600 °C на повітрі. Співвідношення солей у розчині забезпечувало необхідний склад компонентів у каталізаторі 4 % Al₂O₃, 5 %NiO.

45 Приклад В

Приготування 5 мас. % NiO, 4 мас. % Al₂O₃ і 1 мас. % CeO₂ на кордієриті

Метод приготування аналогічний описаному у Прикладі А за відмінністю, що до розчину додають Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ у кількості, необхідній для утворення у складі каталізатора після прожарювання 1 % CeO₂.

50 Приклад С

Метод приготування аналогічний описаному у Прикладі А за відмінністю, що до розчину додають La(NaO₃)₃ у кількості, необхідній для утворення у складі каталізатора після прожарювання 1 % Na₂O₃.

Приклад D

55 Метод приготування аналогічний описаному у Прикладі А за відмінністю, що до розчину додають NaNO₃ у кількості, необхідній для утворення у складі каталізатора після прожарювання 1 %Na₂O.

Приклад Е

Метод приготування аналогічний описаному у Прикладі А за відмінністю, що до розчину додають KNO_3 у кількості, необхідній для утворення у складі каталізатора після прожарювання 1 % K_2O .

Приклад 1

Використаний каталізатор містив 5 % мас. NiO і 4 % мас. Al_2O_3 на кордієриті і був приготовлений за методикою, наведеною в Прикладі А

Реакційна газова суміш, що подавалась на каталізатор з об'ємною швидкістю 12000 год^{-1} при тиску 0,1-0,15 мПа, містила компоненти $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ зі співвідношенням, рівним 1:0,15:0,4:0,7:11.

При температурі 650°C показники процесу складали: конверсія метану приблизно 90 %, конверсія вуглекислого газу 36-38 %, співвідношення H_2/CO становило 1,7.

При температурі 750°C показники процесу складали: конверсія метану 98,8-99,9 %, конверсія вуглекислого газу 52-64 %, співвідношення H_2/CO становило 1,67-1,76.

Результати описаної вище реакції три-риформінгу приведено в Таблиці 1 нижче.

15 Приклад 2

Методику, викладену в Прикладі 1, було повторено. Приклад відрізняється тим, що використаний каталізатор містив 5 % мас. NiO , 4 % мас. Al_2O_3 1 % мас. CeO_2 на кордієриті і був приготовлений за методикою, наведеною в Прикладі В, а також тим, що реакційна газова суміш, що подавалась на каталізатор з об'ємною швидкістю 12000 год^{-1} при тиску 0,1-0,15 мПа, містила компоненти $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ зі співвідношенням, рівним 1:0,15:0,4:0,7:11.

При температурі 650°C показники процесу складали: конверсія метану приблизно 90 %, конверсія вуглекислого газу 58-65 %, співвідношення H_2/CO становило приблизно 1,65.

При температурі 750°C показники процесу складали: конверсія метану 96-98 %, конверсія вуглекислого газу 65-75 %, співвідношення H_2/CO становило 1,61-1,77.

25 Результати описаної вище реакції три-риформінгу приведено в Таблиці 1 нижче.

Приклад 3

Методику, викладену в Прикладі 1, було повторено. Приклад відрізняється тим, що використаний каталізатор містив 5 % мас. NiO , 4 % мас. Al_2O_3 1 % мас. CeO_2 на кордієриті і був приготовлений за методикою, наведеною в Прикладі В, а також тим, що реакційна газова суміш, що подавалась на каталізатор з об'ємною швидкістю 12000 год^{-1} при тиску 0,1-0,15 мПа, містила компоненти $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ зі співвідношенням, рівним 1:0,2:0,6:0,9:15.

При температурі 560°C показники процесу складали: конверсія метану приблизно 80 %, конверсія вуглекислого газу 16 %, співвідношення H_2/CO становило 1,96.

Результати описаної вище реакції три-риформінгу приведено в Таблиці 1 нижче.

35 Приклад 4

Методику, викладену в Прикладі 1, було повторено. Приклад відрізняється тим, що використаний каталізатор містив 5 % мас. NiO , 4 % мас. Al_2O_3 1 % мас. La_2O_3 на кордієриті і був приготовлений за методикою, наведеною в Прикладі С, а також тим, що реакційна газова суміш, що подавалась на каталізатор з об'ємною швидкістю 12000 год^{-1} при тиску 0,1-0,15 мПа, містила компоненти $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ зі співвідношенням, рівним 1:0,15:0,4:0,7:11.

40 При температурі 650°C показники процесу складали: конверсія метану приблизно 97 %, конверсія вуглекислого газу 19-23 %, співвідношення H_2/CO становило 1,8-1,85.

При температурі 755°C показники процесу складали: конверсія метану 96-98 %, конверсія вуглекислого газу приблизно 50 %, співвідношення H_2/CO становило 1,7-1,9.

45 Результати описаної вище реакції три-риформінгу приведено в Таблиці 1 нижче.

Приклад 5

Методику, викладену в Прикладі 1, було повторено. Приклад відрізняється тим, що використаний каталізатор містив 5 % мас. NiO , 4 % мас. Al_2O_3 1 % мас. La_2O_3 на кордієриті і був приготовлений за методикою, наведеною в Прикладі С, а також тим, що реакційна газова суміш, що подавалась на каталізатор з об'ємною швидкістю 12000 год^{-1} при тиску 0,1-0,15 мПа, містила компоненти $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ зі співвідношенням, рівним 1:0,3:0,9:0,7:15.

При температурі 725°C показники процесу складали: конверсія метану 100 %, конверсія вуглекислого газу приблизно 28 %, співвідношення H_2/CO становило 2,5.

Результати описаної вище реакції три-риформінгу приведено в Таблиці 1 нижче.

55 Приклад 6

Методику, викладену в Прикладі 1, було повторено. Приклад відрізняється тим, що використаний каталізатор містив 5 % мас. NiO , 4 % мас. Al_2O_3 1 % мас. Na_2O на кордієриті і був приготовлений за методикою, наведеною в Прикладі D, а також тим, що реакційна газова суміш, що подавалась на каталізатор з об'ємною швидкістю 12000 год^{-1} при тиску 0,1-0,15 мПа, містила компоненти $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{Ar}$ зі співвідношенням, рівним 1:0,15:0,4:0,7:11.

При температурі 650 °С показники процесу складали: конверсія метану 97,3-98,5 %, конверсія вуглекислого газу приблизно 30 %, співвідношення H_2/CO становило 2,0-2,05.

При температурі 750 °С показники процесу складали: конверсія метану 99,2-99,8 %, конверсія вуглекислого газу приблизно 56 %, співвідношення H_2/CO становило 1,7-1,75.

5 Результати описаної вище реакції три-риформінгу приведено в Таблиці 1 нижче.

Приклад 7

Методику, викладену в Прикладі 1, було повторено. Приклад відрізняється тим, що використаний каталізатор містив 5 % мас. NiO , 4 % мас. Al_2O_3 1 % мас. K_2O на кордієриті і був приготовлений за методикою, наведеною в Прикладі D, а також тим, що реакційна газова суміш, що подавалась на каталізатор з об'ємною швидкістю 12000 год.⁻¹ при тиску 0,1-0,15 мПа, містила компоненти $CH_4:O_2:CO_2:H_2O:Ar$ зі співвідношенням, рівним 1:0,15:0,4:0,7:11.

При температурі 650 °С показники процесу складали: конверсія метану 97,8-98,6 %, конверсія вуглекислого газу приблизно 35 %, співвідношення H_2/CO становило 1,9-2,05.

При температурі 750 °С показники процесу складали: конверсія метану 99,2-99,8 %, конверсія вуглекислого газу приблизно 50 %, співвідношення H_2/CO становило 2,07-2,09.

15 Результати описаної вище реакції три-риформінгу приведено в Таблиці 1 нижче.

Приклад 8

Методику, викладену в Прикладі 1, було повторено. Приклад відрізняється тим, що використаний каталізатор містив 5 % мас. NiO , 4 % мас. Al_2O_3 1 % мас. K_2O на кордієриті і був приготовлений за методикою, наведеною в Прикладі D, а також тим, що реакційна газова суміш подавалась на каталізатор з об'ємною швидкістю 12000 год.⁻¹ при тиску 0,1-0,15 мПа; співвідношення компонентів реакційної газової суміші $CH_4:O_2:CO_2:H_2O:Ar$ варіювалось у межах 1:0,180,24:0,5-0,75:0,5-0,7:13; процес проводили при визначених умовах протягом декількох годин при постійній температурі з інтервалу 550-610 °С.

25 Результати дослідження приведені на Фіг. 1. Незначна втрата каталітичної активності спостерігається лише при 550 °С, а і за 705 °С каталізатор працює стабільно.

Приклад 9

Методику, викладену в Прикладі 1, було повторено. Приклад відрізняється тим, що використаний каталізатор містив 5 % мас. NiO , 4 % мас. Al_2O_3 1 % мас. CeO_2 на кордієриті і був приготовлений за методикою, наведеною в Прикладі B, а також тим, що реакційна газова суміш подавалась на каталізатор з об'ємною швидкістю 12000 год.⁻¹ при тиску 0,1-0,15 мПа; співвідношення компонентів реакційної газової суміші $CH_4:O_2:CO_2:H_2O:Ar$ варіювалось у межах 1:(0,180,24):(0,5-0,75):(0,5-0,7):13; процес проводили при визначених умовах протягом декількох годин при постійній температурі з інтервалу 610-705 °С.

35 Результати дослідження приведені на Фіг. 2. Втрати каталітичної активності не спостерігалось.

Приклад 10

Методику, викладену в Прикладі 1, було повторено. Приклад відрізняється тим, що використаний каталізатор містив 5 % мас. NiO , 4 % мас. Al_2O_3 1 % мас. La_2O_3 на кордієриті і був приготовлений за методикою, наведеною в Прикладі C, а також тим, що реакційна газова суміш подавалась на каталізатор з об'ємною швидкістю 12000 год.⁻¹ при тиску 0,1-0,15 мПа; співвідношення компонентів реакційної газової суміші $CH_4:O_2:CO_2:H_2O:Ar$ складало 1:0,3:0,35:0,5:13; процес проводили при визначених умовах протягом декількох годин при постійній температурі 625 °С.

45 Результати дослідження приведені на Фіг. 3. Втрати каталітичної активності не спостерігалось.

Таблица 1

№ Пр.	Каталізатор	Співвідношення $CH_4/CO_2/O_2/H_2O/Ar$	Температура, °С	Конверсія, %		Співвідношення H_2/CO
				CH_4	CO_2	
1	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃	1:0,15:0,4:0,7:11	650	90	36-37	1,7
1	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃	1:0,15:0,4:0,7:11	750	98,8-99,9	52-64	1,67-1,76
2	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃ +1 %CeO ₂	1:0,15:0,4:0,7:11	650	90	58-65	1,65
2	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃ +1 %CeO ₂	1:0,15:0,4:0,7:11	750	96-98	65-75	1,61-1,77
3	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃ +1 %CeO ₂	1:0,2:0,6:0,9:15	560	80	16	1,96
4	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃ +1 %La ₂ O ₃	1:0,15:0,4:0,7:11	650	97	19-23	1,8-1,85
4	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃ +1 %La ₂ O ₃	1:0,15:0,4:0,7:11	755	96-98	50	1,7-1,9

Продовження таблиці 1

№ Пр.	Каталізатор	Співвідношення CH ₄ /CO ₂ /O ₂ /H ₂ O/Ar	Темпе- ратура, °C	Конверсія, %		Співвідно- шення H ₂ /CO
				CH ₄	CO ₂	
5	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃ +1 %La ₂ O ₃	1:0,3:0,9:0,7:15	725	100	28	2,5
6	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃ +1 %Na ₂ O	1:0,15:0,4:0,7:11	650	97,3-98,5	30	2,0-2,05
6	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃ +1 %Na ₂ O	1:0,15:0,4:0,7:11	750	99,2-99,8	56	1,7-1,75
7	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃ +1 %K ₂ O	1:0,15:0,4:0,7:11	650	97,8-98,6	35	1,9-2,05
7	5 %NiO+4 %Al ₂ O ₃ +1 %K ₂ O	1:0,15:0,4:0,7:11	750	99,2-99,8	50	2,07-2,09

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5

1. Нікелевмісний каталізатор для три-риформінгу метану, нанесений на носій, який **відрізняється** тим, що як носій використовується кордієрит та каталізатор додатково містить оксид алюмінію та оксид лантану або оксид церію, при наступному співвідношенні компонентів у мас. %:

NiO 4-6

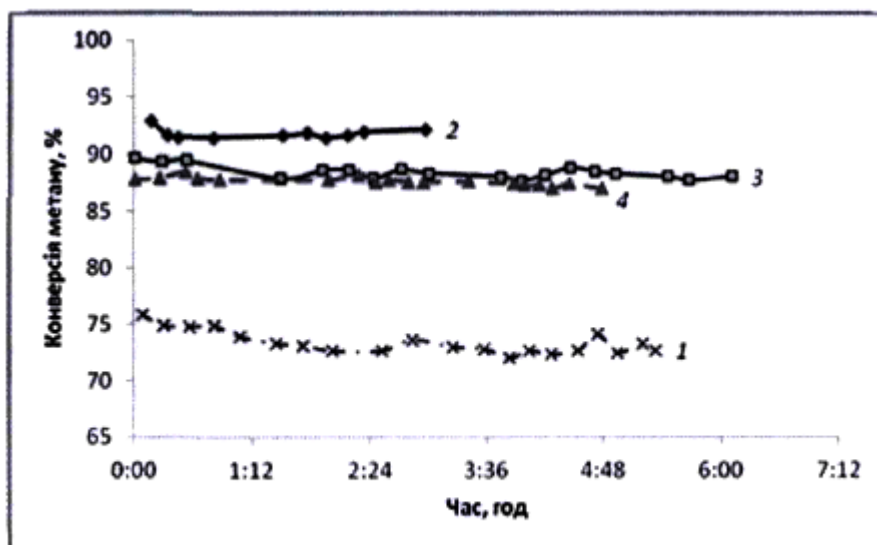
Al₂O₃ 4-6

La₂O₃(CeO₂) 0,5-1,5

кордієрит решта.

10

2. Нікелевмісний каталізатор за п. 1, який **відрізняється** тим, що кордієрит має коміркову структуру.



Фіг. 1

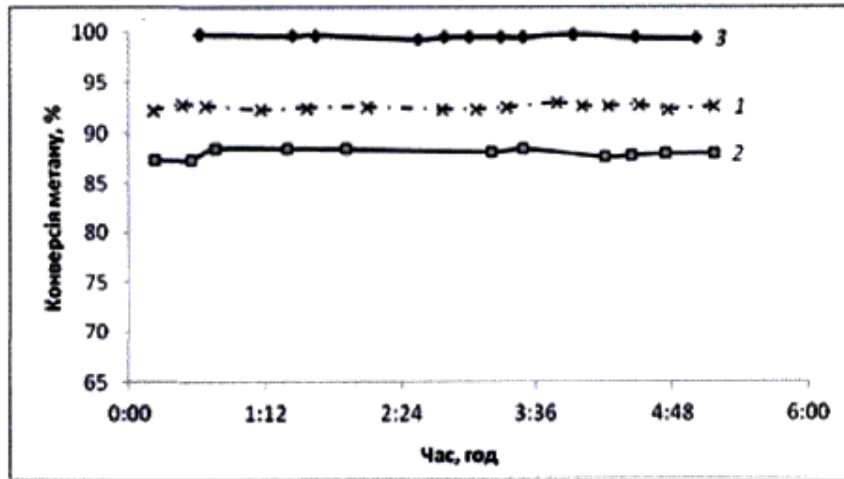


Fig. 2

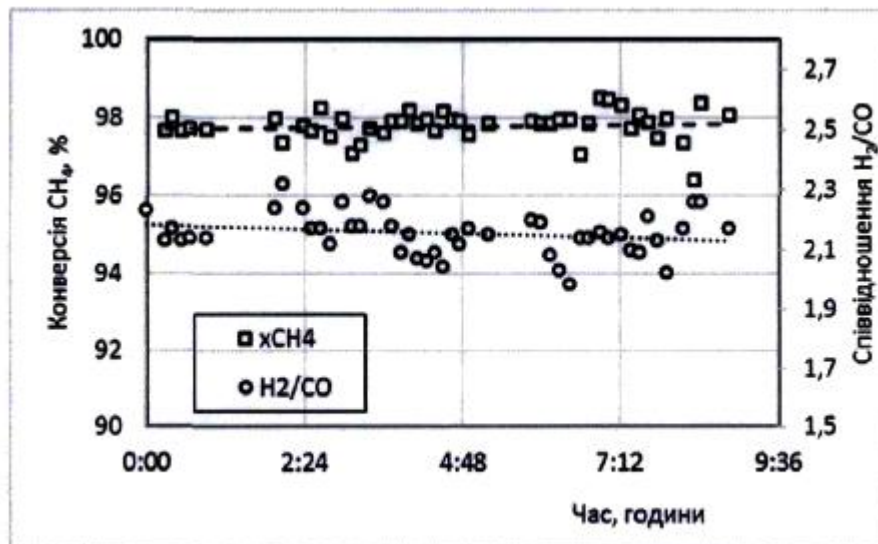


Fig. 3

Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601