

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036700**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.09

(21) Номер заявки
201691967

(22) Дата подачи заявки
2015.04.07

(51) Int. Cl. **B01J 37/02** (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)

**(54) КАТАЛИЗАТОР С ПРОПИТАННОЙ ОБОЛОЧКОЙ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
КАТАЛИЗАТОРА С ПРОПИТАННОЙ ОБОЛОЧКОЙ**

(31) **РА 2014 00196**

(32) **2014.04.07**

(33) **DK**

(43) **2017.05.31**

(86) **PCT/EP2015/057493**

(87) **WO 2015/155175 2015.10.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
**Овесен Шарлоттэ Финдинг, Кано
Фернандо Моралес, Хильдтофт Енс
Хенрик, Брорсон Михаэль (DK)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) EP-A2-2208529
US-A1-2004067848
WO-A1-2004011138

(57) Настоящее изобретение относится способу получения катализатора, включающему следующие этапы: получение носителя, затем модификация указанного носителя путем первой пропитки с использованием по меньшей мере одного щелочноземельного металла в первом растворе прекурсора металла. Расщепление первого прекурсора металла осуществляют с образованием по меньшей мере одного оксида металла или гидроксида металла с получением в результате модифицированного носителя, а вторую пропитку осуществляют по влагоемкости с использованием второго раствора прекурсора, содержащего по меньшей мере один металл Me во втором растворе. Наконец, осуществляют расщепление второго прекурсора с получением в результате тела катализатора, внешняя оболочка которого богата по меньшей мере одним металлом Me, при этом указанный по меньшей мере один металл присутствует в концентрации, имеющей профиль по типу "оболочки яйца" и/или выгнутый профиль.

B1**036700****036700****B1**

Настоящее изобретение относится к катализатору и способу получения катализатора для получения синтетического газа.

Процесс разработки новых катализаторов происходит непрерывно из-за постоянного повышения требований к эффективности, сроку службы, а также экономичности катализаторов.

По различным причинам может быть выгодно уменьшить количество металлов в катализаторах, например, может быть целесообразно свести к минимуму количество металла в катализаторе по причинам экологического характера. В катализаторах для реакций, имеющих ограничения по массопереносу, таких как реакции парового риформинга или частичное каталитическое окисление при высоких температурах, реакционноспособный металл необходим лишь в зоне поверхности тела катализатора, т.е. в телах таких катализаторов целесообразно, чтобы существенная концентрация металла присутствовала лишь в поверхностной зоне. В случае такого поверхностного слоя с высокой концентрацией металла также ограничивается способность к нежелательным побочным реакциям, таким как образование аммиака при паровом риформинге сырья, богатого азотом.

С другой стороны, высоки требования к структурной стабильности и сроку службы катализатора, так как эти свойства важны при загрузке катализатора и эксплуатации реакторов с катализатором. Из-за таких требований в отношении прочности носителя катализаторов, например для парового риформинга, зачастую спекают при высоких температурах, что снижает реакционную способность и, например, усложняет задачу по пропитке оболочки с использованием обычных средств.

Таким образом, существует необходимость в разработке новых способов для создания катализаторов, богатых металлом в оболочке на основании носителей с еще более высокой инертностью.

Краткое изложение сущности изобретения

В соответствии с первым аспектом способа по настоящему изобретению предоставляется способ, ограничивающий потребление активного металла.

В соответствии со вторым аспектом способа по настоящему изобретению предоставляется способ, обеспечивающий сохранение прочности носителя.

В соответствии с третьим аспектом способа по настоящему изобретению предоставляется способ, который может осуществляться в промышленном масштабе.

Эти и другие преимущества настоящего изобретения достигаются с помощью способа получения катализатора, включающего следующие этапы:

получение носителя;

модификация указанного носителя путем первой пропитки с использованием по меньшей мере одного щелочноземельного металла в первом растворе прекурсора металла;

(в ходе первого этапа расщепления) расщепление первого прекурсора металла с образованием по меньшей мере одного оксида или гидроксида щелочноземельного металла с получением в результате модифицированного носителя;

осуществление второй пропитки, предпочтительно по влагоемкости, с использованием прекурсора, содержащего по меньшей мере один металл Me, во втором растворе;

(в ходе второго этапа расщепления) расщепление прекурсора с получением в результате катализатора, внешняя оболочка которого богата по меньшей мере одним металлом Me, при этом указанный по меньшей мере один металл присутствует в концентрации, имеющей профиль по типу "оболочки яйца" или выгнутый профиль.

Таким образом, в соответствии со способом по настоящему изобретению носители вначале модифицируются путем пропитки по влагоемкости с использованием раствора первого вещества, например одного или нескольких щелочноземельных металлов в растворе прекурсора металла, после чего следует расщепление прекурсора с образованием слоя оксида или гидроксида на носителе.

Образовавшийся в результате этого слой оксида/гидроксида придает носителю основные свойства и повышает реакционную способность на поверхности. Такая повышенная реакционная способность на поверхности увеличивает реакционную способность в отношении второго металла Me, который используется при второй пропитке.

Вторую пропитку осуществляют по влагоемкости с использованием раствора прекурсора металла. Может осуществляться расщепление прекурсора до оксида металла. Повышение реакционной способности на поверхности, которое обеспечивается путем модификации носителя с использованием щелочноземельного металла, приводит, таким образом, к обогащению металлом Me внешней оболочки тела катализатора по профилю по типу "оболочки яйца" или выгнутому профилю.

Первая и/или вторая пропитка может повторяться один или несколько раз для достижения необходимой концентрации металла. Например, пропитка Ni может осуществляться один, два или несколько раз для достижения оптимальной концентрации Ni в образовавшейся оболочке. Повторяющаяся первая и вторая пропитка может осуществляться с последующим обжигом или без последующего обжига.

В контексте настоящего изобретения профиль по типу "оболочки яйца" означает, что металл присутствует в поверхностной области тела катализатора. В случае профиля по типу "оболочки яйца" концентрация металла снижается до нуля и практически до нуля в центральной области тела катализатора. Слой, содержащий металл, предпочтительно имеет толщину менее 1000 мкм, например менее 500 мкм.

В контексте настоящего изобретения выгнутый профиль означает, что металл в основном присутствует в слое в поверхностной области таблетки катализатора, при этом концентрация металла снижается, но не до нуля в центральной области тела катализатора.

Необходимая или предпочтительная толщина оболочки зависит от конкретного применения. Чем выше уровень реакций, имеющих ограничения по массопереносу, тем тоньше оболочка. Таким образом, например, катализаторы, предназначенные для применения во вторичных риформерах, могут иметь более тонкую оболочку, чем катализаторы, предназначенные для применения в первичных риформерах.

В катализаторах, которые будут использоваться при температурах, например, 1000-1200°C, может быть достаточно тонкой пропитки оболочки (например, менее 200 мкм), так как реакция имеет жесткие ограничения по массопереносу.

В катализаторах, которые будут использоваться при температурах, например, 700-1000°C, предпочтительно использовать пропитку оболочки с большей толщиной (например, менее 400 мкм), так как реакция имеет меньшие ограничения по массопереносу.

Профиль тела катализатора по концентрации металла определяется с применением сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием безэталоного анализа путем энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии (EDS) для определения химического состава. Толщина оболочки определяется как расстояние от внешней поверхности тела катализатора до точки, где концентрация металла составляет 150% от средней концентрации металла, которая рассчитывается как средняя концентрация от 800 мкм до центра тела катализатора. Концентрация металла в оболочке рассчитывается как среднее значение измеренных концентраций металла в оболочке.

Объем порового пространства, пористость и удельная поверхность по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) влияют на результаты пропитки. Предпочтительно носитель имеет объем порового пространства 200-400 мл/кг и/или удельную поверхность по методу БЭТ 2,0-50 м²/г, например 2-25 м²/г. Удельная поверхность определяется путем одноточечного БЭТ-анализа. Образец помещают в U-образную трубку и сушат при 300°C в потоке гелия в течение 8 ч. После этого U-образную трубку с образцом охлаждают в ванне с жидким азотом, при воздействии на образец потоком 30% азота в гелии азот адсорбируется в образец. Содержание азота в газе, выходящем из U-образной трубки с образцом, определяют с помощью ДТ (детектора теплопроводности). После того как адсорбция пришла к равновесию, охлаждающую ванну убирают, регистрируют и интегрируют пик десорбции. Удельную поверхность по методу БЭТ вычисляют из количества азота, который десорбируется из образца.

Таким образом, с использованием настоящего способа возможно контролировать распределение металла Me в теле катализатора. Т.е. способом по настоящему изобретению предоставляется катализатор, в котором активный металл находится лишь в тех зонах таблетки катализатора (или, по меньшей мере, преимущественно в таких зонах), где в ходе каталитического способа осуществляют кинетический контроль реакции, например реакции парового риформинга. Это означает, что активный металл отсутствует или присутствует в весьма ограниченном количестве в центре носителя, т.е. металл отсутствует или присутствует в ограниченном количестве в зонах тела катализатора, где осуществляют термодинамический контроль реакции или где реакция находится в равновесии.

В случае когда содержание металла ограничено оболочкой тела катализатора, также ограничиваются вторичные реакции, такие как образование аммиака.

Предпочтительными носителями могут быть алюмошпинель, такая как алюмомagneзиальная шпинель, алюминат кальция (например, CaAl₁₂O₁₉, CaAl₄O₇C), оксид циркония, различные оксиды алюминия, например α- или γ-Al₂O₃ и/или их комбинации. Предпочтительными являются алюминат кальция и/или алюмомagneзиальная шпинель, так как с их использованием можно получить в результате тело катализатора с высокой прочностью, которое способно выдерживать воздействие высоких температур и/или высокого давления пара при способах риформинга. Как было указано выше, первое вещество, которое наносится в виде первого раствора прекурсора, может являться щелочноземельным металлом, таким как Mg, Ca, Sr и/или Ba.

С помощью настоящего изобретения обеспечивается возможность создания оболочки, богатой металлом, на носителе из относительно инертного материала.

Носители, используемые для парового риформинга, зачастую подвергаются спеканию при высоких температурах для того, чтобы обеспечить высокую прочность носителя, чтобы он мог выдерживать высокие температуры и высокие давления пара. Тем не менее, при спекании не только увеличивается прочность носителя, но и уменьшается реакционная способность, что делает более сложной задачу по увеличению концентрации металла в оболочке. Носители для парового риформинга могут содержать алюмомagneзиальную шпинель или Ca-алюминат, так как они обеспечивают высокую термическую стабильность, высокую прочность таблетки и достаточную площадь поверхности после спекания при чрезвычайно высоких температурах. С помощью других обычно используемых носителей, таких как γ-Al₂O₃ или других переходных оксидов алюминия, можно получить каталитическую поверхность большей площади, однако они обладают недостаточной стабильностью в условиях высоких температур и высокого давления пара. Для γ-Al₂O₃ также требуются высокие температуры спекания для придания таблетке

прочности и достаточной термической стабильности при соответствующих условиях парового риформинга, и, следовательно, после высокотемпературной обработки γ - Al_2O_3 легко трансформируется в α - Al_2O_3 , который, в свою очередь, имеет крайне низкую площадь поверхности и в некоторых случаях не подходит для применения для парового риформинга. Кроме того, носители на основе алюмомагнезиальной шпинели или алюминатов Са обладают более основными свойствами по сравнению с носителями на основе алюмошпинели, что обеспечивает возможность функционирования при низких отношениях пар/углерод без риска нагарообразования в слое катализатора, которое существенно уменьшает срок службы катализатора. Другими словами, при соответствующих условиях парового риформинга может быть предпочтительно использовать носители на основе алюмомагнезиальной шпинели или алюминатов Са для обеспечения функционирования без углерода. Наконец, носители на основе алюмомагнезиальной шпинели, или Са-алюминатов, или их комбинаций являются предпочтительными по сравнению с носителями на основе оксида алюминия для применения в сфере парового риформинга.

Предпочтительно носитель содержит 50-99% MgAl_2O_4 и/или алюмината Са, например, по меньшей мере 80% MgAl_2O_4 и/или алюмината Са. Например, носитель содержит по меньшей мере 90% MgAl_2O_4 и/или алюмината Са, например, по меньшей мере 90% MgAl_2O_4 и/или по меньшей мере 90% алюмината Са. Алюминат кальция может быть в форме гибонита (CaAl_2O_4), гроссита (CaAl_2O_4), моноалюмината кальция (CaAl_2O_4) или их комбинации.

Могут быть выбраны щелочноземельные металлы, так как они повышают реакционную способность носителя по отношению к прекурзору металла.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления изобретения концентрация оксида/гидроксида щелочноземельного металла составляет 0,5-10 мас.% после пропитки. Предпочтительно 1-6 мас.%, например 1,5-5 мас.%. Заявителем было доказано, что при концентрации, например, 1,5 мас.% MgO очевидно происходит образование оболочки. Аналогично заявителем было доказано, что при концентрации 1,5 мас.% СаО обеспечивается повышенная концентрация Ме в области оболочки и что при концентрации 3 мас.% СаО очевидно происходит образование оболочки.

Первое расщепление предпочтительно осуществляют при температуре 300-900°C, например при 350-700°C и/или 400-600°C.

Температура первого расщепления может быть выбрана в зависимости от первого раствора прекурсора. Например, нитраты могут расщепляться при температуре в диапазоне 350-600°C.

Первое расщепление может осуществляться в различных атмосферах, включая, помимо прочего, воздух, H_2 , N_2 и/или прочие инертные материалы или восстановительные газы. Время расщепления может варьироваться в зависимости, например, от первого раствора прекурсора, температуры расщепления и/или атмосферы расщепления.

Вторым прекурсором металла может быть, например, нитрат Ме, ацетат Ме, а также комплексы, такие как цитрат Ме, Ме-этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) или Ме-этилендиамин (EDA). Прекурсор металла может быть выбран для придания необходимой реакционной способности между прекурсором металла и поверхностью модифицированного проводника.

Пропитанный носитель может при необходимости высушиваться между второй пропиткой и вторым расщеплением, так как при некоторых условиях это может способствовать пропитке оболочки.

Этап высушивания может осуществляться в атмосфере воздуха, например, при температурах в диапазоне 80-150°C.

Второе расщепление предпочтительно осуществляют при температуре 250-600°C, например при 300 и/или 450°C.

Второе расщепление может осуществляться в атмосфере воздуха, H_2 , N_2 или другой атмосфере, предпочтительно в течение 0,5-5 ч, например в течение 1-4 ч.

При втором расщеплении определенный прекурсор металла может, в зависимости от применяемой атмосферы расщепления, расщепляться на оксид металла, металл или их комбинацию.

Например, металл может присутствовать в виде NiO или Rh_2O_3 после расщепления в воздухе. В случае восстановления и/или в ходе функционирования при условиях риформинга металлы могут присутствовать, по меньшей мере частично, в восстановленной форме, как, например, Ni , Rh , Ru и т.д.

Полученное тело катализатора может предпочтительно использоваться в способе парового риформинга, первичного и/или вторичного риформинга и/или в способе частичного каталитического окисления метана.

Образовавшийся катализатор имеет центральную секцию и секцию оболочки. Центральная секция содержит материал носителя, пропитанный оксидом или гидроксидом щелочноземельного металла. Секция оболочки содержит материал носителя, пропитанный оксидом или гидроксидом щелочноземельного металла, а также металлом Ме.

Толщина секции оболочки может варьироваться, однако толщина может быть в диапазоне, например, 5-1000 мкм, например 10-800 мкм, или 30-700 мкм, или менее 500 мкм, однако более 5 мкм.

Толщина оболочки рассчитывается как расстояние от внешней поверхности тела катализатора до точки, где концентрация металла составляет 150% от средней концентрации металла, которая рассчиты-

вается как средняя концентрация от 800 мкм до центра тела катализатора.

Другими словами, толщина оболочки может определяться как расстояние от внешней поверхности катализатора до точки, где концентрация металла Me составляет 150% от средней концентрации металла Me в центре центральной секции.

В случае если средняя концентрация в центральной секции составляет менее или равна минимальному пороговому значению (приблизительно 0,5 мас.%, на основании EDS), начало оболочки может определяться в точке, где концентрация металла составляет 1,5 раза 0,5 мас. %.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления изобретения может быть предпочтительно, чтобы большая часть металла Me находилась в относительно малой части катализатора. Например, по меньшей мере 90% металла Me, такого как Ni, Ru и/или Rh, может находиться в оболочке (например, во внешнем слое толщиной до 500 мкм) на основании измерений путем EDS или WDS.

Относительная толщина оболочки может варьироваться, однако в соответствии с некоторыми вариантами осуществления изобретения толщина оболочки составляет 50% или менее от радиуса катализатора (среднее расстояние от центра до внешней поверхности), например, менее 30%, или менее 20%, или менее 10% радиуса.

Предпочтительно катализатор может включать центральную секцию и секцию оболочки, при этом носитель представляет собой носитель на основе алюмомагнезиевой шпинели и/или алюминатов кальция, и/или при этом оксид и/или гидроксид щелочноземельного металла представляет собой MgO, Mg(OH)₂, CaO и/или Ca(OH)₂, и секция оболочки содержит алюмомагнезиевую шпинель и/или алюминаты кальция и MgO, Mg(OH)₂, CaO и/или Ca(OH)₂ и по меньшей мере один металл Me.

В зависимости от назначения металлом Me является Ni, Ru и/или Rh.

Концентрация оксида и/или гидроксида щелочноземельного металла, такого как MgO, Mg(OH)₂, CaO и/или Ca(OH)₂, в центральной секции составляет 0,5-10 мас.%, например 1-5 мас.%. Концентрация оксида и/или гидроксида щелочноземельного металла может варьироваться для получения необходимой толщины оболочки. Например, при концентрации 2, 3, 4, 5, 6 мас.% может быть получена тонкая и относительно неглубокая оболочка, которая может быть предпочтительной, например, если предполагается, что катализатор будет использоваться при высоких реакционных температурах, например при 700-1400°C.

В соответствии с некоторыми вариантами осуществления изобретения средняя концентрация Me в оболочке может быть <20 мас.%, <15 мас.%, например 1-15 мас.%, <10 мас.%, например 0,75-10 мас.% или 1,5-10 мас. %.

В катализаторе по настоящему изобретению концентрация Me ниже в центральной части, чем в оболочке. Например, средняя концентрация Me в центральной области может составлять 50% или менее (например, 33% или менее, 25% или менее или 10% или менее) от средней концентрации Me в оболочке.

Предпочтительно концентрация Me составляет <5 мас.% или в некоторых случаях более предпочтительно составляет <2 мас.% в центре. В соответствии с некоторыми вариантами осуществления изобретения концентрация Me составляет практически 0 мас.% в центре катализатора.

Катализатор может иметь цилиндрическую, сферическую, удлиненную шестиугольную и т.д. форму. Для катализатора в соответствии с настоящим изобретением могут использоваться различные формы и размеры таблетки.

Катализатор может иметь тело однородного строения и/или тело с одним или несколькими углублениями и/или сквозными отверстиями.

Диаметр катализатора в различных вариантах осуществления (или, в случае если катализатор имеет не круговую форму, среднее значение длины поперечного сечения) составляет 3-100 мм, предпочтительно 5-50 мм, например 10-35 мм, что может быть применимым для многих промышленных катализаторов.

Таким образом, в соответствии со способом по настоящему изобретению предоставляется катализатор, например катализатор парового риформинга, который обладает значительной прочностью и, следовательно, способен выдерживать зачастую крайне тяжелые условия в ходе каталитических процессов. Например, в ходе парового риформинга, в установках парового риформинга, когда применяются чрезвычайно высокие уровни температуры и парциального водяного давления.

Таким образом, преимуществом нового способа синтеза является то, что при пропитке носителя щелочноземельным металлом повышается основность и/или реакционная способность носителей без изменения прочности или структурной целостности тела катализатора. Это изменяет аффинность носителей для реакции с определенным прекурсором металла на последующей второй пропитке. Таким образом, с использованием настоящего способа возможно контролировать распределение металла, например Ni, в теле катализатора.

Примеры и подробное описание изобретения

Ниже приводятся различные примеры. Примеры должны рассматриваться как приведенные для иллюстрации, они подробно описывают этапы способа и полученного тела катализатора. Приведенные примеры не должны рассматриваться в качестве ограничения объема настоящего изобретения.

Пример I.

Носитель: носитель на основе алюмомагнезиальной шпинели, содержащий 92 мас.% MgAl_2O_4 , 8 мас.% Al_2O_3 с объемом порового пространства 260 мл/кг, пористостью 46% и удельной поверхностью по методу БЭТ 20 м²/г.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости при комнатной температуре раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в течение получаса с получением 3 мас.% CaO на носителе. После пропитки осуществляют разложение нитрата кальция при 550°C.

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости при комнатной температуре раствором нитрата никеля, содержащим 7 мас.% Ni. После пропитки осуществляют разложение нитрата никеля при 450°C.

Пример II.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости при комнатной температуре раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ согласно примеру I, "Носитель".

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости при комнатной температуре раствором 0,6 М (М означает молярную концентрацию, и данная аббревиатура используется по всему тексту документа) ацетата никеля. После пропитки осуществляют разложение нитрата никеля при 450°C.

Пример III.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ согласно примеру I, "Носитель".

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости при 80°C раствором цитрата никеля, содержащим 9 мас.% Ni. Раствор приготовили путем растворения 7,6 г гидрокарбоната никеля, содержащего 42% Ni и 11,4 г лимонной кислоты, в 15 мл воды при 80°C. После пропитки осуществляют разложение цитрата никеля при 450°C.

Пример IV.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ с получением 3 мас.% MgO на носителе. После пропитки осуществляют разложение нитрата магния при 350°C.

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости раствором цитрата никеля согласно примеру III. После пропитки осуществляют разложение цитрата никеля при 450°C.

Пример V.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ согласно примеру IV.

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости при 40°C в течение получаса раствором 1,2 М никелевой EDTA (этилен-диамин тетрауксусной кислоты). Раствор Ni-EDTA приготовили путем растворения 11,2 г EDTA в 30 мл концентрированного аммиачного раствора при 40°C и добавления 11,2 г нитрата никеля. После пропитки осуществляют разложение никелевой EDTA при 450°C.

Пример VI.

Носитель: носитель на основе алюмината кальция, содержащий 53 мас.% CaAl_4O_7 , 33 мас.% CaAl_2O_4 , 13 мас.% Al_2O_3 и 1 мас.% MgAl_2O_4 с объемом порового пространства 280 мл/кг, пористостью 46% и удельной поверхностью по методу БЭТ 2 м²/г.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ согласно примеру I.

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости раствором цитрата никеля согласно примеру III. После пропитки осуществляют разложение цитрата никеля при 450°C.

Пример VII.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ согласно примеру IV.

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости раствором цитрата никеля согласно примеру III. После пропитки осуществляют разложение цитрата никеля при 450°C.

Пример VIII.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ согласно примеру IV.

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости при комнатной температуре раствором 0,5 М никелевого этилендиамина (никелевого EDA). Раствор приготовили путем растворения 4,4 г нитрата никеля в 30 мл деминерализованной воды и добавления 1,8 г этилендиамина. После пропитки осуществляют разложение никелевого EDA при 450°C.

Пример IX.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ согласно примеру IV.

Пропитка носителя прекурсором металла Ru: носитель пропитывают по влагоемкости раствором нитрата нитрозила рутения с получением 0,5 мас.% Ru на носителе. Пропиточный щелок приготовили путем разбавления водой коммерчески доступного раствора, содержащего 8,2% нитрата нитрозила рутения. После пропитки катализатор высушивают при 80°C в течение 1 ч.

Пример X.

Носитель: А носитель, содержащий алюмомагнезимальную шпинель (MgAl_2O_4) и α -оксид алюминия, с объемом порового пространства 406 мл/кг, пористостью 62% и удельной поверхностью по методу БЭТ 4 м²/г.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости раствором 3,5 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Производили обжиг в течение 2 ч при 550°C.

Пропитка носителя раствором прекурсора металла: пропитка в течение 6 мин по влагоемкости раствором, содержащим 0,26 М Rh (в виде $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$), 0,4 М Al (в виде $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) и 2,8 М Mg (в виде $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), где уровень pH раствора был установлен на около 3-3,5 с водным раствором аммиака. Окончательный обжиг при 750°C в течение 2 ч.

Пример XI. Сравнительный пример.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости при комнатной температуре раствором 0,6 М ацетата никеля. После пропитки осуществляют разложение нитрата никеля при 450°C. Пропитку и обжиг повторили два раза.

Пример XII. Сравнительный пример.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя никелевым прекурсором: осуществляют пропитку носителя раствором цитрата никеля согласно примеру III. Пропитку и обжиг повторили один раз.

Пример XIII. Сравнительный пример.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости при 80°C раствором нитрата никеля, содержащим 9 мас.% Ni. После пропитки осуществляют разложение нитрата никеля при 450°C. Пропитку и обжиг повторили еще один раз.

Пример XIV.

Носитель: используют носитель согласно примеру VI.

Пропитка носителя никелевым прекурсором: осуществляют пропитку носителя раствором цитрата никеля в соответствии с процессом, описанным в примере XIII.

Пример XV.

Носитель: Используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя прекурсором металла Ru:

Носитель пропитывают в соответствии с процессом, приведенным в примере IX.

Пример XVI.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель из примера I пропитывают по влагоемкости раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре в течение получаса с получением 1,5 мас.% CaO на носителе. После пропитки осуществляют разложение нитрата кальция при 550°C.

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости раствором цитрата никеля согласно примеру III. После пропитки осуществляют разложение цитрата никеля при 450°C.

Пример XVII.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель из примера I пропитывают по влагоемкости раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре в течение получаса с получением 5,0 мас.% CaO на носителе. После пропитки осуществляют разложение нитрата кальция при 550°C.

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости раствором цитрата никеля согласно примеру III. После пропитки осуществляют разложение

цитрата никеля при 450°C.

Пример XVIII.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости раствором $Mg(NO_3)_2$ с получением 1,5 мас.% MgO на носителе. После пропитки осуществляют разложение нитрата магния при 350°C.

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости раствором цитрата никеля согласно примеру III. После пропитки осуществляют разложение цитрата никеля при 450°C.

Пример XIX.

Носитель: используют носитель согласно примеру I.

Пропитка носителя щелочноземельным металлом: носитель пропитывают по влагоемкости раствором $Mg(NO_3)_2$ с получением 4,5 мас.% MgO на носителе. После пропитки осуществляют разложение нитрата магния при 350°C.

Пропитка модифицированного носителя никелевым прекурсором: носитель пропитывают по влагоемкости раствором цитрата никеля согласно примеру III. После пропитки осуществляют разложение цитрата никеля при 450°C.

Профиль таблеток катализатора по концентрации металла определялся заявителем с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием безэталонного анализа путем энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии (EDS) для химического анализа. Перед анализом осуществляли восстановление катализаторов в водороде и пассивацию в очищенном воздухе (смесь O_2/N_2 с низким содержанием O_2) при комнатной температуре. Восстановление катализаторов на основе Ni, Rh осуществляли при 525°C, а катализаторов на основе Ru - при 350°C. Образцы разделяли на половины (таблеток), которые заделывали в эпоксидный состав и полировали для получения плоской поверхности. Производили повторную заделку заделанных образцов, затем их шлифовали и полировали (с использованием воды). Для предотвращения зарядки в ходе анализа растровым электронным микроскопом на образцы нанесли покрытие из углеродного материала. Полученные профили показаны на фиг. 1-4. Тип профиля и толщина оболочки представлены в табл. 1 и 2. Толщину оболочки рассчитывают как расстояние от внешней поверхности тела катализатора до точки, где концентрация металла составляет 150% от средней концентрации металла, которую рассчитывают как среднюю концентрацию от 800 мкм до центра тела катализатора.

Концентрацию металла в оболочке рассчитывают как среднее значение измеренных концентраций металла в оболочке.

Максимальная концентрация металла в оболочке является наивысшей измеренной концентрацией металла в оболочке, которая, как правило, находится ближе к внешней поверхности.

Термин "выгнутая оболочка" в табл. 1 означает, что оболочка сформирована, однако концентрация металла в центральной части не снижается до нуля или практически до нуля (или ниже минимального порогового значения при измерении 0,5 мас.%).

Для образцов, содержащих Ru, для определения профиля концентрации Ru использовали рассеивающую рентгеновскую спектроскопию с модуляцией длин волн (WDS). Для этого способа используют рутидиевые эталоны для точного определения более низкой концентрации Ru. Следовательно, WDS имеет более низкий предел обнаружения по сравнению с EDS.

Таблица 1. Тип профиля металла и концентрация металла в теле катализатора

Пример	Носитель	Прекурсор	Тип профиля/ толщина	Концентрация металла в оболочке	Максимальная концентрация металла в оболочке
			мкм	мас. %	мас. %
I	MgAl ₂ O ₄ /CaO	Ni-нитрат	оболочка - 742	4	5
II	MgAl ₂ O ₄ /CaO	Ni-ацетат	оболочка - 176	1	1.5
III	MgAl ₂ O ₄ /CaO	Ni-цитрат	оболочка - 155	4	7
IV	MgAl ₂ O ₄ /MgO	Ni-цитрат	оболочка - 46	7	8
V	MgAl ₂ O ₄ /MgO	Ni-EDTA	Оболочка выгнутого профиля-376	3	4
VI	Алюминат Ca/CaO	Ni-цитрат	оболочка - 447	4	6
VII	Алюминат Ca/MgO	Ni-цитрат	оболочка выгнутого профиля-103	8	11
VIII	MgAl ₂ O ₄ /MgO	Ni-EDA	Оболочка выгнутого профиля – 90	2	2.2
IX	MgAl ₂ O ₄ /MgO	Ru(NO)(NO ₃) ₃	оболочка-90	2	2.6
X	MgAl ₂ O ₄ /MgO	Rh-нитрат	оболочка-200	2	3.9

Таблица 2. Сравнительный пример: тип профиля металла и концентрация металла в теле катализатора

Пример	Носитель	Прекурсор	Тип профиля/толщина	Концентрация металла
				мас. %
XI	MgAl ₂ O ₄	Ni-ацетат	однородные	3
XII	MgAl ₂ O ₄	Ni-цитрат	однородные	4-11
XIII	MgAl ₂ O ₄	Ni-нитрат	однородные	8
XIV	Алюминат Ca	Ni-цитрат	однородные	12
XV	MgAl ₂ O ₄	Ru(NO)(NO ₃) ₃	однородные	1

Фиг. 1. Профили концентрации никеля, измеренные путем энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии (EDS) в поперечном разрезе тела катализатора, для примеров I-VIII. Измерение линейного сканирования осуществляли от внешней поверхности тела катализатора внутрь. Присутствует погрешность ± 30 мкм в точке измерения. Значение 1000 мкм использовали как центр этих графиков и соответствующих значений таблицы.

Фиг. 2. Профили концентрации никеля, измеренные путем энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии (EDS) в поперечном разрезе тела катализатора, для примеров XI-XIV. Измерение линейного сканирования осуществляли от внешней поверхности тела катализатора внутрь. Присутствует погрешность ± 100 мкм в точке измерения.

Фиг. 3. Профили концентрации рутения, измеренные путем рассеивающей рентгеновской спектроскопии с модуляцией длин волн (WDS) в поперечном разрезе тела катализатора, для примеров IX и XV. Измерение линейного сканирования осуществляли от внешней поверхности тела катализатора внутрь.

Фиг. 4. Профили концентрации родия, измеренные путем энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии (EDS) в поперечном разрезе тела катализатора, для примера X. Измерение линейного сканирования осуществляли от внешней поверхности тела катализатора внутрь.

Фиг. 5. Профили концентрации никеля, измеренные путем энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии (EDS) в поперечном разрезе тела катализатора, для примеров I-XVI-XVII. Измерение линейного сканирования осуществляли от внешней поверхности тела катализатора внутрь. При концентрации 1,5 мас. % CaO обеспечивается повышенная концентрация Ni в области оболочки и, что при концентрации 3 и 5 мас. % CaO очевидно, происходит образование тонкой оболочки. Видно, что при концентрации 5 мас. % происходит образование немного более тонкой оболочки по сравнению с концентрацией 3 мас. %.

Фиг. 6. Профили концентрации никеля, измеренные путем энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии (EDS) в поперечном разрезе тела катализатора, для примеров IV-XVIII-XIX. Измерение линейного сканирования осуществляли от внешней поверхности тела катализатора внутрь.

При концентрации 1,5 мас. % MgO обеспечивается очевидная область оболочки и, что при концен-

трации 3 и 4,5 мас.% MgO очевидно, регистрируется образование тонкой оболочки. Видно, что при концентрации 3 мас.% происходит образование немного более тонкой оболочки по сравнению с концентрацией 5 мас.%.

Фиг. 7. Оптические изображения пропитанных цилиндров, 4 мм, которые разрезаны посередине в поперечном разрезе. На изображениях видны зоны, содержащие никель (серого или черного цвета), и зоны, не содержащие никель (белого цвета). Для этих примеров для начала использовали такие же носители на основе алюмомагнезиальной шпинели или алюминатов Ca в соответствии с описанием в примерах I и VI, однако сформированные (спрессованные) в цилиндры, 4 мм. Вначале цилиндры были предварительно модифицированы с использованием различных количеств CaO или MgO, в соответствии с описанием в примерах I и IV, а затем пропитывались нитратом или ацетатом Ni или раствором цитрата Ni в соответствии с описанием в примерах I, II и III. Ниже приведена подробная информация по носителю, мас.% предварительного модификатора и прекурсора никеля.

(A) Носитель на основе алюмомагнезиальной шпинели без предварительного модификатора, пропитанный раствором нитрата Ni.

(B) Носитель на основе алюмината кальция без предварительного модификатора, пропитанный раствором нитрата Ni.

(C) Носитель на основе алюмомагнезиальной шпинели, предварительно модифицированный 4,5 мас.% MgO и пропитанный раствором нитрата Ni.

(D) Носитель на основе алюмината кальция, предварительно модифицированный 4,5 мас.% MgO и пропитанный раствором нитрата Ni.

(E) Носитель на основе алюмината кальция, предварительно модифицированный 1,5 мас.% MgO и пропитанный раствором ацетата Ni.

(F) Носитель на основе алюмомагнезиальной шпинели, предварительно модифицированный 3,0 мас.% CaO и пропитанный раствором цитрата Ni.

(G) Носитель на основе алюмомагнезиальной шпинели, предварительно модифицированный 4,5 мас.% MgO и пропитанный раствором цитрата Ni.

(H) Носитель на основе алюмомагнезиальной шпинели, предварительно модифицированный 4,5 мас.% MgO и пропитанный раствором ацетата Ni.

(I) Носитель на основе алюмомагнезиальной шпинели, предварительно модифицированный 5,0 мас.% CaO и пропитанный раствором ацетата Ni.

(J) Носитель на основе алюмината кальция, предварительно модифицированный 4,5 мас.% MgO и пропитанный раствором ацетата Ni.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения катализатора, включающий следующие этапы:
предоставление носителя, содержащего алюмошпинели и/или алюминаты кальция,
модификация указанного носителя путем первой пропитки с использованием по меньшей мере одного щелочноземельного металла в первом растворе прекурсора металла,
расщепление первого прекурсора металла при температуре от 300 до 900°C с образованием по меньшей мере одного оксида или гидроксида металла с получением в результате модифицированного носителя,
осуществление второй пропитки по влагоемкости с использованием второго раствора прекурсора, содержащего по меньшей мере один металл Me, во втором растворе,
расщепление второго прекурсора с получением в результате тела катализатора, внешняя оболочка которого богата по меньшей мере одним металлом Me, при этом указанный по меньшей мере один металл присутствует в концентрации, имеющей профиль по типу яичной скорлупы и/или выгнутый профиль, причем металлом является Ni, Ru и/или Rh.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что носитель имеет объем порового пространства 200-400 мл/кг и/или удельная поверхность по методу БЭТ составляет 2-50 м²/г.
3. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий повторение второй пропитки один или несколько раз.
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что первый раствор прекурсора металла представляет собой нитрат, карбонат или гидроксид щелочноземельных металлов.
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что первое расщепление осуществляют при 350-550°C.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что щелочноземельный металл выбран из группы Mg, Ca, Sr и/или Ba.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что концентрация щелочноземельного металла составляет 0,5-10 мас.% после пропитки.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что вторым расторителем является прекурсор металла Me в форме нитрата, ацетата, цитрата EDTA и/или EDA.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что пропитанный носитель высушивают между второй пропиткой и вторым расщеплением.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что второе расщепление осуществляют при температуре 350-600°C.

11. Катализатор, полученный способом по любому из пп.1-10, включающий секцию ядра и секцию оболочки, отличающийся тем, что

секция ядра включает носитель и по меньшей мере один оксид щелочноземельного металла и/или гидроксид щелочноземельного металла, где концентрация оксида щелочноземельного металла и/или гидроксида щелочноземельного металла в секции ядра составляет 0,5-10 мас.%,;

секция оболочки включает носитель и по меньшей мере один оксид щелочноземельного металла и/или гидроксид щелочноземельного металла и по меньшей мере один металл Me,

где носитель представляет собой носитель на основе алюмошпинели и/или алюминатов кальция и где оксид щелочноземельного металла и/или гидроксид щелочноземельного металла представляет собой MgO , $Mg(OH)_2$, CaO и/или $Ca(OH)_2$,

и где толщина оболочки составляет 10-1000 мкм, при этом толщина оболочки рассчитывается как расстояние от внешней поверхности тела катализатора до точки, где концентрация металла Me составляет 150% от средней концентрации металла Me, которая рассчитывается как средняя концентрация от 800 мкм до центра тела катализатора, причем металлом Me является Ni, Ru и/или Rh.

12. Катализатор по п.11, отличающийся тем, что концентрация оксида и/или гидроксида щелочноземельного металла, предпочтительно MgO , $Mg(OH)_2$, CaO и/или $Ca(OH)_2$, в секции ядра составляет 1-5 мас.%,

13. Катализатор по любому из пп.11-12, отличающийся тем, что концентрация Me в оболочке составляет менее 20 мас.%, менее 15 мас.%, менее 10 мас.%, предпочтительно 0,75-10 мас.%,

14. Катализатор по любому из пп.11-13, отличающийся тем, что объем порового пространства составляет 200-500 мл/кг и/или удельная поверхность по методу БЭТ составляет 2-50 м²/г.

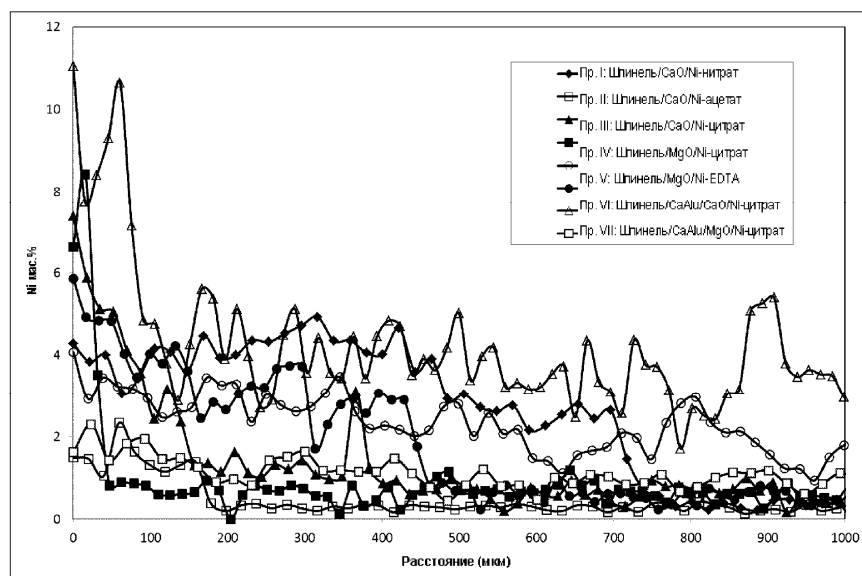
15. Катализатор по любому из пп.11-14, отличающийся тем, что толщина оболочки составляет 40-500 мкм.

16. Катализатор по любому из пп.11-15, отличающийся тем, что толщина оболочки составляет 50-300 мкм.

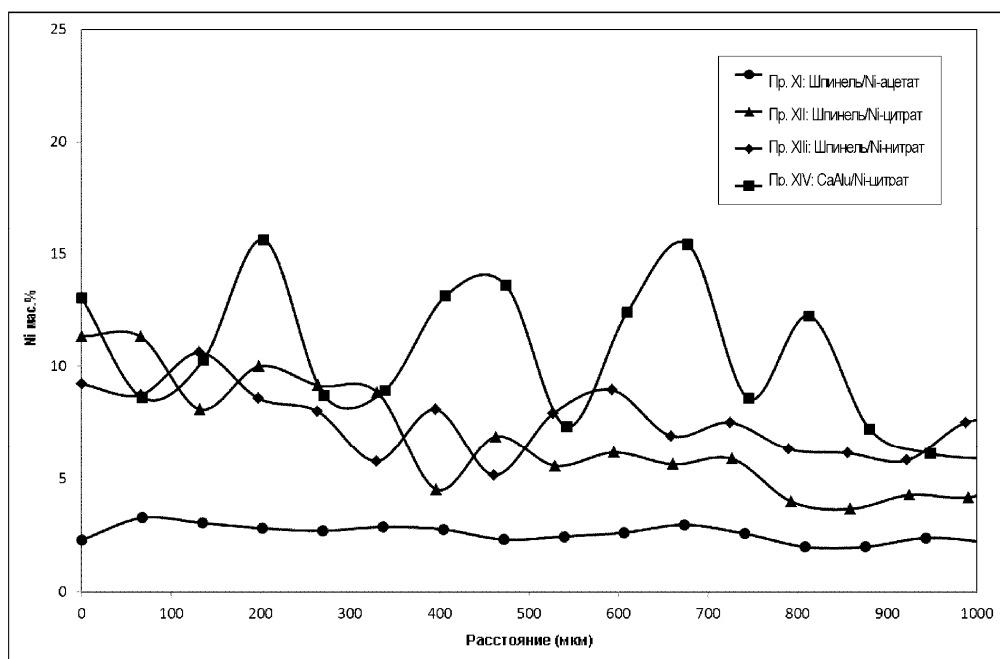
17. Катализатор по любому из пп.11-16, имеющий радиус 5-100 мм.

18. Катализатор по любому из пп.11-17, имеющий сферическую, цилиндрическую или другую форму.

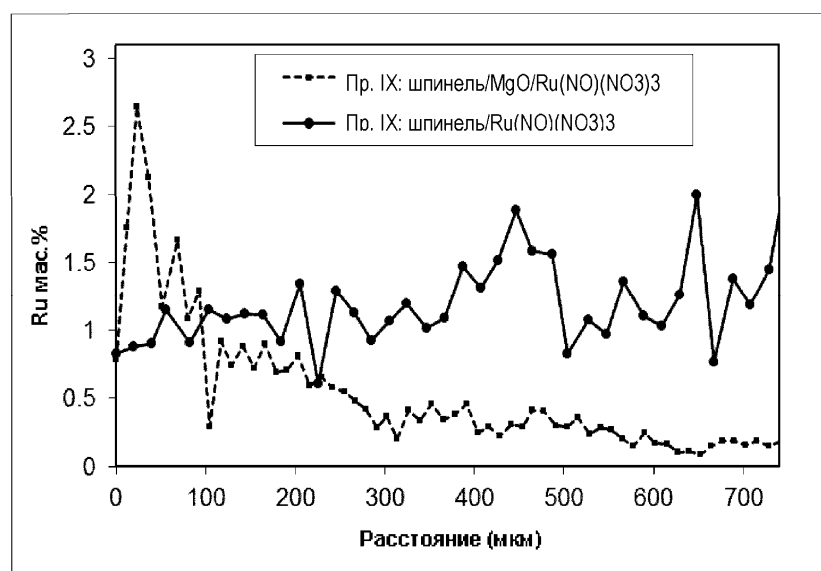
19. Катализатор по любому из пп.11-18, представляющий собой сплошное тело и/или тело с одним или несколькими углублениями и/или сквозными отверстиями.



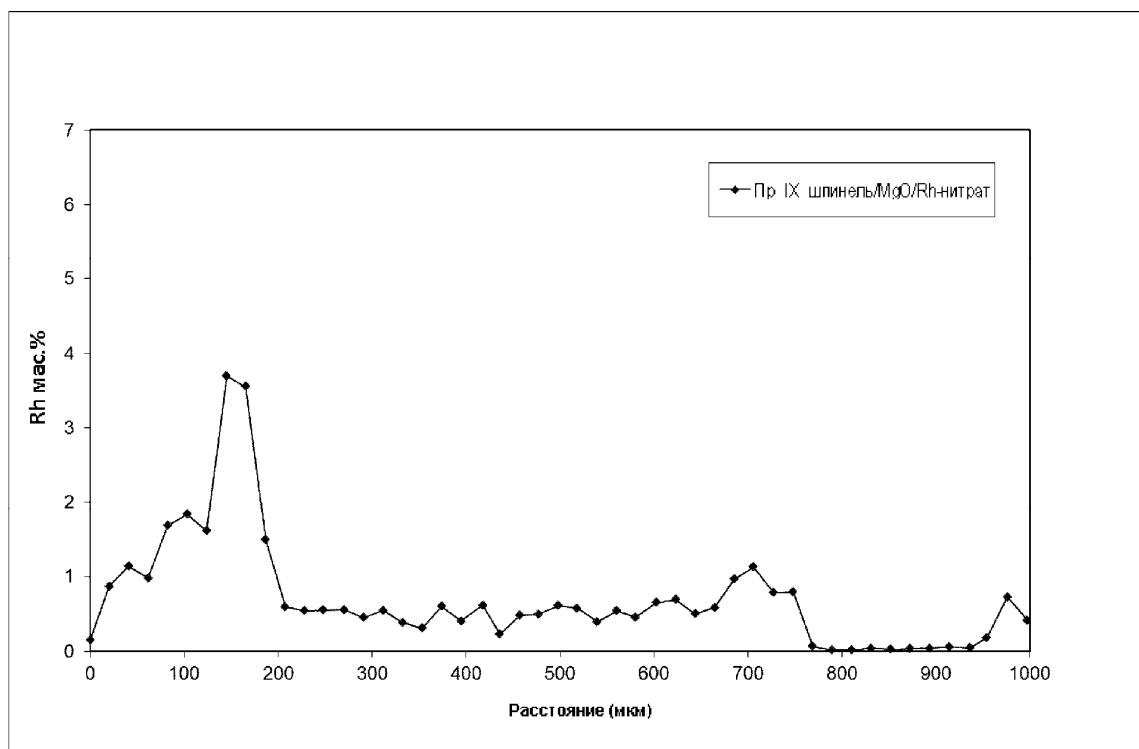
Фиг. 1



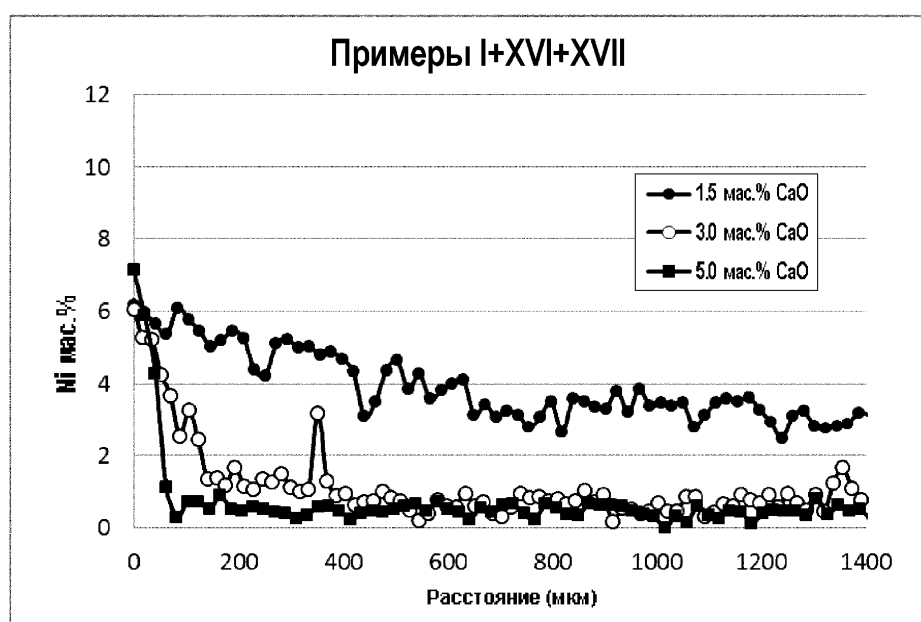
Фиг. 2



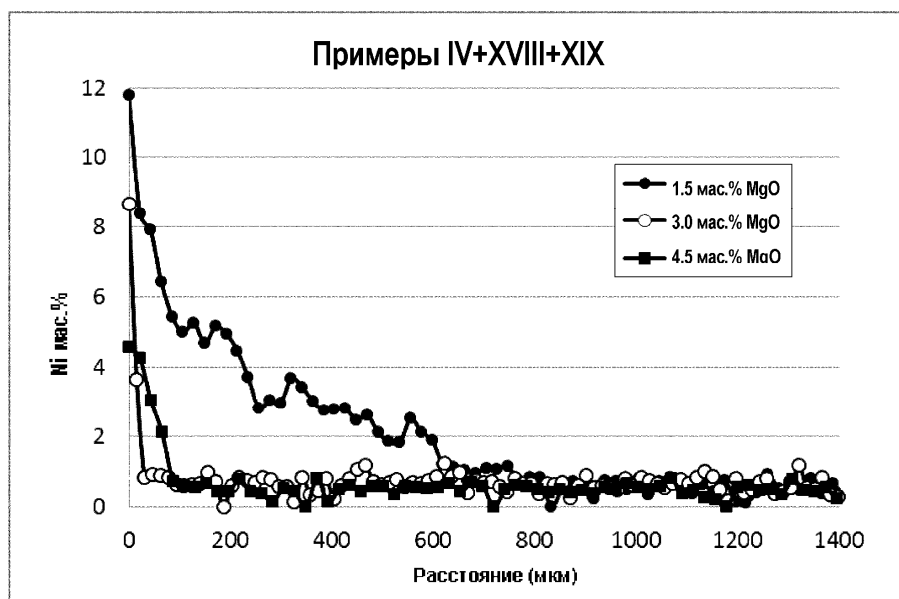
Фиг. 3



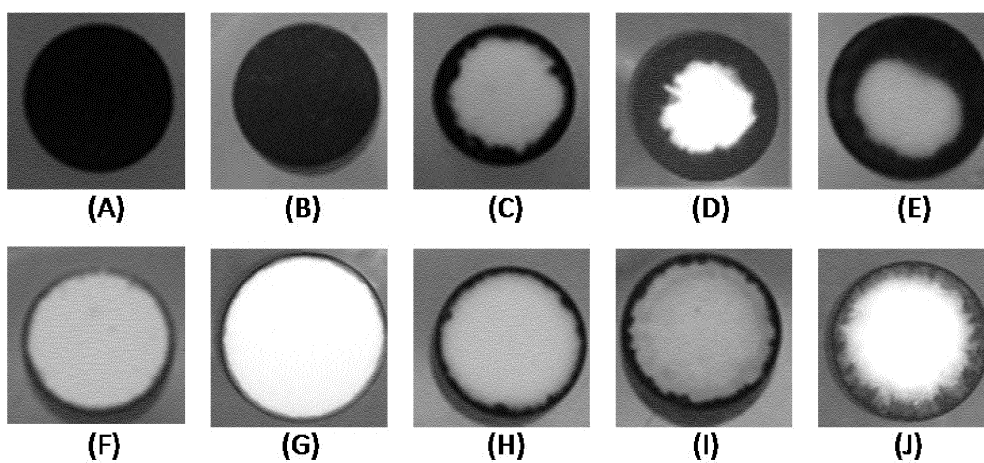
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2