

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202292155** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.11.17

(22) Дата подачи заявки
2021.01.29

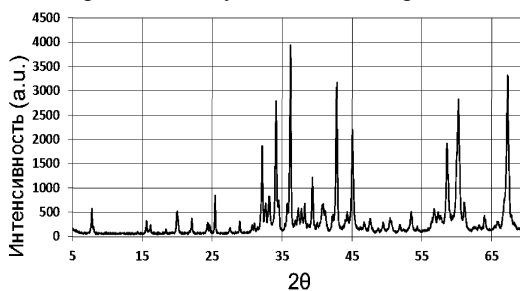
(51) Int. Cl. *B01J 23/755* (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)

(54) КАТАЛИЗАТОР РИФОРМИНГА

(31) РА 2020 00126
(32) 2020.01.31
(33) DK
(86) PCT/EP2021/052146
(87) WO 2021/152116 2021.08.05
(71) Заявитель:
ТОПСЁЭ А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Овесен Шарлоттэ Финдинг, Даугаард
Кристиан, Моралес Кано Фернандо
(DK)
(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(57) Новый катализатор парового риформинга, содержащий хибонит и калиевый бета-глинозем с повышенной устойчивостью, улучшенной активностью, сниженным выщелачиванием калия и уменьшением проблем коксования. Изобретение также касается способа получения нового катализатора, а также применения нового катализатора в реакторах риформинга, на установке для производства газообразного водорода или на установке для производства синтез-газа.



A1

202292155

202292155

A1

Катализатор риформинга

Область изобретения

Настоящее изобретение касается нового катализатора парового риформинга с повышенной устойчивостью, улучшенной активностью, сниженным выщелачиванием калия и уменьшением проблем коксования. Изобретение также касается способа получения нового катализатора, а также использования нового катализатора в реакторах риформинга, на установке для производства газообразного водорода или на установке для производства синтез-газа.

Уровень техники

Паровой риформинг природного газа или лигроина – важный путь для производства водорода и синтез-газа. Условия использования катализатора являются достаточно жесткие. Пар вступает в реакцию с водородом при высоких температурах (350 - 1100 °C) в присутствии катализатора на основе металла с образованием, главным образом, монооксида углерода и водорода. Наиболее часто используемым катализатором в рамках реакции парового риформинга является никель, но также применяют и другие металлы, такие как Ru, Rh, Ir, Pt и Pd. Металл, как правило, находится на алюмооксидной подложке или промотированной алюмооксидной подложке.

Соответственно, промышленное применение катализаторов парового риформинга в рамках указанных технологических процессов сопряжено с рядом трудностей. Например, важно

- обеспечить активность катализатора на протяжении длительного периода времени,
- минимизировать нагарообразование на катализаторе с тем, чтобы сохранить его активность,
- обеспечить стабильность тела катализатора при высоких температурах, а также обеспечить большой объем порового пространства.

Высокая активность катализатора на протяжении всего жизненного цикла катализатора важна в плане обеспечения оптимальной эффективности работы, поскольку повышенная активность позволит преобразовывать высшие

углеводороды при относительно низкой температуре, при этом возможности для нагарообразования снижаются.

Известной проблемой катализаторов парового риформинга является образование нагара под действием высших углеводородов, например, на катализаторе на основе Ni (также называется коксованием). Нагарообразование отрицательно влияет на катализатор, поскольку на стенках реактора и теле катализатора происходит отложение пироуглерода, а также снижается теплообмен со слоем катализатора. Еще одна проблема заключается в образовании нитевидного кокса, который в конечном счете заполняет поры катализатора и, в дополнение к снижению его активности, может приводить к нарушению целостности тела катализатора. Щелочные металлы, как известно, способствуют газификации углерода, таким образом, препятствуя образованию пироуглерода или снижая его количества. Щелочные металлы, как известно, также препятствуют образованию нитевидного кокса в катализаторах на основе никеля путем адсорбции щелочных металлов на частицах никеля, таким образом, замедляя процесс нагарообразования на активном участке катализатора. Тем не менее, щелочные металлы оказывают и отрицательное влияние, поскольку снижают активность риформинга и демонстрируют тенденцию к миграции из катализатора в условиях реакции парового риформинга по мере того, как щелочной металл реагирует с водой с образованием летучей гидроокиси щелочного металла. Это приводит к потере полезных свойств щелочных металлов и отложению щелочного металла в рамках дальнейшего технологического процесса.

В US2018345255 представлен катализатор парового риформинга, содержащий носитель и размещаемый на нем катализатор. Носитель содержит сложный оксид, в состав которой входят Ce и Zr. На носителе размещают Ni и Ti. Получаемый катализатор парового риформинга способен предотвращать снижение каталитической активности за счет загрязнения серой, а также обеспечивать высокий уровень преобразования углеводорода в водород без расхода дорогостоящих благородных металлов.

WO 14/048740 раскрывает способ получения никелевого катализатора с подложкой для парового риформинга, например, природного газа или лигроина, при котором осуществляют сначала кальцинирование, а затем спекание водной смеси, содержащей соль щелочного металла, а также другие соли металлов, для

образования материала подложки, в результате чего в подложке создается запас щелочного металла в форме фаз щелочного бета-глинозема. Образовавшийся запас медленно высвобождает калий, который выходит на поверхность, где на материале носителя размещены частицы никеля, которые препятствуют нагарообразованию. Улавливание щелочных металлов в рамках подложки ограничивает миграцию щелочных металлов и обеспечивает медленное высвобождение калия и выход его на поверхность катализатора. В течение своего жизненного цикла полученный катализатор демонстрирует прекрасную активность и достаточную стойкость к нагарообразованию, одновременно с этим ограничивая миграцию калия в рамках последующего технологического процесса. Указано, что конечный материал подложки содержит 8 мас.% или более калиевого бета-глинозема, 30 - 90 мас.% алюмомагнезиальной шпинели, 0 - 60 мас.% гроссита и/или хибонита и 0 - 5 мас.% альфа-глинозема. Тем не менее, в рамках документа фазам алюмината кальция какое-либо значение, значимость или важность не придаются. Фактически, примеры включают в себя лишь незначительное количество хибонита (по меньшей мере, менее 5 мас.% от подложки) и значительное количество гроссита (по меньшей мере, более 10 мас.% от подложки). В частности, все примеры включают гораздо больше гроссита, чем хибонита.

WO 2005/092497 раскрывает промотированный кальцием и стабилизированный титаном никелевый катализатор риформинга на алюминиевой подложке, который подходит для реакций риформинга в потоках сырья, содержащих значительное количество CO и CO₂, незначительное количество пара и относительно большое количество соединений серы. Для целей снижения нагарообразования катализатор может быть пропитан калием. Катализатор может использоваться в реакциях риформинга для получения синтетического газа и обладает преимуществами при получении синтетического газа с низким соотношением водорода и монооксида углерода, который может использоваться для таких целей, как восстановление железной руды.

Сохраняется потребность в катализаторах и подложке для катализаторов с увеличенным жизненным циклом при эксплуатации в условиях парового риформинга (окончание активности использования), повышенной активностью парового риформинга, а также отличной устойчивостью к нагарообразованию и высокой прочностью тела катализатора.

Краткое изложение сущности изобретения

Авторы настоящей патентной заявки ставили своей целью повышение качества катализаторов согласно WO 14/048740, содержащих запас щелочи в виде щелочных фаз бета-глинозема, образованных внутри подложки.

Указанные катализаторы относятся к группе переходных металлов на промотированной щелочью керамической подложке, которая содержит щелочные фазы бета-глинозема. В целом, кристаллические структуры и, соответственно, физические и химические свойства указанных катализаторов нельзя прогнозировать, соответственно, они могут варьироваться в зависимости от относительных количеств каждого металла и состава использованного сырья. Кроме того, образовавшиеся кристаллические структуры могут зависеть от способа получения катализаторов. Другими словами, количество свободной энергии Гиббса, выделяемое в процессе образования различных кристаллических структур, существенно варьируется. Таким образом, в качестве единственного реалистичного варианта ранее рассматривалась оптимизация единственной структуры при оптимизации состава катализатора.

Авторами изобретения неожиданно было установлено, что даже несмотря на то, что количество свободной энергии Гиббса, необходимое для образования соответственно хибонитовой фазы и фазы щелочного бета-глинозема, существенно отличается, в случае с определенными молярными соотношениями алюминия и кальция, а также в присутствии калия и титана, стало возможным получить подложку катализатора, которая богата хибонитовой фазой и при этом сохраняет высокую степень присутствия фазы щелочного бета-глинозема.

В соответствии с одним из аспектов настоящего изобретения, подложка катализатора предусмотрена для использования в паровом риформинге, при этом после кальцинирования подложка содержит, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита и 10 - 35 мас.% калиевого бета-глинозема.

Авторы изобретения установили, что катализаторы, в которых использовали указанную подложку, демонстрируют высокую стабильность калия, более продолжительную активность риформинга, прекрасную устойчивость к нагарообразованию и отличную механическую прочность по сравнению с катализаторами известного уровня техники.

Кроме того, авторами изобретения неожиданно было установлено, что для катализаторов на основе подложки катализатора согласно настоящему изобретению характерны дополнительные преимущества, поскольку в восстановительной среде они демонстрировали значительно более высокие восстановительные свойства.

Подложка катализатора после спекания предпочтительно содержит совокупно менее 30 мас.% гроссита глинозема с кристаллической структурой (CaAl_4O_7) и/или альфа-глинозема ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Авторы изобретения установили, что и альфа-глинозем, и гроссит в результате реакций разложения, растрескивания и полимеризации способствуют нагарообразованию. Оно обычно наблюдается в процессе риформинга лигроина, но также может наблюдаться в процессе риформинга тяжелого природного газа в зависимости от состава сырья. Известно, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (альфа-глинозем) в составе подложки катализатора снижает кислотность. Авторами изобретения неожиданно было установлено, что в случае с молярными соотношениями $\text{Al}:\text{Ca}$ более 8 и менее 20, образовывалось очень большое количество хибонита и калиевого бета-глинозема, а также очень малое количество гроссита и альфа-глинозема. Ими также было установлено, что в случае с молярными соотношениями $\text{Al}:\text{Ca}$ более 8 и менее 14, в подложке катализатора отсутствует $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При соотношении $\text{Al}:\text{Ca}$ более 14, но менее 20, образовывалось незначительное количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Тем не менее, существенного влияния на катализатор это не оказывало.

В соответствии еще с одним аспектом настоящего изобретения предусмотрен катализатор парового риформинга, содержащий 75 - 90 мас.% подложки катализатора по настоящему изобретению, а также 10 - 25 мас.% оксида никеля на основе кальцинированного катализатора.

Указанный катализатор, который богат хибонитовой фазой и фазой калиевого бета-глинозема, представляет собой катализатор парового риформинга с увеличенным циклом эксплуатации, повышенной активностью парового риформинга, а также отличной устойчивостью к нагарообразованию, а также высокой прочностью тела катализатора. Кроме этого, для указанных катализаторов характерны более высокие восстановительные свойства в восстановительной среде. Все указанные преимущества способствуют увеличению срока эксплуатации катализаторов парового риформинга в рамках установки. Таким

образом, получен более эффективный катализатор, использование которого повышает производительность.

Катализатор может, например, использоваться в составе первичного или трубного парового риформера. Предпочтительно выполнялось промотирование титаном процесса образования хибонитовой фазы, при этом было зафиксировано лишь незначительное сокращение фазы калиевого бета-глинозема.

Катализатор может использоваться в паровом риформинге тяжелого природного газа, при этом в процессе эксплуатации нагарообразование по большей части отсутствует.

Способ получения подложки катализатора по настоящему изобретению важен для получения необходимого количества хибонитовой фазы и фазы калиевого бета-глинозема.

В соответствии еще с одним из аспектов настоящего изобретения предусмотрен способ получения подложки катализатора для использования в паровом риформинге, включающий:

- i. Предоставление экструдированной пасты для подложки катализатора, содержащей
 - алюминий в диапазоне 85 - 94 мол.% на общее количество металла, присутствующего в пасте,
 - кальций в диапазоне 4,7 - 12 мол.% Са на общее количество металла, присутствующего в пасте,
 - титан в диапазоне 0,1 - 2,7 мол.% Ti на общее количество металла, присутствующего в пасте, а также
 - калий в диапазоне 0,5 - 5 мол.% К на общее количество металла, присутствующего в пасте и
 - растворитель пасты; и
 причем молярное соотношение алюминий : кальций составляет 8 - 20, например, 8 - 16 или 8 - 14;
- ii. формовку пасты в тело подложки катализатора
- iii. спекание тела подложки катализатора при температуре 1100 - 1500 °C для получения спеченной подложки катализатора, содержащей, по

меньшей мере, 35 мас.% хибонита и 10-35 мас.% калиевого бета-глинозема.

Преимуществом способа по настоящему изобретению является то, что предусмотрены подложки катализатора, которые содержат необходимые количества хибонитовой фазы и фазы калиевого бета-глинозема, и тем самым обеспечивают нижеописанные преимущества. Получаемые в результате способа по настоящему изобретению подложки катализатора подходят для получения катализаторов парового риформинга с увеличенным циклом эксплуатации, повышенной активностью парового риформинга, отличной устойчивостью к нагарообразованию, а также высокой прочностью тела катализатора. В целом, это способствуют увеличению срока эксплуатации катализаторов парового риформинга в рамках установки. Таким образом, получают более эффективный катализатор, использование которого повышает производительность.

В рамках способа по настоящему изобретению до начала спекания тела подложки катализатора важно обеспечить смешивание алюминия, кальция, титана и калия. Это дает возможность получать значительное количество хибонитовой фазы и фазы калиевого бета-глинозема, которые обеспечивают преимущества изобретения.

Чертежи

Фигура 1: Пример XII рентгеновской порошковой дифрактограммы подложки, содержащей 72,9 мас.% хибонита ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), 10,6 мас.% гроссита (CaAl_4O_7), 0 мас.% альфа-глинозема и 16,9 мас.% К-β-глинозема.

Фигура 2: Таблица с указанием количества сырья, используемого для подготовки каждого из примеров I-XXIX.

Фигура 3: Таблица с указанием экспериментальных данных по подложкам катализаторов, приведенных в Примерах I-XIX. В Таблице приведен элементный химический состав кальцинированных и спеченных подложек катализаторов в мол.% и мас.%, определенный по результатам рентгеновской флуоресценции, а также фазовый состав в мас.%, определенный по результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии. Подложки, содержащие Ti, содержат до 1 мас.% CaTiO_3 . БЭТ означает удельную поверхность БЭТ, а ПО означает поровый объем.

Фигура 4: Таблица с указанием экспериментальных данных по подложкам, используемым при подготовке катализаторов, указанных в Примерах XX-XXIX. В Таблице приведен элементный химический состав кальцинированных и спеченных подложек в мол.% и мас.%, определенный по результатам рентгеновской флуоресценции, а также фазовый состав в мас.%, определенный по результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии. Подложки, содержащие Ti, содержат до 1 мас.% CaTiO_3 .

Фигура 5: Таблица с указанием экспериментальных данных по подложкам, используемых при подготовке кальцинированных катализаторов, указанных в Примерах XX-XXIX. В Таблице приведен элементный химический состав свежих кальцинированных катализаторов в мол.% и мас.%, определенный по результатам рентгеновской флуоресценции, а также фазовый состав в мас.%, определенный по результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии.

Фигура 6: Таблица с указанием экспериментальных данных по катализаторам, указанным в Примерах XX-XXIX. В Таблице приведен элементный химический состав восстановленных пассивированных катализаторов в мол.% и мас.%, определенный по результатам рентгеновской флуоресценции, а также фазовый состав в мас.%, определенный по результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии.

Подробное описание изобретения

Определения

В контексте настоящей заявки термин «кальцинирование» означает термическую обработку тела, содержащий металл, при которой удаляются летучие соединения, такие как растворители или примеси, и в результате термического распада соединений металлов образуются простые оксиды металлов. Общий диапазон температур кальцинирования составляет 250 - 800 °C. В рамках настоящего изобретения тела подложки катализатора предпочтительно кальцинируются при температуре кальцинирования подложки 300 - 600 °C, что позволяет удалить растворитель и обеспечить образование оксидов металла. В рамках настоящего изобретения предшественник катализатора предпочтительно кальцинируется при температуре кальцинирования подложки 350 - 550 °C, что позволяет удалить растворитель и обеспечить образование оксидов никеля. В некоторых случаях предпочтительным является отсутствие перехода фаз. В таких

случаях предпочтительным является проведение кальцинирования при температурах ниже 600 °С.

В контексте настоящей заявки термин «спекание» означает термическую обработку тела, содержащий металл, в результате которой происходит фазовый переход или структурная реорганизация атомов металлов. Общий диапазон температур спекания составляет 900 - 1800 °С. В рамках настоящего изобретения при температуре спекания 1100 - 1500 °С выполняют спекание пасты из различных металлов, в результате чего получают спеченную подложку катализатора, в состав которой входят алюминат-кальциевые фазы (в частности хибонит) и фазы калиевого бета-глинозема.

Термин «спеченная подложка катализатора» относится к материалу, полученному после спекания пасты для подложки катализатора. Спеченная подложка катализатора также именуется просто «подложкой катализатора».

Термин «кальцинированная подложка катализатора» относится к материалу, полученному после кальцинирования подложки катализатора при температуре кальцинирования подложки катализатора.

В контексте настоящего изобретения, тело подложки катализатора может также именоваться предшественником подложки катализатора.

«Предшественник катализатора» обозначает подложку катализатора, пропитанную раствором активного металла, но до момента образования оксида металла (в результате распада или кальцинирования катализатора). Предшественник катализатора является стабильным промежуточным соединением при получении никелевого катализатора с подложкой.

Термин «распавшийся катализатор» обозначает предшественник катализатора после того, как он прошел стадию распада при температуре кальцинирования. Он также именуется кальцинированным катализатором или катализатором парового риформинга.

Термин «активированный катализатор» означает катализатор после восстановления активного металла (т.е. после восстановления NiO в Ni). Он также именуется «восстановленным катализатором». Его получают, например, путем помещения распавшегося катализатора в восстановительную атмосферу или путем помещения пассивированного катализатора в восстановительную атмосферу.

Термин «восстановленный пассивированный катализатор» обозначает катализатор после того, как он был восстановлен, а затем удален (без утраты активности катализатора) из восстановительной атмосферы, после чего был помещен в окислительную атмосферу, в результате чего произошло поверхностное окисление активного металла в NiO.

Термин «состаренный катализатор» обозначает катализатор после длительного периода эксплуатации в условиях парового риформинга или в условиях, напоминающих длительное использование в условиях парового риформинга. Как правило, условия, напоминающие условия длительного использования, способствуют более скорой потере активности катализатором. После потери активности дезактивированный катализатор помещают в окислительную атмосферу, в результате чего происходит поверхностное окисление активного металла в NiO.

Термин «катализатор» обозначает каталитически активный материал. Каталитически активный материал обычно содержит а) активный компонент, в данном случае каталитически активный металл, который обеспечивает химическое взаимодействие с реагентами, и б) пористую подложку, первичной функцией которой является распределение активного компонента по широкой площади и, как правило, в виде отдельных кластеров или пор. Кроме того, может присутствовать еще один компонент с) в виде структурной подложки, основной функцией которой является получение определенной механически/физически стабильной структуры каталитически активного материала. В каталитически активном материале также могут присутствовать дополнительные компоненты, d) такие как стабилизаторы, снижающие спекание или другие подобные явления, в результате которых происходит дезактивация кристаллических структур и/или частиц активных компонентов, а также e) другие активные компоненты. Каталитически активный материал также называют восстановленным катализатором или восстановленным каталитически активным материалом.

В контексте настоящего изобретения, если материал, такой как металл, считается «каталитически активным», это означает, что он в состоянии повышать скорость реакции, катализатором которой он является, как минимум на один порядок величин, предпочтительно на два порядка величин, еще более предпочтительно на пять порядков величин по сравнению со скоростью той же

реакции при аналогичных условиях протекания реакции, отличающихся лишь отсутствием каталитически активного материала. Катализаторы парового риформинга по настоящему изобретению применяют для катализации реакций парового риформинга, включая паровой риформинг метана ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$), паровой риформинг высших углеводородов ($\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} = n\text{CO} + (n+0,5\text{ м})\text{H}_2$) и реакцию конверсии водяного газа ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}$). В отсутствие материала для катализации реакций парового риформинга определение реактивной способности представляется почти невозможным.

Подложка катализатора

Согласно изобретению предусмотрена подложка катализатора для использования в паровом риформинге, которая после спекания содержит, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита и 10 - 35 мас.% калиевого бета-глинозема. Авторами изобретения неожиданно было установлено, что в случае с молярными соотношениями Al:Ca более 8 и менее 20, образовывалось очень большое количество хибонита и калиевого бета-глинозема, а также очень малое количество гроссита и альфа-глинозема. В рамках одного из вариантов осуществления изобретения подложка катализатора содержит, по меньшей мере, 50 мас.% хибонита и 15 - 35 мас.% калиевого бета-глинозема. В рамках еще одного варианта осуществления изобретения подложка катализатора содержит, по меньшей мере, 60 мас.% хибонита и 20 - 30 мас.% калиевого бета-глинозема. За исключением практического максимума по общему объему подложки не более 100%, верхней границы количества хибонита не существует. Следовательно, практический максимум содержания хибонита составляет соответственно 90, 85 и 80 мас.%.

Неожиданно было установлено, что промотирование титаном дает чуть меньшую концентрацию фазы бета-глинозема и чуть большую концентрацию хибонита. Более высокая концентрация хибонита в долгосрочной перспективе положительно сказывалась на активности катализатора и устойчивости к нагарообразованию, которая повысилась даже несмотря на то, что количество калиевого бета-глинозема было меньше. Катализаторы, промотированные титаном, также демонстрировали меньшую потерю калия, что свидетельствует об образовании более стабильной фазы калиевого бета-глинозема.

В контексте настоящего изобретения термин «хибонит» относится к составу формулы $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Авторами изобретения было обнаружено, что хибонит

является желательным компонентом катализатора, поскольку является термоустойчивым и позволяет стабилизировать частицы Ni, которые замедляют спекание, что в результате приводит к более продолжительной активности и высокой активности в конце цикла эксплуатации. Это, опять же, положительно сказывается на устойчивости к нагарообразованию, поскольку малые частицы Ni обладают более высокой стойкостью к нагарообразованию по сравнению с крупными частицами Ni. Авторами изобретения было обнаружено, что при обеспечении высоких значений активностей катализатора, преобразование углеводородов может происходить при более низких температурах, что в свою очередь снижает вероятность нагарообразования.

Фаза K-β-глинозема выступает в качестве запаса K, который позволяет дополнительно повысить стойкость катализатора к нагарообразованию. Известно, что калий способствует превращению углерода в газ, соответственно повышается устойчивость к нагарообразованию. На активных участках калий также адсорбирует частицы Ni, таким образом обеспечивая стойкость к нагарообразованию. Тем не менее, также известно, что калий снижает активность катализатора и, соответственно, вблизи активного никеля целесообразно предусмотреть низкую концентрацию. Со временем, по мере того, как он реагирует с водой в составе водяного пара, в результате чего образуется летучий гидроксид калия, калий мигрирует с катализатора. K-β-глинозем обеспечивает запас калия, из которого калий медленно высвобождается и выходит на поверхность, таким образом поддерживая достаточную концентрацию калия на частицах Ni, обеспечивая устойчивость к нагарообразованию, при этом она должна быть достаточно низкой для обеспечения высокой активности парового риформинга. Низкая концентрация калия дает максимально возможную активность.

В целом, хибонитовая фаза обеспечивает долгосрочную стабильность катализатора в части его активности, а фаза K-β-глинозема обеспечивает длительную стабильность в части устойчивости к нагарообразованию.

В одном из вариантов осуществления изобретения общее количество хибонита и калиевого бета-глинозема в составе подложки катализатора составляет после спекания, по меньшей мере, 60 мас.%, например, по меньшей мере, 70, 80, 90 или 100 мас.%. Такая подложка преимущественно состоит из предпочтительных

фаз и содержит лишь незначительные количества других предпочтительных или нежелательных фаз.

В одном из вариантов осуществления изобретения подложка катализатора после спекания предпочтительно содержит совокупно менее 40 мас.% гроссита и/или альфа-глинозема с кристаллической структурой, например, менее 30, 25, 20, 15, 10, 5 или 0 мас.%.

Известно, что альфа-глинозем ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с кристаллической структурой имеет кислотное действие и в случае присутствия в составе подложки катализатора может обуславливать кислотность. Авторы изобретения установили, что гроссит (CaAl_4O_7) также оказывает отрицательное влияние на свойства катализатора, а при реакциях разложения, растрескивания и полимеризации присутствие обеих фаз способствует нагарообразованию. Оно обычно наблюдается в процессе риформинга лигроина, но также может наблюдаться в процессе риформинга тяжелого природного газа в зависимости от состава сырья. Известно, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (альфа-глинозем) в составе подложки катализатора способствует кислотности. Авторами изобретения неожиданно было установлено отсутствие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в случае с молярными соотношениями Al:Ca более 8 и менее 14. При соотношении Al:Ca более 14, но менее 20, было установлено незначительное количество $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Тем не менее, такое незначительное количество существенного влияния на катализатор не оказывало. Согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения, молярное соотношение Al и Ca в составе подложки катализатора находится в диапазоне 8 - 20, например, 8 - 16 или 8 - 14.

Соответственно, в одном из вариантов осуществления настоящего изобретения подложка катализатора содержит 40 - 90 мас.% хибонита, 0 - 30 мас.% гроссита или альфа-глинозема, а также 10 - 30 мас.% калиевого бета-глинозема. В еще одном варианте осуществления изобретения подложка катализатора содержит 50 - 70 мас.% хибонита, 0 - 5 мас.% гроссита или альфа-глинозема, а также 20 - 30 мас.% калиевого бета-глинозема.

Было обнаружено, что подложки катализаторов по настоящему изобретению, которые содержат большое количество хибонита и бета-глинозема, могут быть предпочтительно получены, по меньшей мере, при молярном соотношении Ca:Al:Ti:K в диапазоне 1:(8-20):(0,01-0,5):(0,05-1,0), например, 1:(10-16):(0,1-0,3):(0,3-0,6). В дополнение к молярному соотношению Al:Ca 8 к 20, это

подразумевает молярное соотношение $Ti:Ca$ 0,01 к 0,5, и молярное соотношение $K:Ca$ 0,05 к 1, а также молярное соотношение $K:Ti$ 0,1 к 100. Предпочтительные диапазоны $Al:Ca$ составляют 8 - 16, более предпочтительные 8 - 14. Предпочтительные диапазоны $Ti:Ca$ составляют 0,05 - 0,3, более предпочтительные 0,08 - 0,3. Предпочтительные диапазоны $K:Ca$ составляют 0,1 - 0,8, более предпочтительные 0,3 - 0,6. Предпочтительные диапазоны $K:Ti$ составляют 0,5 - 20, более предпочтительные 2 - 8. Все соотношения являются молярными.

Предпочтительно, подложка катализатора после кальцинирования и/или спекания состоит преимущественно из оксидов алюминия, кальция, титана и калия. В рамках варианта осуществления изобретения подложка катализатора содержит оксиды алюминия, кальция, титана и калия, при этом на общую массу оксидов алюминия, кальция, титана и калия приходится, по меньшей мере, 99 мас.%, например, 100 мас.% подложки катализатора из расчета на сухое вещество.

Подложка катализатора по настоящему изобретению подходит для получения тела катализатора, которое должно обладать устойчивостью к распаду под действием тепла, давления или в результате химического воздействия, при этом она должна сохранять прочность и форму под действием высоких температур. В частности, подложка катализатора подходит для получения катализаторов для парового риформинга.

Катализатор

В соответствии с одним аспектом настоящего изобретения предусмотрен катализатор парового риформинга, содержащий 75 - 90 мас.% подложки катализатора, как указано выше, а также 10 - 25 мас.% оксида никеля на основе кальцинированного катализатора. В соответствии с одним аспектом настоящего изобретения катализатор парового риформинга содержит 80 - 85 мас.% подложки катализатора, как указано выше, а также 15 - 20 мас.% оксида никеля на основе кальцинированного катализатора.

Испытания катализатора неожиданно показали, что катализатор парового риформинга с большим количеством хибонита по настоящему изобретению демонстрировал меньший уровень потерь калия, меньшее снижение активности, в результате чего показатель активности на конец цикла был выше, как было выше и значение устойчивости к нагарообразованию, характерное для более низкого критического соотношения О/С (см. Примеры). Неожиданно было установлено,

что промотирование титаном дает чуть меньшую концентрацию фазы бета-глинозема и чуть большую концентрацию хибонита. Более высокая концентрация хибонита в долгосрочной перспективе положительно сказывалась на активности катализатора и устойчивости к нагарообразованию, которая повысилась даже несмотря на то, что количество калиевого бета-глинозема было меньше. Катализаторы, промотированные титаном, также демонстрировали меньшую потерю калия, что свидетельствует об образовании более стабильной фазы калиевого бета-глинозема.

В одном варианте осуществления изобретения предусмотрен катализатор парового риформинга, содержащий оксиды алюминия, кальция, титана, калия и никеля, при этом на общую массу оксидов алюминия, кальция, титана, калия и никеля приходится, по меньшей мере, 99 мас.%, кальцинированного катализатора из расчета на сухое вещество.

Авторами изобретения также было обнаружено, что катализаторы по настоящему изобретению обладают более высокой способностью к восстановлению, что важно с точки зрения активации катализатора до начала его использования.

Активацию катализатора парового риформинга, как правило, выполняют на месте (например, в реакторе парового риформинга). Как правило, кальцинированный катализатор помещают в реактор парового риформинга, а восстановление NiO до Ni производят за счет водорода, в результате чего получают каталитически активный катализатор парового риформинга (или каталитически активный материал). Активацию удобно проводить в технологическом газе, соотношение пара и углерода в котором, как правило, составляет 6 - 10. Таким образом, водород получают паровым риформингом углеводорода, начиная с низа реактора, где температура выше (650 - 850 °C). Расположенный выше катализатор восстанавливается путем обратной диффузии, после чего, в конечном счете, восстанавливается катализатор в верхней части реактора, где температура ниже (450 - 500°C). Восстановительная способность катализатора важна с точки зрения быстрого и беспроблемного восстановления катализатора. В частности, восстановление катализатора в верхней части реактора, где температура ниже, может быть более проблематичным. Состав подложки может влиять на восстановительные свойства, таким образом, и CaO , и MgO могут замедлять

восстановление NiO. Кроме того, калий может приводить к аналогичному результату.

Технологический способ получения подложки катализатора

В рамках способа согласно одному аспекту изобретения, предусматривающего получение подложки катализатора согласно первому аспекту изобретения, алюминий может быть взят из любого источника алюминия. Точно также источником кальция может быть любой источник кальция, источником титана – любой источник титана, а источником калия – любой источник калия. Источниками металлов могут быть, например, соли металлов, металлические минералы, оксиды металлов или гидроксиды металлов.

Пасту для подложки можно получать любым подходящим способом, обеспечивающим наличие алюминия, кальция, титана или калия в формах, которые позволяют им осуществлять фазовый переход в процессе спекания с тем, чтобы образовывать фазы хибонита и калиевого бета-глинозема. Согласно варианту осуществления настоящего изобретения пасту для подложки получают посредством смешивания сыпучих источников алюминия, кальция, титана и калия с растворителем пасты, с получением экструдированной пасты для подложки катализатора. В рамках варианта осуществления изобретения сыпучие источники алюминия, кальция, титана и калия имеют крупность частиц менее 5 мм, предпочтительно, менее 1 мм.

Источник кальция, например, может быть выбран из группы, включающей CaO, CaCO₃, Ca(HCO₂)₂, Ca(OH)₂, Ca(NO₃)₂, CaO·Al₂O₃, 3CaO·Al₂O₃, CaO·6Al₂O₃ и 12CaO·7Al₂O₃, или их смеси

Источник алюминия, например, может быть выбран из группы, включающей AlOOH, Al(OH)₃, Al₂O₃, Al(NO₃)₃, CaO·Al₂O₃, 3CaO·Al₂O₃, CaO·6Al₂O₃ и 12CaO·7Al₂O₃, или их смеси.

Источник титана, например, может быть выбран из группы, включающей оксид титана, гидроксид титана, нитрат титана, хлорид титана, титан в виде металла, а также любую органическую форму титана, предпочтительно оксид титана и гидроксид титана, такой как TiO₂, Ti(OH)₄, Ni(NO₃)₄, Ti(NO₃)₄, TiCl₄, и Ti; или их смеси.

Источник калия, например, может быть выбран из группы, включающей соль металлического калия, например, нитрат, гидроксид или карбонат калия, или их сочетание.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения, растворитель пасты выбран из группы, состоящей из воды и минеральной кислоты, содержащей воду. Предпочтительно, растворитель содержит минеральную кислоту HNO_3 .

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения, формовка тел подложки катализатора на этапе ii. предполагает экструзию пасты для получения экструдата. Между этапом ii. «Формовки» и этапом iii. «Спекания» тело подложки катализатора подвергают кальцинированию при температуре кальцинирования подложки в диапазоне $300 - 600^\circ\text{C}$, с получением кальцинированной подложки катализатора. Предпочтительно, температура кальцинирования подложки катализатора выбрана в диапазоне $400 - 550^\circ\text{C}$, например, в диапазоне $450 - 500^\circ\text{C}$. Кальцинированная подложка катализатора может измельчаться, смешиваться со смазочным материалом, а затем формоваться в таблетки до начала осуществления этапа iii. «Спекания». Смазочный материал выбирают из группы, состоящей из стеарата магния, стеарата алюминия и стеарата кальция или их комбинаций.

Подложка катализатора может содержать незначительное количество оксида титана. Предпочтительно, чтобы перед добавлением активного металла, такого как никель, подложка катализатора содержала менее 5 мас.% оксидов металлов, отличных от тех, что указаны выше.

Способ получения подложки катализатора парового риформинга

В соответствии с одним из аспектов настоящего изобретения кальцинированный катализатор парового риформинга получают путем:

- a. предоставления спеченной подложки катализатора по настоящему изобретению, как описано выше;
- b. нанесения водного раствора соли никеля на спеченную подложку катализатора для обеспечения наличия предшественника катализатора; а также
- c. кальцинирования предшественника катализатора при температуре кальцинирования катализатора в диапазоне $350 - 550^\circ\text{C}$, например, 400

- 500 °C, с разложением соли никеля на оксид никеля для получения кальцинированного катализатора, который, соответственно, готов к использованию.

В рамках этапа b) водный раствор соли никеля может наноситься на подложку путем пропитки, например, путем пропитки по влагоемкости.

Этапы b) и c) могут быть повторены один или несколько раз с целью увеличения количества никеля в катализаторе.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения, соль никеля выбирают из группы, состоящей из нитрата никеля, ацетата никеля, цитрата никеля, лактата никеля и карбоната никеля или их сочетаний.

Катализатор согласно настоящему изобретению подходит для использования в рамках процесса парового риформинга. Как правило, кальцинированный катализатор помещают в реактор парового риформинга, где в восстановительной атмосфере, которая способствует восстановлению оксида никеля в металлический никель, происходит его активация, что позволяет получить активный катализатор, который используют для катализации реакций парового риформинга. В целом, процесс парового риформинга реализован в виде непрерывного процесса, предполагающего пропускание углеводородного сырья над указанным катализатором парового риформинга в присутствии пара, что позволяет получить синтез-газ. После снижения активности до уровня, когда выход продукта больше не удовлетворяет приемлемым значениям, или когда уровень нагарообразования не соответствует приемлемым значениям, катализатор, загруженный в реактор парового риформинга, должен быть восстановлен или заменен новым катализатором. Это обуславливает необходимость остановки процесса на определенное время, которое является продолжительным и это, соответственно, приводит к значительной упущенной прибыли. Таким образом, катализатор с увеличенным сроком службы обладает значительными преимуществами. Новый катализатор после загрузки требует восстановления, а это также затратный по времени процесс. Улучшенные характеристики в части восстановления позволяют сократить время, необходимое для восстановления катализатора, при этом в результате сокращение времени и приемлемые значения выхода продукта позволяют повысить рентабельность.

Процесс парового риформинга может быть частью технологического процесса, например, установки для производства водорода или установки для производства синтетического газа.

Пример

Примеры I-XIX: Материалы для подложки катализатора парового риформинга

Все испытанные подложки были подготовлены в следующем порядке:

Исходный материал А: KNO_3 (количества приведены на Фиг. 2)

Исходный материал В: Сухая смесь TiO_2 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и CaCO_3 (количества приведены на Фиг. 2).

Исходный материал А (KNO_3) помещают в смеситель с z-образными лопастями, содержащий 100 г воды и 5,2 г HNO_3 (65 мас.%) с температурной компенсацией при 70 °С. После растворения исходного материала А, добавляли исходный материал В (сухая смесь TiO_2 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и CaCO_3), после чего смесь перемешивали до однородной консистенции. Затем пасту подавали в экструдер и экструдировали для получения экструдатов. Экструдаты высушивали в течение ночи при температуре 110°С и кальцинировали при температуре 450 - 500°С в течение порядка получаса. Кальцинированные экструдаты измельчали и смешивали со стеаратом магния, после чего таблетировали. Таблетки спекали при температуре 1200 - 1400 °С в течение порядка 4 часов.

Примеры подложки I-XIX были подготовлены в соответствии с настоящей методикой, при этом количество TiO_2 , KNO_3 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и CaCO_3 указано в Фиг. 2.

Примеры III и IX представляют собой подложки в соответствии с известным уровнем техники и не предполагают добавления калия или титана до начала кальцинирования и спекания.

Примеры IV, V, X и XI представляют собой подложки в соответствии с известным уровнем техники и не предполагают добавления калия до начала кальцинирования и спекания (например, как раскрыто в WO 14/048740).

Пример VI представляет собой подложку в соответствии с известным уровнем техники и предполагают добавление титана до начала кальцинирования и спекания (например, как раскрыто в WO 05/092497).

Примеры I, II, VII, VIII, XII, XIII, XIV и XV представляют собой предпочтительные подложки согласно настоящему изобретению и предполагают добавление калия и титана до начала кальцинирования и спекания, при этом молярное соотношение Al:Ca находится в диапазоне 7 - 14.

Примеры XVI, XVII, XVIII и XIX представляют собой подложки согласно настоящему изобретению и предполагают добавление калия и титана до начала кальцинирования и спекания, при этом молярное соотношение Al:Ca выше 14 или 16, но ниже 20. В состав подложек входит незначительное количество α -Al₂O₃.

Количественный анализ кристаллических фаз, которые присутствуют в составе материала подложки от I до XIX, выполняли за пределами производственного объекта на основе рентгеновской порошковой дифрактометрии с использованием излучения Cu K α и геометрии Брэгга-Брентано (дифрактомер PANalytical Xpert Pro). Количественный фазовый анализ выполняли путем уточнения по Ритвельду с использованием программного обеспечения TOPAS (версия 4.2). По результатам количественного анализа были получены сведения об относительном количестве присутствующих фаз, среднем размере частиц и параметре решетки. Анализ включал в себя все известные фазы K- β -глинозема, такие как KAl₁₁O₁₇, K₂Al₁₁O_{17.5}, K_{1.62}Mg_{0.62}Al_{10.38}O₁₇, K₂Mg₄Al₃₀O₅₀, а общая сумма указанных фаз указана ниже в качестве показателя для K- β -глинозема.

Пример дифрактограммы приведен на Фигуре 1, где представлен пример подложки XII. По результатам количественного анализа примера подложки XII был определен фазовый состав, включающий 72,9 мас.% хибонита (CaAl₁₂O₁₉), 10,2 мас.% гроссита (CaAl₄O₇) и 16,9 мас.% K- β -глинозема.

Химический поэлементный состав каждого материала подложки определяли на основании рентгеновской флуоресценции. Подготовленный образец облучали жестким рентгеновским излучением из рентгеновского источника, в результате чего были установлены вторичные флуоресцентные рентгеновские свойства состава образца. Флуоресцентные рентгеновские лучи подвергали дифракции в кристалле-анализаторе и подсчитывались при помощи детектора при дифракционных углах, характерных для конкретных элементов. Показатели интенсивности вторичных рентгеновских лучей, попадавших на детектор, использовали для количественного определения концентраций элементов.

Удельную поверхность определяли путем одноточечного БЭТ-анализа. Образец помещали в U-образную трубку и высушивали при 300 °С в потоке гелия в течение 8 часов. После этого U-образную трубку с образцом охлаждали в ванне с жидким азотом, при воздействии на образец потоком 30% азота в гелии азот адсорбировался в образец. После того как адсорбция завершалась, охлаждающую ванну убирали, регистрировали и интегрировали пик десорбции. Удельную поверхность по методу БЭТ вычисляли на основе количества азота, который десорбируется из образца.

Объем пор определяли путем ртутной порометрии. Образец сушили при 250 °С в течение 2 часов. Объем пор образца определяли путем наполнения пор ртутью. Давление изменялось линейно от атмосферного до 4140 бар и обратно, при этом выполняли сбор данных по давлению и объему. Собранные при повышении давления данные использовали для расчета распределения по размерам пор.

Соответственно, химический элементарный состав каждой подложки приведен на Фиг. 3 – указан и весовой и молекулярный процент. На Фиг. 3 также показано количество хибонита ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$), гроссита (CaAl_4O_7) и К-β-глинозема в составе каждой подложки. Все подложки, промотированные титаном, также содержали до 1 мас.% CaTiO_3 .

Результаты показали, что добавление в подложку калия без добавления титана существенно снижает концентрацию хибонита. Не привязываясь к теории, это свидетельствует о том, что реакция между калием и глиноземом является более предпочтительной по сравнению с реакцией между гросситом и глиноземом и, соответственно, концентрация хибонита снижается, а концентрация гроссита увеличивается (см., например, примеры подложки IV и V по сравнению с примерами III, и X, и XI по сравнению IX).

Результаты показали, что добавление в подложку титана без добавления калия повышало концентрацию хибонита и снижало концентрацию гроссита и α-глинозема, таким образом способствуя реакции между гросситом и α-глиноземом (см. примеры подложек VI и III).

Авторами изобретения было установлено, что при добавлении в подложку одновременно и Ti, и K до кальцинирования и спекания, можно получить и высокую концентрацию К-β-глинозема, которая близка к концентрации К-β-

глинозема в случае с образцом без добавления Ti, так и высокую концентрацию хибонита. Авторами изобретения неожиданно было установлено, что указанные подложки обеспечивали преимущества, связанные с наличием K-β-глинозема и наличием хибонита в составе подложки, что видно из следующих примеров. Авторами изобретения также дополнительно было установлено, что если молярное соотношение Al и Ca находится в диапазоне 8 - 20, получается максимально достижимая концентрация хибонита. Авторами изобретения было установлено, что если соотношение Al/Ca превышает 15, наблюдается свободный α-Al₂O₃, который дает подложке нежелательную кислотность. Тем не менее, результаты испытаний свидетельствуют о том, что присутствие небольшого количества Al₂O₃ не оказывает существенного влияния на свойства подложек и катализаторов. Результаты также свидетельствуют о том, что для промотированных титаном подложек характерен больший поровый объем, чем в случае с подложками, для которых промотирование не выполнялось.

Примеры XX-XXIX: Катализаторы, используемые в паровом риформинге

Подложки были подготовлены в соответствии с методикой, описанной выше в случае с примерами I – XIX. Материалы, которые использовали при подготовке каждой из подложек в Примерах XX-XXIX, представлены на Фиг. 2.

Химический элементный состав подложек в Примерах XX-XXIX определяли указанным выше образом, а его результаты показаны на Фиг. 4. Фазовый состав был определен при помощи рентгеновской порошковой дифрактометрии, как указано выше, а ее результаты также представлены на Фиг. 4.

Впоследствии подложки пропитывали по влагоемкости раствором нитрата никеля и кальцинировались при температуре 450 °C. Пропитку и кальцинирование выполняли повторно. Концентрацию раствора нитрата никеля регулировали для получения кальцинированного катализатора, содержащего порядка 14 мас.% никеля, который составляет основу кальцинированного катализатора.

Химический элементный состав свежих кальцинированных катализаторов в Примерах XX-XXIX определяли указанным выше образом, а его результаты показаны на Фиг. 5.

Свойства всех катализаторов XX-XXIX испытывали в соответствии с описанным ниже порядком проведения испытаний. Каждый из катализаторов

испытывали на одном образце до состаривания катализатора (свежий катализатор), а также на другом образце такого же катализатора после того, как он был состарен (состаренный катализатор) указанным ниже образом.

Процедура испытания катализаторов XX-XXIX:

По меньшей мере, два образца каждого катализатора XX-XXIX помещали в трубный реактор и восстанавливали до водорода при температуре 525°C для получения активированных катализаторов, из них один подвергали состариванию в условиях ускоренного парового риформинга, представляющих собой жизненный цикл эксплуатируемого катализатора парового риформинга. Химический элементный состав и фазовый состав каждого образца (один до состаривания и один после состаривания) катализаторов XX-XXIX был определен, как указано выше, на основании рентгеновской флуоресценции. При помощи той же методики была установлена относительная потеря калия после состаривания.

Процедура состаривания, которая представляет собой создание условий ускоренного парового риформинга, включала в себя выполнение следующих действий:

Состаривание образца выполняли в потоке $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ при температурах 450 - 800°C в течение 31 часа, в результате чего получали состаренный катализатор. После этого, путем химического анализа, как описано выше, с использованием рентгеновской флуоресценции производили замер количества оставшегося на катализаторе калия. Потеря калия представляет собой количество калия в восстановленном пассивированном катализаторе минус количество калия, оставшееся в состаренном катализаторе, относительно количества калия в восстановленном пассивированном катализаторе.

Химический элементный состав и фазовый состав восстановленных пассивированных катализаторов определяли указанным выше образом, а его результаты показаны на Фиг. 6.

Определение собственной активности парового риформинга (кинетические исследования) свежего (восстановленного, пассивированного) и состаренного катализаторов выполняли следующим образом:

Собственную активность парового риформинга определяли при температуре 500°C в трубном реакторе, оборудованном баллонами с газами

высокой степени чистоты с использованием смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ с соотношением $\text{O}/\text{C}=4$. Потеря активности представляет собой собственную активность восстановленного пассивированного катализатора минус собственная активность состаренного катализатора относительно собственной активности восстановленного пассивированного катализатора.

Определение относительной потери калия и соотношения O/C , которое является критическим с точки зрения нагарообразования:

Устойчивость к нагарообразованию катализатора, который был состарен при температуре 800°C , определяли по результатам термогравиметрического анализа при температуре 500°C с использованием обычного бутана и воды. При постоянной скорости потока воды увеличивали скорость потока бутана и соотношение O/C , при котором начинается нагарообразование, и эти данные использовали для описания критического соотношения O/C для катализатора.

Данные о собственной активности восстановленных пассивированных катализаторов и состаренных катализаторов, а также данные по потере калия для состаренных катализаторов приведены соответственно в Таблицах 1 и 2.

Таблица 1: Результаты испытаний восстановленных пассивированных катализаторов XX-XXIX

Пример	Химический состав			Фазный состав (рентгеновская порошковая дифрактометрия)					Акт.
	Al/Ca	Ti	K	α - Al_2O_3	Грос	Хиб	К-бета глинозем	Ni+NiO	
	мол./ мол.	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мол./г/ч
XX	7.7	0.0	1.6	5.9	35.3	14.1	32.3	12.4	0.48
XXI	11.5	0.0	1.8	19.6	16.5	13.6	31.7	17.8	0.36
XXII	8.0	0.6	1.6	0	23.4	38.4	24.4	13.8	0.20
XXIII	11.5	0.6	1.3	0	1.7	65.8	19.2	13.3	0.17
XXIV	10.8	0.6	1.7	0	5.5	54	25.3	14.3	0.25

XXV	11.8	0.5	1.7	0	4.2	58.5	23.1	14.3	0.22
XXVI	14.1	0.5	1.3	0	1.7	62.6	20.1	15.7	0.41
XXVII	16.1	0.5	1.6	1.7	0	58.3	22.8	17.1	0.42
XXVIII	17.5	0.5	1.2	11.9	0	55.1	16.6	16.4	0.46
XXIX	17.6	0.6	1.6	6.8	0	56	22.2	14.9	0.54

Таблица 2: Результаты испытаний состаренных катализаторов XX-XXIX.

Отрицательные значения потери калия обусловлены погрешностью измерений и указывают на значения потери, которые близки к нулю.

Состаренный									
		Фазный состав (рентгеновская порошковая дифрактометрия)							
Пример	Al/Ca	α - Al ₂ O ₃	Грос	Хиб	К- бета глинозем	Ni+Ni О	O/C	К- потеря	Акт- потеря
	мол./мол.	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %		%	%
XX	7.7	7.1	37.7	12	27.7	15.5	1.9	16.9	95
XXI	11.5	19.9	26.5	14.2	25.7	13.7	1.7	14.8	82.2
XXII	8.0	0	28	36.8	20.9	14.3	1.1	-3	56.6
XXIII	11.5	0	7.3	62.3	15.3	15.1	1.2	0.8	66.4
XXIV	10.8	0	12.5	50.8	19.2	15.9	1.1	-7	71.2
XXV	11.8	0	8.7	56.9	19.6	14.9	1.5	2.4	61.7
XXVI	14.1	1.3	0.8	69.8	12.2	15.9	1.7	-3.1	54.9
XXVII	16.1	2	0.1	62.5	17.4	18	1.8	-3.1	53.3
XXVIII	17.5	13.7	0.1	58.7	11.6	15.7	2.2	-2.2	53.4
XXIX	17.6	8.8	0	58.6	17.6	14.8	1.8	-3.1	57.1

Испытания катализатора показали, что катализатор с большим количеством хибонита демонстрирует меньший уровень потери калия, меньшее снижение активности, в результате чего показатель активности на конец цикла был выше, как было выше и значение устойчивости к нагарообразованию, о чем свидетельствует более низкое критическое соотношение О/С (таблица 14). Промотирование титаном дает чуть меньшую концентрацию фазы бета-глинозема и значительно большую концентрацию хибонита. Более высокая концентрация хибонита в долгосрочной перспективе положительно сказывается на активности катализатора и стойкости к нагарообразованию, которая повышается даже несмотря на то, что количество фазы калиевого бета-глинозема было меньше. Катализаторы, промотированные титаном, также демонстрируют меньшую потерю калия, что свидетельствует об образовании более стабильной фазы калиевого бета-глинозема.

При повышении собственной активности, также увеличивается наблюдаемая активность. Также учитывается коэффициент эффективности – соотношение между собственной и наблюдаемой активностью.

Восстановительные свойства катализаторов по настоящему изобретению (XXIII, XXVI и XXVII), а также некоторые катализаторы в соответствии с известным уровнем техники (XXI и XXX)

Восстановительные свойства катализаторов были изучены в рамках исследований температурно-запрограммированного восстановления (ТЗВ), в рамках которых образцы катализатора подвергали воздействию газа с 1% водорода и 3% воды в составе гелия. Образцы катализатора нагревались с комнатной температуры до 1000°C, а количество водорода и воды в выходящем потоке определялось по результатам масс-спектрометрии в качестве функции температуры. Расход водорода отражает способность образца катализатора к восстановлению т.е. способность к активации. Чем ниже температура, при которой происходит расход основной части водорода, тем лучше восстановительные свойства образца катализатора. В рамках настоящего исследования наблюдались два пика расхода водорода; низкотемпературный пик, именуемый α -пиком с максимумом в диапазоне 450 - 520°C, а также высокотемпературный пик, именуемый β -пиком с максимумом в диапазоне 740 - 760°C. Чем меньше β -пик, тем лучше восстановительные свойства катализатора, поскольку восстановление проходит при меньших температурах и сопряжено с меньшими трудностями. Если

объем расхода водорода, представленный β -пиком, по сравнению с общим объемом расхода водорода ниже 25%, выполняют восстановление достаточного количества NiO катализатора, что обеспечивает высокую активность катализатора в верхней части реактора.

Результаты по исследованным катализаторам представлены в Таблице 3. Катализатор с высокой концентрацией хибонита и К- β -глинозема в дополнение к малому содержанию гроссита представляет собой катализатор с малыми значениями β -пика, что свидетельствует о том, что хибонитовая фаза оказывает положительное воздействие на восстановительные свойства. В случае с катализатором, состав которого описан в ЕР 2900368 и содержит алюмомагнезиальную шпинель, на β -пик приходятся наиболее оптимальные восстановительные свойства, что говорит о том, что для такого катализатора необходимы более высокие температуры восстановления по сравнению с катализаторами по настоящему изобретению.

Температурно-запрограммированное восстановление ТЗВ

ТЗВ выполняли в реакторе с неподвижным слоем со внутренним диаметром 3,8 мм. Катализатор измельчали до ситовой фракции 150 - 300 мкм и загружали в реактор. Поток с 1% водорода в гелии пропускали через емкость с водой при 25°C, позволяя получить приблизительно 3 мас.% воды в сырье. Слой катализатора нагревали с комнатной температуры до 1000°C со скоростью нагрева 2°C/мин. Состав газа на выходе определяли при помощи масс-спектрометра (GAM 400 компании InProcess Instruments).

Таблица 3. Результаты ТЗВ исследований выбранных катализаторов. Пример XXX представляет собой катализатор согласно заявке ЕР 2900368. % β -пика представляет собой объем расхода водорода на β -пике относительного общего расхода водорода.

ТЗВ								
		Фазный состав (рентгеновская порошковая дифрактометрия)						
Пример	Al/Ca	α -Al ₂ O ₃	Грос	Хиб	Шпинель	К-бета	Ni+NiO	β -пик ниже 25%
	мол./мол.	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	%
XXI	11,5	19,6	16,5	13,6	0	31,7	17,8	Нет
XXIII	11,5	0	7,3	62,3	0	15,3	15,1	Да
XXVI	14,1	0	1,7	62,6	0	20,1	15,7	Да
XXVIII	17,5	11,9	0	55,1	0	16,6	16,4	Да
XXX	21,3	0	13	0	66,6	8,3	12,1	Нет

Формула изобретения

1. Подложка катализатора для использования в паровом риформинге, при этом подложка катализатора после спекания содержит, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита и 10 - 35 мас.% калиевого бета-глинозема.

2. Подложка катализатора по п. 1, **отличающаяся тем**, что общее количество хибонита и калиевого бета-глинозема после спекания составляет, по меньшей мере, 60 мас.%, например, по меньшей мере, 70, 80, 90 или 95 мас.%.

3. Подложка катализатора по любому из пп. 1 - 2, дополнительно содержащая после спекания совокупно менее 40 мас.% гроссита с кристаллической структурой глинозема и/или альфа-глинозема, например, менее 30, 25, 20, 15, 10 или 5 мас.%.

4. Подложка катализатора согласно одному из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что молярное соотношение Al и Ca находится в диапазоне 8 - 20, например, 8 - 16 или 8 - 14.

5. Подложка катализатора согласно одному из предшествующих пунктов, **отличающаяся тем**, что молярное соотношение Ca:Al:Ti:K находится в диапазоне 1:(8-20):(0.01-0.5):(0.05-1.0).

6. Подложка катализатора согласно одному из предшествующих пунктов, содержащая от 40 - 90 мас.% хибонита, 0 - 30 мас.% гроссита или альфа-глинозема, а также 10 - 30 мас.% калиевого бета-глинозема.

7. Подложка катализатора согласно одному из предшествующих пунктов, содержащая оксиды алюминия, кальция, титана и калия, причем на общую массу оксидов алюминия, кальция, титана и калия приходится, по меньшей мере, 99 мас.% подложки катализатора из расчета на сухое вещество.

8. Катализатор парового риформинга, содержащий 75 - 90 мас.% подложки катализатора согласно одному из предшествующих пунктов, а также 10 - 25 мас.% оксида никеля на основе кальцинированного катализатора.

9. Катализатор парового риформинга по п. 8, содержащий оксиды алюминия, кальция, титана, калия и никеля, причем на общую массу оксидов алюминия, кальция, титана, калия и никеля приходится, по меньшей мере, 99 мас.%, кальцинированного катализатора из расчета на сухое вещество.

10. Способ получения подложки катализатора для использования в паровом риформинге, включающий:

- i. Предоставление экструдированной пасты для подложки катализатора, содержащей
 1. алюминий в диапазоне 85 - 95 мол.% на общее количество металлов, присутствующих в пасте,
 2. кальций в диапазоне 4 - 12 мол.% Са на общее количество металла, присутствующего в пасте,
 3. титан в диапазоне 0,1 - 2,7 мол.% Ti на общее количество металла, присутствующего в пасте, а также
 4. калий в диапазоне 0,5 - 5 мол.% К на общее количество металла, присутствующего в пасте, и
 5. растворитель пасты; ипричем молярное соотношение алюминий : кальций составляет 8 - 20, например, 8 - 16 или 8 - 14;
- ii. формовку пасты в тело подложки катализатора.
- iii. спекание тела подложки катализатора при температуре 1100 - 1500 °С для получения спеченной подложки катализатора, содержащей, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита и 10 - 35 мас.% калиевого бета-глинозема.

11. Способ по п. 10, **отличающийся тем**, что пасту для подложки получают посредством смешивания сыпучих источников алюминия, кальция, титана и калия с растворителем пасты; с получением экструдированной пасты для подложки катализатора.

12. Способ по любому из пп. 10 или 11, **отличающийся тем**, что растворитель пасты выбирают из группы, состоящей из воды и воды, содержащей минеральную кислоту.

13. Способ по любому из пп. 10 - 12, **отличающийся тем**, что минеральная кислота представляет собой HNO_3 .

14. Способ по любому из пп. 10 - 13, **отличающийся тем**, что формовка тел подложки катализатора на этапе ii. включает экструзию пасты для получения экструдата.

15. Способ по любому из пп. 10 - 14, **отличающийся тем**, что между этапом ii. формовки и этапом iii. спекания, тело подложки катализатора подвергают кальцинированию при температуре кальцинирования подложки в диапазоне 300 - 600°C, с получением кальцинированной подложки катализатора.

16. Способ по п. 15, **отличающийся тем**, что кальцинированную подложку катализатора измельчают, смешивают со смазочным материалом, а затем формируют в таблетки до начала осуществления этапа iii. спекания.

17. Способ по п. 15, **отличающийся тем**, что смазочный материал выбирают из группы, состоящей из стеарата магния, стеарата алюминия и стеарата кальция или их комбинаций.

18. Способ получения кальцинированного катализатора парового риформинга, включающий,

- a. предоставление спеченной подложки катализатора по любому из пп. 1 - 7 или в соответствии со способом получения по любому из пп. 10 - 17;
- b. нанесение водного раствора соли никеля на спеченную подложку катализатора, с получением предшественника катализатора; а также
- c. кальцинирование предшественника катализатора при температуре кальцинирования катализатора в диапазоне 350 - 550 °C, с разложением соли никеля на оксид никеля для получения кальцинированного катализатора.

19. Способ получения катализатора парового риформинга, включающий, осуществление способа по п. 18; и однократное или многократное повторение этапов b.) и c).

20. Способ по любому из пп. 18 или 19, **отличающийся тем**, что соль никеля выбирают из группы, состоящей из нитрата никеля, ацетата никеля, цитрата никеля, лактата никеля и карбоната никеля; или их комбинаций.

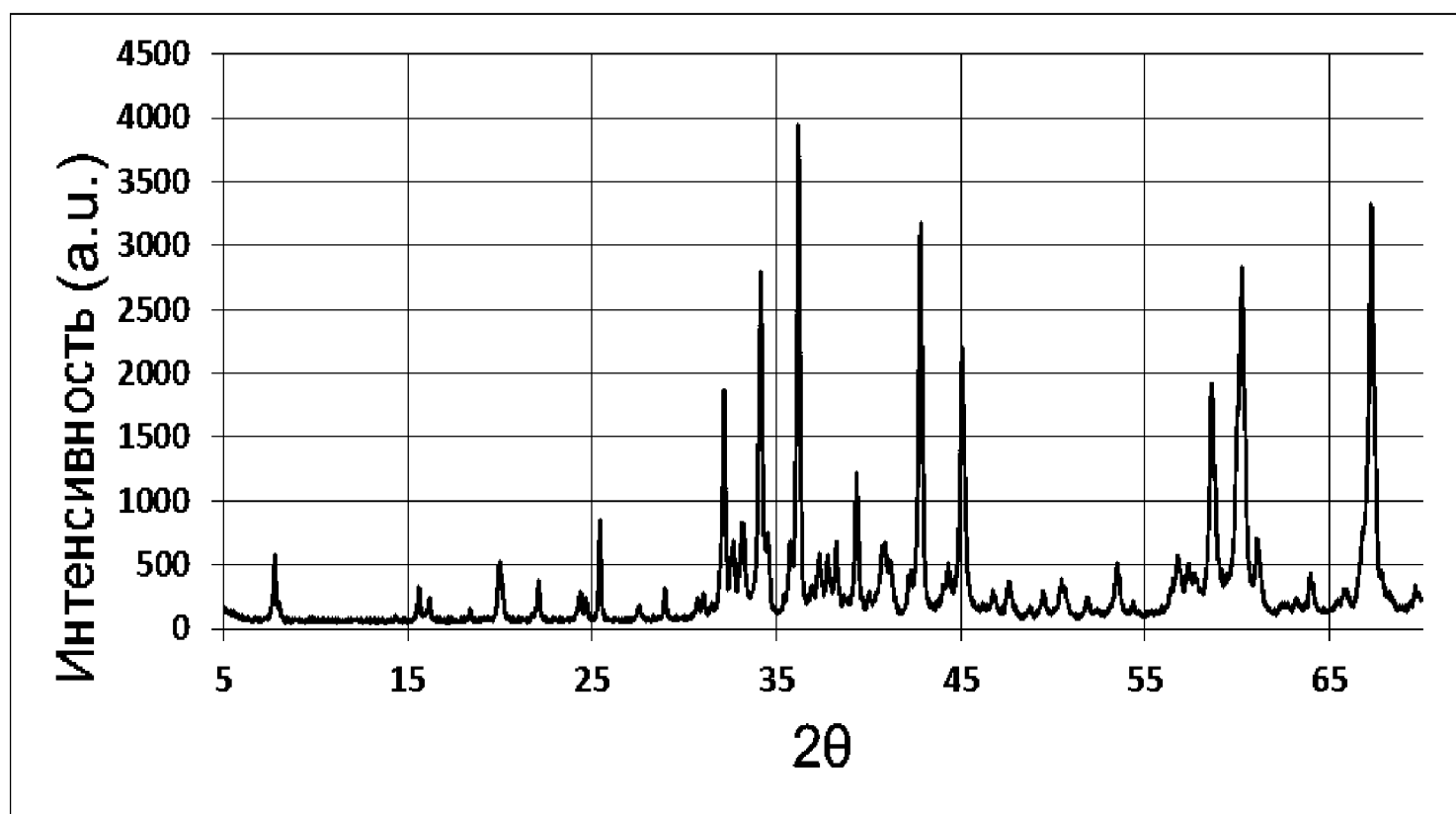
21. Применение катализатора по любому из пп. 8 или 9 в способе парового риформинга.

22. Способ парового риформинга, включающий следующие этапы:

- предоставление катализатора парового риформинга по любому из пп. 8 или 9;
- пропускание углеводородного сырья над указанным катализатором парового риформинга в присутствии пара, что позволяет получить синтез-газ.

23. Установка для производства водорода, содержащая реактор парового риформинга с загруженным катализатором по любому из пп. 8 или 9.

24. Установка для производства синтез-газа, содержащая реактор парового риформинга с загруженным катализатором по любому из пп. 8 или 9.



Фиг. 1

	Исходный материал А	Исходный материал В			
Прим.	KNO ₃	AlOOH	Al(OH) ₃	CaCO ₃	TiO ₂
	г	г	г	г	г
I	5.5	98.2	21.2	21.0	0.99
II	5.5	98.2	21.2	21.0	1.66
III	0	100.7	21.7	17.2	0
IV	4.2	100.7	21.7	17.2	0
V	5.5	100.7	21.7	17.2	0
VI	0	100.7	21.7	17.2	1.16
VII	4.2	100.7	21.7	17.2	1.16
VIII	5.5	100.7	21.7	17.2	1.16
IX	0	102.4	22.1	14.6	0
X	4.2	102.4	22.1	14.6	0
XI	5.5	102.4	22.1	14.6	0
XII	4.2	102.4	22.1	14.6	1.16
XIII	5.5	102.4	22.1	14.6	1.16
XIV	4.2	103.6	22.3	12.6	1.16
XV	5.5	103.6	22.3	12.6	1.16
XVI	4.2	104.6	22.5	11.2	1.16
XVII	5.5	104.6	22.5	11.2	1.16
XVIII	4.2	105.3	22.7	10.0	1.16
XIX	5.5	105.3	22.7	10.0	1.16
XX	5.3	98.2	21.2	21.0	0
XXI	5.3	102.4	22.1	14.6	0
XXII	5.3	98.2	21.2	21.0	1.65
XXIII	3.9	102.4	22.1	14.6	1.16
XXIV	5.3	102.4	22.1	14.6	1.16
XXV	5.3	102.4	22.1	14.6	1.66
XXVI	5.5	104.6	22.5	11.2	1.16
XXVII	4.2	103.6	22.3	12.6	1.16
XXVIII	4.2	105.3	22.7	10.0	1.16
XXIX	5.5	105.3	22.7	10.0	1.16

Фиг. 2

Прим.	Al/Ca	Ca		Al		O		Ti		K		α -Al ₂ O ₃	Хибонит	Гроссит	К- β -глинозем	ВЕТ	PV
	мол./мол.	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	м ² /г	мл/кг
I	7.9	4.1	7.9	32.1	41.7	62.8	48.4	0.17	0.4	0.85	1.6	0	37.3	38.9	23.8	2.2	317
II	8	3.9	7.6	31.5	40.9	63.0	48.5	0.43	1	1.06	2	0	41.1	35.9	23	2.3	339
III	9.5	3.9	7.4	37.0	47.5	59.2	45.1	0.00	0	0.00	0	25.9	44.4	29.6	0	2.8	336
IV	9	4.0	7.6	36.2	46.1	58.8	44.4	0.00	0	1.03	1.9	14.7	26.5	36.7	22.1	3.3	332
V	10.1	3.6	6.8	36.4	46.4	58.8	44.5	0.00	0	1.24	2.3	12.9	23.9	34.5	28.7	3.7	411
VI	9.7	3.8	7.3	37.2	47.5	58.7	44.5	0.31	0.7	0.00	0	9.7	74.2	16.2	0	3.1	353
VII	9.8	3.8	7.1	36.7	46.6	58.3	43.9	0.31	0.7	0.92	1.7	0	60	21	19	2.9	409
VIII	9.5	3.9	7.3	36.5	46.2	58.2	43.7	0.31	0.7	1.14	2.1	0	56.3	20.6	23.2	2.6	375
IX	11.9	3.2	6.1	37.4	48.4	59.4	45.5	0.00	0	0.00	0	30.5	49.7	19.8	0	3.7	342
X	11.6	3.2	6.1	37.0	47.5	59.1	45.0	0.00	0	0.75	1.4	34.6	16.6	31.8	17	3.4	339
XI	11	3.3	6.3	36.6	46.8	58.8	44.6	0.00	0	1.24	2.3	17	22.5	31.6	29	3.6	362
XII	11.5	3.2	6.1	37.1	47.3	58.5	44.2	0.31	0.7	0.92	1.7	0	72.9	10.2	16.9	2.8	394
XIII	11.7	3.2	6	37.1	47.2	58.3	44.0	0.31	0.7	1.14	2.1	0	58.5	17.1	24.3	3.1	441
XIV	14	2.7	5.1	37.5	48.1	58.7	44.6	0.26	0.6	0.86	1.6	0	73	9	16.9	2.9	453
XV	13.3	2.8	5.3	37.3	47.6	58.5	44.3	0.31	0.7	1.14	2.1	0	64.8	11.2	22.6	3	428
XVI	17.7	2.1	4.1	37.9	48.8	58.7	44.8	0.31	0.7	0.86	1.6	14.1	67	0	17.9	4.4	444
XVII	15.8	2.4	4.5	37.6	48.2	58.7	44.6	0.31	0.7	1.08	2	1.5	72.9	0	24.2	6.9	410
XVIII	17.5	2.1	4.1	37.9	48.8	58.8	44.9	0.31	0.7	0.80	1.5	13.6	68.2	0	17	3.4	413
XIX	17.8	2.1	4	37.8	48.6	58.7	44.7	0.31	0.7	1.08	2	7	67.9	0	23.7	4.2	422

Фиг. 3

Прим.	Al/Ca		Ca		Al		Ti		K		O		α - Al ₂ O ₃	Хибонит	Гроссит	К- β - глинозем
	мас./мас.	мол./мол.	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%
XX	5.2	7.7	8.7	4.6	45.1	35.5	0	0.0	2.0	1.1	44.2	58.8	10.6	13.4	50.2	25.7
XXI	7.7	11.5	6.1	3.2	47.1	36.8	0	0.0	2.1	1.1	44.7	58.9	27.5	15.7	31.7	25.1
XXII	5.4	8.0	8.4	4.5	45	35.5	0.7	0.3	1.8	1.0	44.1	58.8	0	41.1	35.9	23
XXIII	7.8	11.5	6.1	3.2	47.3	37.1	0.72	0.3	1.7	0.9	44.2	58.4	0	72.9	10.2	16.9
XXIV	7.3	10.8	6.5	3.5	47.2	37.2	0.74	0.3	2.1	1.1	43.5	57.9	0	58.5	17.1	24.3
XXV	7.9	11.8	5.9	3.1	46.8	36.6	0.65	0.3	1.9	1.0	44.8	59.0	0	66.6	11.8	21.7
XXVI	9.4	14.1	5.1	2.7	48.1	37.5	0.6	0.3	1.6	0.9	44.6	58.7	0	73	9	16.9
XXVII	10.7	16.1	4.5	2.4	48.2	37.6	0.7	0.3	2	1.1	44.6	58.7	1.5	72.9	0	24.2
XXVIII	11.9	17.5	4.1	2.1	48.8	37.9	0.7	0.3	1.5	0.8	44.9	58.8	13.6	68.2	0	17
XXIX	12.2	17.6	4	2.1	48.6	37.8	0.7	0.3	2	1.1	44.7	58.7	7	67.9	0	23.7

Фиг. 4

Прим.	Al/Ca		Ca		Al		Ti		K		O		Ni	
	мас./мас.	мол./мол.	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %
XX	5.2	7.7	7.1	4.1	37.0	31.6	0.0	0.0	1.6	1.0	40.1	57.8	14.1	5.5
XXI	7.7	11.5	5.0	2.9	39.0	32.9	0.0	0.0	1.7	1.0	40.7	57.9	13.6	5.3
XXII	5.4	8.0	6.8	3.9	36.5	31.4	0.6	0.3	1.4	0.8	39.9	57.7	14.8	5.8
XXIII	7.8	11.5	5.0	2.9	38.9	33.0	0.6	0.3	1.4	0.8	40.1	57.5	14.0	5.5
XXIV	7.3	10.8	5.3	3.1	38.7	33.1	0.6	0.3	1.7	1.0	39.5	57.0	14.2	5.6
XXV	8.0	11.8	4.7	2.7	37.6	32.1	0.5	0.3	1.5	0.9	40.2	57.9	15.5	6.1
XXVI	9.4	14.1	4.2	2.4	39.8	33.6	0.5	0.2	1.3	0.8	40.6	57.8	13.6	5.3
XXVII	10.7	16.1	3.7	2.1	39.2	33.3	0.6	0.3	1.6	1.0	40.3	57.7	14.6	5.7
XXVIII	11.9	17.5	3.3	1.9	39.9	33.7	0.6	0.3	1.2	0.7	40.6	57.8	14.4	5.6
XXIX	12.2	17.6	3.3	1.9	40.7	34.1	0.6	0.3	1.7	1.0	40.9	57.8	12.9	5.0

Фиг. 5

Прим.	Al/Ca		Ca		Al		Ti		K		O		Ni		α - Al ₂ O ₃	Хибонит	Гроссит	К- β - глиноз ем	Ni+NiO
	мас./мас	мол./мол.	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %
XX	5.2	7.7	7.4	4.6	38.5	35.6	0.0	0.0	1.6	1.0	37.7	58.8	14.7	6.2	5.9	14.1	35.3	32.3	12.4
XXI	7.7	11.5	5.2	3.2	40.5	36.8	0.0	0.0	1.8	1.1	38.4	58.9	14.1	5.9	19.6	13.6	16.5	31.7	17.8
XXII	5.4	8.0	7.1	4.5	38.1	35.5	0.6	0.3	1.6	1.0	37.3	58.7	15.4	6.6	0	38.4	23.4	24.4	13.8
XXIII	7.8	11.5	5.2	3.2	40.4	37.2	0.6	0.3	1.3	0.8	37.7	58.5	14.6	6.2	0	65.8	1.7	19.2	13.3
XXIV	7.3	10.8	5.5	3.5	40.3	37.2	0.6	0.3	1.7	1.1	37.1	57.9	14.7	6.3	0	54	5.5	25.3	14.3
XXV	8.0	11.8	4.9	3.1	39.2	36.6	0.5	0.3	1.7	1.1	37.5	59.0	16.2	6.9	0	58.5	4.2	23.1	14.3
XXVI	9.4	14.1	4.4	2.5	41.3	35.4	0.5	0.2	1.3	0.8	38.3	55.4	14.1	5.6	0	62.6	1.7	20.1	15.7
XXVII	10.7	16.1	3.8	2.2	40.9	35.3	0.6	0.3	1.6	1.0	37.8	55.1	15.2	6.1	1.7	58.3	0	22.8	17.1
XXVIII	11.9	17.5	3.5	2.0	41.5	35.7	0.6	0.3	1.2	0.7	38.2	55.4	15.0	5.9	11.9	55.1	0	16.6	16.4
XXIX	12.2	17.6	3.5	2.0	42.1	35.9	0.6	0.3	1.6	0.9	38.7	55.7	13.3	5.2	6.8	56	0	22.2	14.9

Фиг. 6