



(51) МПК
B01J 23/32 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014136535, 07.02.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.02.2013

Дата регистрации:
25.09.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
10.02.2012 ЕР 12154901.8

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2016 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 25.09.2017 Бюл. № 27

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 10.09.2014

(86) Заявка РСТ:
IB 2013/051024 (07.02.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/118078 (15.08.2013)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные,
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ШУНК Штефан (DE),
МИЛАНОВ Андриан (DE),
ШТРАССЕР Андреас (DE),
ВАССЕРШАФФ Гвидо (DE),
РУССЬЕР Томас (DE)

(73) Патентообладатель(и):
БАСФ СЕ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2003/0176278 A1, 18.09.2003. EP
2119671 A1, 18.11.2009. US 2007/0111884 A1,
17.05.2007. CN 101306361 A, 19.11.2008.

(54) СОДЕРЖАЩИЙ ГЕКСААЛЮМИНАТ КАТАЛИЗАТОР РИФОРМИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ
И СПОСОБ РИФОРМИНГА

(57) Реферат:

Изобретение касается содержащего гексаалюминат катализатора, в котором присутствует содержащая гексаалюминат фаза, включающая кобальт в количестве от 2 до 15 мол.-% и по меньшей мере один другой элемент, выбранный из группы, включающей лантан, барий и стронций в количестве от 2 до 25 мол.-%, а количество алюминия составляет от 70 до 90 мол.-%. Помимо содержащей гексаалюминат фазы в катализаторе может присутствовать от 0 до 50 мас.% оксидной побочной фазы. Предлагаемый в изобретении способ получения катализатора, включает подготовку источника алюминия, предпочтительно оксида алюминия и/или гидроксида алюминия (бёмита), в виде диспергируемых первичных частиц размером ≤500

нм; приведение в контакт тонкодисперсного источника алюминия с плавким или растворимым кобальтом содержащим соединением, и по меньшей мере с одной растворимой или плавкой солью металла, выбранного из группы, включающей барий, лантан и стронций; тщательное перемешивание источника алюминия с растворенными, или соответственно расплавленными солями металлов; сушку смеси; низкотемпературное прокаливание смеси; формование, или соответственно придание формы; высокотемпературное прокаливание смеси. Кроме того, изобретение относится к способу риформинга газа, содержащего более 70 об.% углеводородов, предпочтительно метана, и диоксида углерода, с содержащим гексаалюминат

R U 2 6 3 1 4 9 7 C 2

R U 2 6 3 1 4 9 7 C 2

катализатором, который нагревают при контакте с подлежащим риформингу газом при температуре выше 700°C, предпочтительно выше 800°C, более предпочтительно выше 900°C, в реакторе при давлении выше 5 бар, предпочтительно выше 10 бар, более предпочтительно выше 15 бар, причем объемная скорость подачи подлежащего риформингу газа, приводимого в контакт с катализатором, находится в диапазоне от 500 до 20000 ч⁻¹, а

содержащий гексаалюминат катализатор содержит кобальт и по меньшей мере один другой металл, выбранный из группы, включающей барий, стронций и лантан. Технический результат – катализатор с низким содержанием лантана, с высокой стойкостью к коксованию и высокой каталитической активностью, использование в течение длительных промежутков времени в чрезвычайно жестких технологических условиях. 4 н. и 11 з.п. ф-лы, 4 ил., 6 табл.

R U 2 6 3 1 4 9 7 C 2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19)

RU (11)

2 631 497⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
B01J 23/32 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014136535, 07.02.2013

(24) Effective date for property rights:
07.02.2013

Registration date:
25.09.2017

Priority:

(30) Convention priority:
10.02.2012 EP 12154901.8

(43) Application published: 10.04.2016 Bull. № 10

(45) Date of publication: 25.09.2017 Bull. № 27

(85) Commencement of national phase: 10.09.2014

(86) PCT application:
IB 2013/051024 (07.02.2013)

(87) PCT publication:
WO 2013/118078 (15.08.2013)

Mail address:
105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye,
Kvashnin, Sapelevnikov i partnery"

(72) Inventor(s):

SHUNK Shtefan (DE),
MILANOV Andrian (DE),
SHTRASSER Andreas (DE),
VASSERSHAFF Gvido (DE),
RUSSER Tomas (DE)

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

R U 2 6 3 1 4 9 7 C 2

(54) REFORMING CATALYST, CONTAINING HEXAALUMINATE OF HYDROCARBONS AND REFORMING METHOD

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention relates to the catalyst, containing the hexaaluminate, in which there is the hexaaluminate containing phase, including cobalt in the amount from 2 up to 15 mol. % and at least one other element, selected from the group consisting of lanthanum, barium and strontium in the amount from 2 up to 25 mol. %, and the amount of aluminium is from 70 up to 90 mol. %. Besides the hexaaluminate containing phase in the catalyst, there is from 0 up to 50 wt % of the accessory oxide phase. The proposed catalyst production method contains according to the invention the aluminium source preparing, preferably alumina and/or aluminium hydroxide (boehmite), in the form of dispersible primary particles ≤ with the size 500 nm; placing into contact of the fine aluminium

source to the fusible or soluble cobalt containing compound, and at least one soluble or fused salt of the metal, selected from the group consisting the barium, lanthanum and strontium; careful mixing of the aluminium source with dissolved, or, respectively, molten metal salts; the mixture drying; the mixture low-temperature calcination; moulding, or respectively shaping. Besides, the invention relates to the gas reforming method, containing more than 70 vol. % of hydrocarbons, preferably methane and in the presence of carbon dioxide, with the hexaaluminate catalyst, which is heated at the contact with gas to be reformed at the temperature above 700°C, preferably above 800°C, more preferably above 900°C in the reactor, the pressure higher than 5 bar, preferably higher than 10 bar, more preferably above 15 bar, the space velocity

R U 2 6 3 1 4 9 7 C 2

of the reforming gas, placed into contact to the catalyst, is in the range from 500 to 20,000 h⁻¹, and the catalyst containing hexaaluminate, contains the cobalt and at least one other metal, selected from the group, consisting of barium, strontium and lanthanum.

EFFECT: catalyst with the low lanthanum content, with high coking resistance and high catalytic activity, using over the long periods of time in extremely hard process conditions.

15 cl, 4 dwg, 6 tbl

R U 2 6 3 1 4 9 7 C 2

Изобретение относится к способу получения катализатора риформинга углеводородов и применению предлагаемого в изобретении катализатора для риформинга углеводородов, предпочтительно метана, в присутствии диоксида углерода. С целью получения указанного катализатора источник алюминия, предпочтительно гидроксид алюминия, предпочтительно состоящий из мелких первичных частиц с размером ≤ 500 нм, приводят в контакт с содержащим кобальт раствором солей металлов, сушат и прокаливают. Раствор солей металлов помимо кобальта содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, включающей лантан, барий и стронций.

Риформинг метана и диоксида углерода представляет большой экономический интерес, поскольку этим способом можно получать синтез-газ. Синтез-газ является сырьевым материалом для получения химических исходных веществ. Кроме того, использование диоксида углерода в качестве исходного вещества для химических синтезов имеет большое значение, так как позволяет химически связывать диоксид углерода, являющийся побочным продуктом многочисленных технологических процессов, и тем самым предотвращать его выброс в атмосферу.

Риформинг углеводородов в присутствии диоксида углерода в связи с большим экономическим значением является объектом многочисленных публикаций. Ниже приводится краткий обзор основного содержания этих публикаций.

Катализитические свойства модифицированных никелем гексаалюминатов, используемых для риформинга метана и диоксида углерода до синтезгаза, описаны, например, в публикации Zhulin Xu, Ming Zhen, Yingli Bi Kaiji Zhen, Applied Catalysis A: General 198 (2000), сс. 267-273. Используемые при этом модифицированные никелем гексаалюминаты отличаются высокой активностью и стабильностью по сравнению с обычными никельсодержащими катализаторами с осажденным на материал подложки никелем.

В публикации O. Yokata, T. Tanaka, Z. Hou, T. Yashima, Stud. Surf. Sci. and Cat. 153 (2004), сс. 141-144, сообщается об использовании содержащих гексаалюминаты катализаторов для получения синтезгаза путем риформинга метана в присутствии диоксида углерода и водяного пара. Исследование относится к содержащим никель и марганец гексаалюминатам, причем в содержащих марганец гексаалюминатах могут присутствовать элементы, выбранные из группы, включающей барий, лантан и стронций, а также смесь $Sr_{0,8} La_{0,2}$. Катализитические свойства соответствующих катализаторов определяют в присутствии $CH_4/H_2O/CO_2$ в объемном соотношении 150/100/50 при атмосферном давлении и температуре 700°C. Объемная скорость исходного газового потока составляет 18000 ч^{-1} .

В публикации J. Wang, Y. Liu, TX. Cheng, WX. Li, YL. Bi, KJ. Zhen, Appl. Catalysis A: General 250 (2003), сс. 13-23, сообщается о риформинге метана до синтезгаза, который осуществляют с использованием катализаторов на основе содержащих никель магнетоплюмбитов, которые легированы кобальтом, соответственно в которых никель полностью заменен кобальтом. Подобные катализаторы обладают брутто-формулой

$LaNi_xCo_{1-x}Al_{11}O_{19}$, причем в цитируемой публикации описывается также содержащий кобальт и лантан гексаалюминат с индексом x, означающим 0, который не содержит никеля. Получение катализаторов основано на использовании нитрата алюминия, то есть соли, которая совместно с другими нитратами металлов (то есть солями лантана, никеля и кобальта, или соответственно лантана и кобальта) деструктирует в присутствии полиэтиленгликоля - изопропилового спирта. Катализитический риформинг исследуют

при температурах до 800°C и объемной скорости исходного газового потока 9600 ч⁻¹. Не содержащий никеля катализатор на основе гексаалюмината с составом LaCoAl₁₁O₁₉ обладает чрезвычайно низкой активностью (незначительной конверсией метана и диоксида углерода). Полученные авторами цитируемой публикации общие результаты показывают, что добавление кобальта оказывает негативное влияние на каталитическую активность катализаторов.

В патенте США US 7,442,669 B2 (автор D. Wickham и другие) описан катализатор окисления, который содержит гексаалюминаты с замененными металлами. Катализатор обладает высокой каталитической активностью и стабильностью при повышенных температурах, причем его активность сохраняется в течение длительного промежутка времени. В общем случае подобные катализаторы пригодны для использования в качестве катализаторов окисления, причем особое значение имеет их применение при сжигании метана, в особенности в турбинах, приводимых в действие посредством природного газа. Синтез содержащих гексаалюминаты катализаторов основан на использовании частиц бемита.

В патенте США US 7,442,669 B2 описаны гексаалюминаты, которые содержат до трех разных металлов, выбранных из группы, включающей M₁, M₂ и M₃. Группа M₁ включает элементы, выбранные из группы редкоземельных металлов, группа M₂ 20 элементы, выбранные из группы щелочноземельных металлов, и группа M₃ элементы, выбранные из группы переходных металлов, в качестве которых в описании патента указаны марганец, железо, кобальт, никель, медь, серебро, золото, родий, рутений, палладий, иридий и платина. Для оценки каталитических свойств определяют активность катализаторов при деструкции метана, содержание которого в исходном газовом потоке составляет 3% об. Исследования выполняют при давлении 5 бар и объемной скорости исходного газового потока 17000 ч⁻¹. В качестве меры эффективности катализаторов определяют температуру T_{1/2}, необходимую для превращения 5% метана. Перед исследованием каталитических свойств испытуемые катализаторы подвергают 25 выполняемому в варьируемом режиме старению.

В европейском патенте EP 2119671 описан синтез содержащих гексаалюминаты катализаторов в присутствии темплатных материалов. Темплатные материалы позволяют достичь преимуществ при формировании определенных пористых структур гексаалюминатов, получаемых предлагаемым в патенте способом.

Многие публикации относятся к применению содержащих гексаалюминаты 35 катализаторов для окисления, или соответственно частичного окисления углеводородов в присутствии кислорода. При реализации частичного окисления желательным является чрезвычайно короткое время контакта, что позволяет избежать полного окисления углеводородов. В связи с этим реакции следует осуществлять при высоких скоростях потоков, низкой концентрации углеводородов и в присутствии кислорода. К 40 соответствующим публикациям относятся, например, R. Kikuchi, Y. Iwasa, T. Takeguchi, K. Eguchi, Applied Catalysis A: General 281 (2005), cc. 61-67), и G. Groppi, Applied Catalysis A: General 104 (1993), cc. 101-108.

В общем случае в уровне техники описаны разные способы получения содержащих 45 гексаалюминаты катализаторов, однако все они отличаются тем, что соответствующие исходные компоненты подвергают термической обработке при температурах 1200°C и выше.

Так, например, в статье S. Nugroho и других (Journal of Alloys and Compounds, 2010,

502, сс. 466-471) описано получение отличающегося фазовой чистотой гексаалюмината бария посредством термической обработки оксида бария и оксида алюминия (BaO и Al_2CO_3) в соответствии с реализуемой при 1450°C твердофазной реакцией.

6 В статье M. Machida и других (Journal of Catalysis, 1987, 103, сс. 385-393) описано получение отличающихся фазовой чистотой гексаалюминатов бария путем гидролиза соответствующих алкооксидов, подвергаемых обработке при температурах до 1300°C . Получаемые при этом фазы гексаалюминатов обладают поверхностями, составляющими $11 \text{ m}^2/\text{г}$.

10 В статье W. Chu и других (Catalysis Letters, 2001, 74, сс. 139-144) описано получение гексаалюминатов бария путем осаждения карбонатов. При этом температура термической обработки, необходимая для получения материалов с высокой чистотой фазы гексаалюмината бария, составляет 1200°C . Сообщается, что материалы обладают поверхностями, составляющими $17 \text{ m}^2/\text{г}$.

15 Кроме того, из уровня техники известна отдельная публикация F. Yin и других, относящаяся к получению гексаалюминатов методом сжигания мочевины и отличающаяся от прочих публикаций тем, что термическую обработку исходных веществ выполняют при гораздо более низкой температуре по сравнению с другими известными методами. Авторы цитируемой публикации сообщают о получении 20 отличавшегося фазовой чистотой гексаалюмината уже при 500°C . Получаемый материал обладает поверхностью $20 \text{ m}^2/\text{г}$.

20 Из патента US 2007/0111884 A1 (авторы Laiyuan Chen и другие, заявитель фирма Delphi) известны материалы подложки катализаторов, содержащие гексаалюминаты и оксид алюминия и снабженные родием в качестве активного компонента. С целью 25 получения подобного материала исходные компоненты приводят в контакт со стехиометрическим избытком содержащего алюминий компонента, в связи с чем помимо содержащей гексаалюминат фазы при синтезе образуется также побочная фаза оксида алюминия. Описываемые в этом документе гексаалюминаты могут содержать разные катионы, причем речь идет также о содержащих лантан гексаалюминатах, в которых 30 могут присутствовать различные двухвалентные катионы, например, катионы магния, кальция, никеля, кобальта, цинка и железа. Для получения материалов подложки катализаторов, а также катализаторов используют разные процессы, которые отличаются друг от друга в зависимости от используемых для смешения и термической обработки операций. Предлагаемые в этом изобретении катализаторы, легированные 35 родием в качестве активного металла, используют в технологии частичного окисления бензина в присутствии кислорода, который служит для получения обогащенной водородом газовой смеси. Температуры, при которых протекают используемые для риформинга топлив реакции парциального окисления, могут составлять 1000°C и выше, что требует разработки особенно стойких к спеканию катализаторов.

40 В 2007 году Todd H. Gardner в своей диссертации опубликовал основополагающий принцип использования гексаалюминатов в качестве катализаторов частичного окисления горючих веществ, получаемых при дистилляции в качестве средней фракции. Автором диссертации описаны также, в частности, содержащие лантан, барий и стронций гексаалюминаты, которые могут содержать катионы различных переходных металлов. 45 Важной задачей диссертации является исследование гексаалюминатов, содержащих никель, кобальт или железо, которые могут находиться в разных количественных соотношениях и могут быть скомбинированы с катионами, выбранными из группы, включающей стронций, лантан и барий, которые также могут находиться в разных

количественных соотношениях. Диссертация посвящается целенаправленному исследованию чистофазных гексаалюминатов. Автор не исключает присутствия фазовых примесей, однако речь может идти лишь о весьма незначительных концентрациях. Для оценки катализических свойств катализаторы используют для частичного окисления н-тетрадекана. Частичное окисление осуществляют под давлением около 2 бар при объемной скорости исходного газового потока 50000 ч⁻¹ и отношении кислорода к углероду (O:C) 1,2.

В публикации J. Kirchnerova, *Catalysis Letters* 67 (2000), сс. 175-181, описаны критерии формирования новых высокотемпературных катализаторов, используемых для катализа реакций сжигания. Публикация касается также получения и испытания материалов со структурой перовскита и материалов со структурой гексаалюмината. Речь при этом идет о гексаалюминатах, содержащих стронций, лантан и марганец, то есть о материалах, которые обладают структурной формулой Sr_{0,8}La_{0,2}MnAl₁₁O₁₉. Рассмотрено также использование бемитов в качестве исходных веществ для синтеза материалов. Авторы публикации приходят к выводу, что активностью при каталитическом сжигании могут обладать те перовскиты, которые содержат определенные переходные металлы. Каталитические эксперименты, выполняемые с целью оценки свойств катализаторов, предусматривают окисление метана до диоксида углерода в присутствии воздуха, причем содержание метана составляет 2%.

В китайском патенте CN 101306361 А описаны гексаалюминаты, используемые в качестве катализаторов реакций окисления углеводородов. В качестве стабилизирующих элементов гексаалюминаты содержат катионы лантана, бария или кальция, а в качестве катионов переходных металлов в них могут присутствовать хром, марганец, железо, кобальт, никель или медь.

В основу настоящего изобретения была положена задача предложить улучшенный катализатор, улучшенный способ получения содержащих гексаалюминат катализаторов, а также улучшенный способ риформинга углеводородов и диоксида углерода до синтезгаза.

Предлагаемый в настоящем изобретении способ получения катализаторов должен быть как можно более энергосберегающим и ресурсосберегающим. Вместе с тем задача изобретения состояла в получении материала с низким содержанием примесей.

Другая задача изобретения состояла в том, чтобы предложить содержащий гексаалюминат катализатор с максимально низким содержанием лантана или заменой лантана промышленно доступными и нетоксичными химическими элементами.

Указанные выше и другие задачи изобретения решаются с помощью предлагаемого в изобретении содержащего гексаалюминат катализатора и способа его получения. Содержащий гексаалюминат катализатор используют для осуществления способа риформинга углеводородов, предпочтительно метана, и диоксида углерода, который более подробно рассмотрен ниже.

А. Предлагаемый в изобретении содержащий гексаалюминат катализатор отличается тем, что он содержит кобальт и по меньшей мере один другой элемент, выбранный из группы, включающей барий, стронций и лантан, причем содержание кобальта составляет от 2 до 15% мол., предпочтительно от 3 до 10% мол., более предпочтительно от 4 до 8% мол., содержание по меньшей мере одного другого элемента, выбранного из группы, включающей барий, стронций и лантан, составляет от 2 до 25% мол., предпочтительно от 3 до 15% мол., более предпочтительно от 4 до 10% мол., и содержание алюминия составляет от 70 до 90% мол.

С учетом указанных выше молярных содержаний ионы металлов находятся в

следующих молярных отношениях. Молярное отношение кобальта к алюминию (то есть отношение n_{Co}/n_{Al}) находится в интервале от 0,03 до 0,17, предпочтительно от 0,043 до 0,11, более предпочтительно от 0,057 до 0,08. Молярное отношение M^{BaSrLa} к алюминию (то есть отношение $n_{MBaSrLa}/n_{Al}$) находится в интервале от 0,029 до 0,28, предпочтительно от 0,043 до 0,17, более предпочтительно от 0,057 до 0,11. Молярное отношение кобальта к M^{BaSrLa} (то есть отношение $n_{Co}/n_{MBaSrLa}$) находится в интервале от 1,0 до 0,6, предпочтительно от 1,0 до 0,67, более предпочтительно от 1,0 до 0,8.

Кроме того, молярные отношения содержащихся в катализаторе элементов особенно предпочтительно находятся в следующих интервалах. Отношение кобальта к алюминию (то есть отношение n_{Co}/n_{Al}) находится в интервале от 0,05 до 0,09, особенно предпочтительно от 0,06 до 0,08. В предпочтительном варианте исполнения предлагаемого в изобретении катализатора молярное отношение M^{BaSrLa} к алюминию (то есть отношение $n_{MBaSrLa}/n_{Al}$) находится в интервале от 0,09 до 0,25, особенно предпочтительно от 0,092 до 0,20. Кроме того, молярное отношение кобальта к M^{BaSrLa} (то есть отношение $n_{Co}/n_{MBaSrLa}$) предпочтительно находится в интервале от 1,0 до 0,3, особенно предпочтительно от 0,85 до 0,40.

Материал, который полностью состоит из гексаалюмината кобальта и может содержать по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, включающей барий, стронций и лантан, обладает брутто-формулой $CoM^{BaSrLa}Al_{11}O_{19}$. В этом случае металлические вещества находятся в следующих стехиометрических соотношениях: молярное отношение кобальта к алюминию (то есть отношение n_{Co}/n_{Al}) составляет 1, молярное отношение M^{BaSrLa} к алюминию (то есть отношение $n_{MBaSrLa}/n_{Al}$) составляет 0,091 и молярное отношение кобальта к M^{BaSrLa} (то есть отношение n_{Co}/n_{BaSrLa}) составляет 1.

Сравнение состава предлагаемого в изобретении катализатора с материалом, который полностью состоит из фазы гексаалюмината кобальта, показывает, что предлагаемый в изобретении катализатор в отличие от чистофазного гексаалюмината кобальта (предпочтительно) обладает более низким содержанием кобальта (в пересчете на алюминий) и более высоким содержанием катионных веществ, выбранных из группы, включающей барий, стронций и лантан (в пересчете на кобальт). Это означает, что по сравнению с чистофазным гексаалюминатом кобальта предлагаемый в изобретении катализатор содержит кобальт в количестве ниже стехиометрического и катионные вещества из группы, включающей барий, стронций и лантан, в количестве выше стехиометрического.

При формировании предлагаемого в изобретении катализатора добавляемые к системе синтеза содержащие кобальт вещества, по-видимому, почти полностью, или соответственно полностью встраиваются в структуру фазы, содержащей гексаалюминат кобальта, вследствие чего кобальт в необходимом для образования побочной фазы количестве отсутствует. Побочная фаза образуется из содержащих алюминий веществ и соответствующего исходного катионного вещества, выбранного из группы, включающей барий, стронций и лантан, в связи с чем в качестве побочной фазы преимущественно образуются алюминаты, или соответственно перовскиты (например, $SrAl_2O_4$, $LaAlO_3$ и так далее), или другие известные специалистам фазы элементов (лантана, стронция, бария и алюминия). Из этого следует, что количество свободного

оксида алюминия, или соответственно, льюисовских кислотных центров, может снизиться до минимума. Однако приведенное выше объяснение формирования предлагаемого в изобретении катализатора никоим образом не ограничивает объема изобретения.

В предпочтительном варианте исполнения предлагаемый в изобретении катализатор

- 5 содержит побочные фазы, или соответственно побочную фазу, совокупное содержание которых (которой) составляет от 0 до 50% масс, предпочтительно от 3 до 40% масс, более предпочтительно от 5 до 30% масс. Побочная фаза предпочтительно состоит из оксидов, которые более предпочтительно выбраны из группы, включающей альфа-оксид алюминия, тета-оксид алюминия, LaAlO_3 , BaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 , CoAl_2O_4 ,
- 10 стабилизированный лантаном оксид алюминия и/или стабилизированный лантаном гидроксид оксида алюминия.

В предпочтительном варианте исполнения катализатор включает по меньшей мере один промотор, содержащий благородный металл, выбранный из группы, включающей платину, родий, палладий и иридий, причем содержание подобных промоторов

15 составляет от 0,1 до 3% мол.

В другом варианте исполнения катализатор содержит также определенное количество других катионов, предпочтительно выбранных из группы, включающей магний, кальций, галлий, бериллий, никель, железо, хром и марганец, причем особенно предпочтительным является магний.

- 20 В качестве альтернативы помимо по меньшей мере одного элемента из группы, включающей барий, стронций и лантан, в предлагаемом в изобретении катализаторе может присутствовать также один или несколько элементов из группы лантанидов. Кроме того, не исключается возможность дополнительного повышения эффективности предлагаемого в изобретении катализатора благодаря введению в него особых побочных
- 25 фаз, или соответственно комбинации побочных фаз.

В. Предлагаемый в изобретении содержащий гексаалюминат катализатор отличается тем, что он может быть получен на следующих стадиях:

- (i) подготовка источника алюминия, предпочтительно тонкодисперсной модификации оксида алюминия и/или гидроксида алюминия,
- 30 (ii) реализация контакта тонкодисперсного источника алюминия с содержащим кобальт плавким, или соответственно растворимым соединением и по меньшей мере одной другой растворимой или плавкой солью металла,
- (iii) тщательное перемешивание источника алюминия с растворенными, или соответственно расплавленными солями металлов,
- 35 (iv) сушка смеси,
- (v) низкотемпературное прокаливание смеси,
- (vi) формование, или соответственно приданье формы,
- (vii) высокотемпературное прокаливание смеси.

По меньшей мере одной другой растворимой или плавкой солью металла является соль металла, выбранного из группы, включающей барий, стронций и лантан.

В предпочтительном варианте под другой растворимой солью металла подразумеваются по меньшей мере две соли металлов, причем по меньшей мере содержащие барий вещества находятся в комбинации с содержащими стронций веществами, по меньшей мере содержащие барий вещества находятся в комбинации с содержащими лантан веществами или содержащие стронций вещества находятся в комбинации с содержащими лантан веществами.

В случае если при перемешивании на стадии (iii) соли металлов находятся не в виде расплавов, а в виде растворенных солей, к ним добавляют растворитель, если соли

металлов не были использованы в растворенном состоянии.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения источник алюминия выбирают из группы, включающей высокореакционно-способные оксиды алюминия и гидроксиды алюминия. Источник алюминия предпочтительно содержит диспергируемые первичные частицы, размер которых предпочтительно составляет ≤500 нм.

С. Изобретение относится также к способу получения содержащего гексаалюминат катализатора.

Содержащий гексаалюминат катализатор / фаза гексаалюмината

В соответствии с настоящим изобретением определение «содержащий гексаалюминат катализатор» используют для обозначения материалов, которые отличаются высоким содержанием фазы гексаалюмината. Это означает, что содержащий гексаалюминат катализатор в определенном варианте исполнения может содержать также определенное количество побочных фаз. Определение «фаза гексаалюмината» используют для обозначения фаз, которые обладают слоистыми структурами, подобными или такими же, как структура магнетоплюмбита и/или структура бета-алюмината, например, структурами бета'- или бета"-алюмината. В случае если катализатор содержит побочные фазы, их количество составляет от 0 до 50% масс., предпочтительно от 3 до 40% масс., более предпочтительно от 5 до 30% масс.

Количество содержащей гексаалюминат фазы может быть определено дифрактометрическими методами, например, методом оптимизации Рит-фельда. В случае особенно тонкодисперсных или нанокристаллических материалов количество содержащей гексаалюминат фазы определяют методом оптического анализа по Кубелку-Мунку. При этом получают эталонный образец, обладающий высокой степенью

спекания и стехиометрией, аналогичной подлежащему определению образцу (в отношении количества кристаллической фазы), используя его в дальнейшем в качестве стандартного образца. Подлежащие определению образцы сравнивают со стандартным образцом в качестве базы, которой соответствует предварительно устанавливаемое значение 100%. Метод оптического анализа предпочтительно используют для

исследования нанокристаллических материалов в том случае, если они содержат чрезвычайно мелкие кристаллиты с небольшой длиной когерентности. Небольшая длина когерентности (при дифрактометрических исследованиях с длиной волны рентгеновского излучения 0,154 нм) характерна, в частности, для кристаллитов размером менее 0,5 нм, предпочтительно менее 0,4 нм, более предпочтительно менее 0,3 нм.

Подобные нанокристаллические материалы могут обладать такими свойствами, что при порошковой дифрактометрии они выглядят рентгеноаморфными, а при ультрафотометрии кристаллическими.

Источник алюминия

В качестве источника алюминия в принципе можно использовать любые содержащие алюминий исходные вещества, причем предпочтительный источник алюминия выбирают из группы, включающей псевдобемит, bemit, гиббсит, байерит, гамма-оксид алюминия, тета-оксид алюминия, гидроталькит, например, гидроталькит магния, коллоидные щелочные оксиды алюминия и другие известные специалистам коллоидные источники алюминия, а также их смеси. Прежде всего речь идет, в частности, о следующих продуктах фирмы Sasol: Disperal и любые сорта этого продукта, Dispal, Pural, Puralox, Catalox, Catapal, а также любые сорта Pural MG.

Без ограничения предлагаемого в изобретении способа определенными теоретическими предпосылками можно предположить, что поверхностная структура

высокореакционно-способного источника оксида или гидроксида алюминия, например, тета-оксида алюминия, гамма-оксида алюминия, псевдобрёметита, бемита, гиббсита, байерита и смеси указанных выше и других высокореакционно-способных источников оксида или гидроксида алюминия, оказывает существенное влияние на формирование активного катализатора. Используемый бемит предпочтительно состоит из диспергируемых частиц, причем первичные частицы бемита предпочтительно обладают размером ≤500 нм. Определение «диспергируемые частицы» означает, что речь идет о диспергированных, или соответственно взмученных в воде частицах, которые образуют стабильную дисперсию, расслаивающуюся лишь по истечении длительного времени.

Под источником алюминия предпочтительно подразумеваются содержащие алюминий исходное вещество в виде наночастиц, или соответственно в виде коллоидных первичных частиц. В качестве содержащих алюминий исходных веществ в виде наночастиц можно использовать, например, пептидизированные гидроксиды, гидратированные оксиды или оксиды алюминия. Пептизацию можно осуществлять посредством органических кислот, например, уксусной или пропионовой кислоты, или неорганических кислот, например, азотной или соляной кислоты. Коллоидные частицы можно совмещать со стабилизаторами, например, поверхностно-активными веществами, растворимыми полимерами или солями, или указанные стабилизаторы можно использовать при осуществлении способа получения. Коллоидные первичные частицы могут состоять также из частично гидролизованных алкоголятов.

В особом варианте осуществления изобретения указанные выше источники оксида алюминия можно использовать также в виде формованных материалов, которые затем приводят в контакт с соединениями металлов. Примерами подобных формованных материалов являются, в частности, таблетки, прутки, грануляты или другие известные специалистам формованные изделия.

Особенно предпочтительным является использование высокореакционно-способного источника оксида алюминия или гидроксида алюминия, поскольку при этом облегчается формирование целевых фаз.

В качестве соединений металлов предпочтительно используют экономически и промышленно доступные соединения, растворимые в растворителях или плавящиеся в температурной области до 250°C. К предпочтительно используемым растворителям относятся, в частности, вода, кислотные или щелочные водные растворы, спирты, например, метанол, этанол, пропанол, изопропанол или бутанол, кетоны, например, ацетон или метилэтилкетон, ароматические растворители, например, толуол или ксилолы, алифатические растворители, например, циклогексан или н-гексан, простые эфиры и полиэфиры, например, тетрагидрофуран, диэтиловый эфир или диметиловый эфир диэтиленгликоля, и сложные эфиры, например, метилацетат или этилацетат.

Особенно предпочтительными соединениями металлов являются также растворимые соли, комплексные соединения или металлорганические соединения. Примерами пригодных солей являются, в частности, нитраты, нитриты, карбонаты, галогениды, ацетаты и октаноаты. Примерами пригодных комплексных соединений металлов являются, в частности, их комплексы с этилендиаминтетрауксусной кислотой, комплексы с аминокислотой или аминами, комплексы с многоатомными спиртами или многоосновными кислотами и комплексы с фосфанами. Примерами пригодных металлорганических соединений являются, в частности, ацетилацетонаты, алкоголяты, алкильные соединения, соединения металлов с ароматическими соединениями, в частности, цикlopентадиенильные аддукты.

В качестве плавких соединений металлов предпочтительно использовать соли металлов,

которые в процессе плавления не деструктируют или отличаются кинетически сильно замедленной деструкцией. Примерами подобных солей металлов являются, в частности, нитраты, нитриты, галогениды, хлораты, броматы, йодаты, сульфаты и сульфиты. Особенно предпочтительными плавкими соединениями металлов являются нитраты, 5 нитриты или содержащие нитраты и нитриты солевые расплавы.

Пригодными методами реализации контакта соединений металлов с источником алюминия является, в частности, методы пропитки, в соответствии с которыми соединения металлов растворяют в пригодном растворителе, который затем удаляют посредством сушки. В случае порошкообразного источника алюминия подобную сушку 10 можно осуществлять, например, методами сублимационной или распылительной сушки, причем в качестве альтернативы можно выполнять также распылительное гранулирование или чисто статическую сушку образующихся композиций. В соответствии с настоящим изобретением особенно предпочтительным является метод пропитки.

15 Другим пригодным методом реализации указанного выше контакта является, в частности, перемешивание или измельчение источника алюминия в присутствии соединений металлов с добавлением или без добавления жидкостей. В соответствии с настоящим изобретением особенно предпочтительным является метод перемешивания, поскольку его можно комбинировать с последующей экструзией, а, следовательно, 20 достигать преимуществ при формовании.

В соответствии с настоящим изобретением особенно предпочтительными являются соли металлов, которые облегчают формирование фазы гексаалюмината в присутствии кобальта.

Речь идет, в частности, о лантане, барии и стронции. При этом лантан, барий и 25 стронций встраиваются в виде так называемых межплоскостных катионов. Согласно изобретению предусматривается использование одного или нескольких подобных катионов. При этом возможно образование материалов с разными встроенными в промежуточную плоскость катионами (смешанное кристаллообразование, то есть в 30 промежуточные плоскости встроены отдельные кристаллиты, например, как стронция, так и бария), а также материалов, в промежуточной плоскости которых образуются лишь соответствующие кристаллиты с однотипными катионами, а затем они находятся в виде смеси кристаллитов с соответствующими разнотипными катионами (то есть, например, в виде смеси кристаллитов, содержащих в качестве межплоскостных катионов 35 только катионы бария, с кристаллитами, содержащими в качестве межплоскостных катионов только катионы стронция). Согласно изобретению используют смеси того и другого типа (то есть смешанные кристаллы и смеси кристаллов).

Согласно изобретению другими предпочтительными катионами являются катионы, которые подобно кобальту также встроены в шпинельные блоки. Предпочтительными, в частности, являются магний, кальций, галлий, бериллий, никель, железо, хром и 40 марганец. Особенно предпочтительным является магний.

Совершенно неожиданно было обнаружено, что высокотемпературное прокаливание при относительно низких температурах, находящихся в диапазоне от 800 до 1300°C, предпочтительно от 850 до 1200°C, особенно предпочтительно от 900 до 1100°C, приводит к образованию катализаторов, которые обладают чрезвычайно высокой 45 каталитической активностью при осуществлении предлагаемого в изобретении способа получения синтез-газа.

Таким образом, найден предпочтительный температурный диапазон высокотемпературного прокаливания и получения предлагаемого в изобретении

катализатора, в котором наблюдается эффект синергизма между показателями активности предлагаемых в изобретении материалов при получении синтез-газа, а также особенно высокая эффективность использования энергии при осуществлении предлагаемого способа получения катализатора.

- 5 Способ получения катализатора, соответственно исходного материала для катализатора, особенно предпочтительно реализуют в присутствии затравочных кристаллов. Особенno предпочтительно используют затравочные кристаллы, которые обладают структурой гексаалюмината или составом, сходным с составом целевой фазы. Еще более предпочтительно затравочные кристаллы обладают высокой степенью
- 10 кристалличности. Способ получения катализатора, или соответственно исходного материала для катализатора, особенно предпочтительно реализуют в присутствии затравочных кристаллов.

Эффект, которого можно достичь благодаря добавлению затравочных кристаллов, состоит в снижении температуры формирования фазы гексаалюмината при реализации предлагаемого в изобретении способа, или соответственно в повышении выхода указанной фазы. Не исключается также возможность одновременного снижения температуры формирования фазы гексаалюмината и повышения ее выхода. Другим преимуществом добавления затравочных кристаллов является также возможность сокращения длительности кристаллизации.

- 20 В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа затравочные кристаллы состоят из материала с фазой гексаалюмината (целевого продукта), более предпочтительно из обладающего фазовой чистотой гексаалюмината. Кроме того, затравочные кристаллы предпочтительно обладают незначительными размерами и большой удельной поверхностью, или соответственно состоят из
- 25 агломератов с незначительными размерами кристаллитов и большой удельной поверхностью.

Затравочные кристаллы могут быть получены из соответствующего гексаалюминатного материала путем надлежащей механической и/или химической обработки, например, путем его измельчения, выполняемого в сухом состоянии, в

- 30 присутствии воды или в присутствии кислоты или основания.

В особенно предпочтительном варианте контакт затравочных кристаллов с источником алюминия реализуют путем их интенсивного перемешивания. Подобное перемешивание можно осуществлять путем размалывания, разминания, дробления или другими известными специалистам методами. Перемешивание источника алюминия с затравочными кристаллами можно осуществлять до, во время или после реализации контакта с содержащим кобальт и по меньшей мере одним соединением металла.

- Источник оксида алюминия может быть приготовлен, во-первых, в виде твердого вещества, например, порошка или гранулята, а, во-вторых, в жидкой форме. В случае если источник оксида алюминия находится в жидкой форме, то согласно
- 40 предпочтительному варианту содержащие алюминий вещества диспергированы в растворителе, или соответственно находятся в растворителе в виде коллоидных частиц. Стабильность коллоидного оксида алюминия, соответственно образование коллоидного оксида алюминия, могут быть оптимизированы посредством выбора показателя pH таким образом, чтобы последний находился в диапазоне от 2 до 4,5 или от 8 до 12,5.
 - 45 Агентами, пригодными для получения или стабилизации коллоидного оксида алюминия, являются кислоты, например, азотная кислота, уксусная кислота или муравьиная кислота, или основания, например, водные растворы едкого натра, едкого кали или аммиака.

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа используют коллоидный раствор оксида алюминия, который содержит пептидизированные частицы оксида алюминия и обладает показателем рН в диапазоне от 2 до 4,5.

5 Источник алюминия приводят в контакт по меньшей мере с одним соединением металла. При добавлении соединения металла к находящемуся в виде жидкости источнику алюминия особое внимание следует уделять отсутствию осаждения соединений металлов или коллоидов. Затравочные кристаллы можно добавлять до, во время или после добавления соединений металлов. В качестве альтернативы затравочные 10 кристаллы можно добавлять также после реализации стадии сушки.

В другом предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа используют диспергируемый тонкодисперсный порошок источника оксида алюминия в виде наночастиц. Подобный тонкодисперсный порошок состоит из первичных частиц с размерами ≤ 500 нм, которые находятся в виде агломератов с 15 показателем D_{50} в интервале от 1 до 100 мкм.

В указанном выше предпочтительном варианте осуществления способа источник алюминия приводят в контакт по меньшей мере с одним соединением металла. Соединение металла можно добавлять в виде раствора или в виде твердого вещества. В случае добавления соединения металла в виде твердого вещества после этого 20 добавляют жидкость. При добавлении соединения металла в виде раствора, или соответственно жидкости, следует обращать особое внимание на то, чтобы образовалась способная перемешиваться гомогенная, тестообразная масса, содержащая чрезвычайно тщательно перемешанные друг с другом источник оксида алюминия и соединение металла. Затравочные кристаллы можно добавлять до или после добавления соединений 25 металлов. Важный отличительный признак данного предпочтительного варианта осуществления способа состоит в том, что сушка (то есть стадия (iv)) предшествует экструзии, выполняемой в качестве стадии формования (vi).

В другом предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа тонкодисперсный порошок источника алюминия приводят в контакт по 30 меньшей мере с одним плавким соединением металла. Тщательное перемешивание источника оксида алюминия с плавким соединением металла осуществляют в температурном интервале от 25 до 250°C. При выборе температуры прежде всего следует следить за тем, чтобы она превышала температуру плавления соединения металла. Благодаря плавлению соединения металла достигают особенно однородного 35 распределения компонентов в смеси. Затравочные кристаллы можно добавлять до, во время или после добавления соединений металлов. В качестве альтернативы затравочные кристаллы можно добавлять также лишь после охлаждения смеси.

Низкотемпературное прокаливание высущенной смеси, или соответственно 40 формованного и высущенного материала, полученного в результате реализации указанных выше технологических стадий, в принципе служит для удаления анионов из используемых соединений металлов и их преобразования в соответствующие оксиды металлов. Температура прокаливания определяется используемыми соединениями металлов, предпочтительно составляет ≤ 550 °C и более предпочтительно находится в интервале от 150 до 550°C.

45 Высокотемпературное прокаливание формованной и высущенной смеси, или соответственно подвергнутой низкотемпературному прокаливанию смеси, полученной в результате реализации указанных выше технологических операций, является важной стадией процесса получения предлагаемого в изобретении катализатора. Температура

высокотемпературного прокаливания должна быть выше 800°C и предпочтительно должна составлять ≥850°C, более предпочтительно ≥900°C.

Кроме того, большое значение имеет длительность прокаливания, которая должна превышать 0,5 часа, более предпочтительно должна составлять более 1 часа, особенно

5 предпочтительно более 12 часов.

В другом предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа стадию низкотемпературного прокаливания (v) и стадию высокотемпературного прокаливания (vii) можно объединять в одну технологическую стадию. Подобное объединение является особенно предпочтительным в том случае, если стадия

10 формования предшествует стадии сушки.

Прокаливание, выполняемое при температуре ниже 800°C, то есть при температуре ниже заданной, негативно отражается на получении предлагаемого в изобретении катализатора и обуславливает отсутствие образования гексаалюмината, или соответственно образование гексаалюмината в незначительном количестве. При выборе

15 температуры прокаливания, превышающей надлежащей температурный интервал, хотя и наблюдается образование фазы с определенной каталитической активностью, однако материалы обладают недостаточно большой поверхностью. Верхняя предельная температура прокаливания составляет 1500°C, предпочтительно 1450°C, более предпочтительно 1400°C.

20 Согласно изобретению не исключается возможность специфирования особых условий прокаливания. Однако следует учитывать, что при промышленном осуществлении изобретения очень длительное прокаливание является нерентабельным и нежелательным.

В случае целевого применения материала в качестве катализатора получения

25 синтезгаза предпочтительной является его большая удельная поверхность. В соответствии с изобретением особенно предпочтительными являются материалы с удельной поверхностью, превышающей $2 \text{ м}^2/\text{г}$, особенно предпочтительно превышающей $4 \text{ м}^2/\text{г}$, еще более предпочтительно превышающей $8 \text{ м}^2/\text{г}$, еще более предпочтительно

30 превышающей $15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для получения катализатора большое значение имеет процесс формования, от которого зависит возможность надлежащего использования катализатора в трубчатом реакторе. Подобная возможность связана также с дисперсностью бемита, который особенно предпочтительно используют в качестве источника оксида алюминия и

35 который предпочтительно обладает особенно высокой дисперсностью (размером первичных частиц, преимущественно находящимся в диапазоне от 10 до 500 нм). Непосредственное введение в трубчатый реактор полученного из тонкодисперсного порошка катализатора с чрезвычайно высокой дисперсностью приводило бы к слишком сильной потере давления, или соответственно полному закупориванию реактора, что

40 негативно отражалось бы на технологии каталитического риформинга.

Получаемый предлагаемым в изобретении способом материал можно использовать при выполняемом с целью получения синтез-газа риформинге в виде насыпного материала, таблеток или прутков. Выбор надлежащей формы катализатора определяется соответствующими условиями процесса получения синтез-газа.

45 Формование обычно выполняют на технологической стадии (iii) или (v), хотя его можно выполнять также на технологической стадии (vii).

Формованные изделия в виде таблеток получают на стадии уплотнения (x.1), стадии просеивания (x.2) и стадии таблетирования (x.3). К используемому для уплотнения и

таблетирования материалу катализатора, или соответственно исходному веществу для материала катализатора, можно добавлять связующее вещество и смазочное средство. В качестве смазочного средства можно использовать, например, графит или стеариновую кислоту. В качестве смазочного средства предпочтительно использовать графит.

5 Количество смазочного средства обычно составляет не более 10% масс, в пересчете на материал катализатора.

Кроме того, целевую фракцию можно получать также с помощью уплотняющей машины, последовательно выполняющей сразу несколько операций. Получаемый с помощью уплотняющей машины насыпной материал может обладать более низкой 10 механической стабильностью по сравнению с материалом, получаемым с помощью пресс-машины.

Формованные изделия можно получать также путем экструзии. Подобную экструзию можно осуществлять после реализации стадии (ii) или (iii).

Однако не исключается также возможность сушки суспензии в распылительной 15 сушилке и последующее прокаливание.

В качестве связующего вещества для уплотнения и таблетирования к катализатору можно добавлять один или несколько оксидов, или определенные оксиды образуются во время синтеза материала благодаря особым признакам способа или особым 20 технологическим операциям. Подобными признаками способа или технологическими операциями могут являться, в частности, следующие: предпочтительный выбор стехиометрического соотношения исходных соединений, предпочтительный выбор типа исходных соединений, в частности, источника алюминия, а также предпочтительный выбор операций термической обработки. Особенно пригодное связующее вещество оказывает положительное влияние на формирование предлагаемого в изобретении 25 катализатора с большой поверхностью.

Примерами оксидов, которые образуются из связующего вещества в процессе прокаливания и представляют собой особенно предпочтительные побочные фазы, являются, в частности, тета-оксид алюминия, альфа-оксид алюминия, алюминат лантана (LaAlO_3), алюминат бария (BaAl_2O_4) алюминат стронция (SrAl_2O_4), стабилизированный 30 лантаном оксид алюминия и стабилизированный лантаном гидроксид оксида алюминия.

В другом варианте осуществления изобретения катализатор, или соответственно исходное вещество для катализатора, можно наносить, например, на керамическую подложку путем реализации процесса нанесения. В качестве подложки, можно использовать керамический сотовый материал или другие формованные материалы. 35

Для получения особенно активного катализатора необходимо, чтобы стехиометрическое соотношение образующих материал катализатора элементов находилась в определенном предпочтительном диапазоне.

Предпочтительные диапазоны количества соответствующих металлических элементов в дальнейшем указывают в мольных процентах. Количественные данные дополнены 40 до ста процентов без учета присутствия кислорода.

В соответствии с изобретением предпочтительным является содержащий гексаалюминат материал, количество кобальта в котором предпочтительно составляет от 2 до 15% мол., особенно предпочтительно от 3 до 10% мол., особенно 45 предпочтительно от 4 до 8% мол.

В соответствии с изобретением предпочтительным является содержащий гексаалюминат материал, который помимо кобальта включает по меньшей мере один металл, выбранный из группы, включающей барий, стронций и лантан, количество которого предпочтительно составляет от 2 до 25% мол., более предпочтительно от 3

до 15% мол., особенно предпочтительно от 4 до 10% мол.

В соответствии с настоящим изобретением другие промоторы, например, магний, галлий или никель, добавляют к материалу в количестве, предпочтительно составляющем менее 10% мол.

⁵ Ниже приведены примеры некоторых материалов, которые обладают предпочтительным составом.

Особенно предпочтительный материал обладает следующим составом: содержание лантана от 3 до 20% мол., содержание кобальта от 2 до 10% мол., содержание включающего благородный металл промотора, или соответственно дополнительного ¹⁰ промотора, от 0,25 до 3% мол. и содержание алюминия от 70 до 90% мол.

Другим примером предпочтительного согласно изобретению материала является материал, который обладает следующим составом: содержание лантана и/или бария от 3 до 20% мол., содержание кобальта от 2 до 10% мол., содержание включающего ¹⁵ благородный металл промотора от 0,1 до 3% мол. и содержание алюминия от 70 до 90% мол.

Еще более предпочтительным является материал, который обладает следующим составом: содержание лантана и/или стронция от 3 до 20% мол., содержание кобальта от 2 до 10% мол., содержание включающего благородный металл промотора, или ²⁰ соответственно дополнительного промотора, от 0,25 до 3% мол. и содержание алюминия от 70 до 90% мол.

Еще более предпочтительным является материал, который обладает следующим составом: содержание бария от 3 до 20% мол., содержание кобальта от 2 до 10% мол., содержание включающего благородный металл промотора, соответственно ²⁵ дополнительного промотора, от 0,25 до 3% мол. и содержание алюминия от 70 до 90% мол.

Еще более предпочтительным является материал, который обладает следующим составом: содержание стронция от 3 до 20% мол., содержание кобальта от 2 до 10% мол., содержание включающего благородный металл промотора, или соответственно ³⁰ дополнительного промотора, от 0,25 до 3% мол. и содержание алюминия от 70 до 90% мол.

Согласно изобретению особенно предпочтительными являются катализаторы, содержащие гексаалюминат кобальта, молярное отношение кобальта к алюминию (то есть отношение n_{Co}/n_{Al}) в котором находится в диапазоне от 0,05 до 0,09, особенно ³⁵ предпочтительно от 0,06 до 0,08. В предпочтительном варианте исполнения предлагаемого в изобретении катализатора молярное отношение M^{BaSrLa} к алюминию (то есть отношение $n_{M^{BaSrLa}}/n_{Al}$) находится в диапазоне от 0,09 до 0,25, особенно

предпочтительно от 0,092 до 0,20. Молярное отношение кобальта к M^{BaSrLa} (то есть ⁴⁰ отношение $n_{Co}/n_{M^{BaSrLa}}$) предпочтительно находится в диапазоне от 1,0 до 0,3, особенно предпочтительно от 0,85 до 0,40. При этом M^{BaSrLa} означает, что катализатор содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, включающей барий, стронций и лантан.

В случае если катализатор получают путем пропитки в сочетании с использованием ⁴⁵ раствора солей металлов, в качестве последних пригодны любые соли, способные растворяться в растворителе, что позволяет максимально равномерно распределять содержащее металл вещество на поверхности источника алюминия, предпочтительно бемита.

Примерами добавляемых солей металлов являются нитраты, или соответственно

гидратированные нитраты. В качестве предпочтительного растворителя используют воду.

Источник алюминия предпочтительно содержит незначительное количество нитрата, или соответственно не содержит нитрата. При рассмотрении содержания нитрата и общего содержания всех металлических компонентов в системе синтеза (то есть алюминия совместно с кобальтом и другими металлами) оказывается, что содержание нитрата предпочтительно составляет менее 40% мол., более предпочтительно менее 25% мол. и еще более предпочтительно менее 18% мол.

К пропиточному раствору можно добавлять содержащие благородный металл соли

в качестве побочных компонентов, которые обладают действием промоторов и повышают активность катализатора. Однако следует учитывать также, что использование содержащих благородный металл промоторов может приводить, например, к повышению стоимости катализатора. Предпочтительно используемыми для промотирования благородными металлами являются, в частности, платина, родий и палладий.

Содержащие благородный металл промоторы можно добавлять в процессе синтеза катализатора или осаждать на готовый катализатор.

Способ риформинга

Изобретение относится также к способу риформинга углеводородов, предпочтительно

метана, в присутствии диоксида углерода, который включает следующие стадии:

(а. 1) реализация контакта подлежащего риформингу газа, содержащего более 70% об. углеводородов, предпочтительно метана, и диоксида углерода, с катализатором, полученным в соответствии с указанными выше технологическими стадиями с (i) по (vii),

(а. 2) нагревание реактора, или соответственно находящегося в реакторе катализатора, при реализации контакта с подлежащим риформингу газом при температуре выше 700°C, предпочтительно выше 800°C, более предпочтительно выше 900°C,

(а. 3) эксплуатация реактора во время осуществления реакции при технологическом давлении выше 5 бар, предпочтительно выше 10 бар, более предпочтительно выше 15 бар,

(а. 4) подача к катализатору потока подлежащего риформингу газа с объемной скоростью в диапазоне от 500 до 20000 ч⁻¹, предпочтительно от 1500 до 10000 ч⁻¹, более предпочтительно от 2000 до 5000 ч⁻¹.

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа риформингу предшествует процесс активирования катализатора. Процесс активирования позволяет в контролируемых условиях устанавливать необходимые технологические параметры катализатора.

Процесс активирования включает термическую обработку катализатора в восстанавливающей газовой атмосфере, выполняемую в температурном интервале от 300 до 900°C. Путем реализации контролируемого процесса нагрева катализатор предпочтительно нагревают до технологической температуры. Скорость нагрева предпочтительно находится в диапазоне от 1 до 30°C/мин, причем предпочтительным является диапазон от 5 до 15°C/мин.

Процесс активирования предпочтительно скомбинирован с кондиционированием катализатора, соответственно кондиционирование дополняет активирование. Под кондиционированием подразумевают процесс, при котором катализатор постепенно адаптируют к технологическим параметрам целевой реакции. Кондиционирование

позволяет эффективно предотвращать неконтролируемое коксование катализатора во время так называемого пуска.

Кондиционирование катализатора заключается, например, в нагревании катализатора до технологической температуры в присутствии метана, водяного пара и/или водорода.

5 Катализатор можно кондиционировать также в присутствии водяного пара.

Подлежащий риформингу газ, который является основным компонентом потока исходных продуктов, предпочтительно обладает составом, при котором количество углеводорода, предпочтительно метана, и количество диоксида углерода в совокупности составляет более 70% об.

10 Поток исходных продуктов предпочтительно содержит эквимолярные или почти эквимолярные количества метана и диоксида углерода. Отношение метана к диоксиду углерода предпочтительно находится в диапазоне от 4:1 до 1:2, особенно предпочтительно от 3:1 до 3:4, еще более предпочтительно от 2:1 до 3:4. Наиболее предпочтительное отношение метана к диоксиду углерода, как указано выше, составляет 15 1:1. В случае если исходным углеводородсодержащим газом является этан, отношение диоксида углерода к этану составляет 2:1.

20 Во время осуществления процесса риформинга к потоку исходных продуктов добавляют водяной пар. Количество содержащегося в потоке исходных продуктов водяного пара предпочтительно составляет ≤30% об., более предпочтительно ≤20% об., еще более предпочтительно ≤15% об. Предпочтительному составу подлежащего риформингу газа соответствует отношение его компонентов ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$), находящееся в интервале от 35:35:30 до 48:48:4 (% об.), более предпочтительно от 43: 43:14 до 45:45:10 (% об.).

25 По техническим причинам к подлежащему риформингу газу можно добавлять эталонные или вспомогательные газы. Под эталонным газом подразумевают, например, благородный газ, добавляемый в количестве от 1 до 5% об. Добавление подобного внутреннего стандарта при лабораторных исследованиях позволяет оценивать воспроизводимость.

30 В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа получают синтез-газ с отношением водорода к монооксиду углерода в диапазоне от 0,85 до 1,4, более предпочтительно от 0,9 до 1,2, еще более предпочтительно от 0,95 до 1,1.

35 Предлагаемый в изобретении способ позволяет осуществлять процесс риформинга в жестком технологическом режиме без наблюдаемого при этом осаждения значительного количества кокса на содержащем гексаалюминат катализаторе. В связи с чрезвычайно высокой термической стабильностью и способностью выдерживать давление катализатор можно эксплуатировать в течение длительных промежутков времени.

40 В предпочтительном варианте осуществления предлагаемый в изобретении способ риформинга, предусматривающий использование предлагаемого в изобретении катализатора, отличается тем, что присутствующая в катализаторе фаза гексаалюмината кобальта содержит кобальтовое вещество, преимущественная часть которого во время осуществления способа остается в фазе гексаалюмината. Таким образом, катализатор после осуществления подобного предпочтительного способа содержит лишь весьма 45 незначительное количество металлического кобальта.

Предпочтительным является осуществление риформинга при высоких технологических давлениях, поскольку в этом случае образуется синтез-газ, который также находится под очень высоким давлением. Полученный синтез-газ можно

использовать в качестве исходного продукта в других процессах, для осуществления которых он должен находиться под высоким давлением. Последующими процессами могут являться синтез метанола, синтез Фишера-Тропша или другие процессы синтеза, предусматривающие превращение «газ-жидкость». Синтез-газ предпочтительно

5 используют для реализации последующих процессов, при которых отношение водорода к монооксиду углерода аналогично тому, которого достигают в результате осуществления предлагаемого в изобретении способа с использованием содержащих гексаалюминат катализаторов.

Поскольку предлагаемым в изобретении способом можно получать синтез-газ, 10 находящийся под высоким давлением, предлагаемый в изобретении способ превосходит известные из уровня техники способы.

I. Пример получения предлагаемого в изобретении катализатора

Для получения катализатора Е3 находящиеся в химическом стакане нитрат кобальта и нитрат лантана сначала смешивают с 250 мл дистиллированной воды и полностью 15 их растворяют. В качестве нитрата кобальта используют 83,1 г $\text{Co}(\text{MO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, в качестве нитрата лантана 284,9 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Затем раствор указанных солей металлов смешивают с 250 г бемита, в результате чего образуется суспензия. В качестве бемита используют продукт Disperal фирмы Sasol.

20 Полученную суспензию в течение 15 минут перемешивают посредством мешалки с механическим приводом при частоте ее вращения 2000 об/мин. Затем суспензию по каплям вводят пипеткой в охлаждающую баню из жидкого азота, получая замороженные частицы суспензии почти шарообразной формы диаметром 5 мм. Замороженные частицы суспензии сначала сушат в устройстве для сублимационной сушки, а затем с целью 25 измельчения продавливают через сетчатый фильтр. Размер ячеек сетчатого фильтра составляет 500 мкм.

После сублимационной сушки и измельчения материал подвергают предварительному 30 прокаливанию в печи при 520°C. Прокаленный материал посредством штемпельного пресса прессуют в таблетки, которые измельчают и продавливают через сетчатый фильтр с размером ячеек 1 мм. Таблетки обладают диаметром 13 мм и толщиной 3 мм. Размер частиц целевой фракции составляет от 500 до 1000 мкм.

Полученный в результате просеивания материал с целью высокотемпературного 35 прокаливания нагревают в течение 30 часов при 1100°C в муфельной печи при пропускании над материалом потока воздуха с расходом 6 литров в минуту. Печь нагревают до температуры 1100°C со скоростью 5°C.

Предлагаемые в изобретении катализаторы Е1 и Е2 получают аналогично 40 катализатору Е3, причем количества нитрата кобальта и нитрата лантана выбирают таким образом, чтобы были получены образцы катализатора, которые обладают указанным в таблице 1 молярным стехиометрическим составом.

Для получения катализатора Е4, который является примером предлагаемого в 45 изобретении катализатора, содержащего гексаалюминат стронция-кобальта, используют 64,7 г ацетата кобальта, 71,2 г ацетата стронция и 250 г бемита (продукта Disperal). Катализатор Е4 получают методом, аналогичным используемому для получения катализатора Е3.

II. Исследование катализа

Для пояснения сущности предлагаемого в изобретении способа на лабораторной установке с шестью параллельно смонтированными реакторами в условиях процесса превращения подлежащего риформингу газа испытывают шесть разных образцов 45 содержащего гексаалюминат катализатора (с В1 по В3 и с Е1 по Е3). Содержащие

гексаалюминат образцы катализатора с В1 по В3 получают из нитрата никеля и нитрата лантана. Образцы катализатора с Е1 по Е3 получают из нитрата кобальта и нитрата лантана. Образцы катализатора с В1 по В3 получают способом, аналогичным используемому для получения предлагаемых в изобретении катализаторов с Е1 по Е3, описанному в пункте I, однако вместо нитрата кобальта используют нитрат никеля. Состав подлежащих испытанию катализаторов приведен в таблице 1.

Для выполнения испытаний образцы катализатора загружают в соответствующие отдельные реакторы, причем минимальное используемое количество соответствующего образца составляет 20 мл. Процесс риформинга осуществляют соответственно при температурах 850°C и 950°C. Технологические параметры риформинга: давление 20 бар, объемная скорость потока исходного газа 3800 ч⁻¹. Состав потоков продуктов реакции анализируют методом газовой хроматографии с помощью газового хроматографа Agilent, снабженного двумя колонками WLD и пламенно-ионизационным детектором.

Серия испытаний 1

Условия катализа риформинга и полученные при этом результаты подробно представлены в таблице 2.

Условия испытания каталитических свойств постепенно изменяют таким образом, чтобы во время испытания возрастила жесткость соответствующего технологического режима. Речь при этом идет об изменении состава потока исходных продуктов и температуры испытания. Для обозначения различных стадий испытания к указанным в таблице 2 номерам образцов катализатора прибавляют окончание S1, S2, S3, ... S9, относящееся к условиям осуществления соответствующих стадий испытания. Испытания образцов катализатора прекращают, как только начинается коксообразование, которое свидетельствует о резком снижении активности катализатора при превращении метана.

Испытания выполняют в присутствии 5% об. аргона, добавляемого к потоку исходных продуктов в качестве эталонного газа с целью аналитического контроля воспроизводимости.

Отправной точкой для каждого испытания являются условия парового риформинга первой стадии (S1 в таблице 2), на которой образцы катализатора испытывают при температуре 850°C и использовании метана и водяного пара в соотношении 1:1.

На второй стадии (S2) образцы катализатора испытывают в условиях риформинга, в соответствии с которыми поток исходных продуктов содержит метан, диоксид углерода и водяной пар.

На стадиях 3-7 подачу водяного пара полностью прекращают и к потоку исходных продуктов добавляют водород. Начиная со стадии 3 и кончая стадией 7 количество водорода постепенно снижают с 40 до 10% об., в то время как количества метана и диоксида углерода повышают соответственно с 27,5 до 42,5% об. Исключение составляет переход от стадии 4 к стадии 5, во время которого температуру катализатора повышают с 850 до 950°C, однако состав потока исходных продуктов при этом сохраняют неизменным.

Начиная со стадии 8 к потоку исходных продуктов вновь добавляют водяной пар, однако в отличие от стадии 7 водяной пар заменяет половину водорода (то есть количество водорода составляет 5% об.). Начиная со стадии 9 давление водорода к потоку исходных продуктов полностью прекращают, причем количество водяного пара увеличивают с 5 до 10% об.

В более жестком режиме осуществления процесса содержащие кобальт гексаалюминаты обладают более высокой каталитической активностью по сравнению

с гексаалюминатами, содержащими никель. Так, например, в случае образцов В1, В2 и В3 коксообразование начинается уже на стадиях S5, S7 и S6, что вынуждает прекращать испытание на этих стадиях. При этом промежуток времени до наступления коксообразования составляет от 260 до 360 часов. Начало коксования образцов

5 катализатора обозначено в таблице 2 аббревиатурой КА.

Образцы катализатора Е1, Е2 и Е3 (содержащего кобальт гексаалюмината), напротив, можно использовать также в реакционных условиях стадий S8 и S9. На стадии S9

образцы катализатора испытывают при температуре 950°C, причем газообразный поток исходных продуктов содержит 42,5% об. метана, 42,5% об. диоксида углерода и

10 10% об. водяного пара.

Таблица 1 Состав (в мольных процентах), удельная поверхность по БЭТ

и насыпная плотность образцов катализатора с В1 по В3 и с

15 **Е1 по Е3**

Образец	Никель	Кобальт	Лантан	Алюминий	Удельная поверхность по БЭТ [м ² /г]	Насыпная плотность [г/мл]
В1	6		8	86	6,1	0,953
В2	6		10	84	4,0	1,042
В3	6		14	80	3,1	1,196
Е1		6	8	86	13,8	0,953
Е2		6	10	84	7,1	1,036
Е3		6	14	80	8,3	1,008

35

40

45

Таблица 2 Состав испытуемых катализаторов, условия реакции и степень превращения

5

Пример	Темпера- ттура [°C]	CH ₄ [% об.]	CO ₂ [% об.]	H ₂ O [% об.]	H ₂ [% об.]	Конверсия CH ₄ [%]	Конверсия CO ₂ [%]	Отношение H ₂ /CO
B1_S1	850	47,5	-	47,5	0	32		4,4
B1_S2	850	27,5	27,5	40		50	24	1,7
B1_S3	850	27,5	27,5	-	40	4	56	1,35
B1_S4	850	32,5	32,5	-	30	36	73	1,2
B1_S5	950	32,5	32,5	-	30			KA
B2_S1	850	47,5	-	47,5	-	40		4,5
B2_S2	850	27,5	27,5	40	-	65	30	1,6
B2_S3	850	27,5	27,5	-	40	6	58	1,6
B2_S4	850	32,5	32,5	-	30	4	40	1,45
B2_S5	950	32,5	32,5	-	30	40	75	1,2
B2_S6	950	37,5	37,5	-	20	55	85	1,05
B2_S7	950	42,5	42,5	-	10			KA
					5			
B3_S1	850	47,5	-	47,5	-	34		4,8
B3_S2	850	27,5	27,5	40		52	23	1,7
B3_S3	850	27,5	27,5	-	40	4	56	1,71
B3_S4	850	32,5	32,5	-	30	36	75	1,25
B3_S5	950	32,5	32,5	-	30	58	80	1,4
B3_S6	950	37,5	37,5	-	20			KA
E1_S1	850	47,5	-	47,5	-	25		6
E1_S2	850	27,5	27,5	40	-	35	16	1,7
E1_S3	850	27,5	27,5	-	40	17	66	1,6
E1_S4	850	32,5	32,5	-	30	18	63	1,08
E1_S5	950	32,5	32,5	-	30	60	86	1,28
E1_S6	950	37,5	37,5	-	20	62	85	1,05
E1_S7	950	42,5	42,5	-	10	57	79	0,86
E1_S8	950	42,5	42,5	5	5	60	74	0,86
E1_S9	950	42,5	42,5	10	-	82	78	1,1

Пример	Темпе- ратура [°C]	CH ₄ [% об.]	CO ₂ [% об.]	H ₂ O [% об.]	H ₂ [% об.]	Конверсия CH ₄ [%]	Конверсия CO ₂ [%]	Отношение H ₂ /CO
E2_S1	850	47,5	-	47,5	-	5		12
E2_S2	850	27,5	27,5	40	-	8	2	2,25
E2_S3	850	27,5	27,5	-	40	25	70	1,6
E2_S4	850	32,5	32,5	-	30	41	75	1,2
E2_S5	950	32,5	32,5	-	30	65	90	1,3
E2_S6	950	37,5	37,5	-	20	68	90	1,09
E2_S7	950	42,5	42,5	-	10	71	89	0,93
E2_S8	950	42,5	42,5	5	5	75	85	0,93
E2_S9	950	42,5	42,5	10	-	82	79	1,0
E3_S1	850	47,5	-	47,5	-	6		7,2
E3_S2	850	27,5	27,5	40	-	10	5	1,82
E3_S3	850	27,5	27,5	-	40	30	74	1,55
E3_S4	850	32,5	32,5	-	30	38	74	1,2
E3_S5	950	32,5	32,5	-	30	65	90	1,3
E3_S6	950	37,5	37,5	-	20	68	90	1,08
E3_S7	950	42,5	42,5	-	10	70	88	0,92
E3_S8	950	42,5	42,5	5	5	74	85	0,92
E3_S9	950	42,5	42,5	10	-	85	75	1,15

Серия испытаний 2

Часть образца катализатора из экспериментального примера E2 подвергают дальнейшему каталитическому испытанию в измененном режиме 2. Состав исходного потока и режим 2 испытания катализатора приведены в таблице 3. При испытании катализатора E2 используют исходный поток с гораздо более низким парциальным давлением водяного пара по сравнению с испытаниями, приведенными в таблице 2. Режим испытания 2 изменен по сравнению с первым режимом испытания таким образом, что водород добавляют к исходному потоку лишь на нескольких технологических стадиях. На этих стадиях к исходному потоку добавляют незначительное количество водорода, составляющее 5% об., или соответственно 10% об. На первых технологических стадиях (с S01 по S04) наблюдается отсутствие приближения к термодинамическому равновесию. Вероятной причиной этого является неполное восстановление катализатора при высоких парциальных давлениях водяного пара.

Неожиданным обстоятельством является чрезвычайно высокая активность катализатора E2 в течение крайне длительного периода его эксплуатации в чрезвычайно жестком технологическом режиме и сохранение каталитической активности в течение чрезвычайно длительного промежутка времени, составляющего более 250 часов. Отложений кокса на катализаторе, выгруженном из реактора по завершении испытаний,

обнаружено не было. Эти результаты свидетельствуют о высокой стойкости катализатора к образованию кокса при его эксплуатации в технологических условиях, указанных в таблице 3. Вместе с тем получают целевой продукт с предпочтительным соотношением водорода и монооксида углерода.

Таблица 3 Условия испытания катализатора E2 в режиме 2 с измененными технологическими стадиями (с S01 по S05) и результаты определения его катализитической активности при 850°C

Пример	Срок службы [ч]	CH ₄ [% об.]	CO ₂ [% об.]	H ₂ O [% об.]	H ₂ [% об.]	Конверсия CH ₄ [%]	Конверсия CO ₂ [%]	Отношение H ₂ /CO
E2_S01	0-94	27,5	27,5	40,0	0	10-33	3-9	1,7-1,9
E2_S02	94-141	32,5	32,5	30,0	0	37-31	21-19	1,4
E2_S03	141-167	37,5	37,5	20,0	10,0	30	33-31	1,3-1,4
E2_S04	167-191	37,5	37,5	25,0	5,0	29-26	28-27	1,2
E2_S05	191-453	37,5	37,5	20,0	0	26-65	23-57	1,1-1,0

Серия испытаний 3

В третьей серии испытаний катализитический риформинг осуществляют с использованием предлагаемых в изобретении катализаторов, полученных согласно примерам E1, E2 и E4, а также полученного согласно примеру B2 сравнительного катализатора, причем используют не содержащий водорода газообразный поток исходных продуктов. Результаты соответствующих испытаний и экспериментальные условия (температура и состав газообразного потока исходных продуктов) приведены в таблице 5. В содержащих гексаалюминат катализаторах E1 и E2 фаза гексаалюмината содержит кобальт и лантан, в содержащем гексаалюминат катализаторе E4 фаза гексаалюмината содержит кобальт и стронций и в содержащем гексаалюминат катализаторе B2 фаза гексаалюмината содержит никель и лантан.

В отличие от выполненных в сериях 1 и 2 экспериментов, результаты которых приведены в таблицах 2 и 3, в серии испытаний 3 к газообразному потоку исходных продуктов добавляют небольшое количество водяного пара. Используемый в серии испытаний 3 газообразный поток исходных продуктов в целом характеризуется низким парциальным давлением водяного пара и отсутствием водорода (смотри таблицу 5). Используемый в серии испытаний 3 режим 3 включает несколько технологических стадий. На первой технологической стадии (S001) реализуют контакт катализатора с газообразным потоком исходных продуктов с эквимолярным отношением H₂O:CH₄ (1:1). На второй технологической стадии используют газообразный поток исходных продуктов с эквимолярным отношением метана (27,5% об.) к диоксиду углерода (27,5% об.), дополнительно содержащий 40% об. водяного пара. На трех последующих технологических стадиях (с S003 по S005) сохраняют эквимолярное отношение метана к диоксиду углерода, в то время как количество водяного пара постепенно снижают с 30% об. (стадия S003) до 15% об. (стадия S005). Отношение водяного пара к метану на стадии S005 составляет 0,38.

Результаты, полученные в серии испытаний 3 образцов катализатора E1, E2 и E4

(содержащего кобальт гексаалюмината), показывают, что они обладают высокой каталитической активностью при эксплуатации в течение длительных промежутков времени в чрезвычайно жестких технологических условиях (в частности, при высоких температурах и очень низком парциальном давлении водяного пара, содержание

5 которого не превышает 15% об.), а также высокой стабильностью. В отличие от этого технологический процесс с использованием катализатора В2 (содержащего никель гексаалюмината) удается довести лишь до стадии S003 (30% об. H_2O). Последующее ужесточение технологического режима сопровождается быстрым закоксовыванием катализатора В2, что вынуждает прекратить соответствующий эксперимент.

10 Испытание образцов Е1, Е2 и Е4 завершают по истечении периода их эксплуатации, в совокупности составляющего соответственно более тысячи часов, после чего образцы катализатора извлекают из трубок реактора. Осаждение кокса не обнаружено ни для одного из подвергнутых испытанию образцов катализатора. Таким образом, результаты данного испытания служат дополнительным подтверждением того обстоятельства,

15 что предлагаемые в изобретении катализаторы (содержащие кобальт гексаалюминаты) обладают чрезвычайно высокой стойкостью к коксообразованию в приведенных в таблице 5 жестких условиях эксплуатации. Вместе с тем, как следует из приведенных в таблице 5 данных, при испытании катализаторов получают поток целевого продукта с предпочтительным отношением водорода к монооксиду углерода.

20 **Таблица 4 Состав образца катализатора Е4 в мольных процентах, его
удельная поверхность по БЭТ и насыпная плотность**

25

30

Образец	Кобальт	Стронций	Алюминий	Удельная поверхность по БЭТ [м ² /г]	Насыпная плотность [г/мл]
Е4	6	8	86	25,0	1,035

35

40

45

Таблица 5 Серия испытаний 3 образцов катализатора Е1, Е2, Е4 и В2 в технологическом режиме 3 (пять стадий с S001 по S005) и результаты исследования катализа при температуре 850°C и давлении 20 бар

Пример	Темпера- турата [°C]	CH ₄ [% об.]	CO ₂ [% об.]	H ₂ O [% об.]	Конверсия CH ₄ [%]	Конверсия CO ₂ [%]	Отношение H ₂ /CO
B2_S001	850	47,5	-	47,5	32	-	4,9
B2_S002	850	27,5	27,5	40	43	16	1,7
B2_S003	850	32,5	32,5	30	40	21	1,4
B2_S004	850	37,5	37,5	20	-	-	КА
B2_S005	850	40,0	40,0	15	-	-	КА
E1_S001	850	47,5	-	47,5	58	-	3,8
E1_S002	850	27,5	27,5	40	75	24	1,9
E1_S003	850	32,5	32,5	30	62	33	1,6
E1_S004	850	37,5	37,5	20	71	59	1,1
E1_S005	850	40,0	40,0	15	65	65	1,0
E2_S001	850	47,5	-	47,5	52	-	4,0
E2_S002	850	27,5	27,5	40	77	31	1,8
E2_S003	850	32,5	32,5	30	57	31	1,6
E2_S004	850	37,5	37,5	20	70	58	1,1
E2_S005	850	40,0	40,0	15	65	65	1,0
E4_S001	850	47,5	-	47,5	41	-	4,4
E4_S002	850	27,5	27,5	40	60	21	1,8
E4_S003	850	32,5	32,5	30	72	49	1,3
E4_S004	850	37,5	37,5	20	67	60	1,1
E4_S005	850	40,0	40,0	15	64	64	1,0

На фиг. 1 показаны три дифрактограммы, снятые до испытания катализитической активности предлагаемых в изобретении образцов катализатора Е1, Е2 и Е3 (то есть свежих образцов катализатора с Е1-f по Е3-f). Дифрактограммы всех трех указанных образцов обладают рефлексами соответственно при углах 32,08, 34,01 и 36,10 °2θ, которые могут быть приписаны гексаалюминату кобальта, а также рефлексом при

33,42 °2θ, который может быть приписан фазе перовскита. Согласно данным дифракционного рентгеновского анализа другие кристаллические фазы не обнаружены.

На фиг. 2 показаны две дифрактограммы, снятые перед испытанием каталитической активности образца катализатора Е2 и после подобного испытания, то есть

5 дифрактограммы, характеризующие свежий образец катализатора Е2-f и образец катализатора Е2-g после старения. Дифрактограмма образца катализатора Е2, снятая перед испытанием его каталитической активности, ничем не отличается от дифрактограммы, снятой после старения этого образца. Таким образом, результаты исследований показывают, что кобальт остается в фазе гексаалюмината и не выделяется

10 из нее в виде свободного металла. Кобальт в виде свободного металла не удается обнаружить и в подвергнутом старению образце катализатора.

На фиг. 3 показаны две дифрактограммы, снятые перед испытанием каталитической активности образца катализатора В2 и после подобного испытания (соответственно дифрактограммы образца В2-f и образца В2-g). На дифрактограмме подвергнутого 15 старению образца В2-g присутствует рефлекс при 44,40 °2θ, который следует приписать фазе металлического никеля. Фаза металлического никеля на дифрактограмме свежего образца катализатора не обнаружена (соответствующий рефлекс отсутствует).

На фиг. 4 показаны результаты выполненного методом рентгеновской 20 фотоэмиссионной спектроскопии анализа свежего образца катализатора (Е2-f) и

подвергнутого старению образца катализатора (Е2-g). Все кобальтовые вещества, обнаруженные на дифрактограмме свежего образца (Е2-f), следует отнести к фазе гексаалюмината кобальта. В подвергнутом старению образце катализатора (Е2-g) обнаружено присутствие различных кобальтовых веществ. Примечательным является то обстоятельство, что основная часть кобальтовых веществ может быть отнесена к 25 фазе гексаалюмината, причем металлический кобальт присутствует лишь в незначительном количестве.

Итак, свежий образец катализатора Е2-f (до испытания каталитической активности) и подвергнутый старению образец катализатора Е2-g (после испытания каталитической активности) анализируют методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии.

30 Результаты соответствующего анализа приведены в таблице 6. Кобальт в образце Е2-f (свежем катализаторе) присутствует исключительно в виде гексаалюмината кобальта-лантана (781,2 эВ).

В таблице 6 приведены относительные количества кобальта, содержащегося в фазе гексаалюмината кобальта-лантана, фазе оксида кобальта(II) и фазе металлического

35 кобальта. В образце Е2-g (подвергнутом старению образце катализатора, выгруженном из реактора) помимо присутствующих в гексаалюминате кобальта-лантана (781,2 эВ) кобальтовых веществ обнаружены еще два других кобальтовых вещества, а именно оксид кобальта(II) (780,4 эВ) и металлический кобальт (778,4 эВ). Результаты количественной оценки данных рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (таблица

40 6) подтверждают тот неожиданный факт, что в подвергнутом старению образце катализатора основное количество кобальта присутствует не в виде металла, причем кобальт в основном остается в фазе гексаалюмината кобальта-лантана. На основании этого может быть сделан вывод, что указанный неожиданный факт является важной особенностью предлагаемого в изобретении катализатора, которое имеет решающее

45 значение для его чрезвычайно высокой стойкости к коксованию и активности.

Таблица 6 Результаты рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии свежего образца катализатора Е2-ф и подвергнутого старению (выгруженного из реактора) образца катализатора Е2-г

		Относительное содержание кобальтового вещества (%)		
		Гексаалюминат кобальта-лантана (781,2 эВ)	Оксид кобальта(II) (780,4 эВ)	Металлический кобальт (778,4 эВ)
Е2-ф (свежий образец катализатора)		100	Не определено	Не определено
Е2-г (подвергнутый старению образец катализатора)		82,6	9,2	8,3

Оценку физических характеристик всех приведенных в примерах образцов катализатора выполняют методом дифракционного рентгеновского анализа, а также путем измерения поглощения азота и насыпной плотности. Дифракционный рентгеновский анализ выполняют с помощью прибора D8 Advance, серия 2 (фирма Bruker/AXS), используя источник рентгеновского излучения CuK-альфа с длиной волны 0,154 нм, при 40 кВ и 40 мА. Измерения выполняют в диапазоне значений 2θ от 5 до 80° (шаг 0,02°, 4,8 секунд/шаг).

Анализы методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии выполняют с помощью прибора PHI 5000 VersaProbe Sektrometer с использованием рентгеновского излучения Al K- α (1486,6 эВ, монохроматор) и полусферического анализатора (180°) с 16-канальным детектором. При измерениях используют размер пятна 200 мкм (50 Ватт). Для калибровки оси энергии фотоэмиссионного спектра используют пик C1S (284,8 эВ).

(57) Формула изобретения

1. Способ риформинга углеводородов, предпочтительно метана, включающий следующие стадии:

(а.1) приведение в контакт подлежащего риформингу газа, содержащего более 70 об.% углеводородов, предпочтительно метана, и диоксида углерода, с содержащим гексаалюминат катализатором,

(а.2) нагревание катализатора при контакте с подлежащим риформингу газом при температуре выше 700°C, предпочтительно выше 800°C, более предпочтительно выше 900°C,

(а.3) эксплуатация реактора во время осуществления реакции при технологическом давлении выше 5 бар, предпочтительно выше 10 бар, более предпочтительно выше 15 бар, причем

(а.4) объемная скорость подачи подлежащего риформингу газа, приводимого в контакт с катализатором, находится в диапазоне от 500 до 20000 ч⁻¹, предпочтительно от 1500 до 10000 ч⁻¹, более предпочтительно от 2000 до 5000 ч⁻¹,

а содержащий гексаалюминат катализатор содержит кобальт и по меньшей мере один другой металл, выбранный из группы, включающей барий, стронций и лантан.

2. Способ по п. 1, в котором содержащий гексаалюминат катализатор содержит от 2 до 15 мол.%, предпочтительно от 3 до 10 мол.%, более предпочтительно от 4 до 8

5 мол.% кобальта, от 2 до 25 мол.%, предпочтительно от 3 до 15 мол.%, более предпочтительно от 4 до 10 мол.% другого металла, выбранного из группы, включающей барий, стронций и лантан, и от 70 до 90 мол.% алюминия, а также от 0 до 50 мас.%, предпочтительно от 3 до 40 мас.%, более предпочтительно от 5 до 30 мас.% оксидной побочной фазы, предпочтительно выбранной из группы, включающей тета-оксид

10 алюминия, альфа-оксид алюминия,

LaAlO_3 , BaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , стабилизованный лантаном оксид алюминия и стабилизированный лантаном гидроксид оксида алюминия.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором в содержащем гексаалюминат катализаторе

15 молярное отношение кобальта к алюминию находится в диапазоне от 0,05 до 0,09,

предпочтительно от 0,06 до 0,08, а также молярное отношение по меньшей мере одного металла, выбранного из группы, включающей барий, стронций и лантан, к алюминию находится в диапазоне от 0,09 до 0,25, предпочтительно от 0,092 до 0,20, и молярное

отношение кобальта по меньшей мере к одному металлу, выбранному из группы,

включающей барий, стронций и лантан, находится в диапазоне от 1,0 до 0,3,

20 предпочтительно от 0,85 до 0,40.

4. Способ по п. 1 или 2, в котором удельная поверхность по БЭТ содержащего гексаалюминат катализатора превышает $2 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно превышает $4 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно превышает $8 \text{ м}^2/\text{г}$, особенно предпочтительно превышает $15 \text{ м}^2/\text{г}$.

5. Способ по п. 1 или 2, в котором подлежащий риформингу газ, подаваемый на стадии (а.1), содержит до 30 об.% H_2O .

6. Способ по п. 1 или 2, в котором риформингу предшествует процесс активирования и/или процесс кондиционирования.

30 7. Способ по п. 1 или 2, в котором поток исходных продуктов содержит водяной пар и обладает составом, которому соответствует объемное отношение газовых компонентов $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, находящееся в диапазоне от 35/35/30 до 48/48/4, предпочтительно от 43/43/14 до 45/45/10.

35 8. Способ по п. 1 или 2, в котором отношение водорода к монооксиду углерода в получаемом синтез-газе находится в диапазоне от 0,8 до 1,2, предпочтительно от 0,9 до 1,1.

9. Способ по п. 1 или 2, в котором катализатор содержит по меньшей мере один промотор, содержащий благородный металл, выбранный из группы, включающей платину, родий, палладий, иридий, причем содержание промотора, содержащего благородный металл, составляет от 0,1 до 3 мол.%, и/или катализатор содержит другие катионы, предпочтительно выбранные из группы, включающей магний, кальций, галлий, бериллий,

никель, железо, хром и марганец, причем более предпочтительным является магний.

45 10. Содержащий гексаалюминат катализатор риформинга углеводородов в присутствии CO_2 , причем содержащая гексаалюминат фаза включает кобальт и по меньшей мере один другой металл, выбранный из группы, включающей барий, стронций и лантан, причем содержание кобальта составляет от 2 до 15 мол.%, предпочтительно

от 3 до 10 мол.%, более предпочтительно от 4 до 8 мол.%, содержание другого металла, выбранного из группы, включающей барий, стронций и лантан, составляет от 2 до 25 мол.%, предпочтительно от 3 до 15 мол.%, более предпочтительно от 4 до 10 мол.%, а содержание алюминия составляет от 70 до 90 мол.%, причем катализатор содержит от 5 до 50 мас.%, предпочтительно от 3 до 40 мас.%, более предпочтительно от 5 до 30 мас.% оксидной побочной фазы, предпочтительно выбранной из группы, включающей тета-оксид алюминия, альфа-оксид алюминия, LaAlO_3 , BaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , стабилизированный лантаном оксид алюминия и стабилизированный лантаном гидроксид оксида алюминия, причем удельная поверхность по БЭТ содержащего гексаалюминат катализатора превышает $2 \text{ m}^2/\text{г}$, предпочтительно превышает $4 \text{ m}^2/\text{г}$, более предпочтительно превышает $8 \text{ m}^2/\text{г}$, особенно предпочтительно превышает $15 \text{ m}^2/\text{г}$, и причем катализатор получают следующим способом:

(i) подготовка источника алюминия, предпочтительно тонкодисперсной модификации оксида алюминия и/или гидроксида алюминия,

(ii) приведение в контакт тонкодисперсного источника алюминия с содержащим кобальт плавким, или соответственно растворимым соединением и по меньшей мере одной другой растворимой или плавкой солью металла, выбранного из группы, включающей барий, лантан и стронций,

(iii) тщательное перемешивание источника алюминия с растворенными, или соответственно расплавленными солями металлов,

(iv) сушка смеси,

(v) низкотемпературное прокаливание смеси,

(vi) формование, или соответственно придание формы,

(vii) высокотемпературное прокаливание.

11. Способ получения содержащего гексаалюминат катализатора риформинга углеводородов в присутствии CO_2 , включающий следующие стадии:

(i) приведение в контакт тонкодисперсного источника оксида алюминия

предпочтительно в виде диспергируемых первичных частиц размером $\leq 500 \text{ нм}$, предпочтительно бемита, с солью металла, которая включает по меньшей мере растворимое, или соответственно плавкое вещество, содержащее кобальт и лантан,

(ii) тщательное перемешивание источника алюминия с растворенной, или соответственно расплавленной солью металла,

(iii) сушка смеси,

(iv) низкотемпературное прокаливание смеси,

(v) формование, или соответственно придание формы,

(vi) высокотемпературное прокаливание смеси.

12. Способ по п. 11, в котором высокотемпературное прокаливание осуществляют при температуре от 800 до 1300°C , предпочтительно от 850 до 1200°C , особенно предпочтительно от 900 до 1100°C , и/или длительность высокотемпературного прокаливания составляет свыше 0,5 часа, предпочтительно свыше 5 часов, более предпочтительно свыше 10 часов, и/или низкотемпературное прокаливание осуществляют при температуре $< 550^\circ\text{C}$, предпочтительно от 250°C до $< 550^\circ\text{C}$, в течение от 0,1 до 24 часов.

13. Способ по п. 11 или 12, в котором формование, или соответственно придание формы (стадия vi), осуществляют перед стадией сушки (iv) и/или перед стадией сушки (iv) совместно со стадией низкотемпературного прокаливания (v), и/или по меньшей мере одну из стадий с (i) по (iii) приводят в присутствии затравочных кристаллов,

количество которых составляет от 0,1 до 10 мас.%.

14. Содержащий гексаалюминат катализатор риформинга углеводородов, предпочтительно метана, в присутствии CO_2 , отличающийся тем, что он включает содержащую гексаалюминат фазу, кобальт, по меньшей мере один другой металл, выбранный из группы, включающей барий, стронций

и лантан, причем содержание кобальта составляет от 2 до 15 мол.%, предпочтительно от 3 до 10 мол.%, более предпочтительно от 4 до 8 мол.%, содержание другого металла, выбранного из группы, включающей барий, стронций и лантан, составляет от 2 до 25 мол.%, предпочтительно от 3 до 15 мол.%, более предпочтительно от 4 до 10 мол.%, а содержание алюминия составляет от 70 до 90 мол.%, причем также он включает от 0 до 50 мас.%, предпочтительно от 3 до 40 мас.%, более предпочтительно от 5 до 30 мас.% оксидной побочной фазы, предпочтительно выбранной из группы, включающей тетаоксид алюминия, альфа-оксид алюминия, LaAlO_3 , BaAl_2O_4 , SrAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , стабилизированный лантаном оксид алюминия, стабилизированный лантаном гидроксид оксида алюминия, и обладает удельной поверхностью по БЭТ, превышающей $2 \text{ m}^2/\text{г}$, предпочтительно превышающей $4 \text{ m}^2/\text{г}$, более предпочтительно превышающей $8 \text{ m}^2/\text{г}$, особенно предпочтительно превышающей $15 \text{ m}^2/\text{г}$.

15. Содержащий гексаалюминат катализатор по п. 14, отличающийся тем, что молярное отношение кобальта к алюминию находится в диапазоне от 0,05 до 0,09, предпочтительно от 0,06 до 0,08, молярное отношение по меньшей мере одного металла, выбранного из группы, включающей барий, стронций и лантан, к алюминию находится в диапазоне от 0,09 до 0,25, предпочтительно от 0,092 до 0,20, а молярное отношение кобальта по меньшей мере к одному металлу, выбранному из группы, включающей барий, стронций и лантан, находится в диапазоне от 1,0 до 0,3, предпочтительно от 0,85 до 0,40.

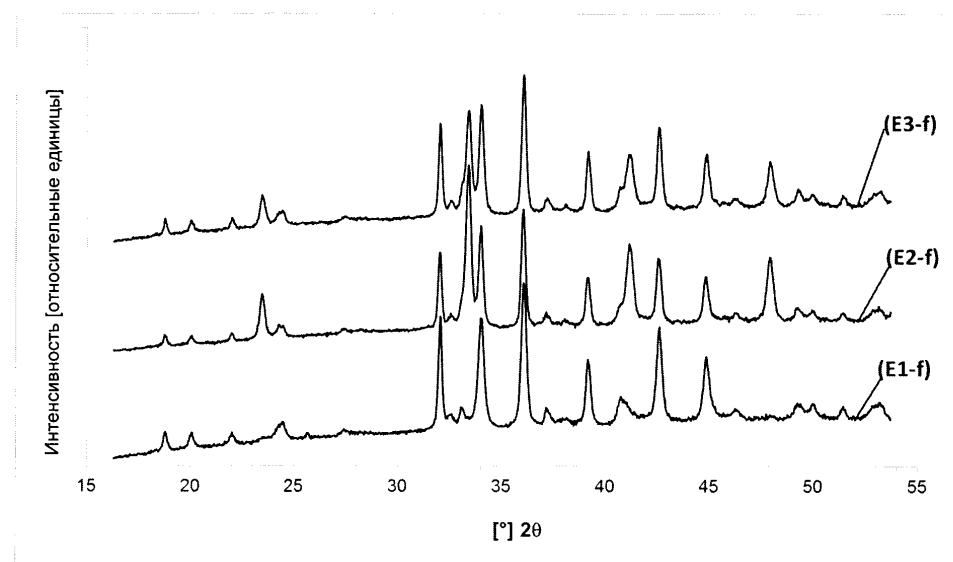
30

35

40

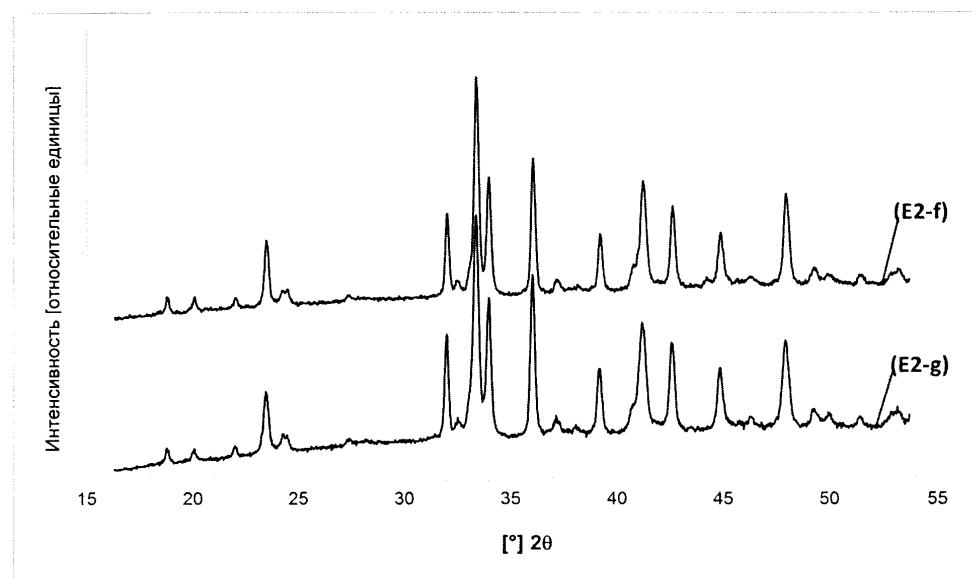
45

1/4



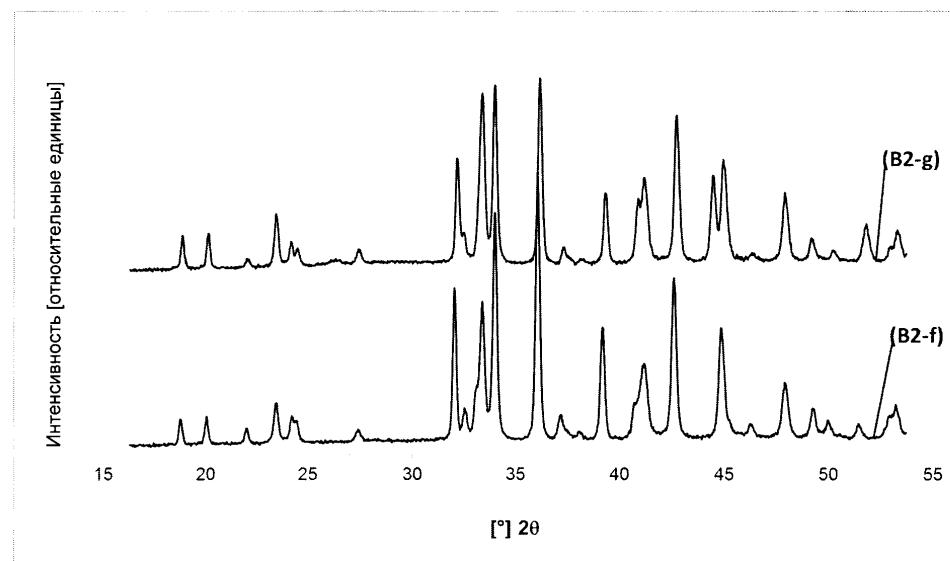
Фиг. 1

2/4

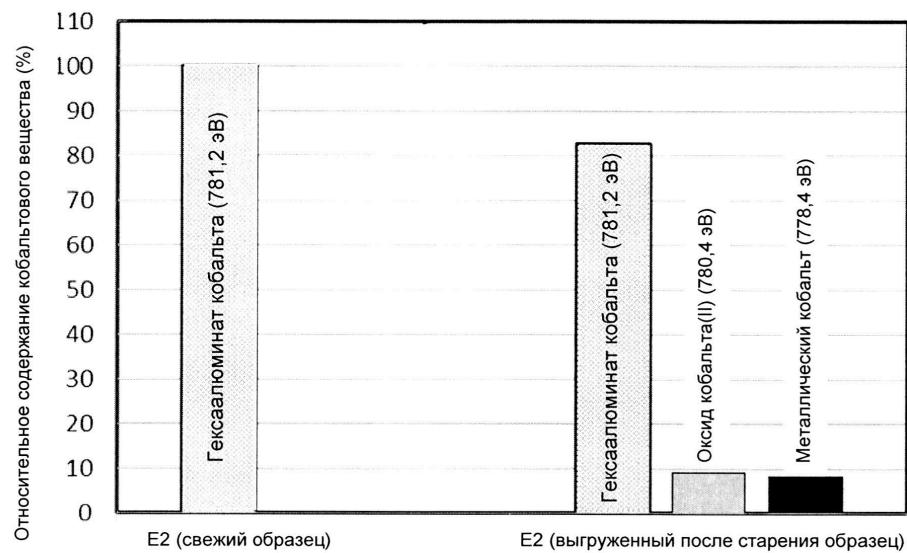


Фиг. 2

3/4



Фиг. 3



Фиг. 4