



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004103043/04, 04.02.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.02.2004

(30) Конвенционный приоритет:
05.02.2003 DK PA 200300160

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2005

(45) Опубликовано: 27.01.2009 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1149799 A1, 31.10.2001. RU 2148430
C1, 10.05.2000. SU 1685512 A1, 23.10.1991.

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, ООО Патентные
поверенные "Квашнин, Сапельников и партнеры",
пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

СХЬЕДТ Нильс Христиан (DK),
НИЛЬСЕН Поуль Эрик Хейлунд (DK),
ЛЕРМАНН Петер (DK)

(73) Патентообладатель(и):

ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)

(54) КАТАЛИЗАТОР И СПОСОБ ОБРАБОТКИ СИНТЕЗ-ГАЗА

(57) Реферат:

Изобретение относится к реакции конверсии водяного пара и к материалам, пригодным в качестве катализаторов конверсии водяного пара, особенно к катализатору и способу обработки синтез-газа. Катализатор включает марганец и цирконий, при этом, по меньшей мере, 50% по массе катализатора в его восстановленном состоянии состоит из оксида марганца и оксида циркония, в котором соотношение Mn/Zr составляет между 0,05 и 5,00. Способ обработки синтез-газа включает стадию контакта синтез-газа с катализатором в присутствии водяного пара, при

этом используют вышеуказанный катализатор. Заявленный катализатор имеет более высокую активность, высокие адгезионные свойства по отношению к другим керамическим материалам, а также к металлам. Катализатор пригоден для производства каталитического оборудования, которое может находить применение в стационарных, а также в автомобильных установках. Способ позволяет контролировать производство водорода и монооксида углерода путем контроля за температурой и количеством пара в синтез-газе. 2 н. и 12 з.п. ф-лы, 7 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C01B 3/16 (2006.01)**C01B 3/40** (2006.01)**C01B 3/48** (2006.01)**B01J 23/22** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004103043/04, 04.02.2004**(24) Effective date for property rights: **04.02.2004**(30) Priority:
05.02.2003 DK PA 200300160(43) Application published: **10.07.2005**(45) Date of publication: **27.01.2009 Bull. 3**

Mail address:
**105064, Moskva, a/ja 88, OOO Patentnye
poverennye "Kvashnin, Sapel'nikov i
partnery", pat.pov. V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**SKh'EDT Nil's Khristian (DK),
NIL'SEN Poul' Ehrik Khejlund (DK),
LERMANN Peter (DK)**

(73) Proprietor(s):

KhAL'DOR TOPSEEH A/S (DK)(54) **CATALYST AND METHOD OF SYNTHESIS-GAS PROCESSING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: catalyst includes manganese and zirconium, and at least, 50 wt % of catalyst in its reduced condition consists of manganese oxide and zirconium oxide, in which ratio Mn/Zr constitutes between 0.05 and 5.00. Method of synthesis-gas processing includes stage of synthesis-gas contact with catalyst in presence of water steam, said catalyst being used. Claimed

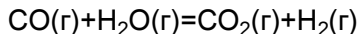
catalyst has higher activity, high adhesion properties relative to other ceramic materials, and metals. Catalyst is suitable for production of catalytic equipment, which can be used in stationary and automobile installations.

EFFECT: possibility to control productivity of hydrogen and carbon monoxide by controlling temperature and amount of steam in synthesis-gas.

14 cl, 7 tbl, 34 ex

Настоящее изобретение относится к реакции конверсии водяного газа и к материалам, пригодным в качестве катализаторов конверсии водяного газа, особенно к катализатору и способу обработки синтез-газа.

Реакция конверсии водяного газа (кратко: реакция конверсии) представляет собой равновесную реакцию в газовой фазе:



Равновесие реакции имеет центральное значение для любого процесса, который включает синтез-газ; то есть реформинга с водяным паром, синтеза аммиака, водорода и производства восстановительных газов и т.д.

Так, поток, выходящий от процесса реформинга с водяным паром, может быть обогащен водородом при контакте этого потока с катализатором, который промотирует реакцию конверсии.

Реакция конверсии водяного газа может также быть использована в обратной процедуре для производства монооксида углерода гидрированием диоксида углерода. Производство монооксида углерода обычно проводят, минимизируя количество воды в перерабатываемом газе и добиваясь равновесия реакции конверсии водяного газа при высокой температуре. Реакция конверсии является экзотермической, и низкие температуры благоприятствуют конверсии CO. Таким образом, чем ниже температура, тем больше синтез-газ будет подвергаться конверсии в сторону $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ при условии, что газ находится в контакте с достаточно активным катализатором конверсии. Благодаря экзотермичности реакции конверсии, однако, синтез-газ обычно достигает равновесия в, по меньшей мере, две стадии, причем первая стадия осуществляется при более высокой температуре, чем вторая стадия. Таким образом, общая практика состоит в том, чтобы делать различие между проведением реакции конверсии при низкой температуре (обычно 180-300°C, низкотемпературная конверсия) и при высокой температуре (обычно 300-500°C, высокотемпературная конверсия).

Выбираемым в настоящее время катализатором для высокотемпературной конверсии является оксид железа, обычно в смеси с оксидом хрома. Этот катализатор, однако, имеет недостаток, что он образует метан, если синтез-газ имеет слишком низкое содержание водяного пара по сравнению с содержанием углерода, другими словами, если соотношение кислород/углерод лежит ниже некоторой критической величины, которая является функцией температуры. При температурах выше 500°C всегда наблюдается образование некоторого количества метана. Кроме того, катализатор очень быстро разрушается при температуре 500°C и выше.

Промышленная конверсия водяного газа описана в нескольких публикациях, например. L.Lloyd et al. In M.V.Twigg (ed.) "Catalyst Handbook" Manson Publ., 1996; K.Kochloefl, Ch.3.3 in G.Ertl, H.Knotzinger and J.Weitkamp (eds.) "Handbook of Heterogeneous Catalysis" Vol.4, Wiley-VCH, 1997; and J.R. Rostrup-Nielsen and Højlund-Nielsen in J.Oudar and H.Wise (eds.). "Deactivation and Poisoning of Catalysts" Marcel Dekker, 1985.

Для промышленной высокотемпературной конверсии водяного газа в настоящее время используют катализаторы на основе железа в качестве активного металлического компонента. Предпочтительным составом долгое время был железо-хромовый катализатор, который раскрыт, например, в патенте США US 4861745. В европейской заявке на патент EP 0634990 B1 заявлены не содержащие хрома катализаторы высокотемпературной конверсии, но эти катализаторы все еще основаны на железе в качестве активного металла. Катализаторы на основе железа также упоминают в европейской заявке на патент EP 062410 B1.

Использование оксида марганца в сочетании с другими определенными компонентами известно из литературы. Так, F.M.Gottschalk and (G.J.Hutchings) in Applied Catalysis 51, 127-139 (1989) сообщают о функционировании смешанных оксидов кобальта и марганца, меди и марганца и железа и марганца в качестве катализаторов конверсии водяного газа. Их изучение, однако, относится только к использованию этих материалов

при температурах ниже 400°C.

Известен катализатор обработки синтез-газа в присутствии водяного пара, включающий один или несколько элементов: магний (Mg), марганец (Mn), алюминий (Al), цирконий (Zr), лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr) и неодим (Nd), способных образовывать оксиды основного характера, и их смеси (см. европейскую заявку на патент EP 1149799 A1, C01, B 3/40, published October 31, 2001).

Указанная европейская заявка не описывает катализатор, включающий оксиды марганца и циркония.

Цель этого изобретения состоит в том, чтобы обеспечить катализатор обработки синтез-газа в присутствии водяного пара, имеющий более высокую активность, чем катализатор, описанный и использованный в вышеупомянутой европейской заявке.

Эту цель достигают предложенным катализатором, включающим, по меньшей мере, 50% от массы катализатора в его восстановленной форме оксидов марганца и циркония, причем эти металлы присутствуют в катализаторе в мольном соотношении Mn/Zr от 0,05 до 5,00.

Мольное соотношение Mn/Zr лежит предпочтительно между 0,05 и 1,00, более предпочтительно между 0,10 и 0,80.

В соответствии с предпочтительной особенностью предложенный катализатор может дополнительно включать в качестве промотора металлический компонент, выбранный из меди, серебра, золота, палладия и платины и/или оксидов переходных металлов из групп с 3 по 8 Периодической таблицы и лантанидов.

В качестве предпочтительного металлического компонента используют медь, содержание которой по массе Cu в восстановленном катализаторе составляет между 0,1% и 8,0%, более предпочтительно между 0,1% и 4%.

В качестве предпочтительных используют оксиды иттрия, титана, ванадия, ниобия, хрома, железа, церия, лантанидов и их смеси.

Дополнительным объектом изобретения является способ обработки синтез-газа, включающий стадию контакта синтез-газа с катализатором, описанным выше, в присутствии водяного пара.

В соответствии со специфическим вариантом осуществления изобретения катализатор может иметь форму таблеток, экструдатов, монолитного или геометрического тела, и он может быть применен в качестве покрытия стены трубки, через которую пропускают обрабатываемый синтез-газ. Так, например, катализатор может быть использован в форме тонкого слоя, нанесенного на геометрическое тело, помещенное, по меньшей мере, частично в перепускной канал (passageway), через который пропускают синтез-газ, например, на, по меньшей мере, части внутренней стенки перепускного канала.

В качестве синтез-газа может быть использован отходящий поток процесса, выбранного из группы каталитического реформинга с водяным паром углеводородов, автотермического реформинга с водяным паром углеводородов, вторичного реформинга с водяным паром углеводородов и газификации углеводородов, газификации угля или переработки топлива для выработки энергии.

В одном специфическом варианте осуществления изобретения катализатор заключают в адиабатическую зону, работающую при температуре между 400°C и 1000°C, более предпочтительно между 500°C и 900°C.

В другом специфическом варианте осуществления изобретения катализатор заключают в зону, которую охлаждают в направлении течения перерабатываемого газа таким способом, чтобы температура на входе лежала между 500°C и 1000°C, более предпочтительно между 700°C и 900°C, а температура на выходе лежала между 400°C и 800°C, более предпочтительно между 400°C и 700°C.

Настоящее изобретение может быть использовано, чтобы обогащать синтез-газ водородом и/или обогащать синтез-газ монооксидом углерода. Посредством изобретения можно контролировать производство водорода и монооксида углерода путем контроля за температурой и количеством пара в синтез-газе.

Следующие примеры служат, чтобы демонстрировать выгодные свойства оксидных

катализаторов марганец/цирконий, выраженных в показателях активности, селективности и стабильности по отношению к реакции конверсии водяного газа.

Примеры, общая процедура

Состав катализаторов A-V настоящего изобретения, включая катализаторы сравнения, перечислен в Таблице 7. Катализаторы A-E содержат только ионы металлов марганца и циркония, за исключением остаточного K, который также указан в Таблице 7.

Катализаторы F-I включены для сравнения. Катализатор F содержит только цирконий, в то время как катализатор G содержит только марганец. Катализатор H содержит магний и цирконий, в то время как катализатор I содержит марганец и титан. Катализаторы J-N содержат ионы циркония, марганца и другого металла, образующего оксиды, в то время как катализаторы P-U содержат цирконий, марганец и либо медь, либо серебро.

Катализаторы O и V представляют собой коммерчески доступные катализаторы конверсии водяного газа, включенные для сравнения.

Следующая процедура и параметры процесса использовали во всех примерах, если не указано иное.

В футерованном медью трубчатом реакторе (наружный диаметр 9,53 мм, внутренний диаметр 4,6 мм), вложенном в самопрогревающуюся печь, размещали 1,00 г катализатора в виде неподвижного слоя. Загруженный катализатор был в форме зерен фракции размером 0,71-0,85 мм. Сухой газ и водяной пар смешивали при температуре 200°C и выбранном давлении в реакторе перед вводом в реактор. Давление в реакторе было обычно 25 бар. Размеры реактора позволяли далее нагревать газ до желаемой температуры перед тем, как он достигал катализатора. Температуру контролировали снаружи и управляли термопарой в реакторе вне центра слоя катализатора. В положении после зоны катализатора отходящий газ охлаждали и снижали его давление до давления в окружающих условиях. Воду в отходящем газе конденсировали в отдельной емкости, в то время как оставшийся сухой газ анализировали непрерывно на содержание CO и CO₂ посредством инфракрасного сенсора BINOS, таким способом контролируя влияние катализатора на состав газа в ходе нагревания и охлаждения. Температуру реактора поднимали со скоростью 4°C в минуту, начиная с приблизительно 200°C, пока не достигали температуры T_{выдерж} обычно 500°C. В течение этого периода нагревания содержание CO в сухом отходящем газе (измеренное непрерывно посредством прибора BINOS) использовали для получения данных о конверсии CO как функции температуры. Сухой отходящий газ регулярно анализировали методом газовой хроматографии (ГХ) при температуре выдерживания, проводя измерения CO, CO₂, H₂, CH₄, высших углеводородов и Ar. Ar использовали в качестве внутреннего стандарта. Материальные балансы (C, H и O), рассчитанные на основе данных ГХ и веса сконденсированной воды, были в пределах точности ±5%.

Сухой подаваемый газ вводили со скоростью обычно 10,0 л при н.у. в час с составом 74,4% H₂, 12,6% CO, 10,0% CO₂, 3,0% Ar, в то время как воду подавали со скоростью обычно 4,25 г в час, что соответствует соотношению водяной пар/сухой газ от 0,53 до 0,54.

Катализатор оставляли в работе при температуре выдерживания в течение 12-24 часов. Еще в процессе работы реактор охлаждали до 200-300°C и снова нагревали до T_{выдерж} чтобы измерить активность отработанного катализатора. В некоторых случаях катализатор повторно охлаждали и нагревали.

Таблицы 1-3 иллюстрируют наблюдаемые конверсии CO для различных катализаторов при четырех различных температурах. Максимальная конверсия, которая диктуется равновесным составом, включена в каждом случае.

Пример 1

Катализатор A испытывали в соответствии с указанной выше общей процедурой.

В ходе первого периода нагревания конверсия CO составляла 27% при 400°C с максимумом конверсии 76% при этой температуре (в Таблице 1 записано как 27 (76)). При 425°C, 450°C и 475°C наблюдали конверсию (равновесную конверсию) 50 (71)%, 60 (66)% и 59 (60)% соответственно. Температуру стабилизировали и отходящий газ регулярно

анализировали методом ГХ. Первый анализ ГХ, полученный в пределах одного часа при 500°C, подтверждал равновесный состав газа относительно H₂, CO и CO₂ и не показывал образования углеводородов. Через 15 часов работы было обнаружено, что отходящий поток все еще был равновесным и не содержал углеводородов. Температуру понижали до 220°C и затем снова повышали со скоростью 4°C/мин. Было обнаружено, что конверсия составляла 22 (79)%, 37 (74)%, 57 (69)% и 62 (64)% соответственно при 400°C, 425°C, 450°C и 475°C.

Примеры 2-5

Катализаторы В, С, D и Е испытывали в соответствии с процедурой, описанной в Примере 1. Результаты приведены в Таблице 1. С этими катализаторами также поддерживали при 500°C равновесную конверсию и не наблюдали образования углеводородов.

Эти примеры демонстрируют влияние изменения соотношения Mn/Zr. Если рассматривать как активность, так и стабильность, катализаторы В и С наиболее предпочтительны.

Примеры 6-9 (сравнительные примеры)

Катализаторы F, G, H и I испытывали в соответствии с процедурой, описанной в Примере 1, результаты приведены в Таблице 1.

Катализатор F представляет собой чистый оксид циркония, а катализатор G представляет собой чистый оксид марганца. Катализатор H является смешанным оксидом магния и циркония с соотношением Mg/Zr 0,38; то есть тем же самым составом, как катализатор В, но с заменой марганца на магний. Аналогично катализатор I является смешанным оксидом марганца и титана с соотношением Mn/Ti 0,38. Таким образом, титан заменяет цирконий в этом катализаторе.

Совершенно неожиданно обнаружили, что эти сравнительные катализаторы все имеют очень малую активность по сравнению с катализатором В и другим из смешанных оксидов Mn/Zr.

Пример 10

Катализатор D испытывали в соответствии с процедурой, описанной в примере 1, за исключением того, что T_{выдерж} была 650°C. Как ожидалось, начальные конверсии очень близки к предыдущему испытанию (Пример 4) катализатора D; причем различие относится к неопределенности эксперимента. Конверсии после 21 часа работы являются более низкими, чем конверсии Примера 4, вследствие более высокой величины T_{выдерж}.

Пример 11

Катализатор С испытывали, как описано в Примере 1, с той разницей, что полное давление варьировали между 2 барами и 25 барами. Результаты приведены в Таблице 1. Этот пример служит демонстрацией того, что эти катализаторы могут быть использованы в пределах широкого интервала рабочего давления.

Примеры 12-16

Катализаторы J, K, L, M и N все содержат дополнительный оксидный промотор; смотри Таблицу 7. Катализаторы испытывали, как описано в эксперименте 1. Катализатор J повторно нагревали до 500°C и охлаждали, чтобы измерить потерю активности.

Результаты приведены в Таблице 2. Видно, что относительная потеря активности при старении катализатора может быть улучшена при добавлении окисных промоторов, таких как иттрий, ниобий и другие.

Пример 17

Катализатор К испытывали так же, как описано в примере 1, со следующими отличиями. Катализатор в количестве 0,15 г смешивали с зернами пережженного оксида алюминия в количестве 0,85 г фракции того же самого размера, как и катализатор. Площадь поверхности оксида алюминия составляла 6 м²/г, и было обнаружено, что один оксид алюминия не имеет измеримой активности ниже 600°C. Поток сухого газа составлял 11 л при н.у. в час, в то время как соотношение водяной пар/сухой газ было 0,35.

Катализатор нагревали до температуры 600°C при давлении 3 бара и продолжали работу при этих условиях в течение 137 часов при регулярном измерении конверсии CO. Результаты приведены в Таблице 3.

Потеря активности является неожиданно умеренной, учитывая очень высокую температуру. Кроме того, дезактивация катализатора, как кажется, останавливается после приблизительно 60 часов работы.

Пример 18

Этот пример проводили, как описано в примере 17, с той разницей, что температура была 550°C.

Примеры 19-22

Эти примеры служат, чтобы продемонстрировать самую высокую селективность смешанных оксидных катализаторов Mn-Zr для катализа конверсии.

Катализаторы C, D и O испытывали так же, как описано в Примере 1, за исключением изменения соотношения водяного пара к сухому газу и температуры работы $T_{\text{выдерж}}$.

Примеры 19 и 20 демонстрируют, что образование метана после индукционного периода находится ниже предела определения в 15 частей на млн. При этих высоких температурах образование метана является очень значительным с традиционным высокотемпературным катализатором конверсии на основе железа; смотри сравнительный пример C21.

В Примере 22 (смотри Таблицу 4A) катализатор A испытывали в сухом синтез-газе при температурах 500°C, 550°C и, наконец, при 600°C, которые для нормального катализатора на основе железа приводили бы к избыточному образованию углеводородов. С катализатором Mn-Zr, однако, образование углеводородов является очень низким даже при этих условиях. Этот пример дает основу для второго возможного использования настоящего изобретения, а именно в качестве способа получения монооксида углерода.

Обнаружили, что конверсия CO₂ близка к равновесию при всех трех температурах.

Примеры 23-30

Эти примеры проводили, как описано в примере 1. Катализаторы P-R содержат медь в различных концентрациях в качестве металлического промотирующего компонента, в то время как катализаторы S-U содержат серебро.

Результаты, приведенные в Таблице 5, ясно демонстрируют благотворное влияние добавления серебра и в особенности меди к катализаторам Mn-Zr настоящего изобретения. Не наблюдалось образования метана в любой точке с катализаторами P-U.

Примеры 31-34

Эти примеры служат, чтобы продемонстрировать повышенную устойчивость к кислороду окисного катализатора Mn-Zr, промотированного Cu, по сравнению с коммерческим катализатором низкотемпературной конверсии водяного газа типа Cu-Zn-Al. Эксперименты проводили следующим образом. Установка реактора была такой же, как в предыдущих примерах. В реактор загружали 0,5 г катализатора, смешанного с 0,5 г инертного оксида алюминия той же самой фракции по размерам частиц. Давление в реакторе доводили синтез-газом до полного давления 3 бара. Реактор нагревали до 150°C в сухом синтез-газе при его скорости 10 л при н.у. в час. Затем добавляли к перерабатываемому газу 5,3 л при н.у. в час водяного пара. Реактор нагревали в процессе работы до температуры $T_{\text{редокс}}$ и оставляли в работе на один час.

После этой начальной процедуры катализатор подвергали нескольким циклам окисления - восстановления с чередующейся выдержкой в воздухе и синтез-газе в соответствии со следующей процедурой. Поток перерабатываемого газа прекращали и заменяли потоком 10 л при н.у. в час сухого воздуха в течение 15 минут. Поток воздуха прекращали и заменяли синтез-газом (10,0 л при н.у. в час) и водяным паром (5,3 л при н.у. в час), поддерживая температуру $T_{\text{редокс}}$. Затем температуру понижали до 280°C в случае катализатора S и до 200°C в случае коммерческого оксидного катализатора Cu-Zn-Al для измерения конверсии CO.

Активности приведены в Таблице 6 как % конверсии CO и относительной конверсии CO после каждого цикла окисления - восстановления.

При сравнении Примера 31 с Примером С33 видно, что оксидный катализатор R Mn-Zr, промотированный Cu, имеет существенно меньшую потерю активности, чем оксидный катализатор V Cu-Zn-Al, даже хотя рабочая температура $T_{\text{редокс}}$ составляет на 80°C выше в случае оксидного катализатора Mn-Zr, промотированного Cu, чем в случае катализатора Cu-Zn-Al. Та же самая тенденция видна при сравнении Примера 32 с Примером С34.

Таблица 1

Активность не промотированных MnO-ZrO₂ и сравнительных катализаторов

Пр.	Катализатор	P бар	T _{выдерж} , °C	Соотношение Mn/Zr	Время работы, часы	% конв. СО при 400°C (макс. % конв. СО)	% конв. СО при 425°C (макс. % конв. СО)	% конв. СО при 450°C (макс. % конв. СО)	% конв. СО при 475°C (макс. % конв. СО)
1	A	25	500	0,19	1	27 (76)	50 (71)	60 (66)	59 (60)
		25			16	22 (79)	37 (74)	57 (69)	62 (64)
2	B	25	500	0,38	1	54 (76)	64 (71)	58 (65)	58 (60)
		25			19	34 (76)	55 (71)	60 (65)	57 (60)
3	C	25	500	0,44	1	56 (76)	64 (71)	65 (65)	59 (60)
		25			19	34 (76)	50 (71)	59 (65)	58 (60)
4	D	25	500	0,78	1	23 (79)	42 (74)	60 (69)	62 (63)
		25			16	16 (79)	33 (74)	56 (69)	58 (64)
5	E	25	500	2,58	1	31 (79)	54 (74)	63 (69)	61 (63)
		25			16	10 (79)	22 (74)	58 (69)	54 (64)
C6	F	25	500	0,00	1	4 (76)	7 (71)	11 (66)	17 (60)
		25			19	3 (76)	5 (71)	9 (65)	14 (60)
C7	G	25	500	1,00	1	15 (76)	25 (71)	41 (65)	50 (60)
		25			19	7 (76)	19 (71)	42 (65)	46 (60)
C8	H	25	500	Mg-Zr	1	4 (76)	9 (71)	17 (65)	31 (60)
		25			19	3 (76)	7 (71)	14 (65)	25 (60)
9	I	25	500	Mn-Ti	1	12 (76)	15 (70)	16 (65)	19 (60)
		25			20	3 (75)	5 (70)	8 (65)	11 (59)
10	D	25	650	0,78	1	24 (79)	44 (74)	60 (69)	62 (64)
		25			21	7 (79)	14 (74)	24 (69)	36 (64)
11	C	2	500	0,44	1	23 (76)	35 (71)	44 (65)	50 (60)
		2	500		23	14 (76)	26 (71)	35 (66)	44 (60)
		25	500		26	37 (76)	56 (71)	56 (65)	59 (60)
		5	500		49	22 (76)	37 (71)	48 (66)	53 (60)
		15	500		56	33 (76)	49 (71)	57 (65)	56 (60)
		25	500		79	34 (76)	53 (71)	59 (65)	57 (60)

Таблица 2

Активность катализаторов, содержащих оксидные промоторы

Пр.	Катализатор	Промоторы	Соотношение водяной пар/сухой газ	Время работы, часы	% конв. СО при 400°C (макс. % конв. СО)	% конв. СО при 425°C (макс. % конв. СО)	% конв. СО при 450°C (макс. % конв. СО)	% конв. СО при 475°C (макс. % конв. СО)
12	J	Y	0,53	1	47 (76)	61 (71)	62 (65)	57 (60)
			0,53	19	37 (76)	54 (71)	59 (65)	55 (60)
			0,53	37	28 (76)	47 (71)	56 (66)	55 (60)
			0,53	68	30 (76)	49 (71)	56 (65)	55 (60)
			0,53	92	28 (76)	48 (71)	56 (65)	56 (60)
			0,53	112	27 (76)	46 (71)	55 (65)	56 (60)
13	K	Fe	0,53	1	45 (76)	59 (71)	61 (65)	58 (60)
			0,53	15	34 (76)	51 (71)	59 (65)	57 (60)
14	L	Nb	0,53	1	27 (75)	40 (70)	51 (65)	49 (65)
			0,53	39	26 (76)	41 (70)	51 (65)	55 (59)
15	M	Cr	0,53	1	51 (75)	62 (70)	62 (65)	58 (60)
			0,53	20	37 (75)	51 (71)	59 (65)	58 (59)
16	N	Li	0,53	1	45 (76)	60 (71)	62 (65)	58 (60)
			0,53	19	18 (76)	32 (71)	47 (65)	53 (60)

Таблица 3

Активность катализатора I при высокой температуре, низком содержании водяного пара, высокой среднечасовой скорости подачи газа и низком давлении

Пр.	Катализатор	Соотношение водяной пар/ сухой газ	T _{выдерж.} (°C)	Время работы часы	% конв. СО при T _{выдерж.} (макс. % конв. СО)
17	J	0,35	600	5	35 (35)
		0,35	600	11	34 (35)
		0,35	600	17	34 (35)
		0,35	600	23	33 (35)
		0,35	600	29	32 (35)
		0,35	600	59	30 (35)
		0,35	600	89	29 (35)
		0,35	600	99	29 (35)
		0,35	600	101	30 (35)
		0,35	600	113	29 (35)
		0,35	600	125	29 (35)
		0,35	600	129	28 (35)
		0,35	600	137	29 (35)
18	J	0,35	550	3	35 (42)
		0,35	550	6	33 (42)
		0,35	550	18	30 (42)
		0,35	550	38	28 (42)
		0,35	550	74	27 (42)

Таблица 4

Изменение содержания водяного пара

Пр.	Катализатор	P бар	T _{выдерж.} °C	Соотношение водяной пар/сухой газ	Время работы часы	% конв. СО при 400°C (макс.% конв. СО)	% конв. СО при 425°C (макс.% конв. СО)	% конв. СО при 450°C (макс.% конв. СО)	% конв. СО при 475°C (макс.% конв. СО)	Части на млн. метана при T _{выдерж.}
19	C	25	500	0,30	1	36 (59)	43 (53)	43 (46)	39 (40)	<15
					19	28 (60)	40 (53)	43 (46)	39 (40)	<15
20	D	25	650	0,54	4	24 (79)	44 (74)	60 (69)	62 (64)	210
					21	7 (79)	14 (74)	24 (69)	36 (64)	<15
C2	0	25	650	0,34	1	54 (59)	53 (53)	46 (46)	39 (39)	35000

Таблица 4А

Пр.	Катализатор	P бар	T _{выдерж.} °C	Соотношение водяной пар/сухой газ	Время работы часы	% конв. СО при 400°C (макс.% конв. СО)	% конв. СО при 425°C (макс.% конв. СО)	% конв. СО при 450°C (макс.% конв. СО)	% конв. СО при 475°C (макс.% конв. СО)	Части. на млн. этана при T _{выдерж.}
а	A	25	500	0	1	16,55	5,62	44 (45)	100	0
	A	25	550	0	2	17,29	5,02	50 (52)	290	20
	A	25	600	0	4	17,81	4,45	56 (59)	990	120

Таблица 5

Активность катализаторов, промотированных Си и Ag

Пр	Катализатор	Промотор	Соотношение водяной пар/сухой газ	Поток сухого газа (л. при н.у. в час)	Количество катализатора	T _{выдерж.} °C	Время работы, часы	% конв. СО при 350°C (макс. % конв. СО)	% конв. СО при 375°C (макс. % конв. СО)	% конв. СО при 400°C (макс. % конв. СО)
23	P	1,1%	0,54	10	1	500	1	74 (89)	77 (85)	76 (81)
			0,54	10		500	19	12 (88)	21 (85)	34 (81)
24	P		0,54	10	1	400	1	68 (88)	74 (85)	75 (80)
			0,54	10		400	19	60 (88)	68 (85)	71 (80)
25	Q	3,7%	0,53	10	1	400	1	85 (88)	82 (85)	78 (80)
			0,54	10		400	19	85 (88)	82 (85)	78 (80)
26	R	7,8%	0,53	10	1	400	1	85 (88)	82 (85)	78 (80)
			0,54	10		400	19	85 (88)	82 (85)	78 (80)
27	R	7,8%	0,53	10	1	400	1	86 (88)	82 (85)	79 (80)
			0,53	10		400	17	85 (88)	82 (85)	78 (80)
			0,53	10		400	89	83 (88)	82 (85)	77 (80)
			0,53	10		400	113	79 (88)	81 (85)	78 (80)
			0,53	10		400	137	75 (88)	76 (85)	75 (80)
28	S	1,2% A	0,53	10	1	400	1	14 (88)	23 (85)	38 (80)

			0,53	10		400	19	13 (88)	23 (85)	38 (81)
29	T	4,0%	0,53	10	1	400	1	21 (88)	32 (85)	46 (80)
			0,53	10		400	19	21 (88)	32 (85)	44 (81)
30	V	8,3%	0,53	10	1	400	1	27 (88)	41 (85)	55 (81)
			0,53	10		400	19	27 (88)	39 (85)	52 (80)
			0,53	10		400	37	22 (88)	32 (85)	45 (80)

5

Таблица 6							
Активность катализаторов, промотированных Cu, после выдерживания на воздухе							
Пр.	Катализатор	Промотор (%)	T редокс °C	Без редокс циклов	% конв. CO при 200°C (макс.% конв. CO)	% конв. CO при 280°C (макс.% конв. CO)	Относительная конверсия CO
31	R	Cu (7,8)	280	1	-	78 (93)	100
			280	2	-	73 (93)	94
			280	3	-	72 (93)	92
			280	4	-	69 (93)	88
32	R	Cu (7,8)	350	1	-	85 (93)	100
			350	2	-	64 (93)	75
			350	3	-	61 (93)	72
			350	4	-	56 (93)	66
C3	V	Cu/Zn/Al	200	1	83 (98)	-	100
			200	2	70 (98)	-	84
			200	3	63 (98)	-	76
			200	4	61 (98)	-	73
C3	V	Cu/Zn/Al	300	1	82 (98)	-	100
			300	2	59 (98)	-	72
			300	3	52 (98)	-	63
			300	4	47 (98)	-	57
			300	5	44 (98)	-	54

10

15

20

25

Таблица 7						
Составы катализаторов						
Катализатор	%Mn	%Zr	M'	%M'	Щелочь	% щелочи
A	6,8	60,5	-	-	K	н.и.
B	12,6	54,9	-	-	K	0,09
C	14,4	53,8	-	-	K	0,01
D	21,1	44,8	-	-	K	н.и.
E	41,0	26,4	-	-	K	0,01
F	-	71,5	-	-	K	н.и.
G	67,5	-	-	-	K	н.и.
H	-	60,6	Mg	6,2	K	0,19
I	12,1	-	Ti	44,5	K	н.и.
J	11,8	52,3	Y	2,3	K	0,09
K	13,0	45,1	Fe	2,7	K	0,13
L	11,6	50,7	Nb	7,4	K	0,04
M	11,1	53,5	Cr	2,9	K	н.и.
N	12,0	55,2	-	-	Li	0,60
O	Коммерческий катализатор высокотемпературной конверсии					
P	14,9	45,6	Cu	1,1	K	0,09
Q	11,9	48,3	Cu	3,7	K	0,02
R	12,4	44,4	Cu	7,8	K	0,21
S	13,1	47,1	Ag	1,2	K	0,21
T	13,0	45,8	Ag	4,0	K	0,60
U	12,1	43,2	Ag	8,3	K	0,69
V	Коммерческий катализатор низкотемпературной конверсии					
н.и. = не измеряли						

30

35

40

45

50

Хорошо известно, что оксид марганца и оксид циркония по отдельности обладают некоторой активностью в катализе реакции конверсии водяного газа. Очень неожиданно, однако, что имеется сильный синергитический эффект между этими оксидами. Таким образом, микроскопическая смесь оксида марганца и оксида циркония имеет намного

более высокую каталитическую активность, чем любой из чистых оксидов, особенно после короткого времени работы. Как демонстрируется в примерах настоящего изобретения, (смотри Таблицу 1) при сопоставимых условиях при 450°C чистый оксид марганца имеет конверсию 41-42% (смотри пример С7), чистый оксид циркония имеет конверсию 9-11% (смотри пример С6), в то время как смешанный катализатор из оксидов марганца и циркония имеет конверсию 56-65% (смотри примеры 1-5). Во всех случаях равновесная конверсия достигает 65-69% при рабочих условиях.

Синергитический эффект оксида марганца и окиси циркония является особенно неожиданным в свете того, что аналогично полученные оксиды Mg/Zr и Mn/Ti имеют очень низкую активность. Фактически оксид Mn/Ti имеет даже более низкую активность (конверсия 8-16% при тех же самых условиях; смотри пример С9), чем чистый оксид марганца. Оксид Mg/Zr имеет слегка более высокую активность (конверсия 14-17% при аналогичных условиях; смотри пример С8), чем чистый оксид циркония, но это имеет место вследствие того факта, что сам оксид магния представляет собой более активный катализатор для реакции конверсии, чем оксид циркония.

Кроме того, смешанные катализаторы из оксида марганца и оксида циркония в соответствии с изобретением имеют неожиданное преимущество, состоящее в том, что являются чрезвычайно селективными. Как демонстрируется в вышеуказанных примерах настоящего изобретения, даже выдержка этих материалов в сухом синтез-газ не приводит к заметному образованию метана. При среднечасовой скорости подачи газа 10000 л при н.у. на г. в час образуется только 100 частей на млн метана (0,01%) при 500°C и 1000 частей на млн метана (0,1%) при 600°C. Фактически селективность может оказаться даже выше, так как даже микроскопические примеси ряда переходных металлов при этих условиях приводили бы к образованию метана.

Другое преимущество катализаторов в соответствии с настоящим изобретением по сравнению с традиционными катализаторами высокотемпературной конверсии водяного газа состоит в том, что эти материалы имеют превосходные адгезионные свойства по отношению к другим керамическим материалам, а также к металлам. Катализаторы в соответствии с настоящим изобретением, следовательно, весьма пригодны для производства каталитического оборудования, которое может находить применение в стационарных, а также в автомобильных установках, в которых желателен активный катализатор конверсии водяного газа.

Формула изобретения

1. Катализатор для обработки синтез-газа, включающий марганец и цирконий, отличающийся тем, что, по меньшей мере, 50 мас.% катализатора в его восстановленном состоянии состоит из оксида марганца и оксида циркония, в котором соотношение Mn/Zr составляет между 0,05 и 5,00.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что соотношение Mn/Zr составляет между 0,1 и 0,8.

3. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно включает в качестве промотора металлический компонент, выбранный из меди, серебра, золота, палладия и платины и/или оксидов металлов, выбранных из оксидов переходных металлов групп с 3 по 8 Периодической таблицы и лантаноидов.

4. Катализатор по п.3, отличающийся тем, что металлическим компонентом является медь.

5. Катализатор по п.3, отличающийся тем, что оксиды металлов выбирают из оксидов иттрия, титана, ванадия, ниобия, хрома, железа, церия, лантаноидов и их смесей.

6. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что он находится в форме гранул, экструдатов, таблеток, монолитов и геометрических тел.

7. Способ обработки синтез-газа, включающий стадию контакта синтез-газа с катализатором в присутствии водяного пара, отличающийся тем, что используют катализатор, по меньшей мере, 50 мас.% которого находится в восстановленной форме,

включает оксиды марганца и циркония, причем эти металлы присутствуют в катализаторе в мольном соотношении Mn/Zr между 0,05 и 5,00.

5 8. Способ по п.7, отличающийся тем, что используют катализатор, дополнительно включающий металлический компонент, выбранный из меди, серебра, золота, палладия и платины и/или оксидов металлов, выбранных из оксидов переходных металлов групп с 3 по 8 Периодической таблицы и лантаноидов.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что используют катализатор, в котором металлический компонент является медью.

10 10. Способ по п.8, отличающийся тем, что используют катализатор, в котором оксиды металлов выбирают из оксидов иттрия, титана, ванадия, ниобия, хрома, железа, церия, лантаноидов и их смесей.

11. Способ по любому из пп.7-10, отличающийся тем, что катализатор используют в форме тонкого слоя, нанесенного на геометрическое тело, помещенное, по меньшей мере, частично в перепускной канал, через который пропускают синтез-газ.

15 12. Способ по любому из пп.7-10, отличающийся тем, что катализатор используют в форме тонкого слоя, нанесенного, по меньшей мере, частично на внутреннюю стенку перепускного канала, сквозь который пропускают синтез-газ.

13. Способ по любому из пп.7-10, отличающийся тем, что катализатор находится в форме гранул, экструдатов, таблеток, монолитов и геометрических тел.

20 14. Способ по любому из пп.7-10, отличающийся тем, что в качестве синтез-газа используют отходящий поток процесса, выбранного из процессов каталитического реформинга с водяным паром углеводородов, автотермического реформинга с водяным паром углеводородов, вторичного реформинга с водяным паром углеводородов и газификации углеводородов, газификации угля или переработки топлива для выработки
25 энергии.

30

35

40

45

50