

R U 2 5 8 0 5 4 8 C 2



(19) RU (11) 2 580 548⁽¹³⁾ C2

(51) МПК
B01J 23/40 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013142164/04, 06.02.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.02.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.02.2011 GB 1102502.0

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2015 Бюл. № 9

(45) Опубликовано: 10.04.2016 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 20080248199 A1, 09.10.2008. US 6177381 B1, 23.01.2001. US 7176159 B1, 13.02.2007. US 20070060778 A1, 15.03.2007. WO 2010125369 A2, 04.11.2010 . RU 2329100 C2, 20.07.2008.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 16.09.2013

(86) Заявка РСТ:
GB 2012/050250 (06.02.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/110781 (23.08.2012)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):
ФИВЬЕР Марк Роберт (GB)

(73) Патентообладатель(и):
ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТИД КОМПАНИ (GB)

(54) КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СПОСОБАХ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения катализатора, пригодного для применения в способе парового риформинга. Способ включает стадии: (i) распыление взвеси, содержащей измельченное соединение-катализатор, содержащее один или большее количество каталитических металлов, выбранных из группы, включающей Ni, Cu, Pt, Pd, Rh, Ru и Au, на поверхность сформованной подложки, содержащей оксид подложки, выбранный из

группы, включающей оксид алюминия, диоксид церия, оксид магния, диоксид титана или диоксид циркония, алюминат кальция или алюминат магния и их смеси, в баковом устройстве для нанесения покрытий с получением формованного материала подложки с покрытием, содержащего каталитический металл в поверхностном слое, в котором содержание твердых веществ во взвеси находится в диапазоне 10-60 масс. %, (ii) сушка и необязательно прокаливание формованного

R U 2 5 8 0 5 4 8 C 2

материала подложки с покрытием с получением предшественника катализатора, и (iii) необязательно восстановление металла или металлов в предшественнике катализатора до состояния с меньшей степенью окисления с

получением катализатора. Изобретение позволяет более эффективно использовать катализитически активный металл для сведения к минимуму производственных затрат. 18 з.п. ф-лы, 2 ил., 2 пр.

R U 2 5 8 0 5 4 8 C 2

R U 2 5 8 0 5 4 8 C 2



(19) RU (11) 2 580 548⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
B01J 23/40 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013142164/04, 06.02.2012

(24) Effective date for property rights:
06.02.2012

Priority:

(30) Convention priority:
14.02.2011 GB 1102502.0

(43) Application published: 27.03.2015 Bull. № 9

(45) Date of publication: 10.04.2016 Bull. № 10

(85) Commencement of national phase: 16.09.2013

(86) PCT application:
GB 2012/050250 (06.02.2012)

(87) PCT publication:
WO 2012/110781 (23.08.2012)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "JUridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):
FIVER Mark Robert (GB)

(73) Proprietor(s):
DZHONSON METTI PABLIK LIMITED
KOMPANI (GB)

(54) CATALYSTS INTENDED FOR USE IN STEAM REFORMING METHODS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a catalyst suitable for use in the method for steam reforming. Method includes the stages: (i) spraying a suspension containing crushed compound-catalyst, containing one or more catalytic metals selected from a group comprising Ni, Cu, Pt, Ru, Rh, Pd and Au, on the surface of said substrate containing oxide substrate, selected from a group comprising aluminium oxide, cerium dioxide, magnesium oxide, titanium dioxide or zirconium dioxide, calcium or magnesium aluminate and mixtures thereof, in tank

device for application of coatings to produce moulded substrate material with coating containing catalytic metal in surface layer in which content of solids in suspension is in the range 10-60 wt %, (ii) drying and optionally calcining the moulded material substrate to produce catalyst precursor, and (iii) optionally recovery of metal or metals in the catalyst precursor to state with lower degree of oxidation to produce catalyst.

EFFECT: invention enables more effective use of catalytically active metal for minimizing production costs.

19 cl, 2 dwg, 2 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения катализаторов на подложке, пригодных для применения в способах парового риформинга.

Традиционным является паровой риформинг, в котором углеводородное сырье, такое как природный газ, или нафта, или метанол, вводят в реакцию при повышенной

5 температуре и давлении с потоком для получения содержащей водород смеси газов, известной под названием синтез-газ. Катализаторами для парового риформинга углеводородов обычно являются катализаторы на основе никеля, нанесенные непосредственно на формованные подложки из тугоплавкого оксида металла, такого как алюминат кальция или магния или альфа-оксид алюминия. Например, в

10 маломасштабных способах парового риформинга, при получении содержащих водород смесей газов для топливных элементов или при генерации биологического синтетического газа из биомассы можно использовать катализаторы на основе благородных металлов, таких как катализаторы на основе Rh или Pt. Для парового риформинга метанола можно использовать катализаторы на основе Cu или Pd.

15 Эти катализаторы обычно получают по методике пропитки/прокаливания, в которой активный металл вносят в пористую подложку в виде водного раствора, часто нитрата металла, затем прокаливают для превращения нитрата металла в оксид соответствующего металла. Перед использованием оксид металла восстанавливают, обычно содержащим водород газом, с получением активного катализатора. Методики

20 пропитки стали широко известны, но необходимо более эффективное использование каталитически активного металла для сведения к минимуму производственных затрат и для уменьшения выброса NOx для катализаторов на основе нитрата.

Заявитель обнаружил альтернативный способ, в котором преодолены затруднения известных способов получения.

25 В соответствии с этим, настоящее изобретение относится к способу получения катализатора, пригодного для применения в способе парового риформинга, включающем стадии:

(i) распыление взвеси, содержащей измельченное соединение-катализатор, содержащее один или большее количество каталитических металлов, выбранных из группы, 30 включающей Ni, Cu, Pt, Pd, Rh, Ru и Au, на поверхность сформованной подложки в баковом устройстве для нанесения покрытий с получением формованного материала подложки с покрытием,

35 (ii) сушка и необязательно прокаливание формованного материала подложки с покрытием с получением предшественника катализатора, содержащего каталитический металл в поверхностном слое, и

(iii) необязательно восстановление металла или металлов в предшественнике катализатора до состояния с меньшей степенью окисления с получением катализатора.

Настоящее изобретение также относится к катализаторам, получаемым указанным выше способом и к применению таких катализаторов для проведения каталитической 40 реакции парового риформинга.

Настоящее изобретение относится к средствам получения катализаторов на подложке, особенно подходящим для лимитируемых диффузией в порах реакций, таких как реакции парового риформинга.

Измельченное соединение-катализатор в покрытии, нанесенном на формованную 45 подложку, содержит один или большее количество каталитически активных металлов, выбранных из группы, включающей Ni, Cu, Pt, Pd, Rh, Ru и Au. Катализаторы, содержащие один или большее количество следующих металлов: Ni, Pt и Rh, являются предпочтительными. Таким образом, в одном варианте осуществления каталитический

металл в измельченном соединении-катализаторе содержит Ni, необязательно вместе с одним или большим количеством следующих металлов: Pt, Pd, Rh, Ru и Au. В другом варианте осуществления катализитический металл содержит Rh. В другом варианте осуществления катализитический металл в измельченном соединении-катализаторе 5 содержит Pt, необязательно вместе с одним или большим количеством следующих металлов: Pd, Rh, Ru и Au, предпочтительно содержит Pt и Rh, где массовое отношение Pt:Rh находится в диапазоне от 1:1 до 6:1, предпочтительно от 2:1 до 4:1. В еще одном варианте осуществления катализитический металл в измельченном соединении-катализаторе содержит Cu, необязательно вместе с одним или большим количеством 10 следующих металлов: Pt, Pd, Rh, Ru и Au.

Измельченное соединение-катализатор в покрытии, нанесенном на формованную подложку, может представлять собой оксид, гидроксид или карбонат катализически активного металла, такой как NiO, CuO или PtO. Таким образом, измельченное соединение-катализатор может представлять собой смешанный оксид, такой как CuO-15 ZnO-Al₂O₃, NiO-Al₂O₃, NiO-MgO-SiO₂, NiO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ или NiO-MgO-SiO₂-CaO-Al₂O₃, который можно получить, например, путем соосаждения. Эти обычные 20 композиции катализатора риформинга можно получить в порошкообразной форме и нанести в виде покрытия на формованную подложку. Однако предпочтительно, если измельченное соединение-катализатор содержит один или большее количество металлов, выбранных из группы, включающей Ni, Cu, Pt, Pd, Rh, Ru и Au, диспергированных на 25 поверхности измельченного материала подложки для катализатора. Таким образом, взвесь можно приготовить из измельченной подложки для катализатора, содержащей один или большее количество катализически активных металлов. Подходящими измельченными материалами подложки для катализатора являются оксиды, такие как оксид алюминия, диоксид титана, диоксид циркония, оксид лантана, оксид магния, 30 диоксид церия, предпочтительно диоксид циркония, стабилизированный оксидом лантана, оксидом иттрия или диоксидом церия; алюминаты металлов, такие как алюминат кальция и алюминат магния; и их смеси. Для катализаторов на основе меди или палладия также можно использовать оксид цинка, в особенности с оксидом алюминия. Особенno предпочтительные измельченные материалы подложки для 35 катализатора включают оксид алюминия и/или стабилизированный диоксид циркония, например, оксид лантана-стабилизированный оксид алюминия, диоксид церия-диоксид циркония-оксид алюминия, диоксид церия-диоксид титана-оксид алюминия и диоксид церия-оксид магния-оксид алюминия. Измельченные частицы подложки для катализатора предпочтительно обладают средним размером частиц, находящимся в 40 диапазоне 1-80 мкм, предпочтительно 1-50 мкм. Металлы, диспергированные на поверхности измельченного материала подложки для катализатора, предпочтительно являются кристаллитами катализитического металла или катализитического оксида металла со средним размером частиц кристаллита, определенным с помощью рентгенографии, находящимся в диапазоне 5-50 нм. Содержание металла в композиции на подложке, использующейся для образования взвеси, может находиться в диапазоне 0,1-50 масс.%. Вследствие различной активности благородные металлы, такие как Pt, Pd, Rh, Ru и Au, предпочтительно содержатся в количестве, находящемся в диапазоне 0,1-5 масс.%, и Ni или Cu содержатся в количестве, находящемся в диапазоне 10-75 масс.%. 45

Катализитический металл или металлы можно диспергировать на поверхности измельченного материала подложки для катализатора с помощью обычной пропитки растворимыми соединениями катализитического металла измельченной подложки для катализатора с последующей сушкой и прокаливанием для превращения соединения

или соединений каталитического металла в соответствующие оксиды. Альтернативно, каталитический металл или металлы можно диспергировать на поверхности измельченного материала подложки для катализатора путем осаждения с использованием золей металлов или по методикам нанесения-осаждения с использованием аминов металлов, когда при нагревании нерастворимые соединения металла осаждаются на измельченную подложку для катализатора из раствора.

При использовании каталитических металлов, диспергированных на поверхности измельченной подложки для катализатора можно получить катализаторы, обладающие большей площадью поверхности и активностью, чем обычные полученные пропиткой

10 катализаторы на подложке из тугоплавкого оксида, которые прокалены при высокой температуре. Для получения взвеси измельченное соединение-катализатор диспергируют в жидкой среде, которой предпочтительно является водная. Содержание твердых веществ во взвеси предпочтительно может находиться в диапазоне 10-60 масс.%. Взвесь предпочтительно можно приготовить по методикам размола, использующимся при

15 получении покрытий катализатора Washcoat. Связующие, такие как золы оксида алюминия или гидратированного оксида алюминия, можно включить в слой и использовать другие обычные методики получения покрытий Washcoat, такие как размол и перемешивание дисперсии для получения частиц необходимого размера до нанесения на подложку. В предпочтительном варианте осуществления во взвесь

20 включают привитые сополимеры полиэтилена, такие как KollicoatTM. Эти материалы, которые используют для нанесения покрытий на таблетки фармацевтических препаратов, снижают поверхностное натяжение Washcoat и тем самым улучшают смачивание и образование капелек при распылении и придают покрытию пластичность, что обеспечивает стойкость к истиранию, происходящему при нанесении покрытия.

25 Формованная подложка находится в форме формованных элементов, таких как экструдаты, пеллеты или гранулы, которые можно получить из порошкообразных материалов подложки, которые также могут включать смазывающие вещества или связующие. Экструдаты и пеллеты являются предпочтительными формованными подложками. Экструдаты, пеллеты или гранулы могут быть в продаже или легко

30 готовятся из подходящих порошков по методикам, известным специалистам в данной области техники.

Формованные подложки могут обладать различной формой и частицами разных размеров, что зависит от формы или мундштука экструдера, использующихся при их изготовлении. Например, элементы могут находиться в форме сфер, цилиндров, колец 35 или элементов с множеством отверстий (например, содержащих 2-10 сквозных отверстий), которые могут быть многолепестковыми или гофрированными, например, обладающих сечением типа листа клевера. Также можно использовать так называемую форму "вагонных колес". Экструдаты или пеллеты могут быть цилиндрическими, т.е. с круглым сечением, но предпочтительно, если они являются лепестковыми или

40 гофрированными для увеличения геометрической площади поверхности без увеличения падения давления на слое, образованном из этих элементов. Они обладают тем преимуществом, что падение давления на катализаторе уменьшается при сохранении удовлетворительной геометрической площади поверхности. Формованные элементы можно подобрать так, чтобы придать высокую прочность на раздавливание при 45 одновременной большой геометрической площади поверхности и низком падении давления. Для этого предпочтительными являются обладающие 4 отверстиями четырехлепестковые и обладающие 5 отверстиями пятилепестковые гофрированные формованные элементы. Формы, обладающие более значительным внутренним объемом,

такие как так называемые "вагонные колеса", могут привести к уменьшению потерь покрытия катализатора за счет истирания и поэтому могут быть особенно полезными.

Настоящее изобретение позволяет использовать формы, обладающие высокой пористостью, большой геометрической площадью поверхности, низким падением давления, которые обычно считают неподходящими. Это обусловлено тем, что формованные подложки можно прокалить или обжечь при очень высоких температурах, например, >900°C, с обеспечением высокой прочности на раздавливание без разрушения пор и большой площади поверхности кристаллитов катализитического металла, как это наблюдается в случае пропитанных катализаторов. Необходимая пористость и площадь поверхности катализатора обеспечиваются путем включения металла с последующим нанесением покрытия, которое сушат и необязательно прокаливают при более низких температурах. Таким образом, способ позволяет довести до максимума и прочность, и активность катализатора.

Желательно, чтобы формованные элементы обладали наименьшим размером,

предпочтительно находящимся в диапазоне от 1 мм до 50 мм. Наименьшим размером может быть ширина, например, диаметр, или длина, например, высота. Формованные элементы могут обладать длиной, равной от 1 мм до 50 мм, предпочтительно от 1,2 мм до 25 мм. Ширина сечения или диаметр формованных элементов может быть равна от 1 мм до примерно 25 мм, предпочтительно от 1,2 мм до 10 мм, более предпочтительно от 1,2 мм до 5 мм. Аспектовое отношение, т.е. отношение наибольшего размера к наименьшему размеру, например, длина/ширина сечения, предпочтительно равно менее 20, более предпочтительно менее 5, наиболее предпочтительно ≤2.

Формованную подложку предпочтительно готовят из тугоплавкого оксида, такого как оксид алюминия, оксид магния, диоксид церия, диоксид титана или диоксид циркония, алюминат кальция или алюминат магния; и их смеси, включая слоистые структуры, в которых формованная подложка содержит два или большее количество оксидов подложки в слоистой конфигурации. Формованные подложки из альфа-оксида алюминия и алюмината кальция или магния являются особенно предпочтительными.

Катализитический металл содержится в слое на поверхности формованной подложки.

Этот слой можно нанести на измельченные формованные элементы путем распыления взвеси на нагретые, переворачивающиеся формованные элементы подложки в баковом устройстве для нанесения покрытий, которым может быть устройства такого типа, которое используется в фармацевтической или пищевой промышленности для получения таблетированных продуктов с покрытием. Такой аппарат имеется в продаже. Можно провести несколько операций распыления с сушкой между операциями. Взвесь предпочтительно наносят на подложки при температурах в диапазоне 30-60°C, более предпочтительно в диапазоне 30-50°C. При таком подходе подложка не подвергается чрезмерному увлажнению и исключена возможность сушки за счет распыления.

Затем полученный формованный материал сушат. Стадию сушки можно проводить

при температуре, равной 20-150°C, предпочтительно 20-120°C, более предпочтительно 95-110°C, на воздухе или в атмосфере инертного газа, такого как азот, или в вакуумном сушильном шкафу в течение необходимого периода времени, равного до 24 ч.

Толщина слоя, содержащего катализитически активный металл, в высушенном материале предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 250 мкм (микрометров), но более предпочтительно находится в диапазоне 50-250 мкм, наиболее предпочтительно 10-200 мкм. Более тонкие слои обеспечивают более эффективное использование нанесенного металла. Толщину слоя, содержащего катализитический металл, можно определить по методикам, известным специалистам в данной области техники, таким

как оптическая микроскопия или электронный микрозондовый анализ.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения на формованную подложку наносят несколько слоев. В частности, между поверхностным слоем катализатора и формованной подложкой можно расположить один или большее количество

5 промежуточных слоев. Такие промежуточные слои могут быть некатализитическими и предпочтительно содержат материал, обладающий коэффициентом термического расширения, промежуточным между коэффициентами для формованной подложки и слоя покрытия катализатора. Таким путем можно уменьшить потери слоя катализатора на формованной подложке, обусловленные тепловым ударом или истиранием.

10 Альтернативно, для улучшения химической совместимости, в особенности для использования при высокой температуре, на катализатор можно нанести защитный слой.

При желании высушенные предшественники катализатора можно прокалить, т.е. нагреть при температурах выше 250°C, например равных 250-900°C, на воздухе или в 15 инертном газе, таком как азот, для превращения находящихся на поверхности формованной подложки не являющихся оксидами соединений металлов в соответствующие оксиды и для выжигания любых органических компонентов, таких как Kollicoat, которые могут содержаться во взвеси.

Катализитический металл в поверхностном слое предшественника может представлять 20 собой смешанный оксид или покрытие, обладающее структурой перовскита, пирохлора, гидроталькита или слоистой двойной гидроксидной структурой.

Затем высушенный или прокаленный предшественник катализатора можно поместить в реактор для парового риформинга. Если содержатся восстановливающиеся металлы, то предшественник катализатора желательно восстановить для получения активного 25 восстановленного катализатора *in situ*. Альтернативно, катализатор предпочтительно можно получить в предварительно восстановленном виде, когда высушенный или прокаленный предшественник катализатора направляют на стадию восстановления, на которой по меньшей мере часть восстановливающегося металла превращается в элементное состояние с нулевой валентностью.

30 Таким образом, стадию восстановления можно провести путем пропускания содержащего водород газа, такого как водород, синтез-газ или смесь водорода с азотом или другим инертным газом над высушенным или прокаленным предшественником катализатора при повышенной температуре, например, путем пропускания содержащего водород газа над композицией при температурах, находящихся в диапазоне 200-600°C, 35 предпочтительно в течение от 1 до 24 ч при атмосферном или более высоких давлениях, равных примерно до 25 бар.

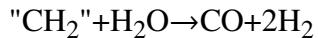
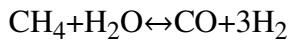
Катализаторы, содержащие металлы в виде элементов или в состоянии с нулевой валентностью, трудно использовать, поскольку они могут самопроизвольно реагировать с кислородом воздуха, что может привести к нежелательному саморазогреву и потере 40 активности. Поэтому восстановленные никелевые и медные катализаторы, подходящие для способов парового риформинга, предпочтительно защищать путем пассивации поверхности восстановленного металла тонким слоем оксида. Это можно сделать с помощью проводимой по известным методикам обработки восстановленного катализатора воздухом, разбавленным азотом, кислородом, разбавленным азотом или 45 смесью газов, содержащей CO₂.

Катализаторы, полученные в соответствии с настоящим изобретением, можно использовать в способах риформинга, таких как первичный паровой риформинг, вторичный риформинг подвергнутой первичному риформингу смеси газов,

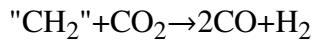
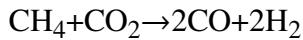
автотермический риформинг и предварительный риформинг. Катализаторы также можно использовать для риформинга путем парциального каталитического окисления по отдельности или в комбинации с паровым риформингом. Катализаторы также можно использовать для реакций метанирования и гидрирования.

5 При риформинге углеводород, обычно содержащий метан газ, такой как природный газ или нафта, или жидкое топливо, такое как метанол, этанол дизельное топливо, бензин или сжиженный нефтяной газ (СНГ), вводят в реакцию с паром и/или, если это является подходящим, диоксидом углерода, над каталитически активным материалом с получением газа, содержащего водород и оксида углерода. Реакции получения

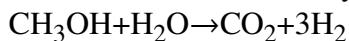
10 водорода имеют вид:



15 ("CH₂" означает углеводороды, более высокие, чем метан, например, при нормальных условиях газообразные углеводороды и при нормальных условиях жидкие углеводороды, обладающие температурами кипения, равными до 200°C). Аналогичные реакции с диоксидом углерода можно провести по отдельности или вместе с реакцией с паром.



20 Метанол взаимодействует с паром по следующему уравнению.



25 Реакции парового риформинга являются сильно эндотермическими и способ является особенно подходящим, если его проводят с внешним нагревом, как при трубчатом паровом риформинге. Альтернативно, тепло можно подводить путем нагревания реагентов и пропускания пара над катализатором в адиабатическом слое или в смешанном способе, в котором реагентом также является кислород, так что тепло, выделяющееся при окислении, потребляется реакциями эндотермического парового риформинга. Смешанный способ можно использовать для продукта трубчатого или адиабатического способа, т.е. во "вторичном риформинге", или для свежего сырья ("парциальное каталитическое окисление" или "автотермический риформинг"). При автотермическом риформинге кислород и пар можно одновременно ввести в реакцию с углеводородом над катализатором риформинга или катализатор риформинга можно расположить после стадии парциального некatalитического сгорания.

30 Катализаторы также можно использовать при риформинге выходных потоков газификации угля или биомассы для превращения метана и высших углеводородов, включая смолы, в газовые потоки, содержащие водород и оксида углерода.

35 Для получения содержащего водород синтез-газа из природного газа или нафты с использованием катализаторов на основе никеля или благородного металла, температура на выходе предпочтительно равна не менее 500°C. Хотя при получении 40 синтез-газа из аммиака или метанола температура при использовании Ni катализаторов обычно находится в диапазоне 750-900°C, она может достигать 1100°C при получении металлургического восстановливающего газа или равняться всего 700°C при получении бытового газа. В смешанном способе с использованием кислорода температура может достигать 1300°C в самой горячей части слоя катализатора. Риформинг метанола над 45 медным или палладиевым катализаторами предпочтительно проводят при более низких температурах, т.е. в диапазоне 200-250°C.

В способах парового риформинга давление обычно находится в диапазоне 1-50 бар абс., однако предлагается использовать давления до 120 бар абс. Обычно используют

избыток пара и/или диоксида углерода, предпочтительно в диапазоне от 1,5 до 6, например, от 2,5 до 5 молей пара или диоксида углерода на 1 грамм-атом углерода в исходном углеводороде.

При катализитическом риформинге выходного потока газификации, содержащего

5 метан и высшие углеводороды, включая смолы, выходной поток газификации, содержащий пар, можно обработать с помощью одной или большего количества стадий с использованием катализаторов, предлагаемых в настоящем изобретении. Например, катализатор из Rh на подложке или катализатор из Pt/Rh на подложке можно использовать по отдельности или после катализатора риформинга из Ni на подложке 10 для преобразования смол и метана в выходной поток газификации. Предпочтительно, если до стадии риформинга содержащие пыль и/или углерод твердые вещества отделяют от газа, например, с помощью физических методик отделения, таких как использующих циклоны, фильтры, скруббера или дефлекторы. Поскольку катализаторы стабильны при высоких температурах, их можно использовать сразу после газификации без 15 охлаждения выходного потока газификации, но, поскольку они обладают высокой активностью их также можно использовать после некоторого охлаждения выходного потока газификации. Риформинг выходного потока газификации предпочтительно проводить при температурах в диапазоне 500-1000°C при давлении выходного потока газификации.

20 Настоящее изобретение ниже дополнительно описано с помощью примеров и фиг. 1 и 2. На фиг. 1 приведена полученная с помощью оптического микроскопа фотография предшественника катализатора, полученного способом, описанным в примере 1. На фиг. 2 приведена диаграмма зависимости степени превращения метана от температуры для катализатора, полученного в примере 1, и катализатора, полученного 25 сравнительным способом.

Нанесение покрытия на пеллеты проводили с использованием стендового бакового устройства для нанесения покрытий с отводом газов сверху Profile Automation Pilot XT. Покрытие наносили с помощью распылительного сопла, снабженного 30 перистальтическим насосом (Watson Marlow 101U/R), который подает Washcoat в баковое устройство для нанесения покрытий через силиконовую трубку (внутренний диаметр равен 5 мм).

Взвесь предварительно размалывали с помощью мельницы Eiger Torrence minimotor mill 250 с использованием шариков 1 мм YSZ в качестве размалывающей среды. Распределение частиц по размерам определяли с помощью лазерного дифракционного 35 анализатора размера частиц Malvern Mastersizer.

Значение pH смеси измеряли с помощью pH-метра Jenway 370 и содержание твердых веществ во взвеси определяли с помощью весов для определения содержания твердых веществ Sartorius MA45.

Пример 1: Получение катализатора

40 Порошок 2% Rh/30%Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂-70% Al₂O₃ (470 г) диспергировали в деминерализованной воде и получали взвесь, содержащую 45% твердых веществ. Ее размалывали в течение 8 мин при 350 об/мин и получали D50, равную 2,2 мкм. Значение pH для 478 г Washcoat устанавливали равным от 6,7 (естественное значение) до 4,0 путем добавления уксусной кислоты и добавляли оксид алюминия Dipseral P3 (Sasol) (21,5 г), 45 затем перемешивали с помощью насадки с большим сдвиговым усилием Silverson (20 мин примерно при 3000 об/мин). Добавляли Kollicoat IR (17,6 г (8 масс.% катализатора), предварительно растворенные в деминерализованной воде (150 мл) и конечная масса Washcoat равнялась 705 г. 388 г этого Washcoat в баковом устройстве для нанесения

покрытий наносили на 1 л (1180 г) обладающих формой листа клевера таблеток альфа-оксида алюминия. Параметры покрытия являлись следующими: Т входная (50°C), скорость вращения бака (20 об/мин), скорость насоса (18 об/мин), снижение давления в баке (-30 Па). Покрытие наносили в течение 29 мин. Продукт прокаливали при 500°C в течение 2 ч. Полученный слой катализатора обладал толщиной, равной 100-150 мкм.

На фиг. 1 представлен предшественник катализатора, обладающий наружным слоем, содержащим катализатор, на ядре из формованного альфа-оксида алюминия.

Пример 2: Исследование

Исследовали активность пеллет с покрытием, полученных в примере 1, в паровом 10 риформинге метана. 24 Пеллеты и еще 24 пеллеты без покрытия помещали в реакционную трубку диаметром 1 дюйм и длиной 2,2 дюйма трубчатого реактора. Паровой риформинг метана проводили при соотношении пар:углерод, равном 3,25, при давлении, равном 1 атм.

На фиг. 2 сопоставлены катализатор 0,2% Rh/CaAl₂O₄, полученный по обычной 15 методике пропитки по влагоемкости с использованием раствора нитрата Rh, с полученным выше катализатором, на который покрытие нанесено в баковом устройстве (обозначен, как 35 2Rh/CZA). Полученный по методике пропитки по влагоемкости катализатор содержал Rh, диспергированный на поверхности подложки на глубину до 500 мкм, тогда как катализатор с покрытием, полученный в баковом устройстве для 20 нанесения покрытий, включал наружный слой, содержащий Rh. Катализатор, полученный в баковом устройстве для нанесения покрытий, при содержании Rh, равном 0,15%, превосходил сравнительный пропитанный катализатор по степени превращения метана во всем исследованном диапазоне температуры, несмотря на значительно 25 меньшее содержание Rh.

Формула изобретения

1. Способ получения катализатора, пригодного для применения в способе парового риформинга, включающий стадии:

(i) распыление взвеси, содержащей измельченное соединение-катализатор,

30 содержащее один или большее количество катализитических металлов, выбранных из группы, включающей Ni, Cu, Pt, Pd, Rh, Ru и Au, на поверхность сформованной подложки, содержащей оксид подложки, выбранный из группы, включающей оксид алюминия, диоксид церия, оксид магния, диоксид титана или диоксид циркония, алюминат кальция или алюминат магния и их смеси, в баковом устройстве для нанесения 35 покрытий с получением формованного материала подложки с покрытием, содержащего катализитический металл в поверхностном слое, в котором содержание твердых веществ во взвеси находится в диапазоне 10-60 масс. %,

(ii) сушка и необязательно прокаливание формованного материала подложки с покрытием с получением предшественника катализатора, и

40 (iii) необязательно восстановление металла или металлов в предшественнике катализатора до состояния с меньшей степенью окисления с получением катализатора.

2. Способ по п.1, в котором катализитический металл в измельченном соединении-катализаторе содержит Ni.

3. Способ по п.1, в котором катализитический металл в измельченном соединении-катализаторе содержит Pt.

45 4. Способ по п.1, в котором катализитический металл в измельченном соединении-катализаторе состоит из Rh.

5. Способ по п.1, в котором измельченное соединение-катализатор содержит оксид,

гидроксид или карбонат катализитически активного металла.

6. Способ по п.1, в котором измельченное соединение-катализатор содержит один или большее количество металлов, выбранных из группы, включающей Ni, Cu, Pt, Pd, Rh, Ru и Au, диспергированных на поверхности измельченного материала подложки для катализатора, выбранного из группы, включающей оксид алюминия, диоксид титана или диоксид циркония, оксид цинка, оксид лантана, оксид магния, диоксид церия, алюминаты металлов и их смеси.

7. Способ по п.6, в котором измельченный материал подложки для катализатора содержит оксид алюминия и/или стабилизированный диоксид циркония.

10 8. Способ по п.1, в котором между формованной подложкой и катализитическим поверхностным слоем нанесены один или большее количество промежуточных слоев.

9. Способ по п.1, в котором формованная подложка представляет собой экструдаты, пеллеты или гранулы.

10 10. Способ по п.1, в котором формованная подложка обладает длиной, равной от 1 15 мм до 50 мм, и шириной поперечного сечения или диаметром, равным от 1 мм до 25 мм.

11. Способ по п.1, в котором элементами формованной подложки являются обладающие множеством отверстий пеллеты или экструдаты с поперечным сечением, которое является круглым, лепестковым или рифленым.

20 12. Способ по п.1, в котором формованная подложка представляет собой алюминат кальция или магния или альфа-оксид алюминия.

13. Способ по п.1, в котором на подложку нанесено покрытие при температуре в диапазоне 30-60°C.

14. Способ по п.1, в котором толщина слоя, содержащего катализитически активный 25 металл, в высушенном материале находится в диапазоне от 5 до 250 мкм.

15. Способ по п.1, в котором во взвесь включен привитой сополимер полиэтилена.

16. Способ по п.1, в котором высушенный материал подложки с покрытием прокаливают.

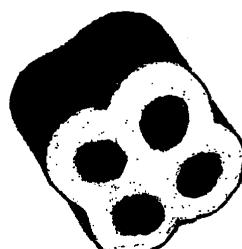
30 17. Способ по п.1, в котором высушенный или прокаленный материал подложки с покрытием восстанавливают.

18. Способ по п.17, в котором восстановление проводят путем пропускания содержащего водород газа над катализатором при температуре в диапазоне 200-600°C в течение от 1 до 24 ч при атмосферном или более высоких давлениях, равных примерно до 25 бар.

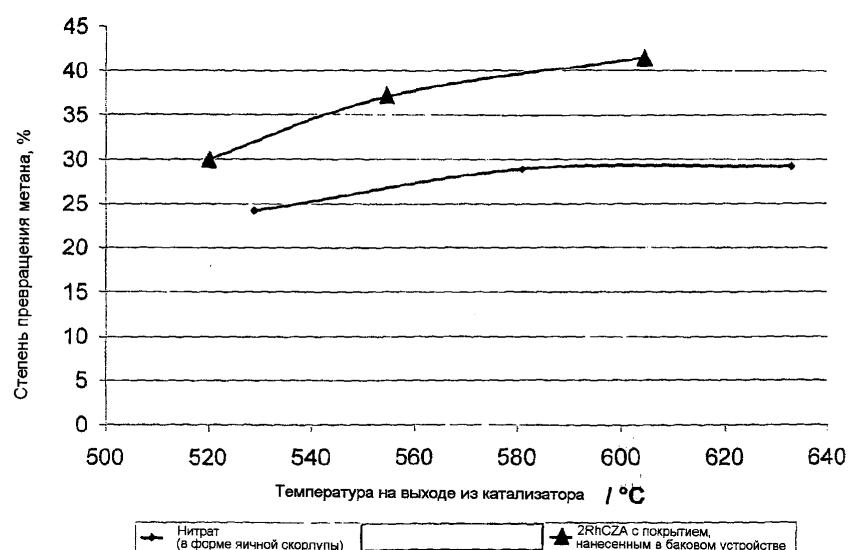
35 19. Способ по п.17, в котором восстановленный катализатор пассивируют.

198214

1/1



ФИГ. 1



ФИГ. 2