

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202393445 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.04.24

(22) Дата подачи заявки  
2022.06.30

(51) Int. Cl. *B01J 23/78* (2006.01)  
*B01J 37/08* (2006.01)  
*B01J 37/02* (2006.01)  
*B01J 35/10* (2006.01)  
*B01J 37/18* (2006.01)  
*C01B 3/40* (2006.01)

(54) КАТАЛИЗАТОР ПАРОВОГО РИФОРМИНГА ДЛЯ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

(31) RA202100778

(32) 2021.07.22

(33) DK

(86) PCT/EP2022/068111

(87) WO 2023/001521 2023.01.26

(71) Заявитель:

ТОПСЕЭ А/С (DK)

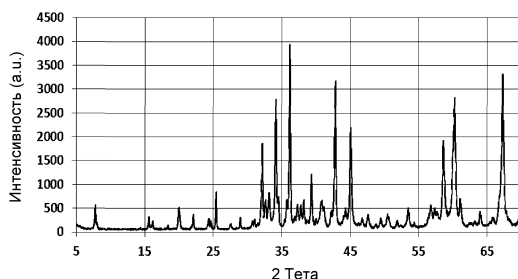
(72) Изобретатель:

Овесен Шарлотта Виндинг, Моралес  
Кано Фернандо (DK)

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

(57) Новый катализатор парового риформинга на основе никеля, содержащий хибонит и бета-глинозем калия, с повышенной упругостью, повышенной активностью, уменьшенным выщелачиванием калия и снижением проблем с коксованием. Изобретение также относится к способу производства нового катализатора и применению нового катализатора в реакторах риформинга, на установке для производства газообразного водорода или установке для производства синтез-газа, а также в качестве защитного слоя в процессе парового риформинга.



A1

202393445

202393445

A1

## **Катализатор парового риформинга для тяжелого углеводородного сырья**

### **Область изобретения**

Настоящее изобретение относится к новому катализатору парового риформинга с повышенной упругостью, повышенной активностью, пониженным выщелачиванием калия и снижением проблем с коксованием, в частности, уменьшением сложностей, связанных с коксованием в процессе парового риформинга тяжелого углеводородного сырья, такого как нефтя. Изобретение также относится к способу производства нового катализатора и применению нового катализатора в реакторах риформинга, перерабатывающих тяжелое углеводородное сырье, на установке для получения газообразного водорода или установке для получения синтез-газа. Изобретение также относится к защитному слою системы парового риформинга, в рамках которой защитный слой содержит катализатор парового риформинга. Изобретение также относится к системе парового риформинга, содержащей защитный слой и катализатор парового риформинга, расположенный после него по ходу процесса, а также к применению катализатора парового риформинга в качестве материала защитного слоя в процессе парового риформинга.

### **Уровень техники**

Паровой риформинг природного газа или тяжелого сырья, такого как нефтя, является важным способом получения водорода и синтез-газа. Среда эксплуатации катализатора достаточно агрессивная. Пар реагирует с углеводородом при высоких температурах (350 - 1100°C) в присутствии металлического катализатора с образованием преимущественно монооксида углерода и водорода. Наиболее часто используемым металлом является никель, но также для катализа реакции парового риформинга используют и другие металлы, такие как Ru, Rh, Ir, Pt и Pd. Металл обычно наносят на подложку из глинозема или подложку из промотированного глинозема, как, например, шпинель из алюмината кальция или алюмината магния.

Соответственно, катализаторы парового риформинга имеют ряд проблем для промышленного применения в таких процессах. Например, важно, чтобы

- катализатор сохранял активность в течение длительного периода времени,
- образование углерода на катализаторе было сведено к минимуму для сохранения активности,
- тело катализатора оставалось механически стабильным при высоких температурах и имело большой поровый объем.

Высокая активность катализатора на протяжении всего срока службы катализатора важна для оптимальной производительности, поскольку более высокая активность позволяет выполнять преобразование высших углеводов при относительно более низкой температуре, при которой вероятность образования углерода ниже.

Известной проблемой, связанной с катализаторами парового риформинга, является образование углерода из высших углеводов, например, в случае с катализаторами на основе Ni (также именуемое коксованием). Образование углерода вредно для катализатора, поскольку пиролитический углерод будет откладываться на стенках реактора и теле катализатора, уменьшая передачу тепла в слой катализатора. Другая проблема заключается в том, что образование нитевидного углерода в конечном итоге забивает поры катализатора и может привести не только к снижению активности, но и разрушению тела катализатора. Известно, что щелочные металлы способствуют газификации углерода, тем самым предотвращая или уменьшая образование пиролитического углерода. Также известно, что щелочные металлы предотвращают образование нитевидного углерода на никелевом катализаторе за счет адсорбции щелочного металла на частицах никеля, тем самым ингибируя образование углерода на активном участке катализатора. При этом щелочные металлы также оказывают отрицательное воздействие, поскольку имеют тенденцию снижать активность парового риформинга и мигрировать из катализатора в условиях реакции парового риформинга, по той причине, что щелочной металл реагирует с водой, образуя летучий гидроксид щелочного металла. Это приводит к утрате полезных свойств щелочных металлов и отложению щелочного металла далее по ходу процесса.

В US2018345255 описан катализатор парового риформинга, который состоит из подложки и нанесенного на него катализатора. Подложка содержит сложный оксид, содержащий Ce и Zr. На подложку нанесены Ni и Ti. Полученный

катализатор парового риформинга позволяет предотвратить снижение каталитической активности из-за загрязнения серой и может обеспечивать высокую конверсию углеводорода в водород без необходимости использования дорогих благородных металлов.

WO 14/048740 раскрывает способ подготовки катализатора на подложке из никеля для парового риформинга, например, природного газа или нефти, в котором водную смесь, содержащую соль щелочного металла плюс соли других металлов, сначала прокаливают, а затем спекают с образованием материала подложки, таким образом создавая резервуар щелочи в виде фаз щелочного бета-глинозема внутри подложки. Образовавшийся резервуар медленно высвобождает калий на поверхность, где активные частицы Ni удерживаются на материале подложки, предотвращая образование углерода. Улавливание щелочного металла подложкой ограничивает миграцию щелочи и обеспечивает медленное высвобождение калия на поверхность катализатора. Полученный катализатор демонстрирует прекрасную активность и достаточную устойчивость к углероду в течение всего срока службы катализатора и в то же время ограничивает миграцию калия далее по ходу процесса. Указано, что готовый материал подложки содержит 8 мас.% или более бета-глинозема калия, 30 - 90 мас.% алюмомагнетитовой шпинели, 0 - 60 мас.% гроссита и/или хибонита; и 0 - 5 мас.% альфа-глинозема. Тем не менее, в документе не уделяется внимание значимости, актуальности или важности характера фаз алюмината кальция. Фактически примерами предусмотрены лишь незначительные количества хибонита (по меньшей мере, менее 5 мас.% подложки) и большое количество гроссита (по меньшей мере, более 10 мас.% подложки). В частности, во всех примерах гроссит содержится в гораздо больших объемах, чем хибонит.

WO 2005/092497 раскрывает никелевый катализатор риформинга на промотированном глиноземе калия, стабилизированный титаном, который эффективен для реакций риформинга в потоках сырья, содержащих значительные количества CO и CO<sub>2</sub>, небольшое количество пара и относительно большое количество соединений серы. Катализатор может быть пропитан калием для уменьшения объемов образования углерода. Катализатор может использоваться в реакциях риформинга для получения синтез-газа и имеет преимущества при производстве синтез-газа с низким соотношением водорода к монооксиду углерода в таких случаях, как восстановление железной руды.

CN 101347735 A раскрывает способ, при котором прокаленную подложку из глинозема пропитывают раствором нитрата никеля и нитрата калия с последующим прокаливанием.

Существует постоянная потребность в катализаторах и подложках для катализаторов, которые имеют увеличенный срок службы при эксплуатации в условиях парового риформинга (активность в конце цикла) и обеспечивают повышенную эффективность парового риформинга, высочайшую устойчивость к углероду, а также хорошую упругость тела катализатора.

### **Краткое изложение сущности изобретения**

Авторы настоящей патентной заявки ставили целью улучшить катализаторы заявки заявителя WO 14/048740, содержащие резервуар щелочи в виде щелочных фаз бета-глинозема, образующихся внутри подложки, а также улучшить катализатор заявителя по находящейся на рассмотрении патентной заявке PCT/EP2021/052146 с точки зрения снижения коксования, в частности, в процессе парового риформинга тяжелого углеводородного сырья, такого как нефтя. Находящаяся на рассмотрении патентная заявка PCT/EP2021/052146 раскрывает катализатор парового риформинга, содержащий 10 - 25 мас.% оксида никеля, в котором подложка катализатора содержит гибонит и бета-глинозем. Фаза калия-бета-глинозема выступает в качестве резервуара калия, а фаза гибонита обеспечивает стабильность при спекании.

Катализаторы согласно, например, WO 14/048740 относятся к группе переходных металлов на керамической подложке, промотированной щелочью, включающей щелочные фазы бета-глинозема. Как правило, кристаллические структуры и, следовательно, физические и химические характеристики таких катализаторов непредсказуемы и могут, например, варьироваться в зависимости от относительного количества каждого металла и используемого сырья. Кроме того, образующиеся кристаллические структуры могут зависеть от способа производства катализаторов. Другими словами, значения свободной энергии Гиббса при образовании различных кристаллических структур довольно сильно различаются. Поэтому ранее считалось реалистичным оптимизировать только одну структуру при оптимизации состава катализатора.

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что, несмотря на то что значения свободной энергии Гиббса, необходимой для образования фаз хибонита и бета-глинозема калия соответственно, сильно различаются, при определенных молярных соотношениях алюминия к кальцию и в присутствии калия и титана можно получить подложку катализатора, богатого фазой хибонита, и при этом сохранить высокий уровень щелочной фазы бета-глинозема.

В одном из аспектов настоящего изобретения предусмотрен катализатор парового риформинга, который содержит: 75 - 90 мас.% подложки катализатора и 10 - 25 мас.% оксида никеля и калия (К) на основе прокаленного катализатора, в котором содержание калия составляет 2 - 4 мас.%, и в котором подложка катализатора при спекании содержит, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита и 10 - 35 мас.% бета-глинозема калия.

Необходимо понимать, что содержание калия соответствует калию, нанесенному на подложку катализатора, например, вместе с никелем путем нанесения водного раствора соли никеля и водного раствора соли калия на спеченную подложку катализатора, а калий добавляется во время приготовления подложки катализатора и, таким образом, является неотъемлемой частью подложки катализатора.

Содержание оксидов никеля и калия в прокаленном катализаторе составляет 10 - 25 мас.%. Например, содержание оксида никеля составляет 16,4 мас.%, тогда как содержание калия составляет соответственно 2,2 мас.%, из расчета на прокаленный катализатор.

Такой катализатор, который насыщен фазами хибонита и бета-глинозема калия, позволяет получить катализатор парового риформинга, который имеет повышенную эффективность в конце цикла эксплуатации, повышенную активность в части парового риформинга и прекрасную устойчивость к углероду, а также хорошую упругость тела катализатора. Кроме того, такие катализаторы продемонстрировали существенно более высокие восстановительные свойства в восстановительной атмосфере. Все эти преимущества способствуют увеличению срока службы катализатора парового риформинга в составе установки. Таким образом, получают превосходный катализатор, который повышает производительность установки. Кроме того, обеспечивается еще более высокая устойчивость к углероду по сравнению с катализатором парового риформинга по

находящейся на рассмотрении заявке РСТ/EP2021/052146, что позволяет перерабатывать тяжелое сырье, такое как нефтя, и обеспечивает длительный срок службы катализатора.

Для высвобождения еще большего количества калия и обеспечения устойчивости к углероду, необходимой для риформинга нефтя, в состав катализатора включают как никель, так и калий, например, за счет пропитки никелем и калием. Поскольку в подложке присутствует калий, который выступает в качестве резервуара для высвобождения калия в течение срока службы катализатора, необходимо меньше калия, пропитанного катализатором, чем, например, в случае с катализатором на основе магниево-алюминиевой шпинели, содержащий хибонит и калий. Таким образом, наблюдается меньшая потеря калия и его миграция далее по ходу процесса. Кроме того, за счет исключения шпинельной фазы и уменьшения количества наносимого в виде пропитки калия, планируется улучшить восстановительные свойства, что важно для восстановления катализатора в заводских условиях в течение его срока службы.

Катализатор может, например, использоваться в первичном или трубчатом паровом риформере. Использование титана, как указано ниже, обеспечивает преимущество в той части, что способствует образованию фазы хибонита лишь с незначительным уменьшением фазы бета-глинозема калия. Катализатор используется при паровой конверсии тяжелого сырья, в т.ч. тяжелого природного газа, например, легкой бензиновой фракции или бутана, и может эксплуатироваться практически без образования углерода.

Настоящим изобретением предусмотрена подложка катализатора, которая содержит, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита и 10 - 35 мас.% бета-глинозема калия после прокаливании и, соответственно, спекания.

Авторами изобретения установлено, что катализаторы на основе таких подложек при дополнительном добавлении калия (К), что дает 2 - 4 мас.% К в катализаторе, т.е. на основе прокаленного катализатора, соответственно вместе с никелем, демонстрируют превосходную стабильность калия, увеличенную активность парового риформинга, прекрасную устойчивость к углероду и превосходную механическую прочность по сравнению с катализаторами предшествующего уровня техники, в частности, даже более высокую устойчивость к углероду, чем катализаторы, предусмотренные в совместно находящейся на

рассмотрении заявке РСТ/EP2021/052146. Уменьшение содержания калия до уровня менее 2 мас.% в катализаторе приводит к снижению устойчивости к образованию углерода, тогда как увеличение содержания калия до уровня более 4 мас.% может привести к снижению активности катализатора и потенциальным проблемам с выщелачиванием калия.

Катализатор по изобретению позволяет также удалять любую серу, которая присутствует в углеводородном сырье, обеспечивая, таким образом, защиту от серы в реакторе парового риформинга, в частности, защиту от серы в установке трубчатого риформинга. Присутствие серы вредно для катализаторов парового риформинга, расположенных далее по ходу процесса.

Кроме того, применение катализатора исключает потребность в установке предварительного риформинга, что делает процесс парового риформинга более удобным.

Кроме того, авторами изобретения было неожиданно обнаружено, что катализаторы на основе подложки согласно изобретению имеют дополнительные преимущества, поскольку демонстрируют значительно улучшенные восстановительные свойства в восстановительной атмосфере по сравнению с катализаторами на основе шпинели, как описано выше.

Предпочтительно, подложка катализатора после спекания содержит менее 30 мас.% гроссита кристаллической структуры глинозема ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) и/или альфа-глинозема ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Авторы изобретения обнаружили, что и альфа-глинозем, и гроссит способствуют образованию углерода посредством реакций разложения, крекинга и полимеризации. Обычно оно наблюдается при риформинге нефти, но также может наблюдаться при риформинге тяжелого природного газа в зависимости от состава сырья. Специалистам известно, что  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (альфа-глинозем) в подложке катализатора вызывает кислотность. Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что при молярных соотношениях Al:Ca выше 8 и ниже 20 образуется очень большое количество хибонита и бета-глинозема калия и очень малое количество гроссита и альфа-глинозема. Они также обнаружили, что  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  отсутствовал в подложке катализатора при молярном соотношении Al:Ca выше 8 и ниже 14. В случаях, когда соотношение Al:Ca было выше 14, но ниже 20, образовывалось небольшое количество  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Тем не менее, это мало влияло на катализатор.



Другим аспектом изобретения также предусмотрен способ производства прокаленного катализатора парового риформинга, т.е. прокаленного катализатора, который включает:

- a) предоставление спеченной подложки катализатора;
- b) нанесение водного раствора соли никеля и водного раствора соли калия на спеченную подложку катализатора, с получением предшественника катализатора; и
- c) прокаливание предшественника катализатора при температуре прокаливания катализатора в диапазоне 350 - 550°C для разложения соли никеля и соли калия на оксид никеля и оксид калия соответственно, с получением прокаленного катализатора.

Способ изготовления подложек катализатора согласно изобретению важен для получения нужного количества фаз хибонита и бета-глинозема калия.

Соответственно, в одном из вариантов реализации спеченная подложка катализатора из этапа a) представляет собой подложку катализатора, указанную в любом из приведенных выше или ниже вариантов реализации, при этом указанную подложку катализатора получают путем:

- i. предоставления экструдированной пасты-подложки катализатора, содержащей
  - алюминий в диапазоне 85 - 94 мол.% на общее количество металлов, присутствующих в пасте,
  - кальций в диапазоне 4,7 - 12 мол.% Са на общее количество металлов, присутствующих в пасте,
  - титан в диапазоне 0,1 - 2,7 мол.% Ti на общее количество металлов, присутствующих в пасте, и
  - калий в диапазоне 0,5 - 5 мол.% К на общее количество металлов, присутствующих в пасте, и
  - растворитель пасты; и
 причем молярное соотношение алюминий:кальций составляет 8 - 20, например, 8 - 16 или 8 - 14;
- ii. формирование пасты в тела подложки катализатора
- iii. спекание тела подложки катализатора при температуре в диапазоне 1100 - 1500°C с образованием спеченной подложки катализатора,

содержащей, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита и 10 - 35 мас.% бета-глинозема калия.

Преимущество способа согласно настоящему изобретению состоит в том, что он позволяет получить подложку катализатора, которая содержит нужное количество фаз хибонита и бета-глинозема калия и, таким образом, обеспечивает описанные ниже преимущества. Подложки катализаторов, получаемые способом согласно изобретению, подходят для получения катализаторов парового риформинга, которые обладают повышенной активностью парового риформинга в конце цикла эксплуатации, повышенной активностью парового риформинга и превосходной устойчивостью к углероду, а также хорошей упругостью тела катализатора. В целом это позволяет продлить срок службы катализатора парового риформинга в составе установки. Таким образом, можно получить превосходный катализатор, повышающий производительность установки, особенно с точки зрения устойчивости к углероду, как пояснено выше (см. также Пример XXV-Доработанные – Тяжелое углеводородное сырье. Устойчивость к углероду).

Для способа согласно изобретению важно, что алюминий, кальций, титан и калий смешивают перед спеканием тела подложки катализатора. Это позволяет получать значительное количество фаз хибонита и бета-глинозема калия, реализуя, таким образом, преимущества изобретения.

На этапе b) способа получения прокаленного катализатора никель и калий получают путем нанесения водного раствора соли никеля и водного раствора соли калия, например, путем пропитки. В одном варианте осуществления соль никеля выбирают из группы, состоящей из нитрата никеля, ацетата никеля, цитрата никеля, лактата никеля и карбоната никеля или их сочетаний; а соль калия выбирают из группы калиевой соли нитрата, гидроксида или карбоната; или их сочетаний.

В другом аспекте изобретение предусматривает применение катализатора (т.е. катализатора парового риформинга), как указано в любом из приведенных выше или ниже вариантов осуществления, который подходит для использования в качестве защитного слоя в процессе парового риформинга.

В другом аспекте изобретение предусматривает процесс парового риформинга, включающий следующие этапы:

- предоставление катализатора парового риформинга в соответствии с любым из приведенных выше или ниже вариантов осуществления,
- пропускание тяжелого углеводородного сырья, такого как нефтя, через указанный катализатор парового риформинга в присутствии пара, с получением синтез-газа.

В другом аспекте изобретение предусматривает установку для производства водорода или синтез-газа, содержащую реактор парового риформинга, по меньшей мере, частично загруженный катализатором парового риформинга, согласно любому из приведенных выше или ниже вариантов осуществления. В конкретном варианте осуществления реактор парового риформинга содержит:

защитный слой, содержащий катализатор парового риформинга согласно любому из приведенных выше или ниже вариантов осуществления; и

катализатор парового риформинга, предпочтительно другой катализатор парового риформинга, расположенный по ходу процесса после указанного защитного слоя.

Например, катализатор по настоящему изобретению помещают в верхние 40 - 50% реактора парового риформинга, где существует вероятность образования углерода из высших углеводородов тяжелого углеводородного сырья. Далее (по ходу процесса) расположен низкощелочной катализатор, как указано в заявке РСТ/EP2021/052146.

Рабочие условия в процессе парового риформинга могут предусматривать эксплуатацию при молярном отношении углерода в паре 4 - 5, температуре на входе в реактор порядка 500°C и температуре на выходе порядка 800°C и общем давлении порядка 20 бар.

Катализатор также может быть использован для установок, работающих на чистом бутане.

В другом аспекте изобретение предусматривает защитный слой для системы парового риформинга, при этом указанный защитный слой содержит катализатор парового риформинга в соответствии с любым из приведенных выше или ниже вариантов осуществления.

## Фигуры

Фигура 1: Дифрактограмма РПД подложки примера XII, содержащей 72,9 мас.% хибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ), 10,6 мас.% гроссита ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ), 0 мас.% альфа-глинозема и 16,9 мас.% К-β-глинозема.

Фигура 2: Таблица с указанием количества сырья, использованного для подготовки наименований I-XXIX, приведенных в Примерах.

Фигура 3: Таблица, в которой представлены экспериментальные данные для подложек катализаторов в Примерах I-XIX. В Таблице представлен элементный химический состав прокаленных и спеченных подложек катализатора в мольных и массовых процентах, измеренных с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, а также фазовый состав в массовых процентах, измеренный с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии. Подложки, содержащие Ti, содержат до 1 мас.%  $\text{CaTiO}_3$ . БЭТ – это площадь поверхности по методу БЭТ, а ПО – поровый объем.

Фигура 4: Таблица, в которой представлены экспериментальные данные для подложек, использованных для подготовки катализаторов XX-XXIX, приведенных в Примерах. В Таблице представлен элементный химический состав прокаленных и спеченных подложек в мол.% и мас.%, определенный с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа, а также фазовый состав в мас.%, определенный с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии. Подложки, содержащие Ti, содержат до 1 мас.%  $\text{CaTiO}_3$ .

Фигура 5: Таблица, в которой представлены экспериментальные данные для прокаленных катализаторов XX-XXIX, приведенных в Примерах. В Таблице представлен элементный химический состав свежих прокаленных катализаторов в мол.% и мас.%, измеренный с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, и фазовый состав в мас.%, измеренный с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии.

Фигура 6: Таблица, в которой представлены экспериментальные данные для катализаторов XX-XXIX, приведенных в Примерах. В Таблице представлен элементный химический состав восстановленных пассивированных катализаторов в мол.% и мас.%, измеренный с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, и фазовый состав в мас.%, измеренный с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии.

## **Подробное описание изобретения**

### *Определения*

В контексте настоящей заявки термин «тяжелое углеводородное сырье» означает углеводородное сырье, содержащее в основном (более 50 мас.%) углеводородов с числом атомов углерода выше, чем у метана ( $\text{CH}_4$ , т.е. C1), который выступает в качестве основного компонента природного газа. К тяжелым углеводородам относятся тяжелый природный газ, например, нефтяная фракция или бутан. Легкая бензиновая фракция содержит углеводороды C5-C6 а также, при необходимости, углеводороды C7-C8, например, в небольшом количестве. В частности, легкая бензиновая фракция означает фракцию с температурой кипения 30°C - 90°C, которая состоит из углеводородов C5-C6. Тяжелая бензиновая фракция имеет температуру кипения 90 °C - 200 °C и состоит из молекул с 6 - 12 атомами углерода.

В контексте настоящего изобретения термин «прокаливание» означает термическую обработку металлосодержащего объекта, при которой летучие соединения, такие как растворители или примеси, удаляются и за счет термического разложения соединений металлов образуются простые оксиды металлов. Общий диапазон температур прокаливания составляет 250 - 800°C. В рамках настоящего изобретения тела подложки катализатора предпочтительно прокаливают при температуре прокаливания подложки 300 - 600°C для удаления растворителя и образования оксидов металлов. В рамках настоящего изобретения предшественник катализатора предпочтительно прокаливают при температуре прокаливания катализатора 350 - 550°C для удаления растворителя и образования оксида никеля. В некоторых случаях предпочтительно, чтобы фазовый переход не происходил. В таких случаях предпочтительно проводить прокаливание при температуре ниже 600°C.

В контексте настоящего изобретения «спекание» означает термическую обработку металлосодержащего тела, способствующую фазовому переходу или структурной перестройке атомов металла. Общий диапазон температур спекания составляет 900 - 1800°C. В рамках настоящего изобретения пасту, содержащую различные металлы, спекают при температуре спекания в диапазоне 1100 - 1500°C для получения спеченной подложки катализатора, содержащей фазы алюмината кальция (в частности, хибонита) и фазы бета-глинозема.

Термин «спеченная подложка катализатора» обозначает материал, полученный после спекания пасты подложки катализатора. Спеченная подложка катализатора также может именоваться просто «подложкой катализатора».

Термин «прокаленная подложка катализатора» относится к материалу, полученному после прокаливания при температуре прокаливания подложки катализатора.

В контексте настоящего изобретения тела подложки катализатора также именуют предшественниками подложки катализатора.

«Предшественник катализатора» обозначает подложку катализатора, пропитанную раствором активного металла, но до момента образования оксида металла (путем разложения или прокаливания катализатора). Предшественник катализатора является стабильным промежуточным продуктом при производстве никелевого катализатора на подложке.

Подразумевается, что термин «разложившийся катализатор» обозначает предшественник катализатора после того, как он подвергся разложению при температуре прокаливания катализатора. Он также именуется обожженным прокаленным катализатором или прокаленным катализатором парового риформинга.

Термин «активированный катализатор» относится к катализатору после восстановления активного металла (т.е. после восстановления NiO до Ni). Он также именуется «восстановленным катализатором». Его можно получить, например, подвергая разложившийся катализатор воздействию восстановительной атмосферы или подвергая пассивированный катализатор воздействию восстановительной атмосферы.

Термин «восстановленный пассивированный катализатор» или «пассивированный катализатор» обозначает катализатор после того, как он был восстановлен и затем удален (без старения) из восстановительной атмосферы, а затем подвергнут воздействию окислительной атмосферы, в результате чего на поверхности происходит окисление активного металла до NiO.

Термин «состаренный катализатор» обозначает катализатор после длительной эксплуатации при паровом риформинге или в условиях, аналогичных длительной эксплуатации при паровом риформинге. Обычно условия,

аналогичные длительной эксплуатации, ускоряют процесс старения катализатора. После старения состаренный катализатор подвергают воздействию окислительной атмосферы, что приводит к поверхностному окислению активного металла до NiO.

Термин «катализатор» используют для обозначения каталитически активного материала. Каталитически активный материал содержит, как правило, а) активный компонент, в данном случае каталитически активный металл, который обеспечивает химическое взаимодействие с реагентами, и b) пористую подложку, основная функция которой заключается в размещении на своей поверхности активного компонента в большом объеме на большой площади, как правило, во многочисленных отдельных кластерах или порах. Кроме того, может присутствовать другой компонент c) в форме структурной подложки, основной функцией которой является обеспечение определенной структуры с механической/физической стабильностью каталитически активного материала. Кроме того, в каталитически активном материале могут присутствовать дополнительные компоненты d), такие как стабилизаторы, уменьшающие спекание или аналогичную дезактивацию кристаллических структур и/или частиц активных компонентов, и e) дополнительные активные компоненты. Каталитически активный материал также именуется восстановленным катализатором или восстановленным каталитически активным материалом.

Термин «защитный» обозначает материал, способный адсорбировать примеси в сырье, такие как сера, тем самым защищая катализатор далее по ходу процесса.

В контексте настоящей заявки, в случаях, когда материал, такой как металл, считается «каталитически активным», он способен увеличивать скорость реакции, которую он катализирует, по крайней мере, на один порядок, предпочтительно на два порядка, более предпочтительно на пять порядков по сравнению со скоростью той же реакции в аналогичных условиях реакции, за исключением отсутствия каталитически активного материала. Катализаторы парового риформинга по настоящему изобретению катализируют реакции парового риформинга, включая паровую конверсию метана ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ ), паровую конверсию высших углеводородов ( $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} = n\text{CO} + (n+0,5m)\text{H}_2$ ) и реакцию конверсии водяного газа ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ). В отсутствие материала, катализирующего реакции

парового риформинга, измерение какой-либо реакционной способности едва ли представляется возможным.

Термин «подходящим образом» означает «при необходимости», т.е. необязательный вариант осуществления.

Термин «содержащий» может также включать «содержащий исключительно», т.е. «состоящий из».

#### *Подложка катализатора*

Настоящим изобретением предусмотрена подложка катализатора для использования при паровом риформинге, которая после спекания содержит, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита и 10 - 35 мас.% бета-глинозема калия. Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что при молярных соотношениях Al:Ca выше 8 и ниже 20 образуется очень большое количество хибонита и бета-глинозема калия и очень малое количество гроссита и альфа-глинозема. В одном варианте осуществления подложка катализатора содержит, по меньшей мере, 50 мас.% хибонита и 15 - 35 мас.% К-бета-глинозема. В другом варианте осуществления подложка катализатора содержит, по меньшей мере, 60 мас.% хибонита и 20 - 30 мас.% К-бета-глинозема. Не существует верхнего предела количества хибонита, за исключением практического максимума общего количества подложки, который не может превышать 100%. Это значит, что практический максимум для хибонита составляет соответственно 90, 85 и 80 мас.%.

Неожиданно было обнаружено, что промотирование Ti в результате дало несколько более низкую концентрацию фазы бета-глинозема и значительно более высокую концентрацию хибонита. Более высокая концентрация хибонита оказала положительное влияние на долговременную активность катализатора и устойчивость к углероду, которая повысилась, даже несмотря на то, что количество фазы бета-глинозема калия было меньше. Катализаторы, промотированные Ti, также демонстрировали меньшие потери калия, что свидетельствует о формировании более стабильной фазы бета-глинозема калия.

В контексте настоящей заявки подразумевается, что хибонит обозначает состав формулы  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Авторы изобретения обнаружили, что хибонит является желательным компонентом катализатора, поскольку он термостабилен и стабилизирует частицы Ni, ингибируя спекание, что приводит к длительной



стабильности и высокой активности в конце цикла. Это опять же оказывает положительное влияние на устойчивость к углероду, поскольку мелкие частицы Ni обладают более высокой устойчивостью к образованию углерода, чем крупные частицы Ni. Авторы изобретения обнаружили, что при достижении высокой активности катализаторов конверсия углеводорода может происходить при более низкой температуре, что опять же снижает риск образования углерода.

Фаза K-β-глинозема служит резервуаром K, дополнительно повышая устойчивость катализатора к углероду. Известно, что калий способствует газификации углерода, тем самым повышая устойчивость к образованию углерода. Калий также адсорбируется на активных участках частиц Ni, тем самым обеспечивая устойчивость к образованию углерода. Тем не менее, также известно, что калий снижает активность катализатора, и, соответственно, желательно обеспечить низкую концентрацию вблизи активного никеля. Калий со временем будет мигрировать из катализатора, поскольку он реагирует с водой в потоке газа, образуя летучий гидроксид калия. K-β-глинозем образует K-резервуар, который медленно высвобождает калий на поверхность, тем самым поддерживая достаточную концентрацию калия на Ni-частицах, таким образом, обеспечивая устойчивость к образованию углерода, которая при этом является достаточно низкой для сохранения высокой активности парового риформинга. Низкая концентрация калия приводит к максимально возможной активности.

Таким образом, фаза хибонита обеспечивает долговременную стабильность катализатора в части активности, а фаза K-β-глинозема обеспечивает долговременную стабильность в части устойчивости к углероду. Дополнительный калий, нанесенный на катализатор, дополнительно повышает устойчивость к углероду в процессе парового риформинга тяжелого углеводородного сырья.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения общее количество хибонита и бета-глинозема калия в подложке катализатора при спекании составляет, по меньшей мере, 60 мас.%, например, по меньшей мере, 70, 80, 90 или 100 мас.%. Такая подложка в основном состоит из эффективных фаз и содержит лишь незначительное количество других, возможно, неэффективных фаз.

В варианте осуществления согласно настоящему изобретению подложка катализатора содержит в общей сложности менее 40 мас.% кристаллических

структур гроссита и/или альфа-глинозема при спекании, например менее 30, 25, 20, 15, 10, 5 или 0 мас. %.

Известно, что кристаллическая структура альфа-глинозема ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) является кислотной и в подложке катализатора вызывает кислотность. Авторы изобретения обнаружили, что также гроссит ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) оказывает неблагоприятное воздействие на свойства катализатора, а также что обе фазы способствуют образованию углерода в результате реакций разложения, крекинга и полимеризации. Обычно это наблюдается при риформинге нефти, но также, в зависимости от состава сырья, может наблюдаться при риформинге тяжелого природного газа. Как уже указано выше,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (альфа-глинозем) в составе подложки катализатора вызывает кислотность. Авторами изобретения неожиданно было установлено, что  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  отсутствует в подложке катализатора при молярном соотношении Al:Ca выше 8 и ниже 14. В случаях, когда соотношение Al:Ca было выше 14, но ниже 20, присутствовало небольшое количество  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Тем не менее, такое незначительное количество не оказывало значительного влияния на катализатор. Согласно варианту осуществления настоящего изобретения молярное соотношение Al и Ca в подложке катализатора находится в диапазоне 8 - 20, например 8 - 16 или 8 - 14.

Соответственно, в варианте осуществления настоящего изобретения подложка катализатора содержит 40 - 90 мас. % хибонита, 0 - 30 мас. % гроссита или альфа-глинозема и 10 - 30 мас. % бета-глинозема калия. В другом варианте осуществления подложка катализатора содержит 50 - 70 мас. % хибонита, 0 - 5 мас. % гроссита или альфа-глинозема и 20 - 30 мас. % бета-глинозема калия.

Было установлено, что подложки катализаторов по изобретению, которые насыщены хибонитом и бета-глиноземом калия, можно было успешно получить, по меньшей мере, когда молярное соотношение Ca:Al:Ti:K находилось в диапазоне 1:(8-20):(0,01 - 0,5):(0,05-1,0), например, 1:(10 - 16):(0,1 - 0,3):(0,3-0,6). В дополнение к молярному соотношению Al:Ca 8 - 20 это означает молярное соотношение Ti:Ca в диапазоне 0,01 - 0,5, молярное соотношение K:Ca в диапазоне 0,05 - 1 и молярное соотношение K:Ti в диапазоне 0,1 - 100. Предпочтительные диапазоны для Al:Ca составляют 8 - 16, более предпочтительные 8 - 14. Предпочтительные диапазоны для Ti:Ca составляют 0,05 - 0,3, более предпочтительные 0,08 - 0,3. Предпочтительные диапазоны K:Ca составляют 0,1 -

0,8, более предпочтительные 0,3 - 0,6. Предпочтительные диапазоны K:Ti составляют 0,5 - 20, более предпочтительные 2 - 8. Все соотношения являются молярными.

Предпочтительно подложка катализатора после прокаливания и/или спекания состоит, по существу, из оксидов алюминия, кальция, титана и калия. В одном из вариантов осуществления подложка катализатора содержит оксиды алюминия, кальция, титана и калия, причем общая масса оксидов алюминия, кальция, титана и калия составляет не менее 99 мас.%, например, 100 мас.% подложки катализатора из расчета на сухое вещество.

Подложка катализатора согласно настоящему изобретению эффективна в плане получения тела катализатора, которое должно быть устойчивым к разложению под действием тепла, давления или химического воздействия и которое должно сохранять прочность и форму при высоких температурах. В частности, подложка катализатора подходит для производства катализатора для парового риформинга.

Соответственно, мас.% катализатора или подложки катализатора измеряют путем количественного анализа присутствующих кристаллических фаз, которые измеряют за пределами реактора методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (РПД) с использованием Cu K $\alpha$ -излучения и геометрии Брэгга-Брентано (дифрактометр PANalytical Xpert Pro). Целесообразно также, чтобы количественный фазовый анализ выполнялся путем уточнения по Ритвельду с использованием программного обеспечения TOPAS (версия 4.2). Целесообразно также, чтобы количественный анализ приводил к получению информации об относительных количествах присутствующих фаз, среднем размере частиц и параметрах решетки; результаты анализа, включая все известные фазы K- $\beta$ -глинозема, такие как KAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>, K<sub>2</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>17,5</sub>, K<sub>1.62</sub>Mg<sub>0.62</sub>Al<sub>10.38</sub>O<sub>17</sub>, K<sub>2</sub>Mg<sub>4</sub>Al<sub>30</sub>O<sub>50</sub> и общая сумма таких фаз указываются как K- $\beta$ -глинозем (бета-глинозем калия при спекании).

#### *Катализатор*

Одним из аспектов настоящего изобретения предусмотрен катализатор парового риформинга, содержащий 75 - 90 мас.% подложки катализатора, как указано выше, и 10 - 25 мас.%: оксида никеля и калия из расчета на прокаленный катализатор. В варианте осуществления настоящего изобретения катализатор

парового риформинга включает 80 - 85 мас.% подложки катализатора, как указано выше, и 15 - 20 мас.% оксида никеля и калия из расчета на прокаленный катализатор.

Испытания катализатора неожиданно показали, что насыщенный хибонитом катализатор парового риформинга согласно изобретению демонстрирует меньшую потерю калия, меньшую потерю активности, приводящие к более высокой активности в конце цикла эксплуатации, и более высокую устойчивость к углероду, что подтверждается более низким критическим соотношением О/С (см. Примеры). Неожиданно было обнаружено, что промотирование Ti в результате дало несколько более низкую концентрацию фазы бета-глинозема и значительно более высокую концентрацию хибонита. Более высокая концентрация хибонита оказала положительное влияние на долговременную активность катализатора и устойчивость к углероду, которая повысилась, даже несмотря на то, что количество фазы бета-глинозема калия было меньше. Катализаторы, промотированные Ti, также демонстрировали меньшие потери калия, что свидетельствует о формировании более стабильной фазы бета-глинозема калия.

Вариантом осуществления настоящего изобретения предусмотрен катализатор парового риформинга, содержащий оксиды алюминия, кальция, титана, калия и никеля, причем общая масса оксидов алюминия, кальция, титана, калия и никеля составляет минимум 99 мас.% прокаленного катализатора из расчета на сухое вещество.

Авторы изобретения также обнаружили, что катализаторы по настоящему изобретению обладают улучшенными восстановительными свойствами, что важно с точки зрения активации катализатора перед использованием.

Активацию катализатора парового риформинга обычно выполняют на месте (т.е. в реакторе парового риформинга). Как правило, прокаленный катализатор помещают в реактор парового риформинга, и NiO восстанавливают водородом до Ni, таким образом получая каталитически активный катализатор парового риформинга (или каталитически активный материал). Активацию удобно проводить в технологическом газе, для которого обычно характерно соотношение углерода 6 - 10. Таким образом, водород получают путем паровой конверсии углеводородов, начиная с нижней части реактора, где температура выше (650 - 850

°С). За счет обратной диффузии водорода расположенный выше катализатор восстанавливается, и, в конечном итоге, происходит восстановление катализатора в верхней части реактора, где температура ниже (450 - 500°С). Восстановительные свойства катализатора важны для быстрого и легкого восстановления катализатора. В частности, полное восстановление катализатора в верхней части реактора, где температура ниже, может оказаться более сложной задачей. Состав подложки может влиять на восстановительные свойства, таким образом специалистам известно, что и CaO, и MgO замедляют восстановление NiO. Кроме того, аналогичный эффект может оказывать и калий.

#### *Способ получения подложки катализатора*

Одним аспектом изобретения предусмотрен способ получения подложки катализатора согласно одному аспекту, в рамках которого алюминий может быть получен из любого источника алюминия. Аналогичным образом, кальций может быть получен из любого источника кальция, титан – из любого источника титана, а калий – из любого источника калия. Источниками металлов могут быть, например, соли металлов, минералы металлов, оксиды металлов или гидроксиды металлов.

Паста подложки может быть изготовлена любым подходящим способом с использованием алюминия, кальция, титана и калия в формах, позволяющих им претерпевать фазовые изменения в процессе спекания с образованием фаз хибонита и бета-глинозема калия. Согласно варианту осуществления настоящего изобретения пасту получают путем подложки смешивания твердых источников алюминия, кальция, титана и калия с растворителем пасты для предоставления экструдированной пасты-подложки катализатора. В одном из вариантов источники частиц алюминия, кальция, титана и калия имеют диаметр частиц менее 5 мкм, предпочтительно менее 1 мкм.

Источник кальция может, например, быть выбран из группы, состоящей из CaO, CaCO<sub>3</sub>, Ca(HCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или их смесей

Источник алюминия может, например, быть выбран из группы, состоящей из AlOOH, Al(OH)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или их смесей.

Источник титана может, например, быть выбран из группы, состоящей из оксида титана, гидроксида титана, нитрата титана, хлорида металлического титана и любой органической формы титана, предпочтительно оксида титана и гидроксида титана, например,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{Ti}$ ; или их смесей.

Источник калия может быть выбран, например, из группы, состоящей из соли металлического калия, такой как нитрат, гидроксид или карбонат калия или их комбинаций.

Согласно варианту осуществления изобретения растворитель пасты выбирают из группы, состоящей из воды и воды, содержащей минеральную кислоту. Предпочтительно растворитель содержит минеральную кислоту  $\text{HNO}_3$ .

Согласно варианту осуществления настоящего изобретения формирование в тела подложки катализатора на этапе ii. включает экструдирование пасты с получением экструдата. Между этапом ii. формирования и этапом iii. спекания тела подложки катализатора могут прокаливаться при температуре прокаливания подложки в диапазоне  $300 - 600^\circ\text{C}$  для предоставления прокаленной подложки катализатора. Предпочтительно температуру прокаливания подложки выбирают в диапазоне  $400 - 550^\circ\text{C}$ , например, в диапазоне  $450 - 500^\circ\text{C}$ . Прокаленную подложку катализатора можно перед этапом iii. спекания размалывать, смешивать со смазкой и затем придавать ей форму таблеток. Смазка может быть выбрана из группы, состоящей из стеарата магния, стеарата алюминия и стеарата кальция или их комбинаций.

Подложка катализатора может содержать небольшие количества оксида титана. Предпочтительно подложка катализатора содержит менее 5 мас.% оксидов других металлов, отличных от тех, что указаны выше, до момента добавления активного металла, такого как никель.

#### *Способ получения катализатора парового риформинга*

Согласно аспекту настоящего изобретения прокаленный катализатор парового риформинга получают путем:

- a. предоставления прокаленной подложки катализатора согласно изобретению, как указано выше;

- b. нанесения водного раствора соли никеля и водного раствора соли калия на спеченную подложку катализатора, с получением предшественника катализатора; и
- c. прокаливания предшественника катализатора при температуре прокаливания катализатора в диапазоне 350 - 550°C, например, 400 - 500°C, для разложения соли никеля на оксид никеля, с получением прокаленного катализатора, готового, таким образом, к применению.

На этапе b) водный раствор соли никеля и соли калия может наноситься на подложку путем пропитки, например, путем пропитки по влагоемкости.

Этапы b) и c) можно повторить один или несколько раз, чтобы увеличить количество никеля в катализаторе или количество калия в катализаторе. Например, калий можно добавлять в двукратную пропитку вместе с никелем; при этом калий можно использовать и при однократной пропитке, и при двукратной пропитке, или только при однократной пропитке, или можно выполнять пропитку сначала никелем, а затем калием.

Согласно варианту осуществления настоящего изобретения соль никеля выбирают из группы, состоящей из нитрата никеля, ацетата никеля, цитрата никеля, лактата никеля и карбоната никеля; или их комбинации; и соль калия выбирают из группы соли калия нитрата, гидроксида или карбоната; или их комбинации.

Катализатор по настоящему изобретению особенно эффективен при паровом риформинге тяжелого углеводородного сырья. Обычно прокаленный катализатор помещают в реактор парового риформинга, где он активируется в восстановительной атмосфере, способствующей восстановлению оксида никеля до металлического никеля, с получением активного катализатора, катализирующего реакции парового риформинга. Как правило, процесс парового риформинга является непрерывным процессом, при котором углеводородное сырье пропускается через указанный катализатор парового риформинга в присутствии пара с целью получения синтез-газа. Как только активность снижается до уровня, при котором значения выхода больше не являются приемлемыми или уровень карбонизации больше не является приемлемым, катализатор, загруженный в реактор парового риформинга, должен быть регенерирован или заменен свежим катализатором. В результате возникает необходимость в остановке техпроцесса,

что отнимает много времени и, соответственно, приводит к значительной потере прибыли. По этой причине катализатор с увеличенным сроком службы обладает значительными преимуществами. Новый загруженный катализатор необходимо восстанавливать после замены, кроме того, это занимает много времени. Улучшенные восстановительные свойства обуславливают меньшее время для восстановления катализатора, а также меньшее время до достижения приемлемых значений выхода, что ведет к увеличению рентабельности.

Процесс парового риформинга может быть интегрирован, например, в установку для производства водорода или установку для производства синтез-газа.

Любой из вариантов осуществления и связанные с ним преимущества согласно данному аспекту изобретения могут быть объединены с любыми другими аспектами изобретения.

### **Примеры**

Примеры I-XIX: материалы подложки для катализаторов парового риформинга

Все протестированные подложки были получены с соблюдением следующего порядка:

Сырье А:  $\text{KNO}_3$  (значения количества показаны на Фиг. 2)

Сырье В: Сухая смесь  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{CaCO}_3$  (значения количества показаны на Фиг. 2).

Сырье А ( $\text{KNO}_3$ ) добавляли в z-мешалку, содержащую 100 г воды и 5,2 г  $\text{HNO}_3$  (65 мас.%), термостатировали при  $70^\circ\text{C}$ . Когда сырье А растворилось, добавляли сырье В (сухая смесь  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{CaCO}_3$ ), и смесь перемешивали до однородности. После этого пасту подавали в экструдер и экструдировали до получения экструдатов. Экструдаты сушили при  $110^\circ\text{C}$  в течение ночи и прокачивали при температуре  $450 - 500^\circ\text{C}$  около получаса. Прокаленные экструдаты измельчали, смешивали со стеаратом магния и таблетировали. Таблетки спекали при  $1200 - 1400^\circ\text{C}$  в течение порядка 4 часов.

Образцы подложки I-XIX были приготовлены с использованием данного способа с количествами  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , и  $\text{CaCO}_3$  представленными на Фиг. 2.



В Примерах III и IX представлены подложки согласно предшествующему уровню техники, которые не включают ни калий, ни титан, добавляемые перед прокаливанием и спеканием.

В Примерах IV, V, X и XI представлены подложки согласно предшествующему уровню техники, а также Примеры включают калий, добавляемый перед прокаливанием и спеканием (например, как раскрыто в WO 14/048740).

В Примере VI представлена подложка согласно предшествующему уровню техники, а также Пример включает титан, добавляемый перед прокаливанием и спеканием (например, как раскрыто в WO 05/092497).

В Примерах I, II, VII, VIII, XII, XIII, XIV и XV предусмотрены предпочтительные подложки согласно изобретению, а также Примеры включают как калий, так и титан, добавляемые перед прокаливанием и спеканием, при этом молярное соотношение Al:Ca находится в диапазоне 7 - 14.

В Примерах XVI, XVII, XVIII и XIX предусмотрены подложки согласно изобретению, а также Примеры включают калий и титан, добавляемые перед прокаливанием и спеканием, при этом молярное соотношение Al:Ca превышает 14 или 16, но находится ниже 20. Подложки содержат незначительное количество  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Количественный анализ кристаллических фаз, присутствующих в любом материале подложки I-XIX, выполняются за пределами реактора методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (РПД) с использованием Cu K $\alpha$ -излучения и геометрии Брэгга-Брентано (дифрактометр PANalytical Xpert Pro). Количественный фазовый анализ выполнялся методом уточнения по Ритвельду с использованием программного обеспечения TOPAS (версия 4.2). Количественный анализ позволил получить данные об относительных количествах присутствующих фаз, среднем размере частиц и параметрах решетки. В анализ были включены все известные фазы K- $\beta$ -глинозема, такие как  $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$ ,  $\text{K}_2\text{Al}_{11}\text{O}_{17.5}$ ,  $\text{K}_{1.62}\text{Mg}_{0.62}\text{Al}_{10.38}\text{O}_{17}$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{30}\text{O}_{50}$ , а общая сумма указанных фаз представлена ниже как K- $\beta$ -глинозем.

Пример дифрактограммы представлен на Фигуре 1 для подложки из Примера XII. Количественный анализ подложки из Примера XII позволил получить

данные по фазовому составу в виде 72,9 мас.% гибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ), 10,2 мас.% гроссита ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) и 16,9 мас.% К- $\beta$ -глинозема.

Химический элементный состав каждого материала подложки определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Подготовленный образец облучали жестким рентгеновским излучением от источника рентгеновского излучения, таким образом, получая вторичные флуоресцентные рентгеновские характеристики состава образца. Флуоресцентные рентгеновские лучи дифрагировались в анализирующем кристалле и регистрировались детектором под углами дифракции, специфичными для элемента. Интенсивность вторичного рентгеновского излучения, достигающего детектора, использовали для количественного определения концентраций элементов.

Площадь поверхности БЭТ определяли с помощью одноточечного БЭТ-анализа. Образец помещали в U-образную трубку и высушивали при 300°C в потоке гелия в течение 8 часов. После этого U-образную трубку с образцом охлаждали в ванне с жидким азотом и адсорбировали азот на образце, подвергая образец воздействию потока с 30% азота в гелии. После завершения адсорбции, ванну убирали, записывали и интегрировали пик десорбции. Площадь поверхности БЭТ определяли по количеству азота, десорбированного из образца.

Поровый объем определяли методом Hg-порометрии. Образец высушивали при температуре 250°C в течение 2 часов. Поровый объем образца определяли путем заполнения пор ртутью. Давление повышали от давления окружающей среды до 4140 бар и снова снижали, одновременно собирая данные о давлении и объеме. Данные, полученные в ходе повышения давления, использовали для расчета распределения пор по размерам (ПО).

Соответственно, элементный химический состав каждой подложки показан на Фиг. 3 - как в массовых процентах, так и в мольных процентах. На Фиг. 3 также приведены данные по количеству гибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ), гроссита ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) и К- $\beta$ -глинозема в каждой подложке. Все подложки, промотируемые Ti, также содержали до 1 мас.%  $\text{CaTiO}_3$ .

Результаты показали, что добавление калия к подложке без добавления титана значительно снижает концентрацию гибонита. Без привязки к теории, это свидетельствует о том, что реакция между калием и глиноземом предпочтительнее

реакции между гросситом и глиноземом, и по этой причине концентрация хибонита снижается, а концентрация гроссита увеличивается (см., например, Примеры подложек IV и V по сравнению с III и X и XI, а также по сравнению с IX).

Результаты также свидетельствуют о том, что добавление титана к подложке без добавления калия увеличивает концентрацию хибонита и снижает концентрацию гроссита и  $\alpha$ -глинозема, тем самым способствуя реакции между гросситом и  $\alpha$ -глиноземом (см. Пример подложки VI по сравнению с III).

При добавлении как Ti, так и K к подложке перед прокаливанием и спеканием авторами изобретения было обнаружено, что можно обеспечить как высокую концентрацию K- $\beta$ -глинозема, близкую к концентрации K- $\beta$ -глинозема для образца, не содержащего Ti, так и высокую концентрацию хибонита. Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что такие подложки обеспечивают как преимущества, связанные с наличием в подложке K- $\beta$ -глинозема, так и с наличием в подложке хибонита, как видно из следующих примеров. Авторы изобретения также обнаружили, что в случаях, когда молярное соотношение Al и Ca находилось в диапазоне 8 - 20, была получена максимально возможная концентрация хибонита. Авторы изобретения обнаружили, что в случаях, когда соотношение Al/Ca превышает 15, присутствовал свободный  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что повышает нежелательную кислотность подложки. Тем не менее, результаты испытаний тестов, что присутствие незначительных количеств  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не оказывает существенного влияния на эффективность подложек и катализаторов. Результаты также свидетельствуют о том, что подложки, промотированные Ti, имеют более высокий поровый объем, чем непромотированные подложки.

#### Примеры XX-XXIX: катализаторы, используемые в паровом риформинге

Подложки были изготовлены в соответствии со способом, описанным выше применительно к примерам I – XIX. Данные по материалам, использованным для изготовления каждой из подложек, указанных в Примерах XX-XXIX, см. Фиг. 2.

Элементный химический состав подложек, указанных в Примерах XX-XXIX, определяли, как описано выше, а результаты представлены на Фигуре 4. Фазовый состав определяли методом рентгеновской порошковой дифрактометрии, как описано выше, при этом результаты также представлены на Фигуре 4.

После этого подложки пропитывали по влагоемкости раствором нитрата никеля и прокаливали при температуре 450 °С. Пропитку и прокаливание повторяли. Концентрацию раствора нитрата никеля корректировали до получения прокаленного катализатора, содержащего около 14 мас.% никеля, из расчета на прокаленный катализатор.

Элементный химический состав свежих, прокаленных катализаторов в Примерах XX-XXIX определяли, как описано выше, а результаты представлены на Фигуре 5.

Свойства каждого из катализаторов XX-XXIX проверяли с использованием описанной ниже методики испытаний. Каждый катализатор тестировали на одном образце перед выполнением старения катализатора (свежий катализатор) и на другом образце того же катализатора после старения (состаренный катализатор), как описано ниже.

Порядок испытаний катализаторов XX-XXIX:

По крайней мере, два образца каждого катализатора XX-XXIX помещались в трубчатый реактор и восстанавливались в водороде при 525°С для получения активированных катализаторов, один из которых подвергался старению, которое позволяет создать условия ускоренного парового риформинга, отражающие срок эксплуатации парового катализатора. Элементный химический состав и фазовый состав каждого образца (одного до старения, другого после старения) катализаторов XX-XXIX определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа, как указано выше. Относительную утрату калия после старения также определяли указанным методом.

Процедуру старения, которая предполагает создание условий ускоренного парового риформинга, выполняли следующим образом:

Образец выдерживали в потоке  $H_2O/CO_2/H_2$  при температурах 450 - 800°С в течение 31 часа до получения состаренного катализатора. После этого количество калия, оставшегося на катализаторе, измеряли химически методом рентгенофлуоресцентного анализа, как указано выше. Потери калия определяли как количество калия в восстановленном пассивированном катализаторе минус количество калия, оставшегося в состаренном катализаторе, относительно количества калия в восстановленном пассивированном катализаторе.

Элементный химический состав и фазовый состав восстановленных пассивированных катализаторов определяли, как указано ранее, а результаты такого определения представлены на Фиг. 6.

Восстановление собственной активности парового риформинга (кинетические исследования) свежих (восстановленных, пассивированных) и старых катализаторов проводили следующим образом:

Собственную активность парового риформинга измеряли при 500°C в трубчатом реакторе, снабженном цилиндрами с газами высокой чистоты, с использованием смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  с  $\text{O}/\text{C}=4$ . Потерю активности определяли как собственную активность восстановленного пассивированного катализатора минус собственную активность состаренного катализатора относительно собственной активности восстановленного пассивированного катализатора.

Определение относительной потери калия и критического значения  $\text{O}/\text{C}$  для образования углерода:

Устойчивость к углероду катализатора, состаренного при 800°C, измеряли термогравиметрическим анализом при 500°C с использованием нормального бутана и воды. При постоянном потоке воды поток бутана увеличивался, и соотношение  $\text{O}/\text{C}$ , при котором начиналось образование углерода, характеризовало критическое соотношение  $\text{O}/\text{C}$  в катализаторе.

Результаты собственной активности восстановленных, пассивированных катализаторов и состаренных катализаторов, а также потери калия состаренным катализатором приведены соответственно в Таблицах 1 и 2.

Таблица 1: Результаты тестов восстановленных пассивированных катализаторов XX-XXIX

Пример	Химический состав			Фазовый состав по результатам РПД					Действие
	Al/Ca	Ti	K	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	Грос	Хиб	бета-глинозем К	Ni+NiO	
	мол./мол.	Мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мол./г/ч
XX	7,7	0,0	1,6	5,9	35,3	14,1	32,3	12,4	0,48
XXI	11,5	0,0	1,8	19,6	16,5	13,6	31,7	17,8	0,36

XXII	8,0	0,6	1,6	0	23,4	38,4	24,4	13,8	0,20
XXIII	11,5	0,6	1,3	0	1,7	65,8	19,2	13,3	0,17
XXIV	10,8	0,6	1,7	0	5,5	54	25,3	14,3	0,25
XXV	11,8	0,5	1,7	0	4,2	58,5	23,1	14,3	0,22
XXVI	14,1	0,5	1,3	0	1,7	62,6	20,1	15,7	0,41
XXVII	16,1	0,5	1,6	1,7	0	58,3	22,8	17,1	0,42
XXVIII	17,5	0,5	1,2	11,9	0	55,1	16,6	16,4	0,46
XXIX	17,6	0,6	1,6	6,8	0	56	22,2	14,9	0,54

Таблица 2: Результаты тестов старых катализаторов XX-XXIX. Отрицательные потери калия обусловлены неопределенностью измерений и иллюстрируют потери, близкие к нулю.

Состаренный		Фазовый состав по результатам РПД					Ni+NiO	O/C	К-потеря	Действие-потеря
Пример	Al/Ca	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Грос	хиб	бета-глинозем К					
	мол./мол.	Мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%		%	%	
XX	7,7	7,1	37,7	12	27,7	15,5	1,9	16,9	95	
XXI	11,5	19,9	26,5	14,2	25,7	13,7	1,7	14,8	82,2	
XXII	8,0	0	28	36,8	20,9	14,3	1,1	-3	56,6	
XXIII	11,5	0	7,3	62,3	15,3	15,1	1,2	0,8	66,4	
XXIV	10,8	0	12,5	50,8	19,2	15,9	1,1	-7	71,2	
XXV	11,8	0	8,7	56,9	19,6	14,9	1,5	2,4	61,7	
XXVI	14,1	1,3	0,8	69,8	12,2	15,9	1,7	-3,1	54,9	
XXVII	16,1	2	0,1	62,5	17,4	18	1,8	-3,1	53,3	
XXVIII	17,5	13,7	0,1	58,7	11,6	15,7	2,2	-2,2	53,4	
XXIX	17,6	8,8	0	58,6	17,6	14,8	1,8	-3,1	57,1	

Испытания катализаторов показали, что катализатор, насыщенный хибонитом, демонстрирует меньшие потери калия, меньшую потерю активности, что приводит к более высокой активности в конце цикла эксплуатации, а также более высокую устойчивость к углероду, о чем свидетельствует более низкое критическое соотношение O/C (Таблица 2). Промотирование Ti дает незначительно более низкую концентрацию фазы бета-глинозема и значительно более высокую концентрацию хибонита. Более высокая концентрация хибонита оказывает положительное влияние на долговременную активность катализатора и устойчивость к углероду, которая повышается несмотря на меньший объем фазы бета-

глинозема калия. Промотированные катализаторы также демонстрируют меньшие потери калия, что свидетельствует о формировании более стабильной фазы бета-глинозема калия.

В случаях, когда внутренняя активность увеличивается, также увеличивается наблюдаемая активность. Существует коэффициент эффективности – соотношение между внутренней и наблюдаемой активностью.

Восстановительные свойства катализаторов согласно изобретению (XXIII, XXVI и XXVII) и некоторых катализаторов предшествующего уровня техники (XXI и XXX)

Восстановительные свойства катализаторов были изучены в рамках исследований методом температурно-программированного восстановления (ТПВ), при которых образцы катализатора подвергались воздействию газа с 1% водорода и 3% воды в гелии. Образцы катализатора нагревали от комнатной температуры до 1000°C и с помощью масс-спектрометрии определяли зависимость содержания водорода и воды в отходящем потоке от температуры. Расход водорода отражает способность образца катализатора восстанавливаться, т.е. активироваться. Чем ниже температура, при которой расходуется основная часть водорода, тем лучше восстановительные свойства образца катализатора. В рамках текущего исследования наблюдались два пика расхода водорода; низкотемпературный пик, именуемый  $\alpha$ -пиком, с максимумом пика в диапазоне 450 - 520 °C, и высокотемпературный пик, именуемый  $\beta$ -пиком, с максимумом пика в диапазоне 740 - 760 °C. Чем меньше  $\beta$ -пик, тем лучше восстановительные свойства катализатора, поскольку восстановление более эффективно и проходит при более низкой температуре. В случаях, когда количество израсходованного водорода, представленное  $\beta$ -пиком, по сравнению с общим количеством израсходованного водорода, составляет менее 25%, достаточное количество NiO в катализаторе восстанавливается для обеспечения высокой активности катализатора в верхней части реактора.

В Таблице 3 приведены результаты по исследованным катализаторам. Катализатор с высоким содержанием хибонита и K- $\beta$ -глинозема в дополнение к низкому содержанию гроссита дает катализатор с небольшими значениями  $\beta$ -пика, демонстрируя благоприятное влияние фазы хибонита на восстановительные свойства. В случае с катализатором, состав которого описан в заявке EP 2900368,

содержащим алюмомагниевою шпинель,  $\beta$ -пик оказывает основное влияние на восстановительные свойства, что говорит о том, что для данного катализатора необходимы более высокие температуры восстановления по сравнению с катализаторами по настоящему изобретению.

#### Температурно-программированное восстановление (ТПВ)

ТПВ проводили в реакторе с неподвижным слоем с внутренним диаметром 3,8 мм. Катализатор измельчали до ситовой фракции 150 - 300 мкм и загружали в реактор. Поток с 1% водорода в гелии пропускали через баллон с водой при 25°C, получая примерно 3 мас.% воды в сырье. Слой катализатора нагревали от комнатной температуры до 1000°C со скоростью нагрева 2°C/мин. Состав выходящего газа анализировали с помощью масс-спектрометра (InProcess Instruments GAM 400).

Таблица 3. Результаты ТПВ-исследования выбранных катализаторов. В Примере ХХХ представлен катализатор согласно заявке ЕР 2900368. %  $\beta$ -пика представляет собой количество израсходованного водорода в  $\beta$ -пике относительно общего количества израсходованного водорода.

ТПВ		Фазовый состав по результатам РПД						$\beta$ -пик ниже 25%
Пример	Al/Ca	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Грос	Хиб	Шпинель	К-бета	Ni+NiO	
	мол./мол.	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	%
XXI	11,5	19,6	16,5	13,6	0	31,7	17,8	Нет
XXIII	11,5	0	7,3	62,3	0	15,3	15,1	Да
XXVI	14,1	0	1,7	62,6	0	20,1	15,7	Да
XXVIII	17,5	11,9	0	55,1	0	16,6	16,4	Да
XXX	21,3	0	13	0	66,6	8,3	12,1	Нет

ПРИМЕР XXV - Доработанные – Тяжелое углеводородное сырье.  
Устойчивость к углероду

Устойчивость к углероду при паровом риформинге тяжелого углеводородного сырья бутана обеспечивалась за счет катализатора парового риформинга в соответствии с параллельно рассматриваемой патентной заявкой заявителя РСТ/ЕР2021/052146, в частности, соответствующего примеру XXV



приведенной выше таблицы, а также за счет катализатора парового риформинга по настоящему изобретению, в соответствии с которым катализатор в указанном примере XXV дополнительно пропитывают калием для получения конечного содержания К на уровне 2 - 4 мас. %.

В частности, готовили подложку согласно примеру XXV: 5,3 г  $\text{KNO}_3$  добавляли в z-мешалку, содержащую 100 г воды и 5,2 г  $\text{HNO}_3$  (65 мас. %) термостатировали при  $70^\circ\text{C}$ . После растворения  $\text{KNO}_3$  добавляли сухую смесь 1,66 г  $\text{TiO}_2$ , 102,4 г  $\text{AlOOH}$ , 22,1 г  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и 14,6 г  $\text{CaCO}_3$  и перемешивали до однородности. После этого пасту подавали в экструдер и экструдировали до получения экструдатов. Экструдаты сушили при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение ночи и прокаливали при  $450 - 500^\circ\text{C}$  около получаса. Прокаленные экструдаты измельчали, смешивали со стератом магния и таблетировали. Таблетки спекали при  $1200 - 1400^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. После этого выполняли пропитку подложки по влагоемкости раствором нитрата никеля и прокаливали при  $450^\circ\text{C}$ . Пропитку повторяли второй раз, добавляя к нитрату никеля нитрат калия и прокаливая при  $450^\circ\text{C}$ . Полученный катализатор содержит в общей сложности 12,9 мас. % Ni (16,4 мас. % в виде NiO) и 2,22 мас. % К в прокаленном катализаторе (2,4 мас. % К в восстановленном пассивированном катализаторе). Содержание NiO и К в прокаленном катализаторе составляет при этом 18,6 мас. %.

Устойчивость к углероду катализатора, состаренного при  $800^\circ\text{C}$ , измеряли термогравиметрическим анализом при температуре  $500^\circ\text{C}$  с использованием нормального бутана и воды. При постоянном потоке воды поток бутана увеличивался, и соотношение O/C, при котором начиналось образование углерода, характеризовало критическое соотношение O/C в катализаторе.

В Таблице ниже показаны критические соотношения O/C, при этом более высокая устойчивость к углероду характерна для более низких критических соотношений O/C. В Таблице также показано относительное улучшение устойчивости к углероду, т.е. устойчивость к углероду согласно примеру XXV составляет 100.

При использовании катализатора согласно настоящему изобретению относительное повышение устойчивости к углероду составляет 47 (чем ниже значение по отношению к 100, тем лучше). Таким образом, обеспечивается значительное повышение устойчивости к углероду.

Таблица 4: Результаты тестов катализаторов на устойчивость к углероду состаренных катализаторов XXV и доработанных катализаторов XXV.

Пример	Al/Ca	K	O/C	O/C
		мас. %		Относит. %
XXV	11,8	1,7	1,5	100
XXV- доработанный	11,8	2,4	0,7	47%

Варианты осуществления (пункты) изобретения изложены ниже:

1. Катализатор парового риформинга, содержащий: 75 - 90 мас.% подложки катализатора и 10 - 25 мас.% оксида никеля и калия из расчета на прокаленный катализатор, в котором содержание калия составляет 2 - 4 мас.% из расчета на прокаленный катализатор, и в котором подложка катализатора после спекания содержит, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) и 10 - 35 мас.% бета-глинозема калия.

2. Катализатор парового риформинга по пункту 1, причем:

В подложке катализатора после спекания общее количество хибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) и бета-глинозема калия составляет, по меньшей мере, 60 мас.%, например, по меньшей мере, 70, 80, 90 или 95 мас.%.

3. Катализатор парового риформинга по любому из пунктов 1 или 2, при этом подложка катализатора после спекания дополнительно содержит в общей сложности менее 40 мас.% кристаллических структур гроссита и/или альфа-глинозема, например менее 30, 25, 20, 15, 10 или 5 мас.%.

4. Катализатор парового риформинга по любому из предшествующих пунктов, причем:

молярное соотношение Al и Ca в подложке катализатора находится в диапазоне 8 - 20, например 8 - 16 или 8 - 14.

5. Катализатор парового риформинга по любому из предшествующих пунктов, причем:

молярное соотношение Ca:Al:Ti:K в подложке катализатора находится в диапазоне 1:(8-20):(0,01 - 0,5):(0,05-1,0).

6. Катализатор парового риформинга по любому из предшествующих пунктов, причем:

подложка катализатора содержит 40 - 90 мас.% хибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ), 0 - 30 мас.% гроссита или альфа-глинозема и 10 - 30 мас.% бета-глинозема калия.

7. Катализатор парового риформинга по любому из предшествующих пунктов, причем:

подложка катализатора содержит оксиды алюминия, кальция, титана и калия, причем общая масса оксидов алюминия, кальция, титана и калия составляет не менее 99 мас.% подложки катализатора из расчета на сухое вещество.

8. Катализатор парового риформинга по любому из предшествующих пунктов, включающий оксиды алюминия, кальция, титана, калия и никеля, причем общая масса оксидов алюминия, кальция, титана, калия и никеля составляет минимум 99 мас.% прокаленного катализатора из расчета на сухое вещество.

9. Способ получения прокаленного катализатора парового риформинга, включающий:

- a) предоставление спеченной подложки катализатора;
- b) нанесение водного раствора соли никеля и водного раствора соли калия на спеченную подложку катализатора, с получением предшественника катализатора; и
- c) прокаливание предшественника катализатора при температуре прокаливания катализатора в диапазоне 350 - 550°C для разложения соли никеля и соли калия на оксид никеля и оксид калия соответственно, с получением прокаленного катализатора.

10. Способ по пункту 9, в котором спеченная подложка катализатора этапа а) представляет собой подложку катализатора по любому из пунктов 1 - 8, при этом указанную подложку катализатора получают путем:

- i. предоставления экструдированной пасты-подложки катализатора, содержащей
  1. алюминий в диапазоне 85 - 94 мол.% на общее количество металлов, присутствующих в пасте,
  2. кальций в диапазоне 4,7 - 12 мол.% Са на общее количество металлов, присутствующих в пасте,
  3. титан в диапазоне 0,1 - 2,7 мол.% Ti на общее количество металлов, присутствующих в пасте, и
  4. калий в диапазоне 0,5 - 5 мол.% К на общее количество металлов, присутствующих в пасте, и
  5. растворитель пасты; и
- ii. формирования пасты в тела подложки катализатора;
- iii. спекания тел подложки катализатора при температуре в диапазоне 1100 - 1500°C, с образованием спеченной подложки катализатора, содержащей, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита и 10 - 35 мас.% бета-глинозема калия.

11. Способ по пункту 10, причем пасту подложки получают путем смешивания источников частиц алюминия, кальция, титана и калия с растворителем пасты; с получением экструдированной пасты-подложки катализатора.

12. Способ по любому из пунктов 10 или 11, причем растворитель пасты выбирают из группы, состоящей из воды и воды, содержащей минеральную кислоту.

13. Способ по любому из пунктов 10 - 12, причем минеральная кислота представляет собой  $\text{HNO}_3$ .

14. Способ по любому из пунктов 10 - 13, причем формирование в тела подложки катализатора на этапе ii. включает экструдирование пасты с получением экструдата.

15. Способ по любому из пунктов 10 - 14, причем между этапом ii. формирования и этапом iii. спекания тела подложки катализатора обжигают при температуре прокаливания подложки в диапазоне  $300 - 600^\circ\text{C}$  с получением прокаленной подложки катализатора.

16. Способ по пункту 15, причем прокаленную подложку катализатора измельчают, смешивают со смазкой, а затем формуют в таблетки перед проведением этапа iii. спекания

17. Способ по пункту 16, причем смазку выбирают из группы, состоящей из стеарата магния, стеарата алюминия и стеарата кальция или их комбинаций.

18. Способ по любому из пунктов 9 - 17, включающий однократное или многократное повторение этапов b) и c).

19. Способ по любому из пунктов 9 - 18, причем соль никеля выбирают из группы, состоящей из нитрата никеля, ацетата никеля, цитрата никеля, лактата никеля и карбоната никеля или их комбинаций; а соль калия выбирают из группы, состоящей из нитрата, гидроксида или карбоната калия или их комбинаций.

20. Применение катализатора по любому из пунктов 1 - 8, предпочтительно в качестве защитного слоя, в процессе парового риформинга.

21. Процесс парового риформинга, включающий следующие этапы:

- предоставление катализатора парового риформинга по любому из пунктов 1 - 8;
- пропускание тяжелого углеводородного сырья, такого как нефтя, через указанный катализатор парового риформинга в присутствии пара, с получением синтез-газа.

22. Установка для производства водорода или синтез-газа, содержащая реактор парового риформинга, по меньшей мере, частично загруженный катализатором парового риформинга по любому из пунктов 1 - 8.

23. Установка по пункту 22, причем реактор парового риформинга содержит:

защитный слой, содержащий катализатор парового риформинга по любому из пунктов 1 - 8; и

катализатор парового риформинга, предпочтительно другой катализатор парового риформинга, расположенный по ходу процесса после указанного защитного слоя.

24. Защитный слой для системы парового риформинга, причем указанный защитный слой содержит катализатор парового риформинга по любому из пунктов 1 - 8.

25. Катализатор парового риформинга по любому из пунктов 1 - 3, 6 - 8, причем мас.% катализатора или подложки катализатора определяют путем количественного анализа присутствующих кристаллических фаз, которые измеряют за пределами реактора методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (РПД) с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения и геометрии Брэгга-Брентано (дифрактометр PANalytical Xpert Pro).

26. Катализатор парового риформинга по пункту 25, при этом количественный фазовый анализ проводят методом уточнения по Ритвельду с использованием программного обеспечения TOPAS (версия 4.2).

27. Катализатор парового риформинга по любому из пунктов 25 - 26, причем количественный анализ позволяет получить данные об относительных количествах присутствующих фаз, среднем размере частиц и параметрах решетки; при этом анализ включает все известные фазы  $\text{K-}\beta$ -глинозема, такие как  $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$ ,

$K_2Al_{11}O_{17.5}$ ,  $K_{1.62}Mg_{0.62}Al_{10.38}O_{17}$ ,  $K_2Mg_4Al_{30}O_{50}$ , а общая сумма таких фаз указывается как К-β-глинозем (бета-глинозем калия после спекания).

28. Способ по пункту 10, причем мас.% катализатора или подложки катализатора измеряют путем количественного анализа присутствующих кристаллических фаз, которые измеряют за пределами реактора методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (РПД) с использованием  $Cu\ K\alpha$ -излучения и геометрии Брэгга-Брентано (дифрактометр PANalytical Xpert Pro).

29. Способ по пункту 28, при котором количественный фазовый анализ проводят методом уточнения по Ритвельду с использованием программного обеспечения TOPAS (версия 4.2).

30. Способ по любому из пунктов 28 - 29, причем количественный анализ позволяет получить данные об относительных количествах присутствующих фаз, среднем размере частиц и параметрах решетки; при этом анализ включает все известные фазы К-β-глинозема, такие как  $KAl_{11}O_{17}$ ,  $K_2Al_{11}O_{17.5}$ ,  $K_{1.62}Mg_{0.62}Al_{10.38}O_{17}$ ,  $K_2Mg_4Al_{30}O_{50}$ , а общая сумма таких фаз указывается как К-β-глинозем (бета-глинозем калия после спекания).

## Формула изобретения

1. Катализатор парового риформинга, содержащий: 75 - 90 мас.% подложки катализатора и 10 - 25 мас.% оксида никеля и калия из расчета на прокаленный катализатор, в котором содержание калия составляет 2 - 4 мас.% из расчета на прокаленный катализатор, и в котором подложка катализатора после спекания содержит, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) и 10 - 35 мас.% бета-глинозема калия.

2. Катализатор парового риформинга по п. 1, **отличающийся тем**, что: в подложке катализатора после спекания общее количество хибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) и бета-глинозема калия составляет, по меньшей мере, 60 мас.%, например, по меньшей мере, 70, 80, 90 или 95 мас.%.

3. Катализатор парового риформинга по любому из пп. 1 или 2, при этом подложка катализатора после спекания дополнительно содержит в общей сложности менее 40 мас.% кристаллических структур гроссита и/или альфа-глинозема, например менее 30, 25, 20, 15, 10 или 5 мас.%.

4. Катализатор парового риформинга по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что:

подложка катализатора содержит 40 - 90 мас.% хибонита ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ), 0 - 30 мас.% гроссита или альфа-глинозема и 10 - 30 мас.% бета-глинозема калия.

5. Катализатор парового риформинга по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся тем**, что мас.% катализатора или подложки катализатора определяют путем количественного анализа присутствующих кристаллических фаз, которые измеряют за пределами реактора методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (РПД) с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения и геометрии Брэгга-Брентано (дифрактометр PANalytical Xpert Pro).

6. Катализатор парового риформинга по п. 5, при этом количественный фазовый анализ проводят методом уточнения по Ритвельду с использованием программного обеспечения TOPAS (версия 4.2).



7. Катализатор парового риформинга по любому из пп. 5 - 6, **отличающийся тем**, что в результате количественного анализа получают данные об относительных количествах присутствующих фаз, среднем размере частиц и параметрах решетки; при этом анализ включает все известные фазы К-β-глинозема, такие как  $KAl_{11}O_{17}$ ,  $K_2Al_{11}O_{17.5}$ ,  $K_{1.62}Mg_{0.62}Al_{10.38}O_{17}$ ,  $K_2Mg_4Al_{30}O_{50}$ , а общая сумма таких фаз указывается как К-β-глинозем (бета-глинозем калия после спекания).

8. Способ получения прокаленного катализатора парового риформинга, включающий:

- a) предоставление спеченной подложки катализатора;
- b) нанесение водного раствора соли никеля и водного раствора соли калия на спеченную подложку катализатора, с получением предшественника катализатора; и
- c) прокаливание предшественника катализатора при температуре прокаливания катализатора в диапазоне 350 - 550°C для разложения соли никеля и соли калия на оксид никеля и оксид калия соответственно, с получением прокаленного катализатора.

9. Способ по п. 8, в котором спеченная подложка катализатора этапа а) представляет собой подложку катализатора по любому из пп. 1 - 7, при этом указанную подложку катализатора получают путем:

- i. предоставления экструдированной пасты-подложки катализатора, содержащей
  1. алюминий в диапазоне 85 - 94 мол.% на общее количество металлов, присутствующих в пасте,
  2. кальций в диапазоне 4,7 - 12 мол.% Са на общее количество металлов, присутствующих в пасте,
  3. титан в диапазоне 0,1 - 2,7 мол.% Ti на общее количество металлов, присутствующих в пасте, и
  4. калий в диапазоне 0,5 - 5 мол.% К на общее количество металлов, присутствующих в пасте, и
  5. растворитель пасты; и
- ii. формирования пасты в тела подложки катализатора;
- iii. спекания тел подложки катализатора при температуре в диапазоне 1100 - 1500°C, с образованием спеченной подложки катализатора,

содержащей, по меньшей мере, 35 мас.% хибонита ( $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ) и 10 - 35 мас.% бета-глинозема калия.

10. Способ по п. 9, **отличающийся тем**, что между этапом ii. формирования и этапом iii. спекания тела подложки катализатора обжигают при температуре прокаливания подложки в диапазоне 300 - 600°C, с получением прокаленной подложки катализатора.

11. Способ по любому из пп. 8 - 10, **отличающийся тем**, что соль никеля выбирают из группы, состоящей из нитрата никеля, ацетата никеля, цитрата никеля, лактата никеля и карбоната никеля или их комбинаций; а соль калия выбирают из группы соли калия нитрата, гидроксида или карбоната; или их комбинаций.

12. Применение катализатора по любому из пп. 1 - 7, предпочтительно в качестве защитного слоя, в процессе парового риформинга.

13. Процесс парового риформинга, включающий следующие этапы:

- получение катализатора парового риформинга по любому из пп. 1 - 7;
- пропускание тяжелого углеводородного сырья, такого как нефтя, через указанный катализатор парового риформинга в присутствии пара, с получением синтез-газа.

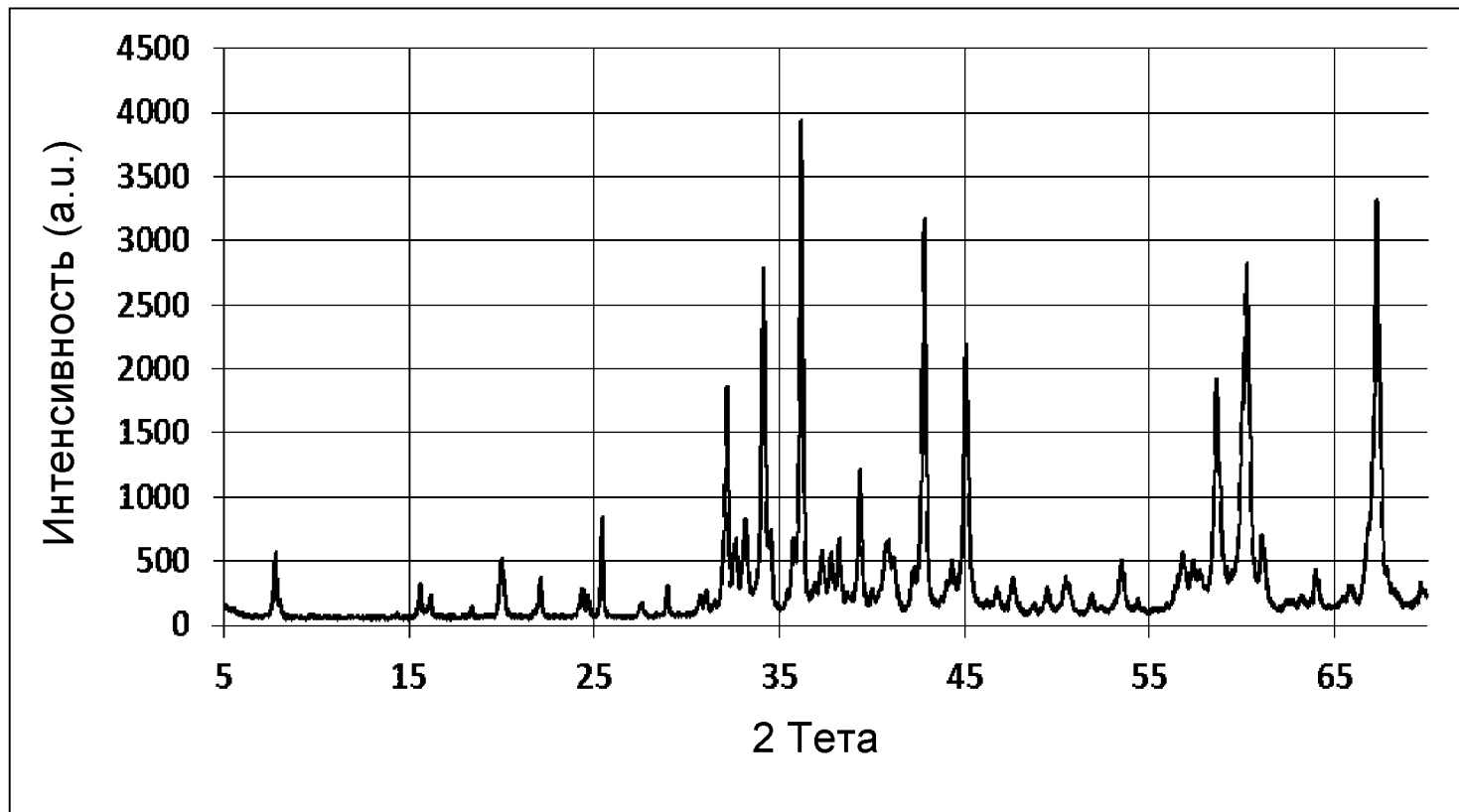
14. Установка для производства водорода или синтез-газа, содержащая реактор парового риформинга, по меньшей мере, частично загруженный катализатором парового риформинга по любому из пп. 1 - 7.

15. Установка по п. 14, **отличающаяся тем**, что реактор парового риформинга содержит:

защитный слой, содержащий катализатор парового риформинга по любому из пп. 1 - 7; и

катализатор парового риформинга, предпочтительно другой катализатор парового риформинга, расположенный по ходу процесса после указанного защитного слоя.

16. Защитный слой для системы парового риформинга, при этом указанный защитный слой содержит катализатор парового риформинга по любому из пп. 1 - 7.



Фиг. 1

Пример	Исходный поток А	Исходный поток В			
	KNO <sub>3</sub>	AlOOH	Al(OH) <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
	g	G	g	g	g
I	5,5	98,2	21,2	21,0	0,99
II	5,5	98,2	21,2	21,0	1,66
III	0	100,7	21,7	17,2	0
IV	4,2	100,7	21,7	17,2	0
V	5,5	100,7	21,7	17,2	0
VI	0	100,7	21,7	17,2	1,16
VII	4,2	100,7	21,7	17,2	1,16
VIII	5,5	100,7	21,7	17,2	1,16
IX	0	102,4	22,1	14,6	0
X	4,2	102,4	22,1	14,6	0
XI	5,5	102,4	22,1	14,6	0
XII	4,2	102,4	22,1	14,6	1,16
XIII	5,5	102,4	22,1	14,6	1,16
XIV	4,2	103,6	22,3	12,6	1,16
XV	5,5	103,6	22,3	12,6	1,16
XVI	4,2	104,6	22,5	11,2	1,16
XVII	5,5	104,6	22,5	11,2	1,16
XVIII	4,2	105,3	22,7	10,0	1,16
XIX	5,5	105,3	22,7	10,0	1,16
XX	5,3	98,2	21,2	21,0	0
XXI	5,3	102,4	22,1	14,6	0
XXII	5,3	98,2	21,2	21,0	1,65
XXIII	3,9	102,4	22,1	14,6	1,16
XXIV	5,3	102,4	22,1	14,6	1,16
XXV	5,3	102,4	22,1	14,6	1,66
XXVI	5,5	104,6	22,5	11,2	1,16
XXVII	4,2	103,6	22,3	12,6	1,16
XXVIII	4,2	105,3	22,7	10,0	1,16
XXIX	5,5	105,3	22,7	10,0	1,16

Фиг. 2

Прим.	Al/Ca	Ca		Al		O		Ti		K		α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Хибонит	Гроссит	β-глинозем К	БЭТ	ПО
	мол./мол.	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	м <sup>2</sup> /г	мл/кг
I	7,9	4,1	7,9	32,1	41,7	62,8	48,4	0,17	0,4	0,85	1,6	0	37,3	38,9	23,8	2,2	317
II	8	3,9	7,6	31,5	40,9	63,0	48,5	0,43	1	1,06	2	0	41,1	35,9	23	2,3	339
III	9,5	3,9	7,4	37,0	47,5	59,2	45,1	0,00	0	0,00	0	25,9	44,4	29,6	0	2,8	336
IV	9	4,0	7,6	36,2	46,1	58,8	44,4	0,00	0	1,03	1,9	14,7	26,5	36,7	22,1	3,3	332
V	10,1	3,6	6,8	36,4	46,4	58,8	44,5	0,00	0	1,24	2,3	12,9	23,9	34,5	28,7	3,7	411
VI	9,7	3,8	7,3	37,2	47,5	58,7	44,5	0,31	0,7	0,00	0	9,7	74,2	16,2	0	3,1	353
VII	9,8	3,8	7,1	36,7	46,6	58,3	43,9	0,31	0,7	0,92	1,7	0	60	21	19	2,9	409
VIII	9,5	3,9	7,3	36,5	46,2	58,2	43,7	0,31	0,7	1,14	2,1	0	56,3	20,6	23,2	2,6	375
IX	11,9	3,2	6,1	37,4	48,4	59,4	45,5	0,00	0	0,00	0	30,5	49,7	19,8	0	3,7	342
X	11,6	3,2	6,1	37,0	47,5	59,1	45,0	0,00	0	0,75	1,4	34,6	16,6	31,8	17	3,4	339
XI	11	3,3	6,3	36,6	46,8	58,8	44,6	0,00	0	1,24	2,3	17	22,5	31,6	29	3,6	362
XII	11,5	3,2	6,1	37,1	47,3	58,5	44,2	0,31	0,7	0,92	1,7	0	72,9	10,2	16,9	2,8	394
XIII	11,7	3,2	6	37,1	47,2	58,3	44,0	0,31	0,7	1,14	2,1	0	58,5	17,1	24,3	3,1	441
XIV	14	2,7	5,1	37,5	48,1	58,7	44,6	0,26	0,6	0,86	1,6	0	73	9	16,9	2,9	453
XV	13,3	2,8	5,3	37,3	47,6	58,5	44,3	0,31	0,7	1,14	2,1	0	64,8	11,2	22,6	3	428
XVI	17,7	2,1	4,1	37,9	48,8	58,7	44,8	0,31	0,7	0,86	1,6	14,1	67	0	17,9	4,4	444
XVII	15,8	2,4	4,5	37,6	48,2	58,7	44,6	0,31	0,7	1,08	2	1,5	72,9	0	24,2	6,9	410
XVIII	17,5	2,1	4,1	37,9	48,8	58,8	44,9	0,31	0,7	0,80	1,5	13,6	68,2	0	17	3,4	413
XIX	17,8	2,1	4	37,8	48,6	58,7	44,7	0,31	0,7	1,08	2	7	67,9	0	23,7	4,2	422

Фиг. 3

Прим.	Al/Ca		Ca		Al		Ti		K		O		α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Хибонит	Гроссит	β-глинозем К
	мас./мас.	мол./мол.	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%
XX	5,2	7,7	8,7	4,6	45,1	35,5	0	0,0	2,0	1,1	44,2	58,8	10,6	13,4	50,2	25,7
XXI	7,7	11,5	6,1	3,2	47,1	36,8	0	0,0	2,1	1,1	44,7	58,9	27,5	15,7	31,7	25,1
XXII	5,4	8,0	8,4	4,5	45	35,5	0,7	0,3	1,8	1,0	44,1	58,8	0	41,1	35,9	23
XXIII	7,8	11,5	6,1	3,2	47,3	37,1	0,72	0,3	1,7	0,9	44,2	58,4	0	72,9	10,2	16,9
XXIV	7,3	10,8	6,5	3,5	47,2	37,2	0,74	0,3	2,1	1,1	43,5	57,9	0	58,5	17,1	24,3
XXV	7,9	11,8	5,9	3,1	46,8	36,6	0,65	0,3	1,9	1,0	44,8	59,0	0	66,6	11,8	21,7
XXVI	9,4	14,1	5,1	2,7	48,1	37,5	0,6	0,3	1,6	0,9	44,6	58,7	0	73	9	16,9
XXVII	10,7	16,1	4,5	2,4	48,2	37,6	0,7	0,3	2	1,1	44,6	58,7	1,5	72,9	0	24,2
XXVIII	11,9	17,5	4,1	2,1	48,8	37,9	0,7	0,3	1,5	0,8	44,9	58,8	13,6	68,2	0	17
XXIX	12,2	17,6	4	2,1	48,6	37,8	0,7	0,3	2	1,1	44,7	58,7	7	67,9	0	23,7

Фиг. 4

Прим.	Al/Ca		Ca		Al		Ti		K		O		Ni	
	мас./мас.	мол./мол.	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%
XX	5,2	7,7	7,1	4,1	37,0	31,6	0,0	0,0	1,6	1,0	40,1	57,8	14,1	5,5
XXI	7,7	11,5	5,0	2,9	39,0	32,9	0,0	0,0	1,7	1,0	40,7	57,9	13,6	5,3
XXII	5,4	8,0	6,8	3,9	36,5	31,4	0,6	0,3	1,4	0,8	39,9	57,7	14,8	5,8
XXIII	7,8	11,5	5,0	2,9	38,9	33,0	0,6	0,3	1,4	0,8	40,1	57,5	14,0	5,5
XXIV	7,3	10,8	5,3	3,1	38,7	33,1	0,6	0,3	1,7	1,0	39,5	57,0	14,2	5,6
XXV	8,0	11,8	4,7	2,7	37,6	32,1	0,5	0,3	1,5	0,9	40,2	57,9	15,5	6,1
XXVI	9,4	14,1	4,2	2,4	39,8	33,6	0,5	0,2	1,3	0,8	40,6	57,8	13,6	5,3
XXVII	10,7	16,1	3,7	2,1	39,2	33,3	0,6	0,3	1,6	1,0	40,3	57,7	14,6	5,7
XXVIII	11,9	17,5	3,3	1,9	39,9	33,7	0,6	0,3	1,2	0,7	40,6	57,8	14,4	5,6
XXIX	12,2	17,6	3,3	1,9	40,7	34,1	0,6	0,3	1,7	1,0	40,9	57,8	12,9	5,0

Фиг. 5

Прим.	Al/Ca		Ca		Al		Ti		K		O		Ni		α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Хибонит	Гроссит	β-глинозем К	Ni+Ni O
	мас./мас.	мол./мол.	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%	мас.%
XX	5,2	7,7	7,4	4,6	38,5	35,6	0,0	0,0	1,6	1,0	37,7	58,8	14,7	6,2	5,9	14,1	35,3	32,3	12,4
XXI	7,7	11,5	5,2	3,2	40,5	36,8	0,0	0,0	1,8	1,1	38,4	58,9	14,1	5,9	19,6	13,6	16,5	31,7	17,8
XXII	5,4	8,0	7,1	4,5	38,1	35,5	0,6	0,3	1,6	1,0	37,3	58,7	15,4	6,6	0	38,4	23,4	24,4	13,8
XXIII	7,8	11,5	5,2	3,2	40,4	37,2	0,6	0,3	1,3	0,8	37,7	58,5	14,6	6,2	0	65,8	1,7	19,2	13,3
XXIV	7,3	10,8	5,5	3,5	40,3	37,2	0,6	0,3	1,7	1,1	37,1	57,9	14,7	6,3	0	54	5,5	25,3	14,3
XXV	8,0	11,8	4,9	3,1	39,2	36,6	0,5	0,3	1,7	1,1	37,5	59,0	16,2	6,9	0	58,5	4,2	23,1	14,3
XXVI	9,4	14,1	4,4	2,5	41,3	35,4	0,5	0,2	1,3	0,8	38,3	55,4	14,1	5,6	0	62,6	1,7	20,1	15,7
XXVII	10,7	16,1	3,8	2,2	40,9	35,3	0,6	0,3	1,6	1,0	37,8	55,1	15,2	6,1	1,7	58,3	0	22,8	17,1
XXVIII	11,9	17,5	3,5	2,0	41,5	35,7	0,6	0,3	1,2	0,7	38,2	55,4	15,0	5,9	11,9	55,1	0	16,6	16,4
XXIX	12,2	17,6	3,5	2,0	42,1	35,9	0,6	0,3	1,6	0,9	38,7	55,7	13,3	5,2	6,8	56	0	22,2	14,9

6/6

Фиг. 6