

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202490027 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.04.15

(22) Дата подачи заявки  
2022.06.14

(51) Int. Cl. B01J 23/46 (2006.01)  
B01J 23/89 (2006.01)  
C01B 3/32 (2006.01)  
C01B 3/38 (2006.01)  
B01J 35/00 (2006.01)  
B01J 35/02 (2006.01)  
B01J 37/02 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ТАКИМ СПОСОБОМ

(31) 102021000015473

(32) 2021.06.14

(33) IT

(86) PCT/EP2022/066105

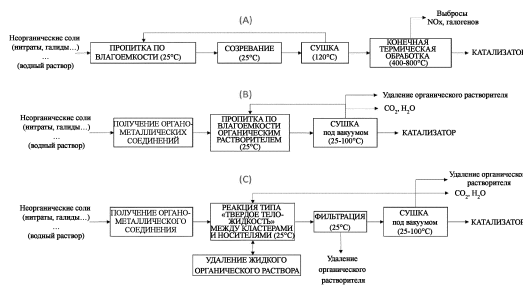
(87) WO 2022/263409 2022.12.22

(71) Заявитель:  
НЕКСТКЕМ ТЕК С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:  
Базини Лука Эудженио Риккардо,  
Якуаньелло Гаэтано, Салладини  
Аннарита (IT)

(74) Представитель:  
Хмара М.В. (RU)

(57) Способ получения катализатора, содержащего каталитические частицы, состоящие из переходных металлов, осажденные на носитель катализатора, включающий стадии, в которых обеспечивают контакт раствора металлкарбонильного или другого органометаллического комплекса переходного металла с носителем, осуществляют осаждение и поверхностное взаимодействие переходного металла на поверхности подложки и проводят разложение карбонила металла или органического комплекса посредством по меньшей мере одной термической обработки. Полученный катализатор успешно используют при производстве синтез-газа и в других высокотемпературных промышленных химических процессах.



A1

202490027

202490027

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ТАКИМ  
СПОСОБОМ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

5 Настоящее изобретение относится к способу получения катализаторов для высокотемпературных химических процессов и к катализаторам, полученным таким способом.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

10 В большинстве способов получения промышленных катализаторов для высокотемпературных химических процессов, протекающих в гетерогенной фазе, таких как катализаторы, используемые при производстве синтез-газа – интермедиата для важных химических процессов и процессов рафинирования, используют процедуры пропитки по влагоемкости (IWV; от англ.: incipient wet impregnation). Эти процедуры включают:

15 (A) физическую адсорбцию водного раствора неорганических солей на пористых слоях материала носителя катализатора, имеющего порошкообразную форму, форму дискретных частиц различной формы (гранул) или имеющего монолитную структуру, например – в форме сот, пены или сетки. Эти материалы носителей катализатора, далее обозначенные просто как «носитель», могут  
20 состоять из:

(i) неорганических оксидов, содержащих только один катион (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), и смешанных неорганических оксидов, содержащих несколько катионов, таких как, например, «шпинели» из оксидов Mg-Al, перовскиты, гидротальциты, оксиды циркония, стабилизированные иттрием;

25 (ii) металлические носители, на поверхностях которых выращены пористые оксидные слои, пригодные для пропитки (например, сплавы FeCrAl, на поверхностях которых различными способами выращены пористые оксидные слои);

(B) фазу сушки поверхностей, пропитанных водными растворами  
30 неорганических солей (например, нитратов, галидов Ni, Co, Fe и благородных переходных металлов, таких как Rh, Ru, Ir, Pt, Pd), в характерном случае – при температурах, превышающих  $100^\circ\text{C}$ ;

(C) фазу кальцинирования, во время которой неорганические соли разлагаются при высоких температурах, например – при температурах, лежащих в диапазоне от 450°C до 800°C, с образованием неорганических газообразных веществ (например, NO<sub>x</sub>, галогенов) и оксидных и/или металлических структур на  
5 поверхностях носителей катализаторов, содержащих каталитически активные центры.

Кроме того, в большинстве случаев необходима дополнительная стадия активации катализатора перед его использованием. Например, катализаторы на основе Ni для парового риформинга (SR; от англ.: Steam Reforming) после их  
10 помещения в реакторы и перед запуском установок требуют дополнительной стадии гидрогенизации для восстановления поверхностных частиц NiO до частиц металлического Ni. Следует отметить, что описанный способ, в частности – из-за высокотемпературных обработок, не обеспечивает получение специфических каталитических центров с характеристиками, определенными на молекулярном  
15 уровне, и, кроме того, требует использования соответствующих процентных содержаний активных металлов (например, катализаторы для SR имеют процентные содержания Ni, даже превышающие 15 масс. %). Кроме того, для высокотемпературных термических обработок требуются нагревательные печи, использующие электрическую энергию или, чаще, сжигание углеводородных  
20 соединений. Эти печи во время нагревания и разложения неорганических солей генерируют, кроме CO<sub>2</sub>, также токсичные неорганические газообразные соединения, которые нельзя выбрасывать в атмосферу без проведения адекватной обработки.

Кроме того, многие катализаторы, полученные этими способами и  
25 содержащие переходные металлы, такие как Ni, имеют пределы термодинамического сродства к реакциям образования углерода, что определяет, например – в способах производства синтез-газа, минимальные значения отношений количества молей пара к количеству молей атомов углерода (отношения, называемые Steam/Carbon или S/C) в смеси реагентов и минимальные  
30 значения отношений количества молей кислорода к количеству молей атомов углерода (отношения O<sub>2</sub>/C) при автотермическом риформинге (ATR; от англ.: Autothermal Reforming), некаталитическом частичном окислении (PO<sub>x</sub>; от англ.: Non-catalytic Partial Oxidation), каталитическом частичном окислении (CPO; от англ.: Catalytic Partial Oxidation) и каталитическом частичном окислении с малым

временем контакта (SCT-CPO; от англ.: Short Contact Time – Catalytic Partial Oxidation), основные характеристики которых описаны ниже в данном документе.

#### Производство синтез-газа

Синтез-газ промышленно производят с использованием способов парового риформинга (SR), некаталитического частичного окисления (POx) и автотермического риформинга (ATR). Относительно недавним вариантом SR-способа является способ риформинга с газовым обогревом (GHR; от англ.: Gas Heated Reforming), в котором по меньшей мере частично заменяют радиационное тепло, необходимое для эндотермических реакций каталитического парового риформинга, конвективным источником тепла, в характерном случае состоящим из: (i) горячих газов, образующихся в реакциях полного сгорания; и/или (ii) высокотемпературного синтез-газа, полученного с использованием ATR или POx способов. Кроме того, если SR и GHR способы интегрированы с ATR или POx способами, то их обозначают как способы комбинированного риформинга (CR; от англ.: Combined Reforming). Особенности способов, кратко указанные выше, описаны в многочисленных литературных источниках, среди которых мы отмечаем:

«*Technologies for large-scale gas conversion*» Aasberg-Petersen, K., Bak Hansen, J.-H., Christensen, TS, Dybkjaer, I., Christensen, P. Seier, Stub Nielsen, C., Winter Madsen, SEL, Rostrup-Nielsen, JR, Applied Catalysis A: General, 221 (1-2), p. 379, Nov 2001;

«*Synthesis Gas production by Steam Reforming*», Dybkjaer, Ib; Seier Christensen, P.; Lucassen Hansen V.; Rostrup-Nielsen, J.R., EP1097105A1;

«*Catalytic Steam Reforming*»; Rostrup-Nielsen, J.R.; pp-1-117, Catalysis Vol. 5, Edited by John R. Anderson and Michel Boudart.

Способ каталитического частичного окисления с малым временем контакта (SCT-CPO) еще не используют в промышленности, но он описан в многочисленных патентных документах, среди которых мы можем назвать: (A1), WO2016016257 (A1), WO2016016256 (A1), WO2016016253 (A1), WO2016016251 (A1), WO 2011151082, WO 2009065559, WO 2011072877, US 2009127512, WO 2007045457, WO 2006034868, US 2005211604, WO 2005023710, WO 9737929, EP 0725038, EP 0640559.

Также укажем следующие литературные источники:

«Issues in H<sub>2</sub> and synthesis gas technologies for refinery, GTL and small and distributed industrial needs»; Basini, Luca, Catalysis Today, 106 (1-4), p. 34, Oct 2005,

«Fuel rich catalytic combustion: Principles and technological developments in short contact time (SCT) catalytic processes», Basini, L.; Catalysis Today, 117 (4), 384-393; DOI: 10.1016 / j.cattod.2006.06.043 Published: 15 October 2006,

«Natural Gas Catalytic Partial Oxidation: A Way to Syngas and Bulk Chemicals Production \ IntechOpen»; G. Iaquaniello, E. Antonetti, B. Cucchiella, E. Palo, A. Salladini, A. Guarinoni, A. Lainati and L. Basini; <http://dx.doi.org/10.5772/48708>,

«Short Contact Time Catalytic Partial Oxidation (SCT-CPO) for Synthesis Gas Processes and Olefins Production»; L.E. Basini, A. Guarinoni, Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 17023-17037; <https://doi.org/10.1021/ie402463m>.

Синтез-газ используют во многих химических процессах, таких как синтез метанола и его производных, синтез аммиака и мочевины, синтез жидких углеводородов с использованием способа Фишера-Тропша и производство водорода, который, в свою очередь, имеет многочисленные применения в процессах рафинирования, в нефтехимических и тонких химических процессах, в электронной промышленности, в рафинировании металлов и в пищевой промышленности. Указанные промышленные процессы требуют различных композиций синтез-газа, как для повышения их энергетической эффективности, так и для снижения выбросов парникового газа (GHG; от англ.: greenhouse gas).

Кроме того, также возрастает использование синтез-газа в способах восстановления железосодержащих минералов, хотя до сих пор его в незначительной степени используют только в способах прямого восстановления (DR; от англ.: Direct Reduction). В этом случае синтез-газ в настоящее время получают SR-способами, в которых соответствующее количество CO<sub>2</sub> добавляют к пару в смесях реагентов (способы парового CO<sub>2</sub> риформинга; SCR; от англ.: Steam CO<sub>2</sub> Reforming).

#### Катализаторы для реакции частичного каталитического окисления

Наиболее активные виды переходных металлов, также описанные в литературе, для реакций каталитического частичного окисления (CPO) и, в частности, для реакций каталитического частичного окисления с малым временем контакта (SCT-CPO) включают Rh, Ir, Ru и Ni, а также их комбинации. Rh является

предпочтительным выбором среди благородных металлов, как вследствие его характеристик химической активности, так и потому, что Rh среди указанных металлов имеет наивысшую таммановскую температуру. Последняя является половиной температуры плавления металла и считается температурой, при которой начинаются процессы поверхностной агрегации (спекания) атомных частиц, которые приводят к образованию больших металлических агрегатов с эффектом снижения дисперсности активных каталитических центров и ухудшения свойств собственной химической активности катализатора. Эти вопросы также описаны в следующих литературных источниках:

10 - R. Merkle und J. Maier Stuttgart (Max Planck Institut fur Festkorperforschung), Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 11631166 (DOI:10.002/zaac.200400540);

- «*Fuel rich catalytic combustion: Principles and technological developments in short contact time (SCT) catalytic processes*»; L. Basini; Catalysis Today 117 (2006) 384-393;

15 - «*Two-dimensional modeling of partial oxidation of methane on Rhodium alumina support in a short time reactor*»; O. Deutschman, L.D. Schmidt, AIChE Journal; 44 (1998) pp. 2465-2477.

Заслуживает внимания то, что частицы Rh и Ir имеют специфические применения в начальной части слоев катализатора, где осуществляют CPO или SCT-CPO реакции, тогда как использование катализаторов, содержащих Ru и Ni, которые могут генерировать летучие и токсичные молекулы оксидов, предпочтительно в последующих зонах слоев катализатора, в которых смесь реагентов имеет низкое парциальное давление кислорода ( $P_{O_2}$ ), и в которых основными компонентами являются молекулы, обладающие восстановительными свойствами, то есть CO и  $H_2$ . Более конкретно, сообщают, что катализаторы, содержащие Ni, являются особенно подходящими, если  $P_{O_2}$  равно почти нулю в терминальной части слоев катализаторов, для завершения SCR реакций, а также для преобразования ненасыщенных углеводородных соединений, образующихся в начале слоя катализатора, в CO и  $H_2$ , как описано, например, в публикации US2017173568 A1 (B2). Несомненно, что образования ненасыщенных соединений в смесях синтез-газов необходимо избегать для предотвращения их накопления в реакторах и на поверхностях теплообменников, генерирующих пар и размещенных ниже по потоку относительно реакторов для охлаждения синтез-газа перед его использованием, как это имеет место, например, в указанных выше способах

производства аммиака и мочевины, при производстве метанола и его производных, водорода и в способах Фишера-Тропша.

Каталитически активные металлы в CPO и/или SCT-CPO способах, указанные выше, могут быть осаждены различными способами на поверхности оксидных носителей, таких как оксиды алюминия, магния, церия, циркона, лантана и другие оксиды, а также смешанных оксидов, также содержащих различные другие виды катионов и имеющих различные структуры, и на металлических носителях. Кроме того, носители могут иметь форму гранул с различной геометрией или форму монолитов, например – носители с сотовой структурой, носители с пенистой структурой или, в случае металлических носителей, со структурами в виде сетки или мелкоячеистой сетки различного рода.

Как указано выше, в промышленных способах осаждения каталитически активных металлов на носители катализаторов используют способы пропитки по влагоемкости (IVVI) водными растворами неорганических солей (см., например, US 5336655), и, как указано выше, известные способы имеют значительные недостатки, такие как необходимость проведения термических обработок или «кальцинирования» при высокой температуре, что снижает дисперсность каталитически активных металлов и поэтому требует использования больших количеств каталитически активных металлов и приводит к выделению токсичных веществ во время разложения неорганических солей, которые нельзя выбрасывать в атмосферу без дополнительной обработки, и которые необходимо удалять из отходящих производственных газов.

Кроме того, высокотемпературные термические обработки требуют использования нагревательных печей, потребляющих значительные количества энергии. Кроме того, полученные катализаторы в некоторых ситуациях требуют процессов активации. Например, в случае катализаторов с высоким содержанием Ni (в характерном случае – более 15 масс. %), например, используемых в SR способах, процессы активации необходимы для преобразования оксидных частиц в частицы металлического Ni перед использованием катализатора. Низкая дисперсность и большие количества каталитически активных металлов также повышают термодинамическое сродство к реакциям образования углеродсодержащих частиц и ограничивают S/C и O<sub>2</sub>/C отношения в смесях реагентов, которые не всегда являются пригодными для получения композиций синтез-газа, оптимальных для находящихся ниже по потоку процессов, в которых

используют синтез-газ, при общем снижении энергетической эффективности каталитических процессов.

Поэтому ощущается необходимость доступных новых способов получения катализаторов для промышленных химических процессов, которые устранят или  
5 уменьшат недостатки известных способов.

### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Поэтому один из аспектов настоящего изобретения относится к способу получения катализаторов для химических процессов, содержащих каталитические частицы, состоящие из одного или, предпочтительно, нескольких переходных  
10 металлов или соединений переходных металлов, осажденных на носитель, отличающемся тем, что он включает:

а) получение раствора в органическом растворителе органометаллического соединения переходного металла, образующего каталитические частицы, и обеспечение его контакта с носителем, причем органометаллическое соединение  
15 выбрано из карбониллов металла и комплексов переходного металла с органическими лигандами, а носитель выбран из группы, состоящей из неорганических оксидов, нитридов, оксинитридов, карбидов, боридов и соединений металла, на поверхности которых сформированы оксидные структуры;

б) осаждение раствора органометаллического соединения переходного  
20 металла на поверхность носителя с использованием процессов хемисорбции или физисорбции;

в) удаление органического растворителя из раствора переходного металла, осажденного на поверхность носителя, и полное или частичное разложение органометаллического соединения переходного металла, оставшегося на  
25 поверхности носителя, посредством по меньшей мере одной термической обработки, в результате чего одна или более каталитических частиц переходного металла осаждаются на носитель.

Другой аспект настоящего изобретения относится к катализатору, полученному описанным способом.

30 Следующим аспектом настоящего изобретения является использование катализатора в способах CO<sub>2</sub> риформинга (CR), парового риформинга (SR),



парового CO<sub>2</sub> риформинга (SCR), каталитического частичного окисления (CPO) и каталитического частичного окисления с малым временем контакта (SCT-CPO) для получения синтез-газа.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

5           Далее изобретение описано со ссылкой на прилагаемые графические материалы, где:

- Фиг. 1А является схемой способа получения катализатора согласно предшествующему уровню техники;

10           - Фиг. 1В-С, 2, 3, 4, 5 и 6 являются схемами вариантов осуществления способа получения катализатора по настоящему изобретению.

#### СВЕДЕНИЯ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

15           Согласно одному из аспектов настоящего изобретения реакции получения промышленных катализаторов и реакции получения синтез-газа предпочтительно проводят с использованием органических растворов органометаллических комплексов переходных металлов, причем органометаллические комплексы состоят из карбониллов металлов и/или комплексов переходных металлов с органическими лигандами.

20           Далее в описании термины «органометаллические соединения» или «органометаллические комплексы» переходных металлов использованы как взаимозаменяемые.

25           Карбонильные соединения, кроме физических взаимодействий с поверхностями носителей катализатора, способны также вступать в химические взаимодействия, обеспечивающие избирательную прививку каталитически активного металла на химически активные центры частиц носителя, например – на координационно ненасыщенные центры (с.и.с.; от англ.: coordinatively unsaturated sites) и кислотные центры Бренстеда и/или Льюиса. Что касается стадии в) способа, описанного выше, то термин «хемисорбция» означает адсорбцию с химической трансформацией адсорбированного органометаллического соединения, а термин «физисорбция» означает адсорбцию без химической трансформации и разложения адсорбированного соединения.

30

Согласно аспекту настоящего изобретения, также могут быть выбраны карбонильные соединения, так как во время их разложения десорбируются только  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

5 Кроме того, взаимодействие между этими органометаллическими соединениями и носителем можно адаптировать для получения монослоев или менее чем одного монослоя поверхностных частиц каталитически активного металла просто путем удаления органического растворителя посредством вакуумной обработки при комнатной температуре и последующей стадии умеренной сушки даже при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$ .

10 Если органометаллические соединения правильно выбраны, то реакции между их органическим раствором и поверхностями носителей катализатора можно направить в сторону образования монометаллических частиц или поверхностных кластеров, состоящих из двух или более атомов металлов, имеющих специфические свойства химической активности, которые невозможно  
15 спрогнозировать на основании известных характеристик органометаллических соединений в растворе или соединений металлов, полученных на поверхностях тех же носителей катализаторов способами пропитки по влагоемкости с использованием водных растворов солей тех же переходных металлов.

Карбонильные соединения можно выбрать из соединений, которые могут  
20 быть получены в простых реакциях карбонилирования из прекурсоров неорганических солей, таких как, например,  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ .

Альтернативно можно использовать комплексы переходных металлов с органическими лигандами, такими как ацетилацетонаты ( $\text{Acac} = \text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$ ),  
25 в которых переходными металлами являются, например, Ni, Fe, Co или благородные переходные металлы, такие как Rh, Ru, Ir, Pt, Pd.

Способ по настоящему изобретению не только усовершенствует известные способы получения катализаторов, но и повышает эффективность полученных катализаторов. В частности, выгодно использовать такие катализаторы в способах:  
30 i)  $\text{CO}_2$  риформинга (CR), ii) парового  $\text{CO}_2$  риформинга (SCR), iii) каталитического частичного окисления (CPO) или каталитического частичного окисления с малым временем контакта (SCT-CPO), которыми получают синтез-газ, который может быть использован в способах получения аммиака/мочевины, метанола и его

производных, водорода, а также в других способах, в которых также в ограниченном количестве используют полученный этими способами синтез-газ, таких как способы восстановления железосодержащих минералов.

Согласно настоящему изобретению, использование для получения катализаторов органометаллических соединений, в частности, таких, которые содержат лиганды, состоящие только из CO, таких как  $Rh_4(CO)_{12}$ ,  $Rh_6(CO)_{16}$ ,  $Ru_3(CO)_{12}$ ,  $Ir_4(CO)_{12}$ ,  $Fe_2(CO)_9$ ,  $Fe_3(CO)_{12}$ ,  $Co_2(CO)_8$ ,  $Co_4(CO)_{12}$ ,  $Co_6(CO)_{16}$ , позволяет получить следующие преимущества:

i) осаждение каталитических металлов за счет селективного взаимодействия между органометаллическими кластерами и химически активными центрами на поверхностях носителей катализаторов, получение материалов с высокой дисперсностью каталитических центров, за счет чего можно уменьшить количества переходных металлов с сохранением эффективности, равной или превышающей значения каталитической активности, и поэтому - значений комбинированной конверсии реагентов и селективности в отношении CO и  $H_2$ , по сравнению с катализаторами, полученными способами пропитки по влагоемкости, в которых используют водные растворы неорганических солей тех же переходных металлов;

ii) возможность получения конечных катализаторов для использования в реакторах с использованием нежестких термических обработок, что позволяет избежать стадий высокотемпературного кальцинирования, необходимых для разложения адсорбированных неорганических солей в способе пропитки по влагоемкости, в котором используют водные растворы, за счет чего предотвращаются выбросы NOx или других загрязняющих неорганических газообразных соединений;

iii) сокращение отходов металлов во время получения больших количеств промышленных катализаторов по сравнению с процедурами, в которых используют водные растворы неорганических солей, которые распыляют на носители катализаторов до достижения значений их влагоемкости, которые затем просушивают посредством испарения водного раствора;

iv) производство монолитных катализаторов с высокой дисперсностью активных металлов и, поэтому, каталитических центров, как в случаях, когда используют носители в форме гранул, так и в случаях, когда используют носители

с монолитными структурами, в частности – катализаторов, пригодных для использования в СРО и/или SCT-CPO реакторах, в которых критичным является снижение падения давления в реакторах, и поэтому обеспечивается возможность использования более выгодных рабочих условий с низким давлением, например –

5 в способах восстановления железосодержащих минералов.

Следует подчеркнуть, что использование органических растворов карбонильных кластеров обеспечивает:

i) осаждение активных металлов с использованием процедур пропитки по влагоемкости (IWI) органическими растворами; и

10 ii) осаждение активных металлов за счет реакций типа «твердое тело-жидкость», осуществляемых посредством диспергирования твердых носителей в органических растворах, содержащих карбонильные кластеры.

В связи с этим в научной литературе опубликованы обширные исследования по формированию и характеристикам химической активности

15 поверхностных частиц металлов, полученных посредством реакции типа «твердое тело-жидкость» между кластерами  $Rh_{12}(CO)_{12}$ ,  $Ir_4(CO)_{12}$  и  $Ru_3(CO)_{12}$ , диспергированными в растворителях н-гексане или тетрагидрофуране (THF; от англ.: tetrahydrofuran), и активными поверхностными центрами  $MgO$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ .

20 См. об этом:

«Drift and Mass Spectroscopic Studies on the Reactivity of Rhodium Clusters at the Surface of Polycrystalline Oxides» L. Basini, M. Marchionna and A. Aragno; J. Phys. Chem., Vol. 96, №. 23, 1992;

25 «Molecular and Temperature Aspects in Catalytic Partial Oxidation of Methane»; L. Basini, A. Guarinoni, A. Aragno; J. Catalysis, 190 (2000) pp. 284-295;

«Catalytic partial oxidation of natural gas at elevated pressure and low residence time»; L. Basini, K. Aasberg-Petersen, A. Guarinoni, M. Ostberg; Catalysis Today 64 (2001) 9-20;

30 «In Situ EXAFS Study of  $Rh/Al_2O_3$  Catalysts for Catalytic Partial Oxidation of Methane»; J.D. Grunwaldt, L. Basini, B.S. Clausen\*; J. Catal. 200 (2001) pp. 321-329;

- «DRIFT and Mass Spectrometric Experiments on the Chemistry and Catalytic Properties of Small Ir Clusters at the Surfaces of Poly-crystalline  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>»; L. Basini and A. Aragno, J. C.S. Faraday Trans. 1994, 90(5), 787-795;

5 - «Molecular Aspects in Syngas Production: the CO<sub>2</sub> Reforming Case»; L. Basini, D. Sanfilippo, J. Catal 157(1995) pp. 162-178.

#### Способы восстановления железных руд и использование синтез-газа

В способах восстановления железосодержащих минералов для производства стали в основном используют доменные печи (BF; от англ. blast furnaces), в меньшей мере - способы прямого восстановления (DR; от англ.: direct reduction) и в еще меньшей мере – способы жидкофазного восстановления.

15 Более конкретно, в способах производства стали с использованием доменных печей (BF) существуют проблемы с экологической стабильностью, связанные с загрязняющими выбросами, образующимися при производстве и использовании кокса и при подготовке железосодержащих минералов, требующей дробления, спекания и гранулирования.

В целом, загрязняющие выбросы включают моно- и полициклические ароматические углеводороды, соединения серы, твердые частицы и неорганические кислоты, и доменные печи также генерируют большие количества CO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>. Доменные печи производят расплавленный металл (литейный чугун) с высоким содержанием углерода (в характерном случае – примерно 4 масс. %), который затем преобразуют в сталь в кислородных конвертерах (BOF; от англ.: Basic Oxygen Furnaces). Использование синтез-газа, полученного вне доменной печи, а также использование коксового (COG; от англ.: coke oven gas) и доменного (BFG; от англ.: blast furnace gas) газов снижают выбросы загрязняющих веществ, 25 указанных выше, и образование парниковых газов, в частности, потому что сокращается производство и использование кокса, а также потому что повторно используются объемы COG и BFG, которые в противном случае были бы сожжены для получения тепловой и электрической энергии.

30 С другой стороны, кокс не используют в способах прямого восстановления (DR) железосодержащих минералов. Здесь восстанавливающий газ в характерном случае получают из природного газа (NG; от англ.: Natural Gas), который можно подавать прямо в DR реакторы, или его можно вначале преобразовать в синтез-газ с использованием блоков парового CO<sub>2</sub> риформинга. Прямовосстановленное

железо (DRI; от англ.: Direct Reduced Iron) образует губчатое железо (холодное железо прямого восстановления (CDRI; от англ.: Cold Direct Reduced Iron), горячее брикетированное железо (HBI; от англ.: Hot Briquetted Iron), горячее железо прямого восстановления (HDRI; от англ.: Hot Direct Reduced Iron), которые затем

5 плавят и преобразуют в сталь, в характерном случае – в электродуговых печах (EAF; от англ.: Electrical Arch Furnaces). В способах жидкофазного восстановления, с другой стороны, не используют ни кокс, ни NG, но используют уголь, который сжигают в чистом кислороде с образованием синтез-газа внутри реакторов. Такое решение, так же как DR, оказывает меньшее влияние на окружающую среду, чем

10 способы с использованием BF, и их использование растет. Поэтому очевидно, что технологии, в которых используют синтез-газ в способах восстановления железосодержащих минералов, являются и в возрастающей степени представляют собой выгодное решение для снижения неблагоприятного влияния на окружающую среду этих видов промышленной деятельности. Однако в этих случаях

15 производство синтез-газа, чтобы быть выгодным, часто должно приводить к смесям с высоким содержанием CO, которые можно получить при загрузке реакторов смесями с низкими отношениями S/C и высокими отношениями CO<sub>2</sub>/C в условиях, в которых известные катализаторы обладают высоким термодинамическим сродством к реакциям образования углеродсодержащих

20 остатков. Термодинамическое сродство снижается, как будет видно ниже, при использовании катализаторов по настоящему изобретению.

#### Получение металлкарбонильных кластеров

Получение карбонильного производного обычно осуществляют посредством восстановления соответствующего неорганического соединения. Выбор

25 восстанавливающего агента является наиболее критичным аспектом этого получения, но если используют CO<sub>2</sub>, может не требоваться дополнительный восстанавливающий агент. Продуктами окисления являются CO<sub>2</sub> ( $DG_f^\circ = -394$  кДжмоль<sup>-1</sup>) или COCl<sub>2</sub> ( $DG_f^\circ = -206$  кДжмоль<sup>-1</sup>), если исходным материалом является оксид металла или хлорид металла. Молекулярный водород также можно

30 использовать в качестве восстанавливающего агента в присутствии CO.

В сухих способах не используют растворитель. Во влажных способах используют безводный органический растворитель, обычно – углеводород или простой эфир. В виде исключения, в случае карбонильных производных Pt(II), Pd(II) и Au(I) в качестве растворителя можно использовать тионилхлорид (SOCl<sub>2</sub>),

поскольку он обеспечивает строго безводные условия для сохранения продукта реакции. В некоторых случаях воду также можно использовать в качестве реакционной среды с добавлением или без добавления специфического восстанавливающего агента. В последнем случае восстанавливающим агентом является СО, а карбонат является соответствующим продуктом окисления.

Некоторые способы получения, описанные в литературе, обычно требуют высоких значений температуры (от 50°C до 200°C) и давления (от 50 АТМ до 200 АТМ). Однако новейшие способы получения работают при комнатных или немного более высоких температурах и при атмосферном давлении.

10 В частности:

i)  $Rh_4(CO)_{12}$  можно получить из  $RhCl_3$  и СО в очень широком диапазоне давлений ( $P_{CO} = 1-20$  МПа), часто в присутствии акцептора галогена, такого как медь, серебро, кадмий или цинк. Природа продуктов зависит от температуры. При температуре, лежащей в диапазоне от 50°C до 80°C, в основном образуется тетрануклеарное соединение, тогда как при температуре, лежащей в диапазоне от 80°C до 230°C, преимущественным продуктом является  $Rh_6(CO)_{16}$ . Подробная процедура получения кластера с выходом от 80% до 90% при атмосферном давлении с использованием солей  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  описана в статье «*Tri-m-Carbonyl-Nonacarbonyl-Tetra-Rhodium;  $Rh_4(CO)_9(pCO)_3$* », S. Martinengo et al.; *Inorganic Syntheses, Volume 28, 1990, pages 243-245.*

ii)  $Ir_4(CO)_{12}$  можно получить посредством карбонилирования галидов иридия в присутствии акцептора галогенов (меди или серебра), обычно при высокой температуре и высоком давлении. Тем не менее, существуют способы получения, которые требуют низкого  $P_{CO_2}$ , например – равного 0,1 МПа. Здесь мы отметим процедуру, описанную в статье «*Dodeca-carbonyl-tera-Iridium:  $Ir_4(CO)_{12}$* »; S. Martinengo et al.; *Inorganic Syntheses, Volume 28, 1990, pages 245-248*, которая включает две стадии. На первой стадии  $IrCl_3 \cdot 3H_2O$  преобразуют в  $[Ir(CO)_2Cl_2]^-$  посредством высокотемпературного карбонилирования, а на второй стадии  $[Ir(CO)_2Cl_2]^-$  преобразуют в  $Ir_4(CO)_{12}$  при комнатной температуре вследствие частичного забуферивания образующейся кислотности.

iii) Также описаны способы получения  $Ru_3(CO)_{12}$  при атмосферном давлении СО с использованием гидратированного хлорида рутения (III)  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  в 2-этоксипропанолу или изопропанолу. Однореакторная процедура, описанная в

публикации «*Dodeca-carbonyl-tri-Ruthenium: Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>*» di M. Faure et al., in «*Transition Metal Carbonyl Compounds; 2004*»; pp. 110-115; <https://doi.org/10.1002/0471653683.ch3>», является идеальной для быстрой конверсии (3-4 часа) при давлении CO, равном 1 атм, умеренных количеств RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O в Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> с выходами, превышающими 90%. Фактически способ сочетает преимущества простоты, скорости, высокой эффективности и нечувствительности к влажности, что позволяет прямое использование всех коммерческих реагентов без дополнительной обработки.

iv) Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> можно получить посредством карбонилирования кобальтовых (II) солей органических или неорганических кислот синтез-газом при умеренных температурах и высоких давлениях (от 10 МПа до 18 МПа) в углеводородном растворителе. Однако существует способ синтеза, который требует более мягких условий и включает получение [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, из которого можно получить Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> посредством регулируемого окисления. Монометаллический анион получают посредством карбонилирования водного щелочного раствора соли кобальта (II) с использованием монооксида углерода в качестве восстанавливающего агента при атмосферном давлении и комнатной температуре. Тонкоизмельченный кобальт, полученный из галидов кобальта с Li/нафталином в простом диэтиловом эфире этиленгликоля (1,2-диэтоксэтана), преобразуют в Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> с хорошими выходами при 100°C и давлении 95 атм. Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> является продуктом термического декарбонилирования Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>.

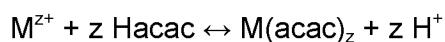
#### Получение ацетилацетонатов

Ацетилацетонаты металлов являются координационными комплексами, полученными из ацетилацетонатного аниона (CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub><sup>-</sup>) и ионов металлов, обычно – переходных металлов. Бидентатный ацетилацетонатный лиганд часто сокращенно обозначают как «асас». В характерном случае оба атома кислорода соединены с металлом с образованием шестичленного хелатного кольца. Однако в некоторых случаях асас также соединяется с металлами через центральный атом углерода; такой вид связи более характерен для переходных металлов третьего ряда, таких как платина (II) и иридий (III). Простейшие комплексы имеют формулу M(асас)<sub>3</sub> и M(асас)<sub>2</sub>. Также разработано много вариантов ацетилацетоната с различными заместителями R и R' вместо метильной группы (имеющих общую формулу R'COCH<sub>2</sub>COR'), в которых R и R' могут быть одинаковыми или разными, и каждый из них содержит до 6 атомов углерода. Многие из этих комплексов

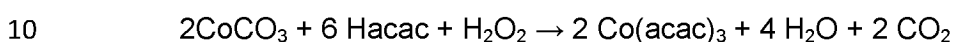


растворимы в органических растворителях, в отличие от родственных им галидов металлов. Вот некоторые из известных асас соединений:  $\text{Fe}(\text{асас})_3$ ,  $\text{Co}(\text{асас})_3$ ,  $\text{Ni}(\text{асас})_2$  и  $[\text{Ni}(\text{асас})_2]_3$ ,  $\text{Rh}(\text{асас})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{асас})_3$ ,  $\text{Ir}(\text{асас})_3$ ,  $\text{Ir}(\text{асас})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Pt}(\text{асас})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{асас})_2$ .

- 5           Общий способ синтеза состоит в обработке соли металла ацетилацетоном ( $\text{асасH}$ ).



Однако в некоторых случаях можно также использовать карбонатную соль переходного металла в следующей реакции:



Реакции типа «твердое тело-жидкость» между органическими растворами  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  и Асас комплексов Ni, Co, Fe, Rh, Ir, Ru, Pd, Pt с носителями катализаторов

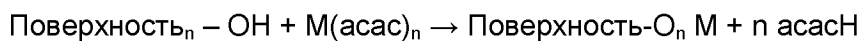
- 15           Химическая активность в реакциях типа «твердое тело-жидкость» растворов в н-гексане и THF карбонильных кластеров  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  с поликристаллическими поверхностями  $\text{MgO}$ , имеющими малую удельную площадь поверхности (примерно  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ ),  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , подробно описана выше. Коротко говоря, если ограничить обсуждение только  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  носителем, то способ позволяет получить монослой или менее чем монослой  $\text{M-O-Rh}'(\text{CO})_2$ ,  $\text{M-HIr}_4(\text{CO})_{11}$ ,  $[\text{M-O-Ru}(\text{CO})_2]_n$  ( $n > 2$ ). См. по этой теме: «*Reactivity of Ruthenium Carbonyls on Metal Oxide Surfaces: Effects of the Surface Acid-Base Chemistry*»; S. Uchiyama, B.C. Gates; *Inorganica Chimica Acta*, 147 (1988) 65-70; и «*Surface characterization of the  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\text{-Al}_2\text{O}_3$  system: I. Interaction with the hydroxylated surface*»; A. Zecchina et al., *J. Catal.*, 74 (1982), pp. 225-239;
- 20
- 25           [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90029-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90029-X)

- Следует также отметить, что реакции дезагрегации кластеров в монометаллических частицах являются более эффективными на поверхностях  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  и менее эффективными на  $\text{MgO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ . В любом случае, сушка в условиях умеренного вакуума и/или мягкие термические обработки разлагают
- 30           поверхностные карбонильные частицы, оставляя обнаженные атомы металла на носителях катализаторов. Однако также следует отметить, что карбонилированные материалы, полученные после сушки, уже являются активными в реакциях SR,

SCR, CPO и SCT-CPO и трансформируются во время начальных реакций в конечные частицы кластеров незащищенного металла на поверхностях катализатора.

Практически все асас комплексы, растворимые в органических растворителях (например, MeOH, THF, CHCl<sub>3</sub>) могут реагировать через взаимодействия типа «жидкость-твердое тело» с координационно ненасыщенными поверхностными центрами (с.и.с.) носителей. Что касается поверхностных OH-групп, то по-видимому существует корреляция между кислотно-основной чувствительностью асас комплекса и его химической активностью в отношении этих групп, то есть асас комплексы, являющиеся нестабильными в присутствии OH<sup>-</sup>, реагируют с щелочной OH-группой, а комплексы, чувствительные к H<sup>+</sup>, реагируют (до некоторой степени) с кислотными группами. См. «*Interaction of Transition-metal Acetylacetonates with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces*»; J.A. Rob van Veen, Gert Jonkers and Wim H. Hesselink, J. Chem. SOC., Faraday Trans. I, 1989, 85(2), 389413.

Некоторые из этих реакций в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носителей можно представить в виде следующих уравнений:



(где M = Rh, Ru, Ir, Pd, Pt, Ni, Fe, Co, ...)

Пропитка по влагоемкости (IWI) носителей катализаторов органическими растворами Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> и Асас комплексами Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Ir, Pt, Pd

В этом случае концентрированные органические растворы (например, в н-гексане или THF) карбонильных кластеров или другие растворы (в MeOH, THF, CHCl<sub>3</sub>) асас комплексов распыляют или капают на носители катализаторов, которые затем сушили под вакуумом при умеренных температурах, в характерном случае – в диапазоне от 25°C до 100°C. Способ является сходным с IWI способом с использованием водных растворов неорганических солей (например, Rh(NO)<sub>3</sub>, Ir(NO)<sub>3</sub>, Ru(NO)<sub>3</sub>), но после пропитки сушку и термические обработки проводят при значительно более низких температурах или просто под вакуумом, поскольку катализатор не содержит неорганических анионных веществ, которые необходимо термически разложить при высоких температурах для приобретения

каталитической эффективности. Следует отметить, что IWI способ может вызывать как феномен хемисорбции (при котором органометаллическое соединение химически реагирует с активными центрами носителя и разлагается), так и феномен физисорбции (при котором органометаллическое соединение адсорбируется на носителе, но не преобразуется химически).

Описание инновационных способов получения катализаторов и новых продуктов, полученных этими способами

Новые способы получения катализаторов и новые каталитические продукты получают посредством соответствующей комбинации трех способов получения, а именно:

(A) IWI способов с водными растворами неорганических солей;

(B) IWI способов с использованием органических растворов органометаллических соединений;

(C) реакций типа «твердое тело-жидкость» между органическими растворами органометаллических комплексов и носителями катализаторов, диспергированными в том же растворителе.

Блок-схемы, описывающие эти способы, схематически изображены на Фиг. 1.

Способ (A) требует наивысших температур кальцинирования, которые приводят к выбросам загрязняющих неорганических газообразных соединений, которые нельзя свободно выбрасывать в атмосферу (например, NOx и галогенов).

Способ (B) не требует стадии кальцинирования, но включает стадию получения органометаллического соединения и затем обеспечивает химическое и/или физическое взаимодействие между твердым носителем и органометаллическими соединениями, приводящее к получению катализаторов, которые также могут содержать большие количества каталитически активных металлов.

Способ (C), так же как (B), не требует стадии кальцинирования и включает стадию получения органометаллического соединения, но обеспечивает избирательное осаждение каталитически активных металлов за счет реакций типа

«твердое тело-жидкость», что также позволяет осаждение монослоев или менее чем монослоев каталитически активных частиц на носителях катализаторов.

Способы (B) и (C) не только исключают выбросы NOx и галидов и не требуют стадий кальцинирования, но и являются очень эффективными в отношении получения специфических характеристик композиций на поверхностях катализаторов, в частности – в случаях, когда выгодны малые количества (то есть монослои, которые меньше монослоя) активных металлов и высокая дисперсность каталитических центров. Кроме того, способы (B) и (C) обеспечивают получение биметаллических или триметаллических катализаторов с использованием гораздо более простых и более эффективных процедур.

Фиг. 2, 3 и 4 включают комбинации способов (A) + (B) = (D) или (A) + (C) = (E) и (B) + (C) = (F), применимые, в частности, для сочетания осаждения относительно больших количеств переходных металлов, таких как Ni, Fe, Co, способом (A) и относительно малых количеств благородных металлов, таких как Rh, Ru, Ir способами (B) или (C). Комбинация способов (B) и (C) обеспечивает такие же возможности, что и комбинации способов (A) и (B) или (A) и (C), но исключает необходимость высокотемпературных обработок и выбросы NOx или галидных соединений и образование больших поверхностных агрегатов металлов при той же концентрации активных металлов.

Фиг. 5 и 6 включают другие комбинированные способы (B) + (A) = (G) и (C) + (A) = (H), применимые для осаждения сравнимых количеств переходных металлов, таких как Ni, Fe, Co, способом (A) и благородных металлов, таких как Rh, Ru, Ir, способами (B) или (C) с возможностью также получения сплавов металлов на поверхностях катализаторов.

Эти способы получения можно использовать с носителями катализаторов в порошкообразной форме, в форме гранул, с монолитными носителями или с любой другой формой структурированного носителя. Последние, как уже указано, особенно хорошо подходят для снижения падений давления на слоях катализаторов. Фактически обнаружено, что падения давления, полученные при использовании структурированных катализаторов, могут быть на два порядка меньше по величине, чем падения давления, полученные на уплотненных слоях. Кроме того, монолитные носители могут также снижать радиальные и осевые градиенты температуры вследствие большей эффективной теплопроводности и регулярности внутреннего пути, что обеспечивает работу в ламинарном режиме.

Кордиерит, смесь оксидов Mg, Si и Al, экструдированный в форме монолита для обработки выхлопных газов автомобилей, является часто используемым высокотемпературным структурированным носителем; см. в этой связи «*Nano-Array Integrated Structured Catalysts: A New Paradigm upon Conventional Wash-Coated Monolithic Catalysts?*»; Weng, J.; Lu, X.; Gao, P.-X. *Catalysts* 7(2017) pp. 253-280.

Другие монолитные керамические материалы имеют пеноструктуру, состоящую из различных оксидов, например –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , нитридов, например –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , боридов, например – BN, и карбидов, например – SiC. Кроме того, монолитные металлические носители, такие как FeCrAl сплавы, также используют, если предпочтительно повысить способность к кондуктивной теплопередаче внутри слоя катализатора, см. в этой связи: «*FeCrAl as a Catalyst Support*»; Gianluca Pauletto, Angelo Vaccari, Gianpiero Groppi, Lauriane Bricaud, Patricia Benito, Daria C. Boffito, Johannes A. Lercher, and Gregory S. Patience; *Chemical Reviews*, 2020; <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00149>.

Эти структурированные катализаторы используют в многочисленных реакциях. Первые применения включали обработку выхлопных газов, селективное каталитическое восстановление (SCR; от англ.: selective catalytic reduction)  $\text{NO}_x$ , деструкцию летучих органических соединений (VOC; от англ.: volatile organic compounds) и каталитическое горение. В настоящее время разработаны другие реакции, включающие SR и SCR с паром и  $\text{CO}_2$  (SCR) природного газа или метанола, частичное каталитическое окисление (CPO) природного газа, способ сдвига фаз «вода-газ» (WGS; от англ.: Water Gas Shift), синтез Фишера-Тропша (FT; от англ.: Fischer-Tropsch), реакция окислительного сочетания метана (OCM; от англ.: oxidative coupling of methane).

Самые новые способы получения катализаторов на носителях из FeCrAl сплава часто являются трудоемкими и времязатратными. Это способы, которые включают серии стадий, например, таких как выращивание слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на наружной поверхности FeCrAl сплава, получение порошков гамма-оксида алюминия, возможно модифицированных стабилизатором, их пропитка водными растворами, содержащими соли благородных металлов, кальцинирование в воздухе, восстановление водородом, получение суспензии порошка благородного металла-оксида алюминия, многократные погружение в суспензию и сушка носителя из FeCrAl сплава и заключительное кальцинирование, см. в этой связи: «*Premixed*

*metal fibre burners based on a Pd catalyst*»; I. Cerri, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia; Catal. Today 83 (2003); 19-31.

Другие способы включают получение гидротальцитных соединений, содержащих благородные металлы, с последующим кальцинированием и спонтанным осаждением вследствие гальванического смещения или реакции электроосаждения; см. в этой связи: «*Preparation of 3D electrocatalysts and catalysis for gas-phase reactions, through electrodeposition or galvanic displacement*»; M. Musiani, S. Cattarin, S. Cimino, N. Comisso, L. Mattarozzi, L. Vazquez-Gomez, E. Verlato; J. Appl. Electrochem.; 45(2015) pp. 715-725. DOI 10.1007/s10800-015-0808-1.

В способе по настоящему изобретению использование органических растворов органометаллических соединений, таких как карбонильные кластеры и/или ацетиацетонаты, можно применить, в частности, для осаждения частиц благородных металлов как на керамические носители, например – кордиерит, так и на металлические носители, например – FeCrAl сплавы, с использованием IVI способов и способов с реакцией типа «твердое тело-жидкость», описанных выше. Использование этих способов обеспечивает снижение сложности сушки, кальцинирующих обработок и восстановительных обработок, которые можно полностью исключить, а также достижение повышения качества свойств катализатора в отношении распределения и адсорбции благородного металла с эффектом улучшения его характеристик и долговечности.

Сходным образом, описанный способ можно применить к стеночным реакторам, которые содержат стенки, покрытые каталитическими частицами. В некоторых случаях эти реакторы сконструированы с сочетанием экзотермической реакции, такой как горение, на одной стороне стенки и проведения эндотермической реакции на другой стороне; см. в этой связи: «*Thermal and hydrothermal stability of a metal monolithic anodic alumina support for steam reforming of methane*»; Yu Guo, Lu Zhou, Hideo Kameyama; Chem. Eng. J. 168 (2011) 341-350; doi:10.1016/j.cej.2011.01.036. В этом случае тепло, выделяющееся при экзотермической реакции, передается прямо на другую сторону стенки и запускает эндотермическую реакцию; такая конфигурация значительно снижает сопротивление теплопередаче межфазного слоя и соответственно увеличивает скорость и эффективность теплопередачи в среду, в которой протекают каталитические реакции. Недавно также были предложены электрифицированные реакторы такого типа для парового риформинга (SR) метана; см. в этой связи:

«*Electrified methane reforming: A compact approach to greener industrial hydrogen production*»; Wismann et al., Science 364 (2019) 756-759; «*Thermal and hydrothermal stability of a metal monolithic anodic alumina support for steam reforming of methane*»; Yu Guo, Lu Zhou, Hideo Kameyama; Chemical Engineering Journal 168 (2011) 341-350; doi:10.1016/j.cej.2011.01.036.

Способы получения с использованием органометаллических соединений также особенно хорошо подходят для этих прикладных задач.

В целом, сообщают, что описанные способы обеспечивают получение катализаторов с высокодиспергированными частицами металла (степень дисперсности около 100%), и поэтому они являются особенно удобными, если желательно использовать каталитические системы с низким содержанием активных металлов, и в частности – благородных металлов.

Кроме того, эти катализаторы обнаружили более высокую активность при SR, CR, SCR в присутствии больших количеств CO<sub>2</sub> и при каталитическом частичном окислении (CPO), даже при малом времени контакта (SCT-CPO). В этих случаях катализаторы, полученные с использованием органометаллических прекурсоров, продемонстрировали более высокую собственную активность, чем известные материалы, и хорошие свойства реакционной способности в отношении реакций получения синтез-газа в таких условиях протекания реакции, в которых имеется высокое термодинамическое сродство к образованию углеродных частиц, то есть в условиях, в которых используют низкие значения отношений S/C, и поэтому в смесях реагентов присутствуют малые количества пара.

Фактически обнаружено, что катализаторы, полученные способами, в которых используют органометаллические прекурсоры таких элементов, как Ni, Co, Fe, и относительно малые количества благородных металлов, таких как Rh, Ir, Ru, обеспечивают протекание реакций SR, SCR, CPO и SCT-CPO в таких условиях, в которых катализаторы, полученные известными способами, деактивируются вследствие образования углеродсодержащих остатков.

Далее изобретение иллюстрировано со ссылкой на приведенные ниже примеры, представленные в качестве неограничивающих примеров.

## ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

### Пример 1 (сравнительный)

Образец Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получили с использованием способа пропитки по влагоемкости (IWI) с последующими обработками посредством сушки и кальцинирования согласно схеме, схематично изображенной на Фиг. 1А. Пропитку по влагоемкости выполнили с использованием водного раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (27 масс. % Ni), который капали на образец  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, состоявший из сфер диаметром 2 мм, имевших удельную площадь поверхности, равную 11 м<sup>2</sup>/г, и пористость, равную 0,57 см<sup>3</sup>/г (средний диаметр пор 350 Å). Удельную площадь поверхности измеряли способом Брунауэра, Эммета и Теллера (BET; от англ.: Brunauer, Emmet and Teller) (J. Am. Chem. Soc. 1938, 60 (2), 309) коммерческим прибором, тогда как для измерения пористости и диаметра пор использовали ртутную порометрию и измерение физисорбции молекул газа (N<sub>2</sub>). Образец высушили при 120°C в течение 2 часов при скорости нагрева, равной 3°C/мин. Процедуры IWI и сушки повторили два раза, после чего образец нагрели до 750°C при скорости нагрева, равной 3°C/мин, и выдержали в течение двух часов для разложения нитратных солей.

Измерения посредством дифракции рентгеновских лучей (XRD; от англ.: X-ray diffraction) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) показали, что частицы Ni присутствовали в форме кластеров NiO с размером, преимущественно лежавшим в диапазоне от 15 нм до 25 нм.

Полученный материал, содержащий 2,9 масс. % Ni, потребовал восстановительной обработки потоком H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, содержащим 10 об. % H<sub>2</sub>, которую провели посредством повышения температуры от 25°C до 500°C со скоростью нагрева, равной 3°C/мин, и выдерживания катализатора при 500°C в течение 3 часов. Эта обработка преобразовала частицы оксида Ni на поверхности  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носителя в агрегаты металлического Ni, генерировавшие каталитически активные центры для получения синтез-газа.

#### Пример 2 (сравнительный)

Образец Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получили с использованием способа пропитки по влагоемкости (IWI) и термических обработок посредством сушки и кальцинирования согласно схеме, изображенной на Фиг. 1А, с использованием водного раствора, содержавшего Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (12,5 масс. % Rh), который капали на образец  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, состоявший из сфер диаметром 2 мм с удельной площадью поверхности, равной 11 м<sup>2</sup>/г, пористостью, равной 0,57 см<sup>3</sup>/г, и средним диаметром пор, равным 350 Å. После пропитки материал высушили при 120°C в течение 2



часов при скорости нагрева, равной 3°C/мин. Процедуры IWI и сушки повторили три  
раза, после чего образец нагрели до 750°C при скорости нагрева, равной 3°C/мин,  
и оставили при максимальной температуре, достигнутой за два часа, для  
разложения нитратных солей. Конечный материал, охлажденный до комнатной  
5 температуры, содержал 1,0 масс. % Rh. XRD и SEM измерения показали, что  
частицы Rh присутствовали в форме поверхностных кластеров Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размер  
которых лежал в диапазоне от 10 нм до 50 нм.

Перед использованием для получения синтез-газа материал восстановили  
поток H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, содержащим 10 об. % H<sub>2</sub>, повысив температуру от 25°C до 500°C  
10 со скоростью нагрева, равной 3°C/мин, и выдержав катализатор при 500°C в  
течение 3 часов.

### Пример 3 (сравнительный)

Образец Rh-Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получили с использованием способа пропитки по  
влажемкости (IWI) и термических обработок посредством сушки и  
15 кальцинирования согласно схеме, изображенной на Фиг. 1А, с использованием  
двух водных растворов, первый из которых был раствором Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (27 масс. % Ni),  
а второй - раствором Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (12,5 масс. % Rh), которые капали на образец α-  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, состоявший из сфер диаметром 2 мкм с удельной площадью поверхности,  
равной 11 м<sup>2</sup>/г, и пористостью, равной 0,57 см<sup>3</sup>/г, при среднем диаметре пор,  
20 равном 350 Å. Объемы растворов Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> были отрегулированы так,  
чтобы получить раствор, имевший отношение Rh/Ni, равное 0,25 г/г и 0,14  
моль/моль. Образец высушили при 120°C в течение 2 часов при скорости нагрева,  
равной 3°C/мин, и повторили процедуры IWI и сушки два раза, после чего образец  
нагрели до 750°C при скорости нагрева, равной 3°C/мин, и оставили на два часа  
25 при этой температуре для разложения нитратных солей.

Конечный материал, охлажденный до комнатной температуры со скоростью  
10°C/мин, содержал 2,6 масс. % Ni и 0,7 масс. % Rh. XRD и SEM измерения  
показали, что частицы Ni присутствовали в форме частиц NiO, размер  
большинства которых лежал в диапазоне от 10 нм до 15 нм, а частицы Rh  
30 присутствовали в форме поверхностных кластеров Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, размер большинства  
которых было трудно определить. Перед использованием в реакциях получения  
синтез-газа материал восстановили потоком H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>, содержащим 10 об. % H<sub>2</sub>,  
повысив температуру от 25°C до 500°C со скоростью нагрева, равной 3°C/мин, и  
выдержав катализатор при 500°C в течение 3 часов.

### Примеры 4-6

Приготовили образцы Rh, Ru, Ir, осажденных на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  носители (с такими же свойствами, как у описанных в Примерах 1-3), получив катализаторы, содержавшие 1 масс. % благородных металлов. Проведенная процедура схематично показана на Фиг. 1В, и она включала стадию IWI, выполненную посредством капельного нанесения раствора на основе безводного THF, содержавшего 10 масс. % благородных металлов  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  (Пример 4),  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (Пример 5) или  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  (Пример 6), на носители из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Более конкретно, стадию пропитки по влагоемкости проводили во вращающемся сосуде (20 об/мин). Кластеры благородных металлов реагировали с поверхностями с образованием монослоя поверхностных частиц, преимущественно  $\text{M(I)}$  дикарбонилы ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}$ ), до полного потребления координационно ненасыщенных поверхностных центров (с.и.с.), тогда как избыточные кластеры металлов накапливались на поверхности в форме физически адсорбированных частиц. Эта информация была получена посредством проведения инфракрасной спектроскопии диффузного отражения (DRIFT; от англ.: diffuse reflectance infrared spectra) на полученных таким способом образцах. Растворитель удаляли под низким вакуумом, и материалы нагревали в воздухе до достижения  $150^\circ\text{C}$  при скорости нагрева, равной  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Во время термической обработки карбонильные кластеры разлагались с образованием преимущественно молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , оставляя мелкие агрегаты Rh на поверхностях  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Полученные таким образом материалы использовали в реакциях получения синтез-газа (SR, SCR, CPO, SCT-CPO) без дополнительной обработки и без необходимости кальцинирования и восстановления в потоке смесей, содержащих водород.

25

### Примеры 7-12

Образцы, содержащие Rh, получали при комнатной температуре посредством добавления по каплям красного раствора  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  (5 масс. % Rh) в н-гексане в суспензию оксидов, гранулированных в том же растворителе, согласно схеме из Фиг. 1С. Гранулы имели диаметр частиц, равный 2 мм, и малую удельную площадь поверхности, лежащую в диапазоне от  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ . Гранулы состояли из: i)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Пример 7), ii) оксидов  $\text{MgAlOx}$  типа шпинели (Пример 8), iii)  $\text{CeO}_2$  (Пример 9),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Пример 10), iv)  $\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{CeO}_2$  (Примеры 11-12). За реакцией типа «твердое тело-жидкость» между растворами, содержащими органометаллические соединения, и оксидными поверхностями наблюдали по

обесцвечиванию растворов, содержавших карбонильные кластеры. Через два часа твердое вещество отделяли посредством фильтрации и просушивали под вакуумом при комнатной температуре. DRIFT спектры (инфракрасная спектроскопия с диффузным отражением и преобразованием Фурье) образцов, полученных таким способом, выявили расширение полос поглощения карбонильных групп при 2085 см<sup>-1</sup> и 2008 см<sup>-1</sup> в образце Rh/MgAlOx и при 2090 см<sup>-1</sup> и 2010 см<sup>-1</sup> в образце Rh/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти полосы были отнесены к поверхностным частицам Rh(I)(CO)<sub>2</sub>, образовавшимся за счет окислительной дезагрегации родиевого кластера, содержавшего OH группы, на поверхности поликристаллических оксидов.



В ИК-спектрах образцов с Rh, осажденным на носителях CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>\*3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>\*3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, были обнаружены пики при 2095 см<sup>-1</sup> и 2010 см<sup>-1</sup>, отнесенные к монометаллическим частицам Rh, и плечо вблизи 2110 см<sup>-1</sup>, отнесенное к карбонильному комплексу с атомами родия со степенью окисления более +1. Катализаторы не требовали дополнительной термической обработки перед их использованием в реакциях получения синтез-газа.

Количество Rh, адсорбированного на La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>\*3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответствовало 0,15 масс. %. Количество Rh, адсорбированного на ZrO<sub>2</sub>\*3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*CeO<sub>2</sub>, соответствовало 0,2 масс. %. Содержание Rh в образцах MgAlOx соответствовало 0,5 масс. %, тогда как количество Rh в образцах α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub> было равно, соответственно, 0,3 масс. % и 0,4 масс. %. Эти значения содержания Rh и спектроскопическая информация показали, что использованный способ обеспечил 100%-ную дисперсность Rh на каждом образце, и что поверхности частиц содержали менее одного монослоя Rh.

### Пример 13

Был использован способ получения (D), показанный на Фиг. 2, в котором первоначально получили образец Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> посредством IWI с использованием, как в Примерах 1 и 3, водного раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (27 масс. % Ni), который капали на сферические образцы α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имевшие диаметр, равный 2 мм, удельную площадь поверхности, равную 11 м<sup>2</sup>/г, и пористость, равную 0,57 см<sup>3</sup>/г. Стадию пропитки повторили два раза, и за каждой стадией пропитки следовала термическая обработка при 120°C в течение 2 часов, как описано в Примерах 1 и 3. Затем

образец кальцинировали при 750°C в течение 2 часов. После охлаждения полученный материал снова обработали посредством IWI с использованием раствора  $Rh_4(CO)_{12}$  в THF, как в Примере 4. После последней стадии пропитки выполнили стадию вакуумной сушки и термическую обработку в воздухе при 120°C в течение двух часов при скорости нагрева, равной 3°C/мин, как описано в Примере 4. Конечный катализатор содержал 2,9 масс. % Ni и 0,9 масс. % Rh и был использован в реакциях получения синтез-газа без дополнительной стадии восстановления.

#### Пример 14

10 Был использован способ получения (E), показанный на Фиг. 3, в котором первоначально получили образец Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> посредством IWI с использованием, как в Примере 13, водного раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (27 масс. % Ni), который капали на сферические образцы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имевшие диаметр, равный 2 мм, удельную площадь поверхности, равную 11 м<sup>2</sup>/г, и пористость, равную 0,57 см<sup>3</sup>/г. Стадию пропитки 15 повторили два раза, и за каждой стадией пропитки следовала термическая обработка при 120°C в течение 2 часов, как описано в Примере 13. Затем образец кальцинировали при 750°C в течение 2 часов и после охлаждения его погрузили в раствор  $Rh_4(CO)_{12}$  в н-гексане, который химически адсорбировался, как в Примерах 7-12, посредством реакции с координационно ненасыщенными центрами (с.и.с.) 20 поверхностей  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO. Через два часа твердое вещество отделили посредством фильтрации и высушили под вакуумом при комнатной температуре. Не требовалось дополнительной термической или восстановительной обработки для использования катализатора в реакциях получения синтез-газа. Конечный катализатор содержал 2,9 масс. % Ni и 0,5 масс. % Rh.

25

#### Пример 15

Был использован способ получения (F), показанный на Фиг. 4, в котором в начальной стадии IWI использовали сферы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, описанные в предыдущих Примерах 1-14, но использованным раствором был раствор Ni(acac)<sub>3</sub> в THF. Получили образец, который высушили под вакуумом и затем нагрели до 150°C в 30 течение 2 часов при скорости нагрева, равной 3°C/мин. После охлаждения сферы погрузили в раствор  $Rh_4(CO)_{12}$  в н-гексане, обеспечивающий реакции типа «твердое тело-жидкость» между координационно ненасыщенными центрами (с.и.с.) поверхностей  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащими Ni, и карбонильными кластерами. Через два часа твердое вещество отделили посредством фильтрации и высушили

под вакуумом при комнатной температуре. Не было проведено дополнительных термических или восстановительных обработок перед использованием полученного таким способом катализатора, который содержал 2,7 масс. % Ni и 0,5 масс. % Rh, в реакциях получения синтез-газа.

5

#### Пример 16

Были использованы способы получения (F и D), показанные на Фиг. 4 и 2, в которых в начальной стадии IWI использовали сферы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , описанные в предыдущем Примере 15, и раствор  $\text{Ni}(\text{acac})_3$  в THF. Полученный образец высушили под вакуумом и затем нагрели до  $150^\circ\text{C}$  в течение 2 часов при скорости нагрева, равной  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ . После охлаждения сферы вначале погрузили в раствор  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  в н-гексане, обеспечивающий реакции типа «твердое тело-жидкость» между координационно ненасыщенными центрами (с.и.с.) поверхностей  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащими Ni, и карбонильными кластерами. Через два часа твердое вещество отделили посредством фильтрации и высушили под вакуумом при комнатной температуре. Высушенный образец затем обработали способом IWI с использованием раствора  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  в н-гексане. Не было проведено дополнительных термических или восстановительных обработок перед использованием полученного таким способом катализатора, который содержал 2,6 масс. % Ni, 0,4 масс. % Rh и 0,3 масс. % Ru, в реакциях получения синтез-газа.

20

#### Пример 17

Были использованы способы получения (F и D), показанные на Фиг. 4 и 2, с использованием сфер  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , описанных в предыдущих Примерах 15 и 16, для начальной стадии IWI с использованием раствора  $\text{Ni}(\text{acac})_3$  в THF. Полученный образец высушили под вакуумом и затем нагрели до  $150^\circ\text{C}$  в течение 2 часов при скорости нагрева, равной  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ . После охлаждения сферы вначале погрузили в раствор  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  в н-гексане, обеспечивающий реакции типа «твердое тело-жидкость» между координационно ненасыщенными центрами (с.и.с.) поверхностей  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащими Ni, и карбонильными кластерами. Через 2 часа твердое вещество отделили посредством фильтрации и высушили под вакуумом при комнатной температуре. Высушенный образец затем обработали способом IWI с использованием раствора  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$  в н-гексане. Не было проведено дополнительных термических или восстановительных обработок перед использованием полученного таким способом катализатора, который содержал 2,6 масс. % Ni, 0,4 масс. % Rh и 0,3 масс. % Ru, в реакциях получения синтез-газа.

30

Пример 18

Были использованы способы получения (F и D), показанные на Фиг. 4 и 2, с использованием сфер  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , описанных в предыдущих Примерах 15-17, для начальной стадии IWI с использованием раствора  $\text{Ni}(\text{acac})_3$  и  $\text{Co}(\text{acac})$  в THF.

- 5 Полученный образец высушили под вакуумом и затем нагрели до  $150^\circ\text{C}$  в течение 2 часов при скорости нагрева, равной  $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ . После охлаждения сферы вначале погрузили в раствор  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  в н-гексане, обеспечивающий реакции типа «твердое тело-жидкость» между координационно ненасыщенными центрами (с.и.с.) поверхностей  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащими Ni, и карбонильными кластерами.
- 10 Через 2 часа твердое вещество отделили посредством фильтрации и высушили под вакуумом при комнатной температуре. Не было проведено дополнительных термических или восстановительных обработок перед использованием полученного таким способом катализатора, который содержал 2 масс. % Ni, 1 масс. % Co и 0,5 масс. % Rh, в реакциях получения синтез-газа.

15 Примеры 19-36

Испытание на химическую активность при риформинге с  $\text{CO}_2$  и частичном каталитическом окислении

- Композиции катализаторов и основные свойства, установленные во время испытаний на химическую активность в реакциях получения синтез-газа посредством  $\text{CO}_2$  риформинга и CPO реакций, приведены в Таблице 1.
- 20

Испытание с  $\text{CO}_2$  риформингом

- Каждое испытание длилось 100 часов и было проведено при давлении, равном 0,5 МПа, в реакторе идеального вытеснения, имевшем внутренний диаметр, равный 15 мм, тогда как слой катализатора имел длину, равную 100 мм.
- 25 Значения объемной скорости газа в час [GHSV (от англ.: gas hourly space velocity) = (н.л x ч<sup>-1</sup> реагента)/л кат] были доведены до  $5000 \text{ ч}^{-1}$  при подаче в реактор предварительно нагретой смеси  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  в объемном отношении 1/1. Предварительный электрический нагрев газа и нагрев реактора были отрегулированы так, чтобы входная температура в первом слое слоя катализатора
- 30 поддерживалась равной  $750^\circ\text{C}$ . Катализаторы, полученные в Примерах 1-3, предварительно восстановили с использованием цикла нагрева от  $25^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$  в потоке 10%  $\text{H}_2$  + 90%  $\text{N}_2$  при длительности цикла, равной примерно 5 часам. Катализаторы на основе Ni, полученные так, как описано в Примере 1,

деактивировались за счет реакции образования углеродных остатков в течение менее чем одного часа. Ni-Rh катализатор, полученный так, как описано в Примере 3, частично деактивировался и после 100 часов реакции, когда его удалили, он содержал 10,4 масс. % углеродных остатков. В противоположность этому, катализатор, содержащий сходные количества Ni-Rh металлов и полученный с использованием органометаллических карбонильных соединений, продемонстрировал значительно меньшее сродство к реакциям образования кокса (см. Примеры 13, 14, 15 и Таблицу 1). Следует отметить, что катализаторы, содержавшие Rh (от 0,1% до 0,5% Rh, осажденного на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgAlOx}$  из органометаллического прекурсора), как в Примерах 4-15, не деактивировались, хотя они не были активированы посредством предварительной обработки восстановлением в  $\text{H}_2+\text{N}_2$ , и они сохраняли свойства химической активности со значениями равновесного перепада температуры менее  $5^\circ\text{C}$ .

В связи с этим, сообщалось, что равновесные перепады температуры для реакций  $\text{CO}_2$  риформинга и парового риформинга ( $\Delta T_{\text{approach CR}}$  и  $\Delta T_{\text{approach SR}}$ ) определены как разности между фактической температурой газа, выходящего из реактора ( $T_g$ ), и температурой, при которой экспериментальная композиция газа, выходящего из реактора, будет в равновесии ( $T_{\text{eq}}$ ).



$$\Delta T_{\text{approach SR}} = T_g - T_{\text{eq SR}}$$

$$\Delta T_{\text{approach CR}} = T_g - T_{\text{eq CR}}$$

#### Испытание с каталитическим частичным окислением с малым временем контакта (SCT-CPO)

Испытания химической активности длились 100 часов и были выполнены при давлении, равном 0,5 МПа, и температурах на выходе реактора, лежавших в диапазоне от  $750^\circ\text{C}$  до  $850^\circ\text{C}$ , подаваемая смесь реагентов содержала  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  в объемном соотношении 2/1,2/1 или  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$  в объемном соотношении 2/1,2/2, при GHSV, равной  $85000 \text{ ч}^{-1}$ . Смесь реагентов предварительно нагревали до  $150^\circ\text{C}$  до входа в слой катализатора, который имел форму усеченного конуса, как описано в публикациях WO97/37929 и [dx.doi.org/10.1021/ie4202463m](https://doi.org/10.1021/ie4202463m), Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 17023-17037. В частности, входной диаметр усеченного конуса

соответствовал 5 мм, выходной диаметр соответствовал 25 мм, и высота усеченного конуса соответствовала 30 мм. Феномен деактивации вследствие образования углеродных остатков был отмечен в Примерах 1 и 3 и в меньшей мере – в Примерах 10 и 11 (см. Таблицу 1). Следует отметить, что в некоторых 5 испытаниях на химическую активность равновесные перепады температур имели отрицательные значения, что свидетельствует о том, что реакции происходили в локальных зонах, в которых температуры на поверхности катализаторов были выше, чем температуры газов на выходе, как обсуждается в [dx.doi.org/10.1021/ie4202463m](https://doi.org/10.1021/ie4202463m), *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 17023-17037.



Таблица 1

Результаты испытаний химической активности при CO <sub>2</sub> риформинге и каталитическом частичном окислении (CPO)								
	Способ получения	Оксид носителя	Содержание металла	Предварительная обработка (H <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> )	Образование кокса		ΔT <sub>app.</sub> при равновесии (Начало прогона – Конец прогона)	
					CO <sub>2</sub> риформинг	CPO	CO <sub>2</sub> риформинг (ΔT CR)	CPO (ΔT CR/ ΔT SR)
Пример 1	(А) Фиг. 1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni (2,92 масс. %)	ДА	Да (массивное)	Да (массивное)	---	---
Пример 2	(А) Фиг. 1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh (1,11 масс. %)	ДА	НЕТ	НЕТ	9°C-10°C	(-1°C/-2°C)- (-1°C/-2°C)
Пример 3	(А) Фиг. 1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni (2,62 масс. %)- Rh (0,71 масс. %)	ДА	ДА (10,4 масс. % за 100 часов)	ДА (5,2 масс. % за 100 часов)	12°C-15°C	(3°C/5°C)- (10°C/15°C)
Пример 4	(В) Фиг. 1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh (1,02 масс. %)	НЕТ	НЕТ	НЕТ	6°C-7°C	(-3°C/-5°C)- (-3°C/-5°C)
Пример 5	(В) Фиг. 1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ru (1,10 масс. %)	НЕТ	ДА (1,5 масс. % за 100 часов)	НЕТ	7°C-9°C	(-4°C/-5°C)- (-1°C/-2°C)
Пример 6	(В) Фиг. 1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ir (1,05 масс. %)	НЕТ	НЕТ	НЕТ	7°C-7°C	(-2°C/-3°C)- (-2°C/-3°C)
Пример 7	(С) Фиг. 1	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh (0,35 масс. %)	НЕТ	НЕТ	НЕТ	6°C-7°C	(-4°C/-8°C)- (-4°C/-8°C)
Пример 8	(С) Фиг. 1	MgAlO <sub>x</sub> (шпинель)	Rh (0,52 масс. %)	НЕТ	НЕТ	НЕТ	5°C-6°C	(-10°C/-15°C)- (-10°C/-15°C)
Пример 9	(С) Фиг. 1	CeO <sub>2</sub>	Rh (0,46 масс. %)	НЕТ	НЕТ	НЕТ	8°C-9°C	(4°C/5°C)- (4°C/5°C)
Пример 10	(С) Фиг. 1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh (0,15 масс. %)	НЕТ	ДА (4,2 масс. % за 100 часов)	ДА (1,5 масс. % за 100 часов)	8°C-11°C	(10°C/9°C)- (15°C/10°C)
Пример 11	(С) Фиг. 1	ZrO <sub>2</sub> *3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh (0,15 масс. %)	НЕТ	ДА (3,8 масс. % за 100 часов)	ДА (2,0 масс. % за 100 часов)	9°C-12°C	(12°C/9°C)- (15°C/12°C)
Пример 12	(С) Фиг. 1	ZrO <sub>2</sub> *3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *CeO <sub>2</sub>	Rh (0,25 масс. %)	НЕТ	ДА (1,8 масс. % за 100 часов)	ДА (1,8 масс. % за 100 часов)	9°C-11°C	(10°C/7°C)- (12°C/10°C)

Пример 13	(D) Фиг. 2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ni (2,93 масс. %)- Rh (0,91 масс. %)	НЕТ	ДА (0,5 масс. % за 100 часов)	НЕТ	5°C-7°C	(-5°C/-10°C)- (- 5°C/-10°C)
Пример 14	(E) Фиг. 3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ni (2,91 масс. %)- Rh (0,51 масс. %)	НЕТ	НЕТ	НЕТ	5°C-6°C	(-15°C/-20°C)- (- 15°C/-20°C)
Пример 15	(F) Фиг. 4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ni (2,81 масс. %)- Rh (0,63 масс. %)	НЕТ	НЕТ	НЕТ	4°C-5°C	(-25°C/-30°C)- (- 25°C/-30°C)
Пример 16	(D,F) Фиг. 2,4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ni (2,61 масс. %)- Rh (0,42 масс. %)-Ru (0,32 масс. %)	НЕТ	НЕТ	НЕТ	2°C	(-30°C/-35°C)- (- 25°C/-30°C)
Пример 17	(D,F) Фиг. 2,4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ni (2,61 масс. %)- Rh (0,42 масс. %)-Ir (0,35 масс. %)	НЕТ	НЕТ	НЕТ	3°C	(-32°C/-35°C)- (- 24°C/-31°C)
Пример 18	(D,F) Фиг. 2,4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ni (2,1 масс. %)- Co (1,3 масс. %)-Rh (0,53 масс. %)	НЕТ	НЕТ	НЕТ	1°C	(-30°C/-33°C)- (- 23°C/-29°C)

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения катализатора для химических процессов, содержащего каталитические частицы, состоящие из одного или более переходных металлов или соединений указанных переходных металлов, осажденных на носитель, отличающийся тем, что он включает стадии, в которых

а) получают раствор в органическом растворителе органометаллического соединения указанного переходного металла, образующего указанные каталитические частицы, и приводят его в контакт с указанным носителем, причем указанное органометаллическое соединение выбрано из карбониллов металла и комплексов указанного переходного металла с органическими лигандами, а указанный носитель выбран из группы, состоящей из неорганических оксидов, нитридов, оксинитридов, карбидов, боридов и соединений металлов, на поверхности которых сформированы оксидные структуры;

б) осаждают указанный раствор органометаллического соединения переходного металла на поверхность указанного носителя с использованием процесса хемисорбции или физисорбции;

с) удаляют органический растворитель из раствора указанного органометаллического соединения переходного металла, осажденного на поверхность указанного носителя, и полностью или частично разлагают указанное органометаллическое соединение переходного металла, оставшееся на поверхности указанного носителя, посредством по меньшей мере одной термической обработки, посредством чего одна или более каталитических частиц переходного металла осаждаются на указанном носителе.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что стадия а) приведения в контакт указанного раствора органометаллического соединения переходного металла состоит в пропитке по влагоемкости указанного носителя указанным раствором органометаллического соединения переходного металла или в диспергировании указанного носителя в указанном растворе.

3. Способ по предшествующему пункту, отличающийся тем, что стадия а) приведения в контакт указанного органометаллического соединения переходного металла состоит в диспергировании указанного носителя в указанном растворе, и что стадии с) полного или частичного разложения указанного органометаллического соединения переходного металла посредством по меньшей мере одной термической обработки предшествует стадия отделения указанного носителя от указанного раствора органометаллического соединения переходного металла.

4. Способ по одному или более из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что карбонилы металлов выбраны из группы, состоящей из  $Rh_4(CO)_{12}$ ,  $Rh_6(CO)_{16}$ ,  $Ru_3(CO)_{12}$ ,  $Ir_4(CO)_{12}$ ,  $Fe_2(CO)_9$ ,  $Fe_3(CO)_{12}$ ,  $Co_2(CO)_8$ ,  $Co_4(CO)_{12}$ ,  $Co_6(CO)_{16}$ .

5. Способ по одному или более из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанное органометаллическое соединение переходного металла с органическими лигандами представляет собой комплекс, в котором металл выбран из Co, Fe, Ni, Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, и в котором лиганд представляет собой  $RCOCHCOR'$ -группу, причем R и R' могут быть одинаковыми или разными и представляют собой C1-C6 алкильные группы, предпочтительно – по меньшей мере с одной метильной группой.

6. Способ по одному или более из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что указанный носитель находится в форме гранул или в форме монолитной структуры и выбран из группы, состоящей из  $MgO$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $MgAlO_x$ ,  $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , перовскитов, кордиерита и FeCrAl сплавов.

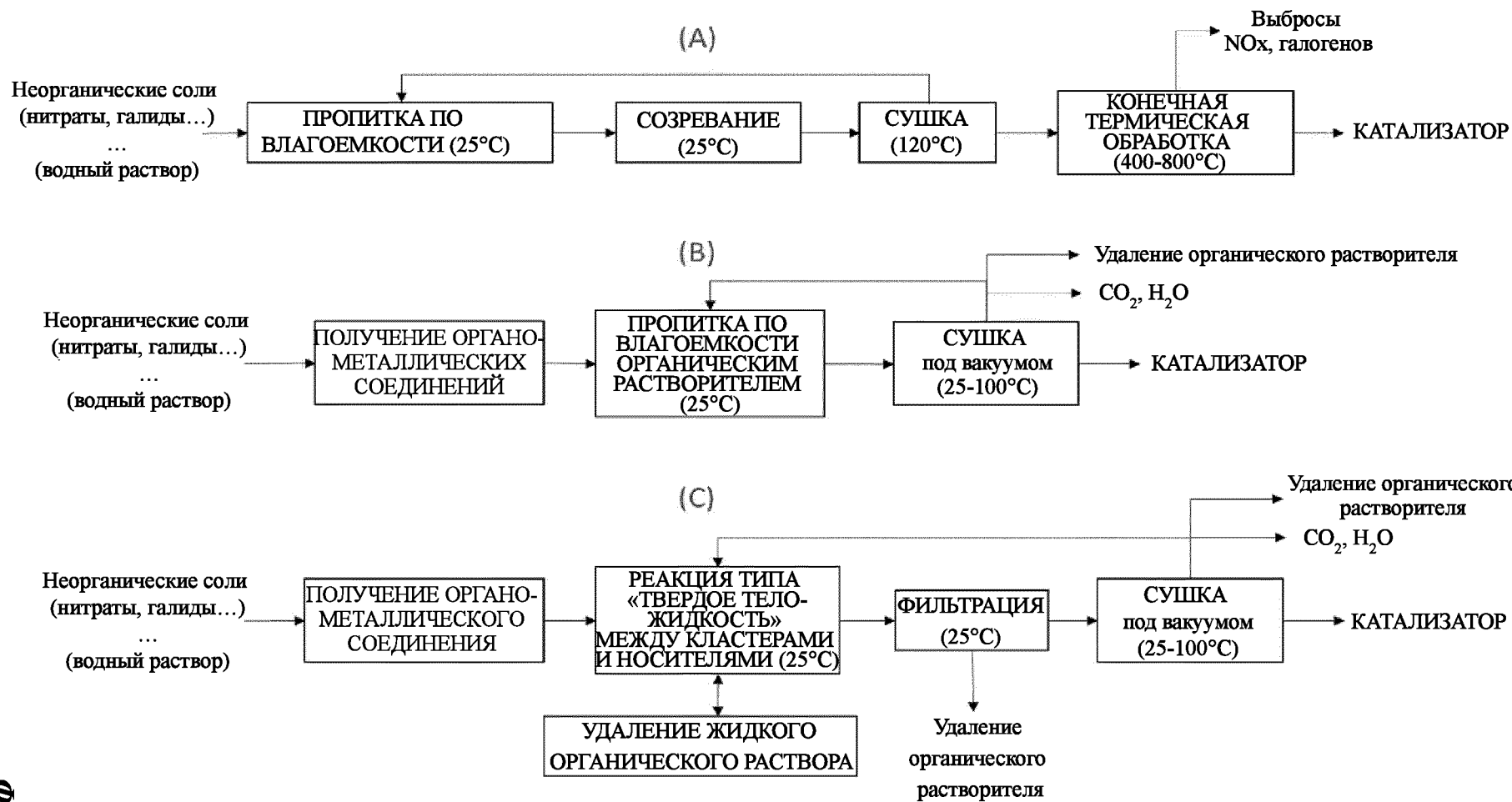
7. Способ по одному или более из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что перед проведением стадии а) приведения в контакт раствора органометаллического комплекса переходного металла с носителем проводят первое осаждение одного или более переходных металлов на носитель посредством пропитки носителя водным раствором неорганической соли указанного переходного металла с последующей сушкой и нагреванием до разложения неорганической соли и осаждения переходного металла на носитель, на котором затем проводят стадию а).

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что указанное первое осаждение проводят с использованием переходных металлов, выбранных из Ni, Fe, Co, а стадию а) проводят с использованием органических комплексов переходных металлов, выбранных из Rh, Ru, Ir.

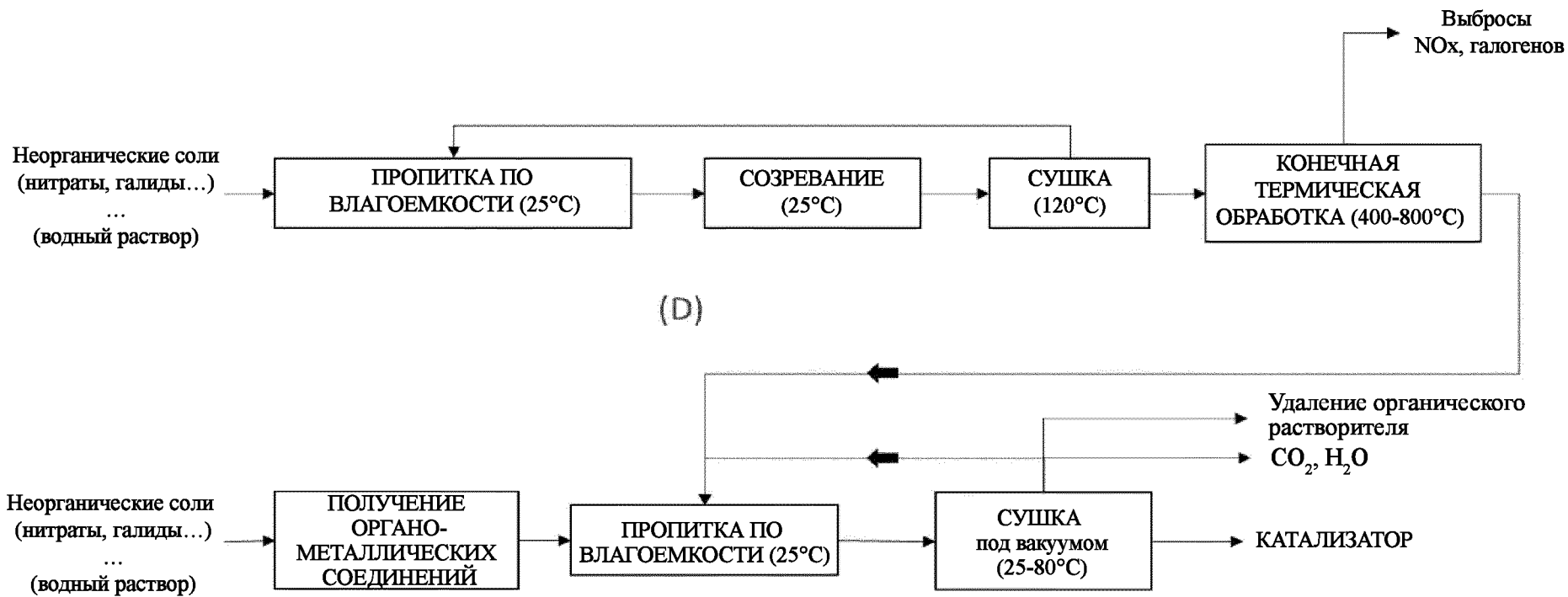
9. Катализатор, полученный способом по одному или более из предшествующих пунктов.

10. Применение катализатора по п. 9 в  $CO_2$  риформинге, паровом  $CO_2$  риформинге, паровом риформинге, каталитическом частичном окислении и каталитическом частичном окислении с малым временем контакта и для получения синтез-газа.

11. Применение катализатора по п. 10 для получения синтез-газа, где снижены условия термодинамического сродства к образованию углеродсодержащих остатков, что обеспечивает энергетические и композиционные преимущества, которые можно получить за счет снижения соотношений между атомами пара и атомами углерода в смесях реагентов и/или соотношения между атомами кислорода и атомами углерода.

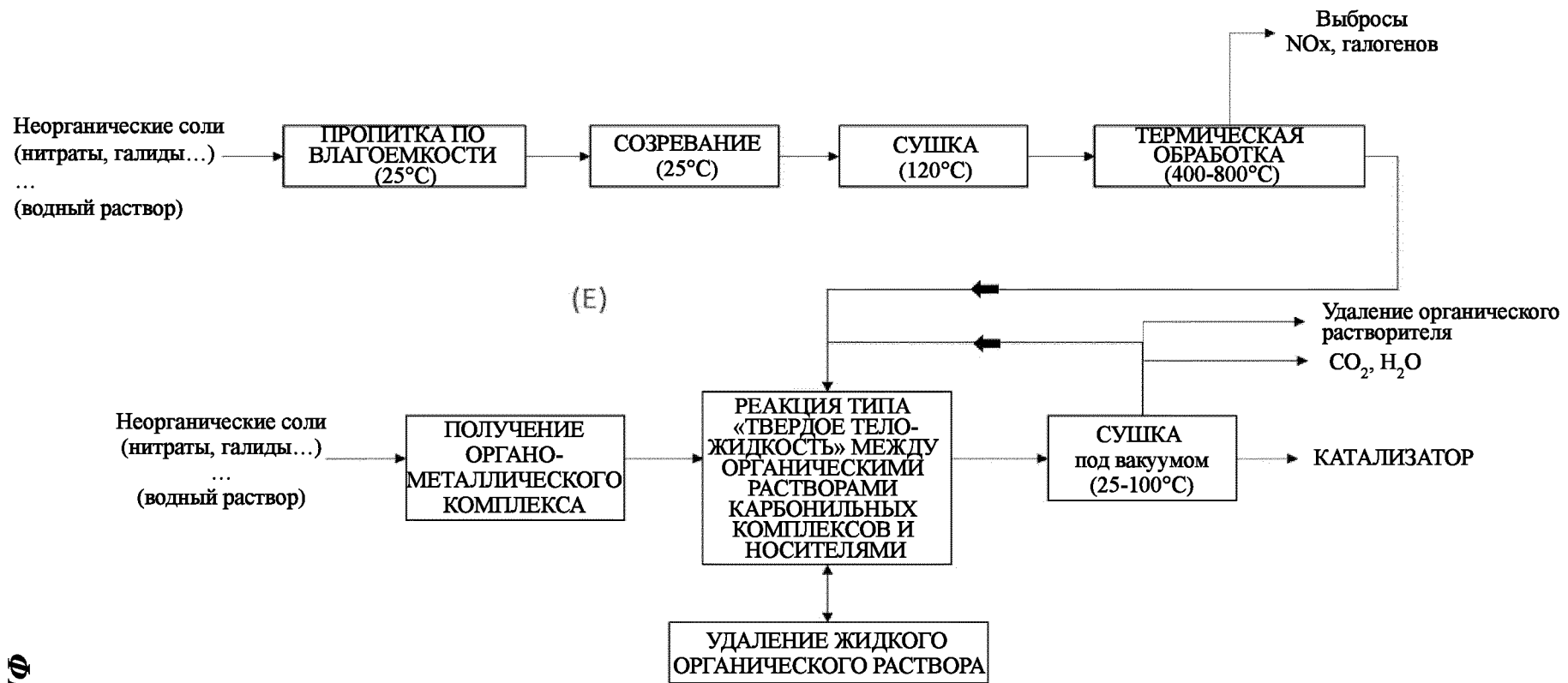


ФИГ. 1



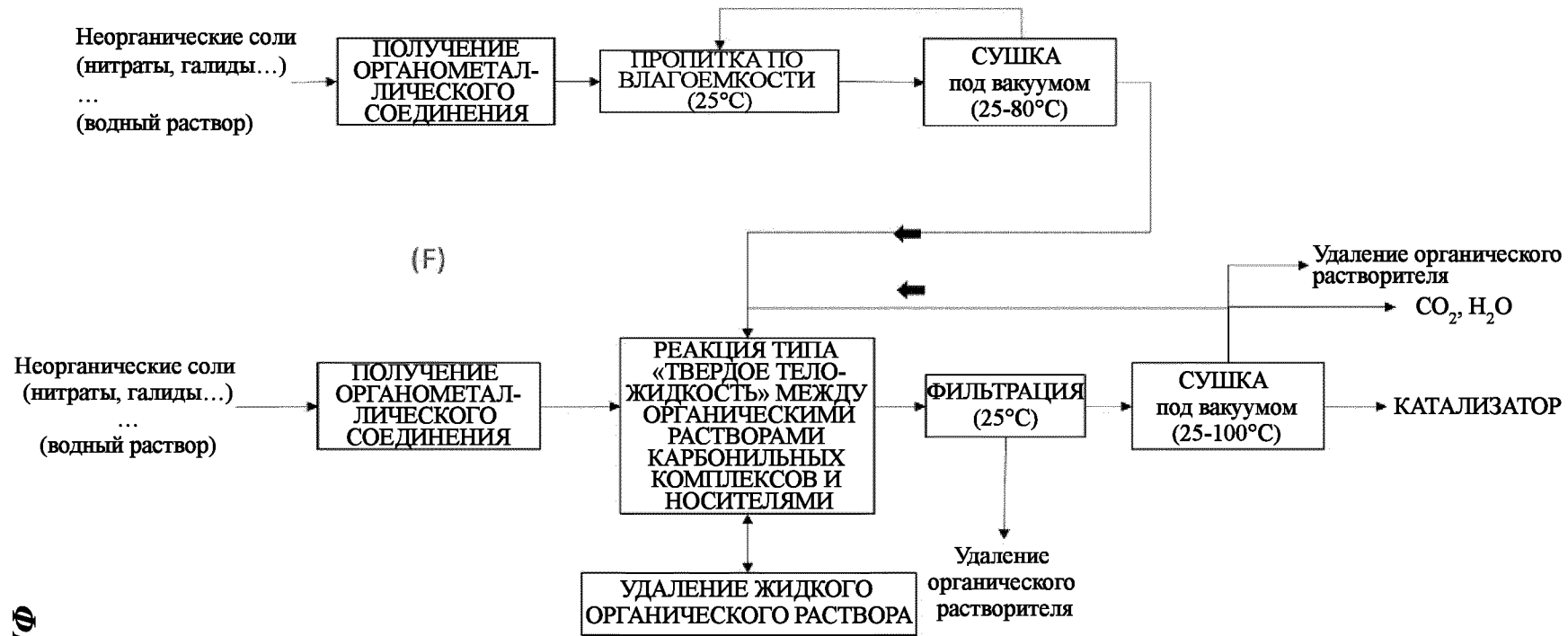
2

ФИГ. 2

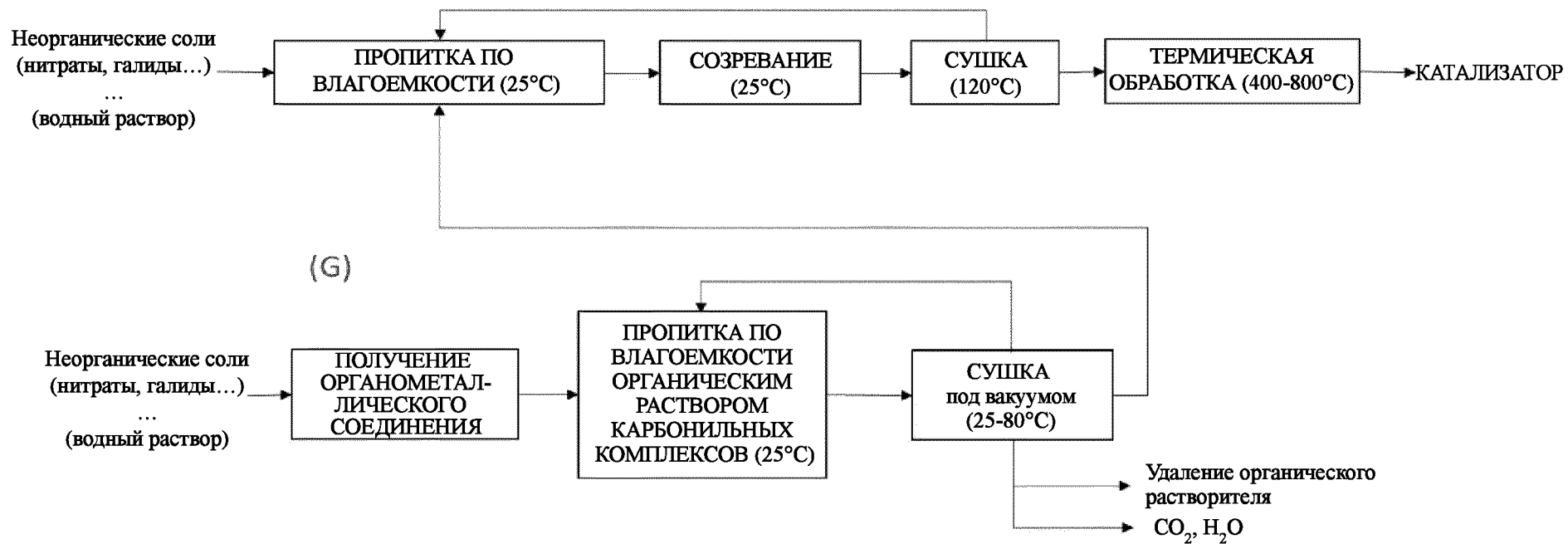


ФИГ. 3

ФИГ. 4







ФИГ. 5



9

ФИГ. 6