



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **118838** (13) **C2**

(51) МПК (2019.01)

**B01J 21/04** (2006.01)

**B01J 21/10** (2006.01)

**B01J 23/00**

**B01J 23/04** (2006.01)

**B01J 23/755** (2006.01)

**B01J 37/00**

**B01J 37/02** (2006.01)

**C01B 3/38** (2006.01)

**C01B 3/40** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2015 03959</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Якобсен Йоахім Хартег (DK), Овесен Шарлотт Віндінг (DK), Даугаард Крістіан (DK)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>11.09.2013</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>ХАЛЬДОР ТОПСЬОЕ А/С, Nymøllevej 55, DK-2800 Kgs. Lyngby, Denmark (DK)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>25.03.2019</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Пахаренко Олександр Володимирович, реєстр. №136</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>PCT/EP2012/004001, PCT/EP2013/054440</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	<b>WO 2012/121761 A1, 13.09.2012 US 2006/008413 A1, 12.01.2006 GB 1003702 A, 08.09.1965 US 3847836 A, 12.11.1974 GB 1166491 A, 08.10.1969 GB 1509557 A, 04.05.1978 US 2012/070367 A1, 22.03.2012</b>
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>25.09.2012, 05.03.2013</b>		
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>EP, EP</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>10.08.2015, Бюл.№ 15</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>25.03.2019, Бюл.№ 6</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/EP2013/068784, 11.09.2013</b>		

**(54) КАТАЛІЗАТОР ПАРОВОГО РИФОРМІНГУ І СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ**

**(57) Реферат:**

Винахід належить до способу одержання каталізатора нікелю на підкладці, в якому водний розчин, що містить сіль лужного металу плюс солі інших металів спікається для утворення матеріалу-підкладки. Також належить до каталізатора нікелю на підкладці, що містить β-глинозем калію.

UA 118838 C2



## ГАЛУЗЬ ВИНАХОДУ

Даний винахід стосується каталізатора парового риформінгу на основі нікелю на підкладці, методу створення нікелевого каталізатору на підкладці, і каталізаторів на підкладці, отриманих за допомогою вказаного методу. Винахід також дозволяє використовувати такі каталізатори в процесі парового риформінгу.

## РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Процеси парового риформінгу включають попередній риформінг, трубчастий риформінг, теплообмінний риформінг, часткове каталітичне окиснення (ЧКО), автотермічний риформінг і вторинний риформінг. В діапазоні температур 400 – 1300 °C і за наявності металічного каталізатора (нікель) пар вступає в реакцію з вуглеводневою сировиною, такою як природний газ і лігроїн, з утворенням синтетичного горючого газу (монооксид вуглецю, діоксид вуглецю і водень). Каталізатори парового риформінгу зазвичай складаються з нікелю на підкладці з вогнетривкого матеріалу. Нікель представлений у вигляді оксиду нікелю, який перед використанням редукується в установці парового риформінгу.

«Коксування» - це звичайне явище в процесі парового риформінгу. Воно стосується утворення вуглецю, а саме піролітичного, герметизуючого або ниткоподібного коксу, на металічних поверхнях. Можливість стримувати рівень коксування може бути особливо корисною для таких каталітичних процесів, як паровий риформінг. Наприклад, утворення коксу може ушкоджувати механічну структуру каталізатора у високотемпературних областях застосування (наприклад, трубчастий риформінг, теплообмінний риформінг), а також знижувати активність каталізатора парового риформінгу.

Відомо, що лужні метали (які входять до I групи періодичної таблиці) стимулюють газифікацію вуглецю, покращують адсорбцію води і сповільнюють розпад метану і вищих вуглеводнів на нікелевих каталізаторах в процесі парового риформінгу.

А саме, лужні метали можуть підвищувати опір каталізатора коксуванню. Наприклад, US 7,378,389, US 5,773,589 і бразильська заявка на патент № PI 1000 656-7 описують насичення матеріалів підкладки солями лужних металів. Такі процеси потребують двостадійного насичення (насичення солями лужних металів і насичення солями металів), тоді як лужний метал не є складовою частиною матеріалу підкладки.

Подібним чином, US 20012/0070367 також повідомляє про підкладку каталізатора, що містить Al, Mg з подальшим додаванням калію, у такий спосіб, що підкладка лише насичується ним, але він не стає її складовою частиною.

Однак лужні метали мають тенденцію до міграції з нікелевого каталізатора на підкладці. Це може призвести до спаду активності процесу парового риформінгу, а також до втрати корисних властивостей лужного металу на каталізаторі.

Інші публікації патентів щодо каталізаторів парового риформінгу включають WO 2012/031341, US 7,767,619 і US 6,984,371. А саме, публікації, в яких луги на підкладці ще не є її складовою частиною, включають WO 2012/121761, US 2006/0008413, GB 1,003,702, US 2,847,836, GB 1,166,491 і GB 1,509,557.

Зберігається необхідність в нікелевому каталізаторі на підкладці, в якому коксування може бути знижено протягом тривалого періоду, тобто такого, в якому знижена міграція лужного металу з каталізатора.

## ОПИС ВИНАХОДУ

В першому аспекті винахід пропонує метод одержання попередника нікелевого каталізатора на підкладці. Метод складається з наступних стадій:

i. приготування суміші, що складається з:

i. магнієвий мінерал або магнієва сіль,

ii. необов'язково – кальцієвий мінерал або кальцієва сіль,

iii. алюмінієвий мінерал або алюмінієва сіль,

iv. сіль лужного металу і

v. необов'язково - вода;

ii. екструдування зазначеної суміші і кальцинування екструдата при температурі від 300-600 °C

iii. випалювання зазначеної кальцинованої суміші при температурах між 1100-1400 °C для формування матеріалу для підкладки;

iv. насичення зазначеного матеріалу підкладки водним розчином, що складається з нікелевої солі, з метою отримання попередника нікелевого каталізатора на підкладці;

v. необов'язково, повторення стадії iv.

Винахід представляє метод виготовлення нікелевого каталізатора на основі лужного металу для парового риформінгу, який підходить для використання в процесі парового риформінгу.

Винахід покращує стабільність лужного металу каталізатора за умов реакції за допомогою резервуару з лужним металом на підкладці і, таким чином, підвищує строк експлуатації каталізатора. Як пояснюється нижче, підвищення строку експлуатації прямо пов'язано з вищою активністю каталізатора і його здатністю запобігати небажаному утворенню вуглецю.

5 Цей метод складається з вироблення попередника нікелевого каталізатора на підкладці за вищеописаним методом, коли після кожного стадії насичення ів попередник нікелевого каталізатора на підкладці розпадається і утворює нікелевий каталізатор на підкладці, що підходить для використання при температурах між 350 – 500 °C.

10 Винахід також стосується нікелевого каталізатора на підкладці та попередника металевого каталізатора на підкладці, які можна отримати за вищеописаними методами.

Крім того, нікелевий каталізатор на підкладці складається з нікелевої підкладки на матеріалі для підкладки і характеризується як зазначений матеріал для підкладки, що складається з калієвого бета-глинозему або натрієвого бета-глинозему, або їх суміші.

15 В даному контексті терміни «калієвий бета-глинозем або натрієвий бета-глинозем, або їх суміш» означають, що підкладка містить фази K-β-глинозему або фази Na-β-глинозему або їх суміш, при чому такі фази можуть бути стабілізовані або активізовані іншим елементом, наприклад Mg.

Винахід також стосується використання нікелевого каталізатора на підкладці згідно з винаходом в якості каталізатора в процесі парового риформінгу.

20 Також пропонується процес парового риформінгу, що складається з наступних стадій:

- i. приготування нікелевого каталізатора на підкладці згідно з винаходом;
- ii. пропускання вуглеводневого палива через зазначений нікелевий каталізатор на підкладці за наявності пару з метою отримання синтетичного горючого газу.

#### ОПИС КРЕСЛЕНЬ

25 На Фіг. 1 показано вміст калію на старому каталізаторі у порівнянні з вмістом калію на новому каталізаторі. Квадрати і ромби показують вміст калію в каталізаторах згідно з винаходом, тоді як трикутники показують дані каталізаторів у порівняльному Прикладі X.

На Фіг. 2 показана відносна активність каталізаторів згідно з прикладами I-IX (ліва сторона) і порівняльний Приклад X після старіння.

30 ДЕТАЛЬНИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

В першому аспекті винахід пропонує метод одержання попередника нікелевого каталізатора на підкладці. Попередник – це стабільний проміжний продукт при виробництві нікелевого каталізатора на підкладці, який може швидко перетворюватися на нікелевий каталізатор на підкладці перед використанням.

35 В ширшому аспекті метод складається з наступних стадій:

- i. приготування суміші, що складається з:
  - i. магнієвий мінерал або магнієва сіль,
  - ii. необов'язково, кальцієвий мінерал або кальцієва сіль,
  - iii. алюмінієвий мінерал або алюмінієва сіль,
  - 40 iv. сіль лужного металу і
  - v. необов'язково, вода;
  - ii. екструдування зазначеної суміші і кальцинування екструдата при температурі від 300-600 °C

45 iii. випалювання зазначеної кальцинованої суміші при температурах між 1100-1400 °C для формування матеріалу для підкладки;

iv. насичення зазначеного матеріалу підкладки водним розчином, що складається з нікелевої солі, з метою отримання попередника нікелевого каталізатора на підкладці;

v. необов'язково, повторення стадії iv.

50 В даному контексті термін «магнієвий мінерал» означає мінерал, що містить Mg, наприклад, MgO або  $MgAl_2O_4$ , бажано MgO. Термін «кальцієвий мінерал» означає мінерал, що містить Ca, наприклад, CaO і  $CaCO_3$ , бажано  $CaCO_3$ ; або алюмінат кальцію, наприклад,  $CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $3CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ,  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  і їх комбінацію. Термін «алюмінієвий мінерал» означає мінерал, що містить Al, але не містить Mg або Ca, наприклад, AlOOH, бажано у формі боміту або гібситу.

55 Зокрема, магнієвим мінералом можуть бути MgO,  $MgCO_3$ ,  $MgAl_2O_4$  або  $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ , а магнієвою сіллю можуть бути  $Mg(OH)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$  або  $Mg(C_2H_3O_2)_2$ , з яких MgO є найкращим попередником магнію. Цей компонент відповідно складає 1-12 масових відсотків всієї суміші.

Кальцієвий мінерал або кальцієва сіль можуть необов'язково входити до складу суміші.

60 Підходящі кальцієві мінерали включають CaO і  $CaCO_3$ . Підходящі кальцієві солі включають

$\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Найкращою є  $\text{CaCO}_3$ . Цей компонент відповідно складає 0-6 масових відсотків всієї суміші. Суміш також включає алюмінієвий мінерал або алюмінієву сіль. Підходящі алюмінієві мінерали включають  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Підходящі алюмінієві солі включають  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Найкращими є суміші  $\text{AlOOH}$  і  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

5 Ці компоненти відповідно складають 30-50 масових відсотків всієї суміші.

Сіль лужного металу – це сіль, обрана з I групи періодичної таблиці, яка, відповідно, є калієвою або натрієвою сіллю, бажано калієвою сіллю. Підходящі протиіони включають нітрат, гідроксид і карбонат. Найкращими є нітратні солі. Цей компонент відповідно складає 0,5-2,5 масових відсотків всієї суміші.

10 Суміш на стадії і. може також необов'язково включати мінеральну кислоту, бажано азотну кислоту.

Використовуються стандартні методи приготування суміші, наприклад, мішалка з з-подібними лопатями, двогвинтова мішалка. Бажано, щоб суміш була однорідною. Суміш на стадії і може бути у формі водного розчину, водної суспензії, гелю або пасти, бажано пасти. Спеціаліст може обирати підходящі методи змішування, в залежності від в'язкості та характеру суміші.

Суміш екструдують за допомогою будь-якої техніки, підходящої для керамічної екструзії. Екструдат кальцинують при температурі від 300-600 °C, бажано 400-500 °C. Таким чином видалється вода.

20 Бажано, щоб метод також включав перемелювання цієї кальцинованої суміші (кальциновані екструдати), змішування із зв'язувальною речовиною, а саме із стеаратом магнію, і таблетування зазначених екструдатів.

Кальцинована суміш, бажано у формі таблеток, отриманих згідно з вищезазначеною стадією, потім випалюється при температурах між 1100-1400 °C для формування матеріалу для підкладки. Між компонентами суміші відбувається атомна дифузія, що зв'язує суміш.

25 Випалювання бажано проводити при температурах між 1200-1400 °C, найкраще - 1250-1350 °C.

Метод також може включати інтеграцію калієвого бета-глинозему, що складає 8 чи більш масових відсотків матеріалу для підкладки. В іншому варіанті інтеграції калієвого бета-глинозему він може складати 3 чи більше масових відсотка матеріалу для підкладки, бажано 5 чи більше масових відсотків, найкраще - від 3 до 7 масових відсотків, що визначається за рентгенодифракційним методом.

Аналіз матеріалу для підкладки показує підходящий об'єм пор не менше 180 мл/кг. Крім того, бажано, щоб матеріал для підкладки мав площу поверхні НВЕТ більше 10 м<sup>2</sup>/г.

35 Площа поверхні НВЕТ визначається за допомогою одноточкового аналізу БЕТ-методом. Зразок поміщують у U-подібну пробірку і висушують при температурі 300 °C у потоці гелію протягом 8 годин. Потім U-подібну пробірку із зразком охолоджують на бані з рідким азотом, і азот адсорбується на зразку шляхом експозиції зразку до потоку 30% азоту в гелії. Концентрація азоту у вихідному газі з U-подібної пробірки, що містить зразок, визначається за допомогою Детектора теплопровідності (ДТ). Коли адсорбція досягне рівноваги, охолоджувальну баню прибирають, а потім реєструють і інтегрують пік десорбції. Площу поверхні ВЕТ отримують за кількістю азоту, десорбованого із зразка.

40 Об'єм пор визначають за методом вимірювання пористості Hg. Зразок висушують при температурі 250 °C протягом 2 годин. Об'єм пор зразка визначають шляхом заповнення пор ртуттю. Атмосферний тиск лінійно збільшують до 4140 бар і знову знижують, при цьому збираючи дані щодо тиску і об'єму. Дані, зібрані під час нагнітання тиску, використовують для розрахунку розподілу пор за розміром. Готовий матеріал для підкладки відповідно складається з 0,5-2,5 масових відсотків оксиду калію, 70-80 масових відсотків оксиду алюмінію, 0-8 масових відсотків оксиду кальцію і 10-24 масових відсотків оксиду магнію.

50 Фази, наявні в готовому матеріалі для підкладки, визначають за допомогою рентгенодифракційного аналізу матеріалу для підкладки, що відповідно складається з 8 чи більше масових відсотків калієвого бета-глинозему, 30-90 масових відсотків шпінелі магнієвого глинозему, 0-60 масових відсотків гроситу та/або пібоніту і 0-5 масових відсотків альфа-глинозему. Кількісний вміст наявних фаз визначають за допомогою уточнюючого аналізу за методом Рітвельда рентгенодифракційної дифрактограми з використанням комерційної програми HighScore Plus від PANalytica1. Кількість калієвого бета-глинозему дається у вигляді суми різних наявних фаз калієвого бета-глинозему, наприклад,  $\text{K}_{1.62}\text{Mg}_{0.62}\text{Al}_{10.38}\text{O}_{17}$  і  $\text{K}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{30}\text{O}_{50}$ .

60 Отже, підкладки містять переважно фази К-β-глинозему, наприклад,  $\text{K}_{1.62}\text{Mg}_{0.62}\text{Al}_{10.38}\text{O}_{17}$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{30}\text{O}_{50}$ , що визначаються за допомогою рентгенодифракційного аналізу

рентгенодифракційного спектру (рентгенодифракційна порошкова дифрактограма), коли наявні один або більше розрізнених піків в положеннях  $2\theta=7,83$ ,  $15,70$ ,  $5,50$  і/або  $11,10$ , що відповідають розрізненим дифракційним лініям  $d=11,28\text{\AA}$ ,  $d=5,64\text{\AA}$ ,  $d=16,23\text{\AA}$  і/або  $d=8,03\text{\AA}$ .

У переважному методі згідно з винаходом додаткові стадії перемелювання кальцинованого еструдату, змішування із зв'язувальною речовиною, а саме із стеаратом магнію або стеаратом алюмінію або графітом, і таблетування зазначених екструдатів включають між стадіями ii. та iii.

Після формування матеріалу для підкладки зазначений матеріал для підкладки насичується водним розчином, що містить нікелеву сіль, для утворення попередника нікелевого каталізатора на підкладці. Нікелева сіль насичує пори матеріалу для підкладки.

Насичення нікелевою сіллю (тобто, вищеописана стадія iv) можна повторювати 2 або більше разів з метою отримання потрібної кількості Ni, відповідно 5-15 масових відсотків. Нікелевою сіллю може бути нітрат нікелю, цитрат нікелю або ацетат нікелю. Бажано, щоб нікелевою сіллю був нітрат нікелю. Водний розчин має концентрацію Ni не менше 15 масових відсотків Ni, бажано не менше 20 масових відсотків Ni.

Водний розчин, що містить нікелеву сіль, також може містити одну або більше додаткових металевих солей. Підходящі додаткові метали включають паладій, платину, родій і мідь. Альтернативно, насичення цими додатковими металевими солями може відбуватися окремо від насичення водним розчином нікелевої солі.

Винахід також забезпечує спосіб для виробництва каталізатора нікелю на підкладці з попередника каталізатора нікелю на підкладці. Даний спосіб складається з наступних стадій: одержання попередника каталізатора нікелю на підкладці за допомогою способу описаного в даному документі, в якому, після кожного просочування на стадії iv. попередник каталізатора нікелю на підкладці розкладається з утворенням каталізатора нікелю на підкладці. Розкладання може відбуватися в азоті, водні або повітрі, переважно в повітрі при атмосферному тиску та температурі  $350 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Винахід дозволяє утворення нового каталізатора нікелю на підкладці, в якому вбудовано промотор лужного металу, тобто інтегровано, в матеріал-підкладку, швидше за просочення в нього. Це надає явні переваги щодо термінів служби каталізатора.

Каталізатор нікелю на підкладці відповідно містить 5-20 мас.% окису нікелю.

Відповідно, каталізатор нікелю на підкладці не промотується однією або більше сполуками обраними з титану, цирконію, ітрію, ніобію, або елементів лантанової групи такими як лантан, церій, празеодим, неодим, прометій, самарій, європій, гадоліній, ітербій. Іншими словами, єдиним промотором у каталізаторі нікелю на підкладці є сіль лужного металу.

Винахід забезпечує каталізатор нікелю на підкладці визначений різними способами. По-перше, винахід забезпечує каталізатор нікелю на підкладці одержуваний за допомогою способу, викладеного вище.

Винахід також забезпечує каталізатор нікелю на підкладці, що містить підкладку для нікелю на матеріалі-підкладці, що відрізняється тим, що допоміжний матеріал складається з калію  $\beta$ -глинозему або натрію  $\beta$ -глинозему, або їх суміші. У зв'язку із цим, матеріал-підкладка може містити 8 мас. % або більше калію  $\beta$ -глинозему, як це було виміряне за допомогою методу рентгенівської дифракції. У іншому варіанті матеріал-підкладка може містити 3 мас.% або більше, переважно 5 мас.% або більше калію  $\beta$ -глинозему, більш переважно від 3 до 7 мас.%, як це було виміряне за допомогою методу рентгенівської дифракції.

Як зазначалося вище, кількість наявних фаз визначається через уточнення за допомогою аналізу Рітвельда дифракційної рентгенограми використовуючи комерційну програму HighScore Plus від компанії PANalytica1. Кількість калію  $\beta$ -глинозему являє собою суму різних наявних фаз калій  $\beta$ -глинозему наприклад  $\text{K}_{1,62}\text{Mg}_{0,62}\text{Al}_{10,38}\text{O}_{17}$  та  $\text{K}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{30}\text{O}_{50}$ . Звідси, підкладка містить переважно фази К- $\beta$ -глинозем, наприклад  $\text{K}_{1,62}\text{Mg}_{0,62}\text{Al}_{10,38}\text{O}_{17}$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}_4\text{Al}_{30}\text{O}_{50}$ , як це було визначено за допомогою рентгенодифракційного аналізу рентгенодифракційного спектру (рентгенодифракційної порошкової дифрактограми) де є наявними один або більше окремих піків на позиціях  $2\theta=7,83$ ,  $15,70$ ,  $5,50$  та/або  $11,10$ , пов'язаних відповідно з окремими дифракційними лініями  $d=11,28\text{\AA}$ ,  $d=5,64\text{\AA}$ ,  $d=16,23\text{\AA}$  та/або  $d=8,03\text{\AA}$ . Вміст лужного металу впливає на термін служби і активність каталізатора. Чим більше лужного металу, тим довше тривалість терміну служби каталізатора. Однак, лужний метал пригнічує активність парового риформінгу. Чим менше лужного металу, тим більш інтенсивною є активність. Тому існує компроміс між необхідним терміном служби каталізатора та необхідною активністю парового риформінгу, що визначає найбільш відповідний діапазон вмісту лужного металу в каталізаторі. Тому каталізатор нікелю на підкладці відповідно становить 0,2 - 2 мас.% калію, переважно 0,5 - 1,5 мас.% калію, більш переважно 0,7 – 1,1 мас.% калію. Ми виявили, що в цих діапазонах не

тільки каталізатори є більш стабільними зі збільшеним терміном служби, але й також демонструють інтенсивнішу активність парового риформінгу.

Особливо збільшений термін служби каталізаторів даного винаходу безпосередньо пов'язаний із їх активністю та здатністю захищати від утворення нагару. Інтеграція лугу в підкладку або носій створює лужний резервуар, що може знову поповнюватись лугом на поверхні кристалів нікелю, що з часом зменшуються. У звичайних промотованих лугом каталізаторах, луг забризканий по поверхні матеріалу-підкладки і часток нікелю. А це запобігає небажаному утворенню нагару, великі кількості активних центрів нікелю, що в іншому випадку повинні бути доступними для риформінгу, вкриваються лугом. Це призводить до зниження активності. У даному винаході, лужний резервуар вбудовано у підкладку, тим самим залишаючи на активній поверхні тільки необхідну кількість лугу для запобігання утворенню нагару та залишення більшої кількості часток нікелю доступними для риформінгу. Досягається більш висока активність, в той же час запобігаючи утворенню нагару.

Каталізатори нікелю на підкладці даного винаходу є корисними у процесах парового риформінгу. Таким чином винахід забезпечує використання каталізатора нікелю на підкладці згідно винаходу як каталізатора в процесі парового риформінгу. Винахід також забезпечує процес парового риформінгу, що містить наступні стадії:

i. надання каталізатора нікелю на підкладці згідно винаходу;

ii. проходження вуглеводневого палива над зазначеним вище каталізатором нікелю на підкладці в присутності пари для виробництва синтетичного газу.

Винахід було описано із посиланням на низку впроваджень та прикладів, та Діаграму. Однак, винахід цим не обмежується, і досвідчений спеціаліст здатен адаптувати винахід у межах обсягу наведених нижче формул винаходу.

#### ПРИКЛАДИ

##### Приклад I

Підготовка підкладки

Порція A: 1,1 г  $\text{KNO}_3$

Порція A додається до z-міксеру, що містить 100 г води та 5,2 г  $\text{HNO}_3$  (65 мас.%) терmostатується при 70 °C. Коли порція A розчиняється, додається порція B та суміш змішується до однорідності. Потім паста подається до екструдера. Екструдати прожарюють при температурі 450-500 °C. Прожарені екструдати перемелюються та змішуються із стеаратом магнію і таблетуються. Таблетки запікаються при температурі 1200-1350 °C.

Просочення підкладки:

Підкладка просочується розчином нітрату нікелю до ступеню початкової вологості. Після просочення нітрат нікелю розкладається при температурі 450 °C.

##### Приклад II

Приготування підкладки:

Спосіб та умови такі, як у прикладі I але із наступними технічними характеристиками для порції A:

Порція A: 2,3 г  $\text{KNO}_3$

Просочування підкладки:

Процедура як у прикладі I

##### Приклад III

Приготування підкладки:

Спосіб та технічні характеристики як у прикладі I але із наступними умовами для порції A:

Порція A: 3,2 г  $\text{KNO}_3$

Просочування підкладки:

Процедура як у прикладі I

##### Приклад IV

Приготування підкладки:

Спосіб та технічні характеристики як у прикладі I але із наступними умовами для порцій A та B:

Порція A: 2,3 г  $\text{KNO}_3$

Порція B: Суха суміш 77,0 г беміту, 16,2 г гіббситу, 19,2 г  $\text{MgO}$  та 5,5 г  $\text{CaCO}_3$

Просочування підкладки:

Процедура як у прикладі I

##### Приклад V

Приготування підкладки:

Спосіб та умови такі, як у прикладі I але із наступними умовами для порцій A та B:

Порція A: 3,3 г  $\text{KNO}_3$

Порція В: Суха суміш 77,0 г беміту, 16,2 г гіббситу, 19,2 г MgO та 5,5 г CaCO<sub>3</sub>

Просочування підкладки:

Процедура як у прикладі I

Приклад VI

5 Приготування підкладки:

Спосіб та умови як у прикладі I але із наступними умовами для порцій А та В:

Порція А: 1,4 г KNO<sub>3</sub>

Порція В: Суха суміш 77,8 г беміту, 16,6 г гіббситу, 18,0 г MgO та 7,7 г CaCO<sub>3</sub>

Просочування підкладки:

10 Процедура як у прикладі I

Приклад VII

Приготування підкладки:

Спосіб та умови як у прикладі I але із наступними умовами для порцій А і В:

Порція А: 3,5 г KNO<sub>3</sub>

15 Порція В: Суха суміш 77,8 г беміту, 16,6 г гіббситу, 18,0 г MgO і 7,7 г CaCO<sub>3</sub>

Просочування підкладки:

Процедура як у прикладі I

Приклад VIII

Приготування підкладки:

20 Спосіб та умови, як у прикладі I але із наступними умовами для порцій А та В:

Порція А: 3,8 г KNO<sub>3</sub>

Порція В: Суха суміш 80,4 г беміту, 14,4 г гіббситу, 16,8 г MgO і 8,9 г CaCO<sub>3</sub>

Просочування підкладки:

Процедура як у прикладі I

25 Приклад IX

Приготування підкладки:

Спосіб та технічні характеристики такі, як у прикладі I, але із наступними умовами для порцій А та В:

Порція А: 4,7 г KNO<sub>3</sub>

30 Порція В: Суха суміш з 80,4 г беміту, 14,4 г гіббситу, 16,8 г MgO і 8,9 г CaCO<sub>3</sub>

Просочування підкладки:

Процедура як у прикладі I

Приклад X – просочування калію

Приготування підкладки:

35 Спосіб та умови, як у прикладі I але без додавання порції А і наступними умовами для порції В:

Порція В: Суха суміш 78,1 г беміту, 16,4 г гіббситу, 18,0 г MgO і 7,6 г CaCO<sub>3</sub>

Просочування підкладки:

40 Підкладка просочується розчином нітрату нікелю та нітрату калію до ступеню початкової вологості, в якому співвідношення між нікелем та калієм на моль основи складає 24. Після просочування каталізатор розкладається при температурі 450 °C.

Підкладки приготовані відповідно до способу, описаного у прикладах I-IX, характеризуються вмістом фаз К-β-глинозему (наприклад 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>), як це було визначено за допомогою рентгенодифракційного аналізу рентгенодифракційного спектру (рентгенодифракційної порошкової дифрактограми), де наявні один або більше окремих піків на позиціях 2θ=7,83, 15,70, 5,50 та/або 11,10, пов'язані відповідно з окремими дифракційними лініями d=11,28 Å, d=5,64 Å, d=16,23 Å та/або d=8,03 Å.

Стабільність калію перевіряється в ході експерименту із втрати калію, в ході якого відновлений каталізатор витримується в реакторі із поршневим потоком у суміші води, водню та вуглекислого газу при температурі від 500 до 830 °C і загальному тиску 5 бар протягом 31 години. Втрата калію визначається шляхом вимірювання вмісту калію у каталізаторі за допомогою хімічного аналізу до та після тесту. Підвищення стабільності калію спостерігається для каталізаторів з прикладу I-IX, отриманого відповідно до нового методу у порівнянні із каталізатором отриманим відповідно до Прикладу X (див. Фіг. 1). Зокрема, Фіг. 2 демонструє те, що відносна активність каталізаторів при витримці температури дозрівання 675 °C, відповідно до Прикладу I-IX (ліва колонка) є у 2-3 рази вищою ніж активність каталізатору відповідно до порівняльного Прикладу X.



## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання попередника нікелевого каталізатора на підкладці, який **відрізняється** тим, що згаданий спосіб включає стадії:  
 і надання суміші, що містить:  
 i) мінерал магнію або сіль магнію,  
 iii) мінерал алюмінію або сіль алюмінію,  
 iv) сіль лужного металу, та  
 ii екструдювання зазначеної суміші та прожарювання при температурі 300-600 °С,  
 iii спікання зазначеної прожареної суміші при температурі між 1100-1400 °С для утворення матеріалу-підкладки;  
 iv просочування зазначеного матеріалу-підкладки водним розчином, що містить солі нікелю з одержанням попередника нікелевого каталізатора на підкладці.
2. Спосіб за п. 1, в якому суміш на стадії і додатково містить ii) мінерал кальцію або сіль кальцію.
3. Спосіб за п. 2, в якому кількість мінералу кальцію або солі кальцію стадії і складає 0-6 мас. % всієї суміші.
4. Спосіб за п. 1, в якому суміш на стадії і додатково містить v) воду.
5. Спосіб за п. 1, який додатково включає стадію повторення v стадії iv.
6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому кількість мінералу магнію або солі магнію стадії і складає 1-12 мас. % всієї суміші.
7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому кількість мінералу алюмінію або солі алюмінію стадії і складає 30-50 мас. % всієї суміші.
8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, в якому кількість солі лужного металу стадії і складає 0,5-2,5 мас. % всієї суміші.
9. Спосіб одержання нікелевого каталізатора на підкладці, який **відрізняється** тим, що згаданий спосіб включає одержання попередника нікелевого каталізатора на підкладці за допомогою способу за будь-яким одним з пп. 1-8, в якому після кожної стадії просочування iv попередник нікелевого каталізатора на підкладці розкладається з утворенням нікелевого каталізатора на підкладці, переважно при температурах між 350-500 °С.
10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що суміш на стадії і додатково містить мінеральну кислоту, переважно азотну кислоту.
11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що додатково включає стадію подрібнення прожареного екструдату, змішування із зв'язувальною речовиною та таблетування зазначеного екструдату між стадіями ii та iii.
12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що сіль лужного металу є сіллю калію або натрію, переважно сіллю калію.
13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що суміш на стадії і є у формі водного розчину, водної суспензії, гелю або пасти, переважно пасти.
14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що стадію iv повторюють 2 або більше разів, використовуючи водний розчин солі нікелю, що має концентрацію Ni, як мінімум 15 мас. % Ni, переважно як мінімум 20 мас. % Ni.
15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що нікелевий каталізатор на підкладці не промотують однією або більше сполук, вибраних з титану, цирконію, ітрію, ніобію або елементів лантанової групи, таких як лантан, церій, празеодим, неодим, прометій, самарій, європій, гадоліній, ітербій.
16. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що сіль нікелю є нітратом нікелю, цитратом нікелю або ацетатом нікелю.
17. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що зазначений матеріал-підкладка містить 8 мас. % або більше β-глинозему калію.
18. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що зазначений матеріал-підкладка має об'єм пор як мінімум 180 мл/кг.
19. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що зазначений матеріал-підкладка має площу поверхні за методом Брюнера-Еммета-Теллера (BET) більшу за 10 м<sup>2</sup>/г.
20. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що спікання відбувається при температурі між 1200-1400 °С, переважно при 1250-1350 °С.
21. Попередник нікелевого каталізатора на підкладці, що отримується за допомогою способу за будь-яким одним з пп. 1-8, де матеріал-підкладка містить 3 мас. % або більше β-глинозему калію.

22. Нікелевий каталізатор на підкладці, що отримується за допомогою способу за будь-яким одним з пп. 9-20, де матеріал-підкладка містить 3 мас. % або більше  $\beta$ -глинозему калію.

23. Нікелевий каталізатор на підкладці за п. 22, який **відрізняється** тим, що зазначений матеріал-підкладка містить 8 мас. % або більше  $\beta$ -глинозему калію, виміряного за допомогою

методу рентгенівської дифракції.

24. Нікелевий каталізатор на підкладці за будь-яким одним з пп. 22-23, який **відрізняється** тим, що містить 0,2-2 мас. % калію, переважно 0,5-1,5 мас. % калію, більш переважно 0,7-1,1 мас. % калію.

25. Нікелевий каталізатор на підкладці за будь-яким одним з пп. 22-24, де готовий матеріал підкладки містить 0,5-2,5 мас. % оксиду калію, 70-80 мас. % оксиду алюмінію, 0-8 мас. % оксиду кальцію і 10-24 мас. % оксиду магнію.

26. Нікелевий каталізатор на підкладці за будь-яким одним з пп. 22-24, де фази, наявні в готовому матеріалі підкладки, визначають за допомогою рентгенодифракційного аналізу матеріалу підкладки, що складається з 8 мас. % або більше калієвого  $\beta$ -глинозему, 30-90 мас. % шпінелі магнієвого глинозему, 0-60 мас. % гроситу та/або гібоніту і 0-5 мас. %  $\alpha$ -глинозему.

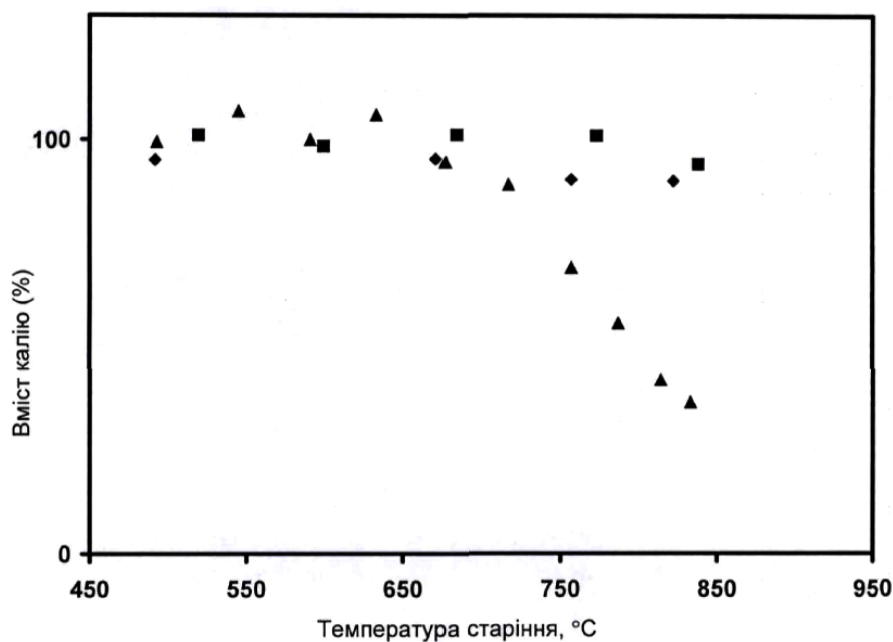
27. Нікелевий каталізатор на підкладці за будь-яким одним з пп. 22-24, де підкладки містять рентгенодифракційний спектр, коли наявні один або більше розрізнених піків в положеннях  $2\theta=7,83, 15,70, 5,50$  і/або  $11,10$ , що відповідають розрізненим дифракційним лініям  $d=11,28\text{\AA}$ ,  $d=5,64\text{\AA}$ ,  $d=16,23\text{\AA}$ , і/або  $d=8,03\text{\AA}$ .

28. Застосування нікелевого каталізатора на підкладці за будь-яким одним з пп. 22-24 як каталізатора в процесі парового риформінгу.

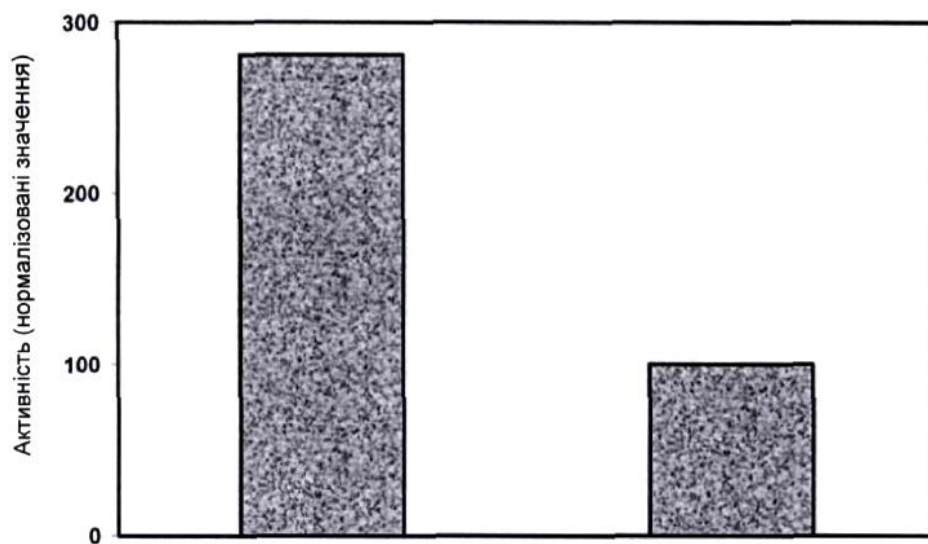
29. Спосіб парового риформінгу, який **відрізняється** тим, що включає наступні стадії:

i) надання нікелевого каталізатора на підкладці за будь-яким одним з пп. 22-24;

ii) пропускання вуглеводневого палива над зазначеним вище нікелевим каталізатором на підкладці в присутності пари для виробництва синтез-газу.



ФІГ. 1



ФІГ. 2

---

Комп'ютерна верстка С. Чулій

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601