NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **311207** (13) B1

(51) Int Cl[7] C 01 B 3/40

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19943145	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1994.08.25		
(24) Løpedag	1994.08.25	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	1995.02.28	(30) Prioritet	1993.08.27, DK, 974/93
(45) Meddelt dato	2001.10.29		

(71) Patenthaver Haldor Topsøe A/S, Nymøllevej 55, DK-2800 Lyngby, DK
(72) Oppfinner Jens-Henrik Bak Hansen, Charlottenlund, DK
Leif Storgaard, Herlev, DK
Poul Erik Jensen, Allerød, DK
(74) Fullmektig Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for katalytisk dampreformering av nitrogeninneholdende hydrokarboner**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for katalytisk dampreformering av et nitrogeninneholdende karbonholdig råstoff med redusert dannelse av ammoniakk, der råstoffet blir brakt i kontakt med en båret nikkelkatalysator som videre inkluderer kobber i en mengde på 0,01-10 vekt-% beregnet på mengde av nikkel i katalysatoren.

Foreliggende oppfinnelse angår produksjon av hydrogen og/eller karbonmonooksidrike gasser ved dampreformering av hydrokarboner. Særlig angår foreliggende oppfinnelse en kobberinneholdende nikkelreformerende katalysator for anvendelse i dampreformering av et hydrokarbonråstoff.

I kjente fremgangsmåter for produksjon av hydrogen og/eller karbonmonoksidrike gasser, blir en blanding av hydrokarboner og damp og/eller karbondioksid ført ved forhøyet temperatur og trykk gjennom en reaktor pakket med en katalysator, hovedsakelig bestående av nikkel som den aktive katalytiske komponenten.

Dampreformeringskatalysatorer basert på nikkel og som omfatter kobber for forbedret dampreformeringsaktivitet er videre kjent fra BE-A-676590 og GB-A-1032754.

Hydrokarbonråstoffet som er velegnet for dampreformering er f.eks. naturgass, raffineringsavgasser, propan, nafta og væskedannede petroleumgasser. Ved å benytte metan som eksempel kan reaksjoner som foregår, være representert ved følgende ligninger:

(1) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

(2) $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$

(3) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Råproduktgassen som forlater dampreformeringsreaktoren blir konvensjonelt prosessert ved kondensasjon og væske-gass-faseseparasjonsbehandling etter dampreformering. Væske-prosesskondensatet, hovedsakelig bestående av vann, blir deretter resirkulert tilbake til dampreformeringsseksjonen via en koker for dampgenerering.

Før innføring i kokeren, blir kondensatet i mange anlegg gjenstand for fjerning av vannoppløselige forbindelser og salter. For dette formål blir kondensatet ført gjennom en

demineraliseringsenhet som opererer typisk på ione-bytter-harpikser.

Et hovedproblem ved konvensjonell dampreformeringsprosesser fremkommer under rensing av prosesskondensatet, særlig kondensat fra dampreformering av et råstoff med et høyt innhold av nitrogen, som naturgass fra visse felter.

Nitrogen som er inneholdt i råstoffer reagerer med hydrogen til ammoniakk i reaksjon:

$$(4)\quad N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

når det passerer gjennom et sjikt av nikkeldampreformerende katalysator. Ammoniakk i råproduktgassen blir nesten kvantitativt fjernet i prosesskondensatet under prosessering av gassen. Mengder av ammoniakk opptil 300 ppm i prosesskondensatet er ikke uvanlig, når man prosesserer råproduktgassen fra dampreformering av naturgass.

Slike høye konsentrasjoner av ammoniakkbehov frekventerer regenerering eller fornyelse av kostbare ione-byttermaterialer anvendt for demineralisering av prosesskondensat, som er uhensiktsmessig for operasjon av dampreformeringsprosessen.

Det er således et hovedmål med oppfinnelsen å forhindre ammoniakkdannelse i dampreformering av hydrokarboner uten negativ påvirkning av samlet prosesseffekt.

Det er nå observert at inkludering av kobber i nikkeldampreformeringskatalysator reduserer i stor grad dannelse av uønsket ammoniakk i dampreformering av nitrogeninneholdende karbonråstoff. Selv om kobber minsker den katalytiske aktiviteten av nikkelkatalysatoren svakt, vil katalysatorene fremdeles skaffe tilveie tilstrekkelig effektiv aktivitet for dampreformering.

Basert på observasjonen over, er en vid utførelsesform av oppfinnelsen, rettet mot en fremgangsmåte for katalytisk dampreformering av et nitrogeninneholdende hydrokarbonholdig råstoff med redusert dannelse av ammoniakk, der råstoffet er brakt i kontakt med en båret nikkelkatalysator som videre innbefatter kobber i en mengde på 0,1-10 vekt-% beregnet på mengde av nikkel i katalysatoren.

Kobberinneholdende nikkelkatalysatorer kan bli fremstilt ved en hvilken som helst av metodene som konvensjonelt blir anvendt innenfor fagområdet, inkludert impregnering av et brytende bæremateriale med en nikkel- og kobberinneholdende vandig oppløsning og kalsinering av det impregnerte materialet i luft.

Ytterligere fremgangsmåter omfatter ko-utfelling av oppløselige salter av bæremateriale, nikkel og kobber. Egnede salter er klorider, nitrater, karbonater, acetater og oksalater, som ved oppvarming i luft danner oksider av metallene.

Bæremateriale blir hensiktsmessig valgt fra gruppen av aluminiumoksid, magnesiumoksid, titaniumoksid, silisiumoksid, zirkoniumoksid, berylliumoksid, thoriumoksid, lantaniumoksid, kalsiumoksid og forbindelser eller blandinger av disse. Foretrukkede materialer omfatter aluminiumoksid eller magnesiumaluminiumspinell.

Den virkelige mengden kobber som er inkorporert i katalysatoren vil avhengig av innhold av nitrogen i råstoffet og av mengden ammoniakk som er tolerert i prosesskondensatet. Konsentrasjoner av kobber mellom 0,1-0,5 vekt-% beregnet på total katalysatorvekt skaffer vanligvis tilveie tilstrekkelig undertrykking av ammoniakkdannelse, og resulterer i ammoniakkonsentrasjoner under 50 ppm i prosesskondensatet.

Nikkel-kobberkatalysatorer blir typisk ordnet som fiksert sjikt i en rørformet reformeringsreaktor.

Avhengig av nitrogeninnhold i råstoffet og ammoniakkkonsentrasjon som kan tolereres i prosesskondensatet, kan være tilstrekkelig og ordne nikkel-kobberkatalysatorene som et underlag i et fiksert sjikt av konvensjonell nikkeldamp-reformeringskatalysatoren. Nikkel-kobberkatalysatorlaget utgjør fortrinnsvis 25-75% av katalysatorbed.

Oppfinnelsen vil bli ytterligere beskrevet i følgende eksempler.

Eksempel 1

Intrusjonsaktivitet

En serie av nikkel/kobberkatalysatorprøver inneholder 15 vekt-% nikkel og inneholdende varierende innhold av kobber ble fremstilt ved impregnering av en spinellbærer ($MgAl_2O_4$) med vandige oppløsninger av blandede nikkel/kobbernitrat. Den impregnerte bæreren ble til slutt kalsinert i luft, hvorved nitratene dekomponeres til oksider.

Katalysatorene ble tilsatt til en reaktor og aktivert under oppvarming til 800°C i en strømmende blanding av like mengder damp og hydrogen ved atmosfærisk trykk. Under aktivering ble nikkel/kobberoksidet på bæreren redusert til metallisk tilstand. Temperaturen ble holdt ved 800°C i ytterligere 150 timer for å tillate sintring av katalysatorene som under industriell operasjon.

Etter aktivering/sintring, ble katalysatorene fjernet fra reaktoren og knust til mindre partikkelstørrelse forut for bestemmelse av intrusjonsaktivitet for metandampreformering og for ammoniakksyntese under følgende betingelser:

		Metandamp-reformering	Ammoniakk-dannelse
Katalysatorstørrelse,	mm	0,3-0,5	0,3-0,5
Katalysatormengde,	mg	30,0-50,0	1000,0
Temperatur,	°C	400-650	650-750
Fødegassammensetning,	Nl/t		
CH_4		4,0	0,0
H_2O		16,0	16,0
H_2		1,6	30,0
N_2		0,0	10,0

Aktivitetene oppnådd ved 650°C er vist i tabell 1.

TABELL 1

Intrusjonsaktivitet ved 650°C.

		Relativ aktivitet	
100*Cu/Ni vekt/vekt		Metandamp-reformering	Ammoniakk-dannelse
Kat. 1	0,00	100	100
Kat. 2	0,20	77	59
Kat. 3	0,67	72	44
Kat. 4	1,33	70	28
Kat. 5	3,33	50	11

Til tross for liten katalysatorstørrelse, ble metandampreformeringsreaksjonen utsatt for diffusjonsrestriksjoner ved 650°C, og derfor ble aktiviteten gitt i tabell 1 oppnådd gjennom ekstrapolering av aktiviteter oppnådd ved lavere temperaturer ved hjelp av den velkjente Arrhenius-grafen.

Eksempel 2

Benk-skalatester

Katalysator 1 og katalysator 5 fremstilt som beskrevet i eksemplet over ble videre undersøkt i en metandampreformerende benk-skalareaktor operert med nedstrøm ved forhøyet trykk som simulerer industriell operasjon.

Katalysatorene ble plassert i nedre 75% av katalysatorsjiktet. Det 25% øvre av katalysatorsjiktet ble i begge testene ladd med konvensjonell nikkeldampreformerende katalysator R-67R tilgjengelig fra Haldor Topsøe A/S, Danmark. Testene ble gjennomført ved betingelsene under:

Katalysatorstørrelse,	mm	3,4-5,0
Katalysatormengde,	g	95,0
Temperatur i/ut	°C	500/865
Trykk	bar	18,6
Fødegassammensetning,	Nl/t	
CH_4		109,0
H_2O		325,0
H_2		2,5
N_2		3,7

Resultatene relatert til den observerte ammoniakkdannelsen er gitt i tabell 2. Yteevnen til de to ulike katalysatorene kunne ellers ikke skilles.

TABELL 2

Ammoniakkdannelse under benk-skalametandampreformering.

	Ammoniakk i prosesskondensat ppm ved vekt	
Timer på strøm	Nikkel-katalysator	Kobber/nikkel katalysator
20	325	140
100	310	100
200	230	85
300	255	75
400	235	70
450	230	65

P a t e n t k r a v

1.
Fremgangsmåte for katalytisk dampreformering av et nitrogeninneholdende hydrokarbonholdig råstoff med redusert dannelse av ammoniakk, k a r a k t e r i s e r t v e d at råstoffet blir brakt i kontakt med en båret nikkelkatalysator som videre innbefatter kobber i en mengde på 0,01-10 vekt-% beregnet på mengden av nikkel i katalysatoren.

2.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av kobber i katalysatoren er mellom 0,03-0,50 vekt-% beregnet på total katalysatorvekt.

3.
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den kobberinneholdende nikkelkatalysatoren er arrangert i et underlag i et fiksert sjikt av en konvensjonell nikkeldampreformeringskatalysator.

4.
Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at underlaget utgjør mellom 25% og 75% av totalt katalysatorsjikt.