



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212702

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 28 07 78
(21) (PV 5014-78)

(40) Zveřejněno 31 10 80

(45) Vydáno 15 07 84

(51) Int. Cl.³

B 01 J 23/70

B 01 J 23/86

C 10 G 61/00

(72)

Autor vynálezu

KOMODROMOS COSTA, LONDÝN, PARKYNS NORMAN, SHIRLEY a
WILLIAMS ALAN, LONDÝN (Velká Británie)

(73)

Majitel patentu

BRITISH GAS CORPORATION, LONDÝN (Velká Británie)

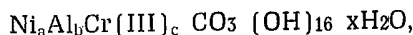
(54) Katalyzátor pro reformování uhlovodíků párou a způsob jeho výroby

1

2

Katalyzátory pro reformaci uhlovodíků párou, zejména těžkých uhlovodíků jako petrolej a plynové oleje, sestávající z kalcinované a redukované formy zásaditého uhličitany niklu, hliníku a chromu vyrobeného současným srážením. Alespoň 55 objemových % porů o poloměru 1,2 až 12 nm v kalcinovaném, avšak nezredukovaném katalyzátoru má poloměr 1,2 až 3 nm. Katalyzátor se vyrábí současným srážením z vodného roztoku sloučenin niklu, hliníku a trojvazného chromu pomocí uhličitany alkalického kovu jako srážecího činidla při teplotě do 60 °C. Katalyzátory jsou odolné proti spékání a proti deaktivaci polymery a jsou použitelné pro výrobu plynů bohatých na metan, například náhražky zemního plynu.

Vynález se týká katalyzátoru pro reformování uhlovodíků parou, který sestává z kalcinované a redukované formy zásaditého uhličitane empirického vzorce



kde

- a je v rozmezí 4 až 6,4,
- poměr b : c je 3 až 19 : 1,
- $2a + 3b + 3c$ je 18 a
- x je v rozmezí 3,5 až 5,5.

Katalytické reformování uhlovodíků parou pro výrobu plynů s obsahem methanu, jako je náhražka zemního a městského plynu, je známé řadu let. Například v britském pat. spise č. 820 257 se popisuje způsob výroby plynů bohatých na methan, při němž se pára a uhlovodíky uvádí v reakci v přítomnosti katalyzátoru, který obsahuje nikl a kysličník hlinitý, za vzniku plynu bohatého na methan.

Postupy katalytického reformování parou byly dále vyvíjeny a jsou popsány například v britských pat. spisech č. 969 637, 994 278, 1 152 009, 1 150 066, 1 155 843 a 1 265 481. Tyto způsoby jsou samy o sobě velmi účinné, hlavní obtíž ovšem spočívá v udržení životnosti katalyzátoru za podmínek panujících při reformování parou.

Bylo totiž zjištěno, že uvedené katalyzátory mají při vyšších teplotách sklon ke spékání. Při spékání dochází ke zmenšení povrchu kovu a celkového povrchu katalyzátoru a v důsledku toho ke ztrátě účinnosti katalyzátoru. Vliv vodní páry na spékání katalyzátorů s obsahem kysličníku hlinitého v průběhu reformování uhlovodíků parou byl popsán v „Journal of Catalysis“ sv. 24, 2. února 1972, str. 352 až 355. Ke spékání za přítomnosti páry dochází při stejné teplotě daleko rychleji než na vzduchu a pravděpodobně je jeho příčinou zcela odlišný mechanismus spékání.

Byly vysloveny názory, že hlavním pochodem při spékání je přeměna metastabilní γ -formy kysličníku hlinitého, která má poměrně velký povrch, na stálější α -formu kysličníku hlinitého, která má velmi malý povrch. Bylo pozorováno, že částice γ -formy kysličníku hlinitého při provozu katalyzátoru rostou. Například po spékání v atmosféře vodní páry při teplotě 600 °C je rozměr krystalitů γ -formy kysličníku hlinitého obvykle 9 až 12 nm, zatímco okamžitě po redukcii katalyzátoru se tento rozměr pohybuje v rozmezí 7 až 8 nm. Současně dochází i ke zvětšování částic niklu. Hlavní příčinou masivních změn ve struktuře katalyzátoru, která způsobuje jeho nevratnou deaktivaci, je však přeměna γ -formy na α -formu kysličníku hlinitého.

Zkoumání použitých katalyzátorů, připravených současným srážením niklu a kysličníku hlinitého prokázalo, že vznikající částice α -formy kysličníku hlinitého, mají roz-

měr přes 100 nm. To znamená, že ke tvorbě jediné částice α -formy kysličníku hlinitého je zapotřebí velkého množství částic γ -formy kysličníku hlinitého a že nezbytně dochází i k makroskopické přestavbě struktury katalyzátoru. Částice kysličníku hlinitého pak nemohou udržet krystalitu niklu tak, aby se nedostávaly do vzájemného styku. Jakmile tedy dojde ke spékání kysličníku hlinitého, nastává i spékání částic niklu.

Při použití jiných systémů s obsahem kysličníku hlinitého bylo zjištěno, že spékání teplem je možno zabránit přidáním dalších kovů do mřížky kysličníku hlinitého. Přeměna γ -formy na α -formu kysličníku hlinitého zahrnuje změnu těsně směřovaných iontů kyslíku v krychlové krystalové mřížce γ -formy spinelového typu na těsně směřované hexagonální uspořádání α -formy. V čistém kysličníku hlinitém dochází k této přeměně přibližně při teplotě 1000 °C. Byla provedena řada pokusů k osvětlení vlivů malých koncentrací dalších kovových iontů na teplotu a rychlost přeměny γ -formy na α -formu kysličníku hlinitého, zejména byl studován vliv chromu na rychlost tvorby α -formy kysličníku hlinitého při teplotě 1100 °C. Tyto pokusy jsou popsány v publikaci G. C. Bye a G. T. Simkin, J. Am. Cer. Soc. 57, (8), 367, (1974). V publikaci se uvádí, že přidávek 2 až 4 hmotnostních % chromu snižuje rychlost přeměny při uvedené teplotě a že lineární vztah mezi zmenšením celkového povrchu a tvorbou α -formy kysličníku hlinitého je tímto přidáváním ovlivněn jen nepatrně.

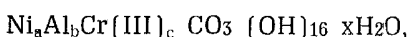
Bylo neočekávaně zjištěno, že odolnost katalyzátorů s obsahem současně sráženého niklu a kysličníku hlinitého proti spékání parou je možno zvýšit tak, že se nahradí alespoň 10 % atomů hliníku atomy chromu, čímž se nejen zvýší odolnost proti spékání, ale i odolnost proti deaktivaci polymery.

Katalyzátory uvedeného empirického vzorce, které obsahují současně srážený nikl, kysličník hlinitý a kysličník chromu jsou známé z britského pat. spisu č. 1 342 020, kde se popisují jemnozrnné homogenní katalyzátory, připravené současným srážením zásaditého uhličitane v komplexu s účinnými kovy za alkalických podmínek, přičemž se jako srážecího činidla užívá hydrogenuhličitane alkalického kovu. Tyto katalyzátory se vyrábí tak, že se přidá roztok o teplotě přibližně 90 °C, sestávající ze směsi solí, obvykle dusičnanů účinných kovů do roztoku hydrogenuhličitane, který je zahřát na tutéž teplotu. Prostředí má tedy vždy alkalické pH, které podporuje vznik vysoce krystalických homogenních produktů. V příkladu 26 uvedeného spisu se popisuje výroba katalyzátoru s obsahem niklu, hliníku a trojvazného chromu pro použití k přeměně nitrobenzenu na anilin, přičemž chrom je považován za inhibitor překrystalování. Jak je možno prokázat rentgenovou analýzou

prekursoru, jde o vysoce organizovaný krystalický materiál.

Podle vynálezu bylo zjištěno, že k reformování uhlovodíků párou, zejména těžkých uhlovodíků, jsou zvláště vhodné katalyzátory s obsahem niklu, hliníku a chromu, v podstatě téhož empirického vzorce jako katalyzátory popsané v britském pat. spise č. 1 342 020, avšak podstatně se lišící svou krystalickou strukturou. Chrom v tomto případě má základní úlohu, pokud jde o ovlivňování krystalických vlastností katalyzátoru a udržování životnosti katalyzátoru při podmínkách reformování párou ve srovnání s běžnými katalyzátory s obsahem niklu a kyslíčnicku hlinitého, které byly k tomuto účelu až dosud užívány.

Předmětem vynálezu je tedy katalyzátor pro reformování uhlovodíků párou, sestávající z kalcinovaného a redukované formy zásaditého uhličitaneu empirického vzorce



kde

- a je v rozmezí 4 až 6,4,
- poměr b : c je 3 až 19 : 1,
- $2a + 3b + 3c$ je 18 a
- x je v rozmezí 3,5 až 5,5.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že v kalcinované, avšak neredukované formě alespoň 55 obj. % pórů katalyzátoru, jejichž poloměr leží v rozmezí 1,2 až 12 nm, má poloměr 1,2 až 3 nm.

Katalyzátor podle vynálezu má v důsledku příznivého rozdělování velikosti pórů vyšší účinnost a delší životnost při reformování parou než dosavadní katalyzátory.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby těchto katalyzátorů.

Při výrobě katalyzátorů podle citovaného britského pat. spisu je podstatné použití hydrogenuhličitanu alkalického kovu jako srážecího činidla. Při použití uhličitaneu se musí současně přidávat kyslíčník uhličitý, aby vznikl hydrogenuhličitan. Naproti tomu spočívá podstata způsobu podle vynálezu v tom, že do vodného roztoku směsi ve vodě rozpustných sloučenin niklu, hliníku a trojvazného chromu se přidá jako srážecí činidlo uhličitaneu alkalického kovu, srážení se provádí při teplotě v rozmezí od 0 do 60 °C, sraženina se vysuší při teplotě v rozmezí od 0 do 60 °C, kalcinuje při teplotě v rozmezí od 350 do 600 °C a před použitím jako katalyzátor se kalcinovaný produkt redukuje plynem obsahujícím vodík při teplotě reformování.

Katalyzátory podle vynálezu mohou obsahovat další sloučeniny nebo kovy, jako jsou například promotory, a to v množstvích, která se běžně užívají při katalytických pochodech, zejména při reformování parou.

Katalyzátory podle vynálezu obvykle obsahují nejvýše 0,4 % draslíku a přestože je žádoucí, aby sodík vůbec nebyl přítomen, je

možno připustit až 0,01 % sodíku, zejména v případě, že je přítomen i draslík.

Katalyzátory podle vynálezu je možno připravovat srážením při stálé teplotě, které je při výrobě katalyzátorů zcela běžné. Až dosud se srážení provádělo při 100 °C nebo v blízkosti této teploty; rovněž se vysrážený produkt vařil a používalo se techniky srážení s postupným poklesem teploty. Na rozdíl od známých postupů je možno katalyzátory podle vynálezu připravovat srážením při teplotách v blízkosti 60 °C, s výhodou při teplotě místnosti až teplotě 50 °C, protože tyto teploty mají příznivý vliv na rozdělení velikosti pórů. Mimoto na rozdíl od postupu, který byl popsán v britském pat. spise číslo 1 342 020, slouží jako srážecí činidlo uhličitaneu alkalického kovu, například sodíku nebo draslíku, a jeho roztok se přidá do roztoku kovové soli. Za těchto okolností ke srážení dochází nejprve v kyselém prostředí a koncová fáze srážení probíhá za alkalických podmínek. Užití uhličitaneu a způsob provádění má vliv na rozdělení pórů v kalcinovaném prekursoru. Zpracování po srážení je obdobné zpracování, které se v těchto případech běžně provádí pro katalyzátory s obsahem niklu a kyslíčnicku hlinitého a které bylo popsáno například v britských pat. spisech č. 969 637, 1 150 066 a 1 155 843. Při výrobě katalyzátoru podle vynálezu, je však výhodné promývat a filtrovat sraženinu při teplotách, které nepřevyšují teploty srážení. V žádném případě nemá být prekursor katalyzátoru vařen. Katalyzátor má být vysušen v co nejkratší době, přičemž je nutno zachovat požadavky na nízkou teplotu.

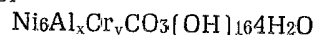
Katalyzátory podle vynálezu mají obecně větší hustotu než katalyzátory, připravované jiným způsobem. Je to patrně způsobeno alespoň zčásti přítomností chromitých iontů a způsobem výroby katalyzátoru.

Katalyzátor podle vynálezu je určen pro reformování uhlovodíků parou za účelem výroby plynů s obsahem methanu; páry uhlovodíků o teplotě varu nejvýš 360 °C a vodní pára procházejí nad ložem katalyzátoru, přičemž teplota při vstupu nad katalytické lože se pohybuje v rozmezí 350 až 650 °C a teplota při výstupu je alespoň 450 °C. Protože katalyzátory podle vynálezu mají dobrou odolnost proti spékání, lze surovinu předehřívát na vyšší teploty než obvykle, tedy reformovat i těžší výchozí látky, jako jsou petrolej a plynový olej, které vyžadují vyšší předehřátí, bez nebezpečí deaktivace katalyzátoru spékáním.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady.

Příklad 1

Bylo připraveno pět prekursorů katalyzátoru A až E, z nichž každý měl při empirickém vzorci



složení uvedené v tabulce 1

Tabulka 1

Katalyzátor	x	Složení	y
A	2		0
B	1,9		0,1
C	1,2		0,8
D	1,8		0,2
E*	1,8		0,2

E* vzorek obsahoval 0,07 hmotnostních % draslíku

Prekursory byly připraveny tak, že byl rozpuštěn v 1400 ml destilované vody:

dusičnan nikelnatý	[Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O]	— 2 gmoly
dusičnan hlinitý	[Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O]	— x/3 gmoly
dusičnan chromitý	[Cr(NO ₃) ₃ 9H ₂ O]	— y/3 gmoly

4 gmoly bezvodého uhličitanu sodného byly rozpuštěny v 1100 ml vody.

Roztok dusičnanů byl zahřát na 92 °C a roztok uhličitanu sodného byl zahřát na teplotu varu. Pak byl uhličitan pomalu přidáván do dusičnanů za energického míchání vznikající směsi. Rychlost přidávání uhličitanu a zahřívání byla upravena tak, aby se v průběhu srážení udržela teplota 91 až 93 °C.

Uhličitan byl přidán v průběhu 25 minut, načež byla suspenze povařena a udržována na teplotě varu za stálého míchání ještě 15 minut.

Pak byla suspenze přenesena do Büchnerovy nálevky a zfiltrována přes filtrační papír za odsávání dosucha.

Vzniklý modrozelený kal byl promýván k odstranění sodíku tak, že byl znovu uveden v suspenzi ve 2 litrech destilované vody a zahřát na 90 °C, zfiltrován na Büchnerově nálevce stejně jako svrchu a tento postup byl opakován tak dlouho, až měl filtrát pH 6,5. Promývání je obvykle nutno opakovat šestkrát. Promytý kal byl pak rozmíchán na pastovitý produkt a nanesen na fólii z nerezové oceli v tenké vrstvě 3 až 6 mm, načež se sušil v peci v klidném vzduchu 40 hodin při teplotě 120 °C.

Usušené zlomky katalyzátoru byly rozmlety a prosáty sítem s velikostí ok 850 μm, načež byly zahřáty z teploty místnosti v muflové peci na teplotu 450 °C. Tato teplota byla udržována 2 hodiny, doba zahřátí byla 30 minut.

Pak byl katalyzátor peletován na tabletovacím stroji na válečky o výšce 3 mm po přidání 2 hmotnostních % grafitu jako kluzné látky.

Katalyzátory B, C, D, E jsou na rozdíl od katalyzátoru A katalyzátory podle vynálezu. Katalyzátor A obsahuje nikl a kysličník hlinitý bez chromu a byl užit v následujících pokusech pro srovnání.

Katalyzátory byly podrobeny testu na spékání parou, při kterém byl vzorek vystaven vlivu proudící páry a vodíku ve směsi 9:1 (objemové díly) na dobu 270 hodin při teplotě 600 °C a při tlaku 2,56 MPa.

Při zkoumání struktury katalyzátoru byla rentgenograficky zjištěna velikost krystalitů niklu a tedy plocha niklu.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2

Katalyzátor Rozměr krystalitů
niklu v nm

A	27,7
B	23,3
C	15,5
D	15,7
E	16,4

Z výsledků v tabulce 2 je zřejmé, že katalyzátor B má lepší odolnost proti spékání než katalyzátor A a že katalyzátory C, D, E mají daleko lepší odolnost proti spékání než katalyzátory A nebo B.

Zkoušky při zplyňování byly prováděny za následujících podmínek:

tlak	3,16 MPa
předehřátí	450 °C
výchozí materiál	těžký benzin, specifická hmotnost
	0,72
poměry páry a	1,66 : 1
výchozího materiálu	(hmotnostní poměr)
	Byly užity katalyzátory A, B a D.

Zplyňování ukázalo, že katalyzátory s obsahem chromu podléhají deaktivaci pomaleji než běžné katalyzátory. Rychlost deaktivace se měří vzrůstem reakční teploty v průběhu času ve stále větší hloubce vrstvy katalyzá-

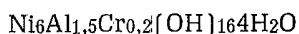
toru. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

B	0,9 Cr	17,8	mm/100 hodin
D	1,8 Cr	15,2	mm/100 hodin
A	0 Cr	30,5	mm/100 hodin

Příklad 2

Suspenze prekursoru katalyzátoru byla připravena z dusičnanu chromitého při použití uhličitanu sodného jako srážecího činidla.

Prekursor katalyzátoru měl empirický vzorec



a byl připraven tak, že bylo rozpuštěno 522 gramů hydratovaného dusičnanu nikelnatého, 225 g hydratovaného dusičnanu hlinitého a 26,6 g hydratovaného dusičnanu chromitého v 1400 ml destilované vody, odděleně bylo rozpuštěno 420 g bezvodého uhličitanu sodného v 1100 ml destilované vody.

Teplota obou roztoků byla upravena na 30 °C, pak byl roztok uhličitanu pomalu přidán v průběhu 25 minut k roztoku dusičnanů. V průběhu přidávání byla směs energicky míchána a teplota udržována na 30 ± 2 °C.

Po smísení se suspenze přenesla na Büchnerovu nálevku a odfiltruje se dosucha. Promývání, sušení, kalcinace a peletování se provádí stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že promývání se provádí při teplotě 30 °C a sušení při teplotě 30 °C po dobu 65 hodin.

Katalyzátor v oxidované formě, získaný tímto způsobem, byl označen katalyzátor I. Popsaný postup byl opakován ještě dvakrát s následujícími rozdíly: v prvním případě byla suspenze považena v přebytku roztoku uhličitanu za vzniku katalyzátoru v oxidované formě, který byl označen jako katalyzátor II. Ve druhém případě byl vysrážený prekursor sušen při 100 °C po dobu 40 hodin a katalyzátor v oxidované formě byl označen jako katalyzátor III.

Každý z katalyzátorů byl redukován ve vodíku ze vzniku aktivovaného katalyzátoru a pak byly katalyzátory odděleně zkoušeny při reformaci vodní párou v následujících podmínkách:

Výchozí látka	petrolej
poměr páry k výchozí látce	2 : 1
tlak	3,16 MPa
vstupní teplota	450 °C
výstupní teplota	520 °C

Výkon každého katalyzátoru je znázorněn na obr. 1, kde na ose úseček je vyneseno množství zplynované suroviny v litrech a na ose pořadnic procento spotřebovaného katalyzátoru. Křivky jsou označeny římský-

mi číslicemi odpovídajícími katalyzátorům. Z výsledků je zřejmé, že katalyzátor I je velmi kvalitní.

Příklad 3

Tento příklad umožňuje porovnání katalyzátorů podle vynálezu s běžně dodávanými katalyzátory pro zplynování lehkého a těžkého plynového oleje.

Katalyzátor (označený katalyzátor IV) podle vynálezu byl připraven následujícím způsobem:

Užité výchozí látky:

hydratovaný dusičnan nikelnatý 31,8 kg
hydratovaný dusičnan chromitý 1,69 kg

Dusičnany byly rozpuštěny v 80 litrech vody.

Dále byl připraven roztok 24,4 kg bezvodého uhličitanu sodného v 64 litrech vody.

Roztok dusičnanů byl zahřát na 60 °C a roztok uhličitanu na 55 °C. Roztok uhličitanu byl přidán k roztoku dusičnanů za stálého míchání v průběhu 55 minut, přičemž teplota byla udržována v rozmezí 59 až 61 °C.

Vysrážená suspenze byla zfiltrována na rotačním vakuovém filtru a promyta horkou vodou. Filtrační koláč byl pak znovu suspendován ve vodě na objem 180 litrů a suspenze byla zahřata na 60 °C. Filtrace a promývání byly opakovány. Celkem byl katalyzátor promyt a zfiltrován šestkrát.

Po konečné filtraci byl katalyzátor usušen při teplotě 125 °C a kalcinován při teplotě 450 °C. Kalcinovaný katalyzátor byl rozdrcen, smísen se 2 hmotnostními % grafitu a peletován na válečky o rozměru 3 × 3 milimetry.

Katalyzátor měl následující složení:

nikl	58,1 %
kysličník hlinitý	17,5 %
chrom	1,9 %
sodík	0,01 %

Katalyzátor IV byl srovnán s běžně dodávanými katalyzátory Y s obsahem niklu a kysličníku hlinitého s nízkým obsahem alkalických látek při zplynování plynového oleje s výsledky, které jsou znázorněny na obr. 2, kde na ose úseček je vyneseno v kg množství reformované suroviny a na ose pořadnic procento spotřebovaného katalyzátoru.

Podmínky pro každý pokus jsou shrnuty v následující tabulce. Lehký plynový olej byl Conoco Gas Oil o teplotě varu 184 až 341 °C a těžký plynový olej byl Shell Moerdijk oil o teplotě varu 184 až 362 °C.

Test	A	B	C
výchozí látka	lehký plyn. olej	těžký plyn. olej	lehký plyn. olej
katalyzátor	IV	IV	Y
tlak (MPa)	65	65	62
předehřátí (°C)	555	555*	550**
maximální teplota	580	580	610
poměr páry a výchozího materiálu	2,2	2,2	2,2 až 3,0

* V průběhu testu bylo předehřívání zvýšeno na 565, pak na 575 °C.

** Předehřívání bylo zvýšeno na 560 °C při změně poměru páry k výchozímu materiálu na 3 : 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalyzátor pro reformování uhlovodíků párou, sestávající z kalcinované a redukované formy zásaditého uhličitanu empirického vzorce

$\text{Ni}_a\text{Al}_b\text{Cr(III)}_c\text{CO}_3(\text{OH})_{16x}\text{H}_2\text{O}$,
kde

a je v rozmezí 4 až 6,4,
poměr b : c je 3 až 19 : 1,
 $2a + 3b + 3c$ je 18 a
x je v rozmezí 3,5 až 5,5,

vyznačený tím, že v kalcinované, avšak neredukované formě alespoň 55 obj. % póru

katalyzátoru, jejichž poloměr leží v rozmezí 1,2 až 12 nm, má poloměr 1,2 až 3 nm.

2. Způsob výroby katalyzátoru podle bodu 1, vyznačený tím, že do vodného roztoku směsi ve vodě rozpustných sloučenin niklu, hliníku a trojvazného chromu se přidá jako srážecí činidlo uhličitan alkalického kovu, srážení se provádí při teplotě v rozmezí od 0 do 60 °C, sraženina se vysuší při teplotě v rozmezí od 0 do 60 °C, kalcinuje při teplotě v rozmezí od 350 do 600 °C a před použitím jako katalyzátor se kalcinovaný produkt redukuje plynem obsahujícím vodík při teplotě reformování.

1 list výkresů

