

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241888**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429378**

(22) Data zgłoszenia: **25.03.2019**

(51) Int.Cl.

B01J 23/80 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

(54) **Modyfikowany katalizator cynkowo-glinowy do parowej konwersji tlenku węgla
i sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
05.10.2020 BUP 21/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
19.12.2022 WUP 51/22

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
NOWYCH SYNTEZ CHEMICZNYCH,
Puławy, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA ANTONIAK-JURAK, Puławy, PL
PAWEŁ KOWALIK, Puławy, PL
KAMILA MICHALSKA, Puławy, PL
WIESŁAW PRÓCHNIAK, Góry, PL**

PL 241888 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest modyfikowany katalizator cynkowo-glinowy do parowej konwersji tlenku węgla, zwłaszcza w zakresie temperatur 300–450°C, oraz sposób jego otrzymywania.

Proces parowej konwersji CO ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) w konwencjonalnych jednostkach syntezy amoniaku jest realizowany dwustopniowo w reaktorach adiabatycznych z chłodzeniem gazu między stopniami lub na drodze wtrysku kondensatu. Do procesów średnio i wysokotemperaturowej konwersji CO (w zakresie temperatur 260–450°C) stosowane są układy oparte na Cu-Zn i Cu-Zn-Cr oraz na niestechiometrycznych układach magnetytowych $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}$ promotowanych Cr i Cu [ASC Catal. 6 (2016) 722–732, J Ind Eng Chem 49 (2017) 1].

Opracowanie nowej formuły i sposobu otrzymywania aktywnego i stabilnego katalizatora parowej konwersji CO znajduje się w obszarze stałego zainteresowania środowiska naukowego. Od lat prowadzone są prace w kierunku ograniczania w katalizatorze ilości silnego kancerogenu jak również zwiększenia jego elastyczności w zakresie prowadzenia procesu parowej konwersji CO przy obniżonym stosunku para/gaz. Stan wiedzy na temat prób zastosowania układów o zupełnie nowych formułach od przedstawionych powyżej do procesów średnio i wysokotemperaturowej parowej konwersji CO, ogranicza się aktualnie jedynie do kilku pozycji patentowych i skąpych doniesień w literaturze naukowej.

W patentach [US 2010/0000155 A1, US 2011/0101277 A1, US 7,998,897 B2] przedstawiono katalizatory Zn-Al promotowane litowcami i sposób ich otrzymywania oraz efekty wynikające z ich zastosowania w procesie wysokotemperaturowej parowej konwersji tlenku węgla (WTKCO). Prekursor hydroksywęglanowy został otrzymany na drodze współstrącania i obróbki termicznej w temperaturze 500°C. Najwyższą aktywność w reakcji WTKCO uzyskano dla katalizatorów o składzie wyrażonym stosunkiem molowym Zn/Al w zakresie od 0,65 do 0,7. Jako optymalną zawartość litowców (potasu lub cezu) w finalnym katalizatorze wskazano odpowiednio 2,7-3% wag. K lub 7–8% wag. Cs.

W patentach US 2017/0348675 A1, EP 3 254 760 A1 (2017) przedstawiono sposób otrzymywania modyfikowanych katalizatorów Zn-Al do parowej konwersji CO (o niskiej zawartości Cu tj. poniżej 5% wag.) otrzymanych na bazie prekursorów $[(\text{Cu}, \text{Zn})_{1-x}(\text{Al}, \text{M})_x(\text{OH})_2]^{n+}(\text{A}^{n-x/n})_n \cdot k\text{H}_2\text{O}$ modyfikowanych tlenkami Ga, La, In i K. W odróżnieniu od układów ZnAl promotowanych litowcami opisanych powyżej, dodatek miedzi skutkuje wyższą aktywnością układów w temperaturach poniżej 350°C. Częściowe zastąpienie Al_2O_3 tlenkami In ogranicza powstawanie produktów ubocznych (metanolu), niestety odbywa się to kosztem obniżenia aktywności i stabilności katalizatora. Odmienne wyniki uzyskano w przypadku dodatku już niewielkiej ilości tlenku Ga lub La. Modyfikacja ta przyniosła znaczne zwiększenie aktywności katalizacyjnej, stabilności oraz selektywności także w zastrzonych warunkach eksploatacyjnych tj. przy obniżonym udziale pary wodnej w gazie procesowym (para/gaz $\approx 0,25$) i przy zwiększonym obciążeniu (krótki czas kontaktu).

Materiały otrzymane z prekursorów o strukturze warstwowej (ang. *Layered Double Hydroxides* – *LDHs*) w trakcie obróbki termicznej ulegają rozkładowi tworząc mieszane tlenki o dużym rozwinięciu powierzchni. W przypadku rozkładu termicznego (przy ponad 450°C) prekursora będącego cynkowo-glinowym analogiem hydrotalkitu tworzy się spinel ZnAl_2O_4 lub układ zawierający zarówno fazę spinelową jak i wolne tlenki ZnO lub Al_2O_3 (w zależności od stosunku molowego Zn/Al). Zwiększenie aktywności katalizatorów otrzymywanych na bazie prekursorów warstwowych *LDHs* można uzyskać poprzez modyfikację metalami przejściowymi np. Ni, Cu, Co, Fe lub ziem rzadkich np. La, Ce [Adv. Funct. Mater. 2018, 1802943]. Dotowanie lantanem zwiększa trwałość szeregu katalizatorów metalicznych np. Ni/Mg-Al. Z literatury tematu wiadomym jest, że lantan łatwo wbudowuje się w strukturę spinelową $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, czego konsekwencją jest wzrost odporności na działanie pary wodnej. W literaturze brak jest prac dotyczących wpływu domieszkowania cerem i/lub cyrkonem układów Zn-Al stosowanych jako katalizatory do procesu parowej konwersji CO.

W ramach prac własnych nieoczekiwanie wykazano, że obok znanego wcześniej pozytywnego wpływu dotacji K lub Cs, modyfikacja warstwowych hydroksywęglanów cynku i glinu poprzez dodatek związków ceru i/lub lantanu i/lub cyrkonu prowadzi do znaczącej poprawy stabilności wysoko aktywnych promotowanych litowcami katalizatorów Zn-Al w reakcji parowej konwersji CO. Dodatkowo według naszego rozwiązania w odróżnieniu od konwencjonalnych katalizatorów formuła nowego katalizatora pozwala na wyeliminowanie czasochłonnej i kosztownej aktywacji we wstępnym etapie eksploatacji katalizatora.

Przedmiotem wynalazku jest katalizator cynkowo-glinowy do parowej konwersji CO, modyfikowany tlenkami La i/lub Ce i/lub Zr oraz promotowany litowcami, charakteryzujący się tym, że w prekursorze katalizatora stosunek molowy Zn/Al mieści się w zakresie od 0,35 do 0,9, a stężenie lantanu i/lub

ceru i/lub cyrkonu i litowców w finalnym katalizatorze zawiera się w zakresie od 0,1 do 12% wag., korzystnie w zakresie od 1 do 8% wag.

Przedmiotowy katalizator, w odróżnieniu od znanych układów, nie jest piroforyczny oraz nie zawiera komponentów kancerogennych, a ponadto może być eksploatowany przy obniżonym stężeniu pary wodnej w gazie procesowym.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania modyfikowanego katalizatora cynkowo-glinowego, przeznaczonego do parowej konwersji tlenku węgla. Opracowano dwie odmiany tego sposobu, różniące się zawartością i sposobem wprowadzania modyfikatorów stabilizujących katalizator, tj. związków lantanu i/lub ceru i/lub cyrkonu. Wg pierwszej odmiany, stabilizatory, tj. La i/lub Ce i/lub Zr, wprowadza się na etapie wytrącania wraz z głównymi komponentami (Zn i Al), natomiast wg drugiej odmiany podczas wytrącania wprowadza się tylko Zn i Al, natomiast La i/lub-Ce i/lub Zr wprowadza się podczas impregnacji mieszanych tlenków Zn-Al.

Wykonanie pierwszej odmiany sposobu modyfikacji katalizatora cynkowo-glinowego polega na tym, że syntezę prekursora katalizatora będącego mieszaniną hydroksywęglanów cynku i glinu oraz lantanu i/lub ceru i/lub cyrkonu prowadzi się poprzez dozowanie rozpuszczalnych soli cynku i glinu i/lub lantanu i/lub ceru i/lub cyrkonu i/lub cyrkonu oraz roztworu gliniano-węglanu sodu i/lub potasu o stosunku wagowym $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ lub $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KOH}$ w zakresie od 0,2 do 3 w stałej temperaturze w zakresie od 30 do 90 °C, utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie od 7 do 9. Następnie zawiesinę poddaje się kolejno starzeniu, odmywaniu i filtracji, po czym otrzymany osad prekursora poddawany jest suszeniu i rozdrobnieniu, a następnie poddaje się go kalcynacji w temperaturze w zakresie 400–950 °C, otrzymując prekatalizator, który po wychłodzeniu do temperatury otoczenia impregnuje się wodnym roztworem soli litowców, a następnie suszy się i kalcynuje otrzymując katalizator. Otrzymany katalizator zawiera od 0,1 do 12% wag. wagowych La i/lub Ce i/lub Zr i litowców.

Wykonanie drugiej odmiany sposobu otrzymywania modyfikowanego katalizatora cynkowo-glinowego polega na tym, że syntezę prekursora katalizatora będącego mieszaniną hydroksywęglanów cynku i glinu prowadzi się poprzez współstrącanie i starzenie, a następnie odmywanie i filtrację jego wodnej zawiesiny, po czym otrzymany osad prekursora poddawany jest suszeniu i rozdrobnieniu, a następnie prekursor poddaje się kalcynacji w temperaturze w zakresie 400–950°C, otrzymując prekatalizator, który po wychłodzeniu do temperatury otoczenia impregnuje się wodnym roztworem soli lantanu i/lub ceru i/lub cyrkonu i litowców, a następnie suszy i kalcynuje, w wyniku czego otrzymuje się katalizator, który zawiera od 0,1 do 12% wag. wagowych La i/lub Ce i/lub Zr i litowców. Korzystnie kalcynację impregnowanego prekatalizatora prowadzi się w temperaturze 400–600°C przez nie mniej niż godzinę.

Korzystnie w obu odmianach sposobu wg wynalazku jako sole lantanu, ceru, cyrkonu i cyrkonu stosuje się azotany, a jako sole litowców – azotany lub węglany.

Katalizator i sposób jego otrzymywania wg wynalazku jak również efekty związane z jego zastosowaniem w reakcji parowej konwersji CO jest bliżej przedstawiony w przykładach wykonania 1–4.

W Tabelach 1–2 przedstawiono porównanie szybkości reakcji przy stałym stopniu przemiany dla modyfikowanych katalizatorów Zn-Al z katalizatorem standardowym w procesie parowej konwersji CO w warunkach procesu: frakcja katalizatora: 0,16–0,25 mm, skład gazu: 3% obj. CO, 20% obj. CO₂, przepływ: 60 l/godz.; ciśnienie: 2,5 MPa, zakres temperatury 330–400°C.

PRZYKŁAD 1

Prekursor katalizatora cynkowo-glinowego otrzymano poprzez równoczesne dozowanie wodnego roztworu azotanu cynku i azotanu lantanu o stężeniu odpowiednio 20,5 g Zn/dm³ i 2,2 g La/dm³ oraz wodnego roztworu gliniano-węglanu sodu o stężeniu 12 g Al/dm³ i stosunku wagowym $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH} = 2$ do reaktora z mieszaniną zawierającą wodę zdemineralizowaną o temperaturze 80°C. W trakcie dozowania roztworów utrzymywano stałą temperaturę w zakresie od 75 do 80°C i pH w zakresie 8,3–8,5. Po zakończeniu wytrącania zawiesinę prekursora poddano starzeniu przez godzinę. Następnie prekursor katalizatora filtrowano i odmywano wodą zdemini do uzyskania przewodności elektrycznej < 200 µS/cm. Uzyskany osad suszono w temperaturze 95°C, po czym kalcynowano w atmosferze powietrza w 500°C przez 4 godziny a następnie impregnowano wodnym roztworem węglanu potasu o temperaturze 35°C i o stężeniu 27,9 g K/dm³, a następnie suszono i kalcynowano w temperaturze 450°C przez 2 godziny. Otrzymany niniejszym sposobem katalizator o stosunku $(\text{Zn}/\text{Al})_{\text{mol}} = 0,7$; zawierał 5% wag. La oraz 2,9% wag. K.

W procesie parowej konwersji CO katalizator uzyskał wysoki poziom aktywności w badanym zakresie temperatur. Poddany 24 godzinnym testom przegrzewania w gazie procesowym w temperaturze

450°C wykazał zbliżony do początkowego poziom aktywności oraz wyższą aktywność w porównaniu ze standardowym katalizatorem WTKCO opartym na formule Fe-Cr-Cu.

PRZYKŁAD 2

Prekursor katalizatora cynkowo-glinowego otrzymano przez równoczesne dozowanie wodnego roztworu azotanu cynku o stężeniu 21,6 g Zn/dm³ oraz wodnego roztworu gliniano-węglanu sodu o stężeniu 12,5 g Al/dm³ i stosunku wagowym Na₂CO₃/NaOH = 1 do reaktora z mieszadłem zawierającego wodę zdemineralizowaną o temperaturze 80°C. W trakcie dozowania roztworów temperaturę zawartości reaktora utrzymywano w zakresie od 75 do 80°C a pH w zakresie 8,3–8,5. Po zakończeniu wytrącania zawiesinę prekursora poddano starzeniu przez godzinę. Następnie prekursor katalizatora filtrowano i odmywano wodą zdemini do uzyskania przewodności elektrolitycznej odcieku <150 μS/cm. Uzyskany osad suszono w temperaturze 85°C, po czym kalcynowano w atmosferze powietrza w 510°C przez 4 godziny. Materiał impregnowano wodnym roztworem azotanu lantanu o stężeniu 29,2 g La/dm³ a następnie suszono i kalcynowano w temperaturze 550°C przez 4 godziny po czym impregnowano roztworem węglanu potasu o temperaturze 30°C o stężeniu 27,8 g K/dm³ po czym suszono i kalcynowano w temperaturze 540°C przez 3 godziny. Uzyskano katalizator o składzie: (Zn/Al)_{mol} = 0,7; 3% wag. La oraz 2,9% wag. K.

W procesie parowej konwersji CO katalizator uzyskał wysoki poziom aktywności w badanym zakresie temperatur. Poddany 24 godzinnym testom przegrzewania w gazie procesowym w temperaturze 450°C, wykazał zbliżony do początkowego poziom aktywności oraz prawie 2-krotnie wyższą aktywność w porównaniu ze standardowym katalizatorem WTKCO opartym na formule Fe-Cr-Cu.

PRZYKŁAD 3

Prekursor katalizatora cynkowo-glinowego otrzymany w analogiczny sposób jak w przykładzie 2 poddany został impregnacji wodnym roztworem azotanu ceru o stężeniu 23,3 g Ce/dm³, a następnie suszeniu i kalcynacji w temperaturze 550°C przez 4 godziny, 5 po czym uzyskany materiał impregnowano roztworem węglanu potasu o stężeniu 28,1 g K/dm³, po czym suszono i kalcynowano w temperaturze 540°C przez 3 godziny. Uzyskano katalizator o składzie: (Zn/Al)_{mol} = 0,7; 2,5% wag. Ce oraz 3,0% wag. K.

Katalizator otrzymany wg wynalazku testowany w procesie parowej konwersji CO wykazał wysoki poziom aktywności w badanym zakresie temperatur. Poddany 24 godzinnym testom przegrzewania w gazie procesowym w temperaturze 450°C wykazał zbliżony poziom aktywności początkowej oraz 2-krotnie wyższą aktywność w porównaniu ze standardowym katalizatorem WTKCO opartym na formule Fe-Cr-Cu.

PRZYKŁAD 4

Prekursor katalizatora cynkowo-glinowego otrzymany w analogiczny sposób jak w przedstawionym przykładzie 2 poddany został impregnacji wodnym roztworem azotanu cyrkonu o stężeniu 79 g Zr/dm³, a następnie suszono i kalcynowano w temperaturze 550°C przez 4 godziny, po czym impregnowano roztworem węglanu potasu o stężeniu 28,1 g K/dm³ a następnie suszono i kalcynowano w temperaturze 540°C przez 3 godziny. Uzyskano katalizator o składzie: (Zn/Al)_{mol} = 0,7; 10% wag. Zr oraz 3,0% wag. K. Katalizator otrzymany wg wynalazku testowany w procesie parowej konwersji CO uzyskał zbliżony poziom aktywności do standardowego katalizatora WTKCO. Poddany 24 godzinnym testom przegrzewania w gazie procesowym w temperaturze 450°C wykazał zbliżony poziom aktywności początkowej oraz 3-krotnie wyższą aktywność w porównaniu ze standardowym katalizatorem WTKCO opartym na formule Fe-Cr-C

Tabela 1. Porównanie szybkości reakcji (przy stałym stopniu przemiany) modyfikowanych katalizatorów ZnAl z katalizatorem odniesienia.

Warunki procesu: frakcja katalizatora: 0,16–0,25 mm, skład gazu: 3% obj. CO, 20% obj. CO₂, przepływ: 60 dm³/godz.; ciśnienie: 2,5 MPa, zakres temperatury 330–400 °C.

Temperatura [°C]	r [Nd ³ CO/(g·godz.)]				
	Katalizator odniesienia*	Przykład_1	Przykład_2	Przykład_3	Przykład_4
400	1,3	0,7	0,86	1,0	1,25
370	0,7	0,36	0,42	0,5	0,6
350	0,29	0,22	0,22	0,25	0,3
330	0,11	0,12	0,11	0,11	0,13

*katalizator o formule Fe-Cr-Cu

Tabela 2. Porównanie szybkości reakcji po przegrzewaniu w temperaturze 450°C (przy stałym stopniu przemiany) modyfikowanych katalizatorów ZnAl z katalizatorem odniesienia.
Warunki procesu: frakcja katalizatora: 0,16–0,25 mm, skład gazu: 3% obj. CO, 20% obj. CO₂, przepływ: 60 dm³/godz.; ciśnienie: 2,5 MPa, przegrzewanie: 24godz. 450 °C, zakres temperatury 330–400 °C.

Temperatura [°C]	r [Ndm ³ CO/(g·godz.)]				
	Katalizator odniesienia*	Przykład_1	Przykład_2	Przykład_3	Przykład_4
400	0,4	0,65	0,75	0,8	1,2
370	0,2	0,34	0,40	0,4	0,5
350	0,1	0,20	0,18	0,19	0,2
330	0,05	0,1	0,10	0,09	0,11

*katalizator o formule Fe-Cr-Cu

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator cynkowo-glinowy do parowej konwersji CO, modyfikowany tlenkami La i/lub Ce i/lub Zr oraz promotowany litowcami, **znamienny tym**, że w prekursorze katalizatora stosunek molowy Zn/Al mieści się w zakresie od 0,35 do 0,9, a stężenie lantanu i/lub ceru i/lub cyrkonu i litowców w finalnym katalizatorze zawiera się w zakresie od 0,1 do 12% wag., korzystnie w zakresie od 1 do 8% wag.
2. Sposób otrzymywania katalizatora cynkowo-glinowego przeznaczonego do parowej konwersji tlenku węgla, z wytworzeniem prekursora katalizatora przez wytrącanie hydroksywęglanów cynku i glinu oraz lantanu i/lub ceru i/lub cyrkonu i kalcynację wytrąconego prekursora, **znamienny tym**, że syntezę prekursora katalizatora będącego mieszaniną hydroksywęglanów cynku i glinu oraz lantanu i/lub ceru i/lub cyrkonu prowadzi się poprzez dozowanie rozpuszczalnych soli cynku i glinu i/lub lantanu i/lub ceru i/lub cyrkonu i/lub cyrkonu oraz roztworu glinianu-węglanu sodu i/lub potasu o stosunku wagowym Na₂CO₃/NaOH lub K₂CO₃/KOH w zakresie od 0,2 do 3 w stałej temperaturze w zakresie od 30 do 90°C, utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie od 7 do 9, a następnie zawiesinę poddaje się kolejno starzeniu, odmywaniu i filtracji, po czym otrzymany osad prekursora poddawany jest suszeniu i rozdrobieniu, a następnie poddaje się go kalcynacji w temperaturze w zakresie 400–950°C, otrzymując prekatalizator, który po wychłodzeniu do temperatury otoczenia impregnuje się wodnym roztworem soli litowców, a następnie suszy i kalcynuje otrzymując katalizator.
3. Sposób według zastrzeżenia 2, **znamienny tym**, że jako sole lantanu, ceru, cyrkonu i cyrkonu stosuje się azotany, a jako sole litowców – azotany lub węglany.
4. Sposób otrzymywania katalizatora cynkowo-glinowego przeznaczonego do parowej konwersji tlenku węgla, z wytworzeniem prekursora katalizatora przez wytrącanie hydroksywęglanów cynku i glinu i kalcynację wytrąconego prekursora, **znamienny tym**, że syntezę prekursora katalizatora będącego mieszaniną hydroksywęglanów cynku i glinu prowadzi się poprzez współstrącanie i starzenie, a następnie odmywanie i filtrację jego wodnej zawiesiny, po czym otrzymany osad prekursora poddawany jest suszeniu i rozdrobieniu, a następnie prekursor poddaje się kalcynacji w temperaturze w zakresie 400–950°C, otrzymując prekatalizator, który po wychłodzeniu do temperatury otoczenia impregnuje się wodnym roztworem soli lantanu i/lub ceru i/lub cyrkonu i/lub cyrkonu i litowców, a następnie suszy i kalcynuje otrzymując katalizator.
5. Sposób otrzymywania modyfikowanego katalizatora cynkowo-glinowego według zastrz. 4, **znamienny tym**, że kalcynację impregnowanego prekatalizatora prowadzi się w temperaturze 400–600°C przez nie mniej niż godzinę.
6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako sole lantanu, ceru, cyrkonu i cyrkonu stosuje się azotany, a jako sole litowców – azotany lub węglany.