

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243082 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **429377**

(22) Data zgłoszenia: **2019.03.25**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.10.05 BUP 21/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.06.19 WUP 25/2023**

(51) MKP:

B01J 23/80 (2006.01)

B01J 23/32 (2006.01)

C01B 3/16 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
NOWYCH SYNTEZ CHEMICZNYCH, Puławy, PL
GRUPA AZOTY SPÓŁKA AKCYJNA, Tarnów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**PAWEŁ KOWALIK, Puławy, PL
KATARZYNA ANTONIAK-JURAK, Puławy, PL
EWELINA FRAN CZYK, Puławy, PL
CEZARY MOŻEŃSKI, Puławy, PL
WIESŁAW PRÓCHNIAK, Góry, PL
PIOTR BARAN, Gnojnik, PL
BOGUSŁAWA FRAN CZAK-SZATKO, Tarnów, PL
WOJCIECH SATORA, Legnica, PL
ADAM ŻUREK, Łódź, PL**

(54) Tytuł:

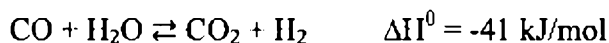
**Promotowany rene m cynkowo-glinowy katalizator parowej konwersji tlenku węgla
i sposób jego otrzymywania**

PL 243082 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest promotowany rene cynkowo-glinowy katalizator reakcji parowej konwersji CO prowadzonej w temperaturach powyżej 300°C i sposób jego otrzymywania.

Reakcja parowej konwersji tlenku węgla (WGS – Water-Gas Shift) polega na redukcji pary wodnej tlenkiem węgla z wydzieleniem ditlenku węgla i wodoru:



i jest wykorzystywana w przemyśle do wzbogacania gazów syntezowych w wodór.

W korzystnym technologicznie zakresie temperatur (do 450°C) reakcja wymaga obecności katalizatora. Znanych jest szereg katalizatorów WGS, lecz dotychczas praktyczny wkład do stanu techniki stanowią jedynie układy: a) tlenkowe, oparte na formule Fe-Cr czy Fe-Cr-Cu [ACS Catal. 6 (2016) 722, J. Ind. Eng. Chem. 49 (2017) 1], b) metaliczne, oparte na miedzi w stanie wysokiej dyspersji (Cu-Zn-Al, Cu-Zn, Cu-Zn-Cr) [Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 10016] oraz c) siarczkowe, oparte na układzie Co-Mo [Catal. Rev. 51 (2009) 325]. Poza podstawowymi komponentami katalizatory te mogą zawierać promotory. Postać aplikacyjna wymienionych katalizatorów to zwykle cylindry o średnicy w zakresie 3–10 mm i wysokości 3–8 mm.

Zasadniczą wadą znanych katalizatorów, efektywnych w temperaturach >300°C, jest ich niska stabilność termiczna (katalizatory na bazie Cu-Zn-Al), konieczność obecności związków siarki w środowisku reakcji (katalizatory na bazie Co-Mo), zawartość Cr⁶⁺ o kancerogennych i mutagennych właściwościach oraz ryzyko zawęglania (katalizatory Fe-Cr i Fe-Cr-Cu).

Literatura patentowa dotycząca rozwiązań katalizatorów o odmiennych formułach niż wymienione jest stosunkowo skąpa [US 2010/0000155 A1 US 2011/0101277 A1, US 7,998,897 B2, US 2017/0348675 A1, EP 3 254 760 A1 (2017)]. W patentach [US 2017/0348675 A1, EP 3 254 760 A1 (2017)] przedstawiono sposób otrzymywania dostosowanych do pracy powyżej 300°C katalizatorów Zn-Al-Cu o niskiej zawartości Cu, tj. poniżej 5% wag., modyfikowanych tlenkami Ga, La, In i K. Częściowe zastąpienie Al₂O₃ tlenkiem indu ogranicza powstawanie produktów ubocznych, niestety odbywa się to kosztem obniżenia aktywności i stabilności katalizatora. Poprzez dodatek już niewielkiej ilości tlenków Ga lub La uzyskano zwiększenie aktywności katalizacyjnej, stabilności oraz selektywności także przy obniżonym udziale pary wodnej w gazie procesowym oraz przy zwiększonym obciążeniu gazem złoża katalizatora.

W toku naszych badań nieoczekiwanie okazało się, że w temperaturze powyżej 300°C reakcję WGS efektywnie katalizują przyjazne środowisku promotowane związkami renu mieszane tlenki Zn-Al otrzymywane z prekursorów hydroksywęglanowych.

W wyniku przeprowadzonych badań nad wpływem składu i sposobu syntezy na właściwości takich układów, opracowana została oryginalna formuła katalizatora parowej konwersji tlenku węgla i sposób jego otrzymywania. Wysoką aktywność, stabilność, selektywność, odporność na zawęglanie katalizatora uzyskano przez:

1. dobór optymalnego stosunku Zn/Al i warunków procesu wytrącania prekursora katalizatora tj. pH, temperatura oraz parametrów suszenia i kalcynacji,
2. dobór rodzaju promotora i optymalizację jego stężenia w katalizatorze zapewniającą zwiększenie szybkości parowej konwersji CO,
3. opracowanie sposobu wprowadzania promotora do prekatalizatora,
4. opracowanie sposobu formowania zapewniającego odpowiednie właściwości teksturalne i wysoką wytrzymałość mechaniczną katalizatora w warunkach eksploatacyjnych.

Przedmiotem wynalazku jest promotowany rene cynkowo-glinowy katalizator konwersji tlenku węgla, który charakteryzuje się tym, że prekursor katalizatora jest mieszaniną hydroksywęglanów cynku i glinu, w którym to prekursorze stosunek molowy Zn/Al mieści się w zakresie od 0,5 do 0,9, korzystnie od 0,5 do 0,8, oraz finalny katalizator zawiera rene, którego stężenie mieści się w zakresie od 0,1 do 12,0% wag., korzystnie od 5 do 9% wag. Re.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania promotowanego rene cynkowo-glinowego katalizatora konwersji tlenku węgla, w którym syntezę prekursora katalizatora prowadzi się poprzez współstrącanie i starzenie, a następnie filtrację i odmywanie wodnej zawiesiny oraz jej zmieszanie ze środkiem poślizgowym, po czym całość poddawana jest suszeniu i rozdrobnieniu, a następnie formowaniu w kształtki o średnicy i wysokości w zakresie od 1,5 do 12 mm, które poddaje się kalcynacji

w temperaturze z zakresu 450–900°C, otrzymując, po wychłodzeniu, prekatalizator, który jedno- lub dwukrotnie impregnuje się wodnym roztworem soli renu a następnie suszy, w wyniku czego otrzymuje się gotowy produkt.

Korzystnie po wychłodzeniu prekatalizator ewentualnie impregnuje się wodnym roztworem soli renu i suszy, rozdrabnia, po czym ponownie formuje w kształtki o średnicy i wysokości w zakresie od 1,5 do 12 mm, które ewentualnie impregnuje się wodnym roztworem soli renu a następnie suszy, ewentualnie powtarza się impregnację i suszenie, w wyniku czego otrzymuje się gotowy produkt.

Syntezę prekursora można prowadzić poprzez dozowanie wodnego roztworu azotanu cynku o stężeniu Zn 50–240 g/dm³, oraz wodnego roztworu gliniano-węglanu sodu i/lub potasu, w którym stężenie Al mieści się w zakresie 30–150 g/dm³ a stosunek wagowy Na₂CO₃/NaOH i/lub K₂CO₃/KOH zawiera się w zakresie od 0,5 do 3, do reaktora z mieszadłem zawierającego wodę zdemineralizowaną podgrzaną do temperatury w zakresie od 40 do 90°C w taki sposób, aby pH powstającej zawiesiny mieściło się w zakresie od 7,5 do 9, korzystnie 8–8,7, a następnie zawiesinę poddaje się starzeniu w temperaturze 40–90°C przez nie mniej niż 30 minut.

Podczas odmywania zawiesiny prekursora można wprowadzić środek zmniejszający tarcie, korzystnie grafit o stężeniu w zakresie od 0,1 do 5% wag., jeszcze korzystniej od 1,5 do 3% wag. w stosunku do suchej masy prekursora.

Korzystnie odmywanie otrzymanej zawiesiny prowadzi się do osiągnięcia przewodności elektrolitycznej odcieku poniżej 1000 μS/cm.

Korzystnie kalcynację uformowanego prekursora prowadzi się w temperaturze z zakresu 450–900°C, jeszcze korzystniej 500–560°C w atmosferze gazu obojętnego, korzystnie azotu.

Korzystnie impregnację prowadzi się wodnym roztworem nadrenianu amonu o stężeniu do 160 gRe/dm³ i w temperaturze z zakresu 30–90°C, korzystnie 35–50°C.

Korzystnie suszenie katalizatora impregnowanego wodnym roztworem soli renu prowadzi się w temperaturze z zakresu 110–210°C.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w poniższych przykładach. W Tabeli 1 przedstawiono porównanie szybkości reakcji parowej konwersji CO wyznaczonej przy jednakowym stopniu przemiany dla katalizatorów cynkowo-glinowych promotowanych renem ze standardowym katalizatorem Fe_{3-x}O_{4-y} promotowanym Cu i Cr.

PRZYKŁAD 1

Prekursor katalizatora cynkowo-glinowego otrzymano przez równoczesne dozowanie wodnego roztworu azotanu cynku o stężeniu 160 gZn/dm³ oraz wodnego roztworu gliniano-węglanu sodu o stężeniu 120 gAl/dm³ i stosunku wagowym Na₂CO₃/NaOH = 0,5 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 8,0–8,3. Po zakończeniu wytrącania wodną zawiesinę prekursora poddano starzeniu w temperaturze 80°C przez 3 godziny, a następnie filtrowano i odmywano wodą zdemineralizowaną oraz dodano grafit pylisty w ilości 2,5 g/100 g masy suchej. Filtrację i odmywanie prowadzono do uzyskania przewodności elektrolitycznej odcieku 900 μS/cm. Uzyskany osad wysuszono, rozdrobniono i uformowano w tabletki o średnicy 5 mm i wysokości 5 mm, po czym poddano kalcynacji w atmosferze azotu w temperaturze 450°C przez 4 godziny. Po wychłodzeniu do temperatury 50°C tabletki poddano impregnacji poprzez zanurzenie w wodnym roztworze nadrenianu amonu o temperaturze 45°C i stężeniu 73,5 gRe/dm³, a następnie wysuszono w temperaturze 150°C. Uzyskano katalizator o składzie: (Zn/Al)_{mol} = 0,7; 6,5% wag. Re.

PRZYKŁAD 2

Prekursor katalizatora cynkowo-glinowego otrzymano przez równoczesne dozowanie wodnego roztworu azotanu cynku o stężeniu 180 gZn/dm³ oraz wodnego roztworu gliniano-węglanu sodu o stężeniu 120 gAl/dm³ i stosunku wagowym Na₂CO₃/NaOH = 2 do reaktora z mieszadłem zawierającego wodę zdemineralizowaną o temperaturze 60°C. W trakcie dozowania roztworów temperaturę zawartości reaktora utrzymywano w zakresie od 65 do 70°C a pH w zakresie 8,0–8,4. Po zakończeniu wytrącania wodną zawiesinę prekursora poddano starzeniu w temperaturze 65°C przez 2 godziny, a następnie filtrowano i odmywano wodą zdemineralizowaną oraz dodano grafit pylisty w ilości 3 g/100 g masy suchej. Filtrację i odmywanie prowadzono do uzyskania przewodności elektrolitycznej odcieku 700 μS/cm. Uzyskany osad wysuszono, rozdrobniono i uformowano w tabletki o średnicy 8 mm i wysokości 6 mm, po czym poddano kalcynacji w atmosferze azotu w temperaturze 500°C przez 3 godziny. Po wychłodzeniu do temperatury 25°C tabletki prekatalizatora rozdrobniono i ponownie uformowano w kształtki

o średnicy 5 mm i wysokości 4 mm. Kształtki impregnowano poprzez zanurzenie w wodnym roztworze nadrenianu amonu o temperaturze 45°C i stężeniu 22,6 gRe/dm³, a następnie wysuszone w temperaturze 150°C, po wychłodzeniu do temperatury 40°C, ponownie impregnowano poprzez zanurzenie w wodnym roztworze nadrenianu amonu o temperaturze 35°C i stężeniu 22,6 gRe/dm³, a następnie wysuszone w temperaturze 180°C. Uzyskano katalizator o składzie (Zn/Al)_{mol} = 0,5; 5,5% wag. Re.

PRZYKŁAD 3

Prekursor katalizatora cynkowo-glinowego otrzymano przez równoczesne dozowanie wodnego roztworu azotanu cynku o stężeniu 170 gZn/dm³ oraz wodnego roztworu gliniano-węglanu potasu o stężeniu 105 gAl/dm³ i stosunku wagowym K₂CO₃/KOH = 1 do reaktora z mieszadłem zawierającego wodę zdeminielizowaną o temperaturze 50°C. W trakcie dozowania roztworów temperaturę zawartości reaktora utrzymywano w zakresie od 70 do 75°C a pH w zakresie 8,5–9,0. Po zakończeniu wytrącania wodną zawiesinę prekursora poddano starzeniu w temperaturze 75°C przez 30 minut, a następnie filtrowano i odmywano wodą zdeminielizowaną oraz dodano grafit pylisty w ilości 2 g/100 g masy suchej. Filtrację i odmywanie prowadzono do uzyskania przewodności elektrolitycznej odcieku 950 μS/cm. Uzyskany osad wysuszone, rozdrobniono i uformowano w tabletki o średnicy 10 mm i wysokości 8 mm, po czym poddano kalcynacji w atmosferze azotu w temperaturze 600°C przez 5 godzin. Po wychłodzeniu do temperatury 60°C tabletki impregnowano poprzez zanurzenie w wodnym roztworze nadrenianu amonu o temperaturze 50°C i stężeniu 49,8 gRe/dm³, a następnie wysuszone w temperaturze 140°C. Tabletki, po wychłodzeniu do temperatury 25°C, rozdrobniono i ponownie uformowano w kształtki o średnicy 5 mm i wysokości 5 mm, które impregnowano poprzez zanurzenie w wodnym roztworze nadrenianu amonu o temperaturze 55°C i stężeniu 49,8 gRe/dm³, a następnie wysuszone w temperaturze 180°C. Uzyskano katalizator o składzie (Zn/Al)_{mol} = 0,7; 9% wag. Re.

Tabela 1. Porównanie szybkości reakcji dla katalizatorów ZnAlRe z katalizatorem odniesienia.

Fracja katalizatora: pełne ziarno katalizatora: skład gazu: 3% obj. CO, 20% obj. CO₂, 58% H₂, 19% N₂
przepływ: 60 dm³/h; ciśnienie : 2,5 MPa, temperatura 330–400°C.

Temperatura [°C]	Szybkość reakcji r [Ndm ³ CO/(g*h)]			
	Katalizator odniesienia	Przykład 1	Przykład 2	Przykład 3
400	0,25	0,38	0,36	0,63
370	0,24	0,37	0,36	0,61
350	0,18	0,32	0,31	0,59
330	0,10	0,26	0,27	0,56

Zastrzeżenia patentowe

- Promotowany katalizator cynkowo-glinowy parowej konwersji tlenku węgla **znamienny tym**, że prekursor katalizatora jest mieszaniną hydroksywęglanów cynku i glinu, w którym to prekursorze stosunek molowy Zn/Al mieści się w zakresie od 0,5 do 0,9, korzystnie od 0,5 do 0,8, oraz finalny katalizator zawiera ren, którego stężenie mieści się w zakresie od 0,1 do 12,0% wag., korzystnie od 5 do 9% wag. Re.
- Sposób otrzymywania promotowanego renelem cynkowo-glinowego katalizatora parowej konwersji tlenku węgla, określonego w zastrz. 1, **znamienny tym**, że syntezę prekursora katalizatora prowadzi się poprzez współstrącanie dozując wodny roztwór azotanu cynku o stężeniu Zn 50–240 g/dm³ oraz wodny roztwór gliniano-węglanu sodu i/lub potasu, w którym stężenie Al mieści się w zakresie 30–150 g/dm³ a stosunek wagowy Na₂CO₃/NaOH i/lub K₂CO₃/KOH zawiera się w zakresie od 0,5 do 3, do reaktora z mieszadłem zawierającego wodę zdeminielizowaną podgrzaną do temperatury w zakresie od 40 do 90°C w taki sposób aby pH powstającej zawiesiny mieściło się w zakresie od 7,5 do 9, korzystnie 8–8,7, a następnie powstającą wodną zawiesinę poddaje się starzeniu w temperaturze 40–90°C przez nie mniej niż

- 30 minut, po czym filtruje się i odmywa wodną zawiesinę i miesza się ją ze środkiem poślizgowym, po czym całość poddaje się suszeniu i rozdrobnieniu, a następnie formowaniu w kształtki o średnicy i wysokości w zakresie od 1,5 do 12 mm, które poddaje się kalcynacji w temperaturze z zakresu 450–900°C, otrzymując, po wychłodzeniu, prekatalizator, który jedno- lub dwukrotnie impregnuje się wodnym roztworem soli renu a następnie suszy, w wyniku czego otrzymuje się gotowy produkt.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że po wychłodzeniu kształtki prekatalizatora ewentualnie impregnuje się wodnym roztworem soli renu i suszy, rozdrabnia, po czym prekatalizator ponownie formuje w kształtki o średnicy i wysokości w zakresie od 1,5 do 12 mm, które ewentualnie impregnuje się wodnym roztworem soli renu a następnie suszy, ewentualnie powtarza się impregnację i suszenie, w wyniku czego otrzymuje się gotowy produkt.
 4. Sposób według dowolnego z zastrz. 2–3, **znamienny tym**, że podczas odmywania zawiesiny prekursora wprowadza się środek wprowadza się środek poślizgowy (zmniejszający tarcie), korzystnie grafit o stężeniu w zakresie od 0,1 do 5% wag., korzystnie od 1,5 do 3% wag. w stosunku do suchej masy prekursora.
 5. Sposób według dowolnego z zastrz. 2–4, **znamienny tym**, że odmywanie otrzymanej zawiesiny prowadzi się do osiągnięcia przewodności elektrolitycznej odcieku poniżej 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
 6. Sposób według dowolnego z zastrz. 2–5, **znamienny tym**, że kalcynację uformowanego prekursora prowadzi się w temperaturze z zakresu 450–900°C, korzystnie 500–560°C w atmosferze gazu obojętnego, korzystnie azotu.
 7. Sposób według dowolnego z zastrz. 2–6, **znamienny tym**, że impregnację prowadzi się wodnym roztworem nadrenianu amonu o stężeniu do 160 gRe/dm³ i w temperaturze z zakresu 30–90°C, korzystnie 35–50°C.
 8. Sposób według dowolnego z zastrz. 2–7, **znamienny tym**, że suszenie katalizatora impregnowanego wodnym roztworem soli renu prowadzi się w temperaturze z zakresu 110–210°C.