



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2172/87

(51) Int.Cl.5

B 01 J 23/56

(22) Indleveringsdag: 29 apr 1987

C 01 B 3/40

(41) Alm. tilgængelig: 30 okt 1987

(44) Fremlagt: 01 feb 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 30 apr 1986 US 857688

(71) Ansøger: *International Fuel Cells Corporation; 185 Governor's Highway; South Windsor; CT 06074, US

(72) Opfinder: John Alexander Stuart *Bett; US, Sam *Karavolis; US, Herbert John *Setzer; US

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Magnus Jensens Eftf.

(54) Svovltolerant dampomformningskatalysator

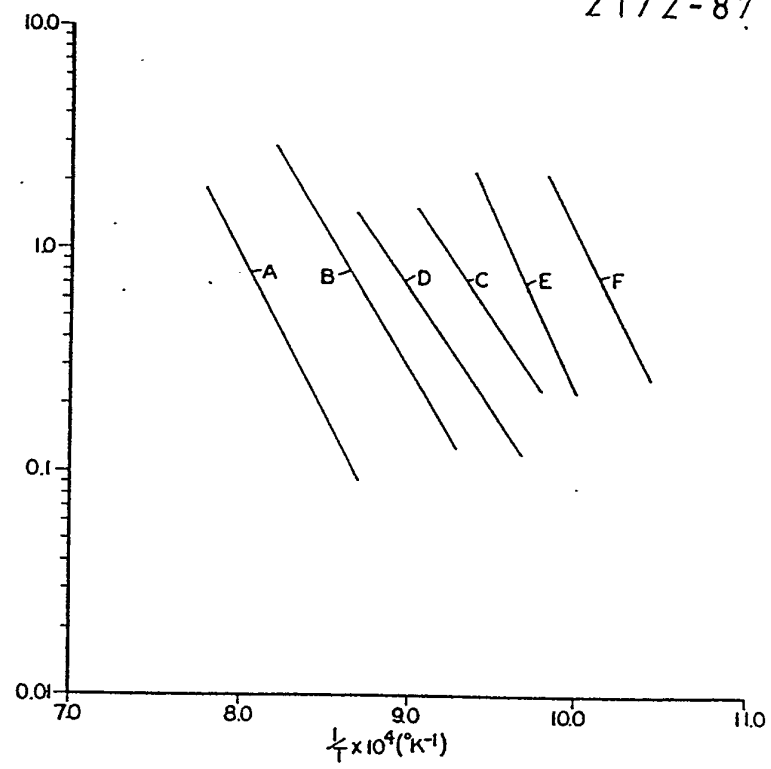
(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2172-87

Der beskrives højaktive, svovltolerante dampomformningskatalysatorer bestående af iridium, palladium eller platin understøttet på lanthanstabiliseret alumina eller på magnesiumstøttet, lanthanstabiliseret alumina. Katalysatorerne har forbedret aktivitet i forhold til normalt anvendte katalysatorer i tilstedeværelse af svovlholdige carbonhydridbrændstoffer, og især ved dampomformningsbetingelser. Katalysatorerne finder anvendelse i autotermiske, rørformige og adiabatisk dampomformere.

2172-87



Denne opfindelse angår en svovltolerant dampomformningskatalysator som nærmere angivet i krav 1's indledning.

5 Normalt er katalytisk produktion af hydrogen fra carbonhydrider en to-trins dampomformningsproces. En gasformig eller flydende fødestrøm af carbonhydrider bringes i kontakt med en katalysator og damp ved høj temperatur under dannelse af hydrogen, carbonmonoxid og carbondioxid. Disse produkter køles herefter og bringes i kontakt med en anden omformningskatalysator, som fremmer reaktionen mellem carbonmonoxidet og damp, som resulterer i dannelse af yderligere hydrogen og carbondioxid.

10

Forud for dampomformningen afsvovler man normalt carbonhydridudgangsmaterialet for at forebygge forgiftning af de katalytiske overflader. Mens dampomformning stadig kan udføres med den forgiftede katalysator, er den katalytiske aktivitet dog reduceret med flere størrelsesordener. Normalt betjenes dampomformere ved en højere temperatur for delvis at kompensere for denne reducerede aktivitet. Dette øger signifikant energiforbruget samtidig med, at det fremskynder nedbrydningen af katalysatoren.

Der eksisterer forskellige processer til afsvovling af carbonhydrider. En afsvovlingsproces omfatter behandling med hydrogen i tilstedeværelse af en hydrogenafsvovlingskatalysator. 20 Dette omdanner alt svovl i carbonhydridfødestrømmen til hydrogensulfid, som nemt fjernes ved adsorption på zinkoxid. En sådan proces kan dog ikke anvendes til at afsvovle tunge destillater såsom nr. 2 brændstofolie (nr. 2 fuel oil). Sådanne brændstoffer anses derfor ikke at være egnede til dampomformning.

25 I USA patentskrift nr. 4.414.140 beskrives højaktive, svovltolerante dampomformningskatalysatorer, som består af rhodium eller nikkel understøttet af lanthanstabiliseret aluminiumoxid. I USA patentskrift nr. 4.503.029 beskrives den forbedrede dampomformningsproces, hvor man anvender de ovenfor nævnte katalysatorer. Selv om sådanne katalysatorer har været anvendt med succes, fortsætter man søgningen efter katalysatorer, med hvilke man kan opnå højere 30 aktiviteter, og som har en forbedret svovltolerance.

Det er formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en dampomformningskatalysator, som i høj grad er svovltolerant, og som tilvejebringer en effektiv dampomformning af svovlholdige carbonhydridbrændstoffer, herunder nr. 2 fuel oil (brændstofolie nr. 2). Endvidere 35 fastholder dampomformningskatalysatoren optimal omdannelseseffektivitet ved minimerede anvendelsestemperaturer af omformeren, som på denne måde maksimerer energieffektiviteten ved anvendelsen af enten gasformige eller flydende carbonhydrider som fødestrømsmateriale.

Dette formål nås med en katalysator af den nævnte art, som ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del angivne.

- 5 Opfindelsen skal forklares nærmere i forbindelse med tegningen, hvor figuren illustrerer de katalytiske aktiviteter af de omhandlede katalysatorer i sammenligning med normalt anvendte dampomformningskatalysatorer.

De aktive katalytiske komponenter ifølge den foreliggende opfindelse er iridium, palladium og
10 platin aflejret på et bæremateriale. Valget af bæremateriale er i særdeleshed vigtigt for stabiliteten af katalysatorerne ved forhøjede temperaturer. Til iridium-, palladium- og platinkatalysatorsystemerne anvendes enten et lanthanstabiliseret aluminiumoxidmateriale eller et lanthanstabiliseret aluminiumoxidbæremateriale med magnesiumpromotor. Det lanthanstabiliserede aluminiumoxid er et kommercielt tilgængeligt katalysatorbæremateriale fremstillet af
15 W.R. Grace & Co. (Grace SRDX-1/79-1). Det lanthanstabiliserede aluminiumoxid indeholdende magnesiumpromotor fremstilles ved imprægnering af det lanthanstabiliserede aluminiumoxid med en opløsning (fortrinsvis vandig) af et magnesiumsalt (fortrinsvis magnesiumnitrat) efterfulgt af tørring for at fjerne opløsningsmidlet og kalcinering i luft for at oxidere det aflejrede salt til magnesiumoxid. Kalcineringstemperaturerne kan variere afhængigt af det anvendte salt,
20 men normalt anvender man temperaturer i området omkring 982 °C, når det f.eks. drejer sig om magnesiumnitrat. Der aflejres nok magnesiumsalt på bærematerialet til, at der efter kalcineringen er omkring 3% til 15% magnesium til stede i bærematerialet og fortrinsvis omkring 5 vægtprocent.

25 Ud over at fastholde stabiliteten ved forhøjede temperaturer fastholder det lanthanstabiliserede aluminiumoxid et højt BET-overfladeareal (Bruinauer-Emmet-Teller), dimensionsstabilitet og tilstrækkelig trykstyrke, især hvis materialet indeholder magnesiumpromotor. Dette bæremateriale fremmer i særdeleshed dannelsen af små metalkrystallitter på overfladen, som er nødvendige for den katalytiske virkning og har en højere modstandsdygtighed for carbondannelse
30 end andre materialer såsom umodificeret aluminiumoxid.

Det aktive katalytiske materiale, som enten er iridium, palladium eller platin, aflejres på bærematerialet ved en hvilken som helst normalt anvendt metode. Normalt opløses metalsaltene i enten vandige eller organiske opløsningsmidler, tørres på basismaterialet og behandles derefter med hydrogen for at danne metalkrystallitter. Selv om metalaflejring fra disses nitrater
35 foretrækkes, kan enhver acceptabel fremgangsmåde til dannelse af metalkrystallitterne på basismaterialet anvendes, såsom f.eks. hydrogenreduktion af saltene for at danne metalkrystallitterne eller oxidation af saltet i luft efterfulgt af reduktion i hydrogen. De anvendte mæng-

der af iridium, palladium eller platin kan variere over et bredt område, men anvendes normalt i mængder baseret på katalysator i forhold til bæremateriale på 0,01 til 6,0 vægtprocent platin, 0,5 til 15,0 vægtprocent palladium og 0,1 til 6,0 vægtprocent iridium. Typisk foretrækkes mængder på 0,1 til 1,0% platin eller iridium og 1,0 til 5,0% palladium.

5

De opfundne katalysatorer tilvejebringer forbedret svovltolerance i rørformige omformere, autotermiske omformere, adiabatisk omformere og cykliske omformere. Sådanne omformere kan variere i hensende til den måde, hvorpå varmen til den endotermiske omformningsreaktion tilvejebringes. I en rørformig omformer såsom den, der er beskrevet i USA patentskrift nr. 4.098.589, ledes varmen til katalyse materialet gennem væggene af en cylinder. I en autotermisk omformer såsom den, der er beskrevet i USA patentskrift nr. 3.976.507, ledes varmen direkte til katalysatorlejet gennem den opvarmede gas, som føres til omformeren. I en cyklisk omformer såsom den, der beskrives i USA patentskrift nr. 4.293.315, betjenes et antal af omformere samtidig, idet et sæt af omformere opererer under forbrænding (brændstof og luft bringes til at reagere) og således tilvejebringer den nødvendige varme til hydrogenproduktion, medens det andet sæt af omformere opererer under produktion af hydrogen (carbonhydrider og damp bringes til at reagere), idet der byttes om på funktionerne af de to omformere, når temperaturen i de omformere, der arbejder med hydrogenproduktionen, falder under den temperatur, som er nødvendig for at opretholde en produktion af hydrogen. En adiabatisk omformer anvender en konventionel varmeveksler for at forsyne dampen og carbonhydriderne med den krævede varme, inden de føres igennem dampomformeren.

Som angivet ovenfor blandes brændstof, damp og forvarmet luft og føres over katalysatorlejet ved den autotermiske omformningsproces. Luften tilsættes til reaktanterne for at hæve temperaturen og forsyne reaktionen med den endotermiske varme. For at fungere effektivt må mængden af tilsat luft holdes på et minimum. Et repræsentativt forhold af oxygen til carbon i carbonhydridet er 0,35 til 1. Dette har tendens til at sænke reaktionstemperaturen og forøge aktivitetskravene for enhver katalysator, som anvendes i disse omgivelser. Ved arbejdstemperaturerne har konventionelle dampomformningskatalysatorer såsom nikkel på alfa-aluminiumoxid en utilstrækkelig aktivitet, og nikkel på overgangsaluminiumoxid mangler den overfladebeskaffenhed og stabilitet, som kræves til langtidsanvendelse.

Selv om iridium-, palladium- og platinkatalysatorer ifølge den foreliggende opfindelse kan anvendes alene, omfatter et i særdeleshed attraktivt arrangement for den autotermiske omformer anvendelsen af en portion jernoxid eller andre sådanne carbontolerante højtemperaturskatalysatorer ved indgangen til en sådan omformer. I dette indgangsområde reagerer alt oxygen med carbonhydriderne, og temperaturen stiger meget hurtigt. Efter dette område, i procesretningen, er reaktoren fyldt med den højaktive iridium-, palladium- eller platinkatalysator ifølge den fore-

liggende opfindelse. I denne sidste region reagerer carbonhydrider og reaktionsmellemprodukter med dampen. På grund af den endotermiske natur af reaktionen med damp falder temperaturen, og det er derfor vigtigt at have en højaktiv katalysator i denne region. Anvendelsen af sådanne flerkatalysatorsystemer tillader større fleksibilitet i den maksimalt tilladelige reaktortemperatur og med den metode, der anvendes til at indføre luften i reaktoren.

Man kan foretage vellykkede dampomformninger af svovlholdige brændstoffer rækkende fra svovlholdig naturgas til tungere svovlholdige brændstoffer såsom nr. 2 fuel oil (brændstofolie nr. 2). Syntetiske brændstoffer såsom forgassede kul og kulafledte væsker såvel som carbonhydrider afledt fra andre kilder end jordolie, f.eks. skiferolie, kan også anvendes.

Eksempel 1

Et lanthanstabiliseret aluminiumoxidkatalysatorbæremateriale fra W.R. Grace and Company på pilleform med dimensioner på omkring 0,318 cm i diameter og omkring 0,318 cm i længde anvendes. En vandig opløsning fremstilles ved at tilsætte 0,221 g platindiaminonitrit til 12 ml vand og herefter tilsætte 8 ml koncentreret salpetersyre. De lanthanstabiliserede aluminiumoxidpiller nedsænkes herefter i den vandige opløsning i fem minutter under ultralydvibrering og så i tredive minutter uden vibrering. Pillerne fjernes herefter fra opløsningen og tørres i luft i 3,5 timer ved 110 °C.

De behandlede piller anbringes i en ovn, som skiftevis tømmes og fyldes med nitrogen tre gange. Temperaturen hæves til ca. 316 °C, og der foretages en gradvis ændring af atmosfæren fra nitrogen til hydrogen (se tabel 1).

TABEL 1

% N ₂	%H ₂	Tid i timer
100	0	0,25
95	5	0,25
90	10	0,25
75	25	0,50
0	100	2,00

Pillerne køles til 93 °C, når atmosfæren udskiftes fra 100% hydrogen til 100% nitrogen. Pillerne køles herefter yderligere til rumtemperatur, efterhånden som atmosfæren gradvis justeres til omgivelsernes betingelser ved tilsætningen af oxygen (se tabel 2).

TABEL 2

% N ₂	% O ₂	Tid i timer
95	5	0,5
90	10	0,5
80	20	0,5

5 Eksempel 2

De følgende reaktanter blev dampomformet i en isothermisk, rørformig dampomformer. Selv om der kun blev anvendt en mikroomformer med en kapacitet på 0,5 g katalysatormateriale, gælder de omvendte forhold for alle størrelser af omformere.

10 Rørformig omformer (isothermisk)

Reaktanter

CH₄ volumen hastighed 2,19 (g/time)/g katalysator

H₂O/CH₄ - forhold 4,05

H₂/CH₄ - forhold 0,365

15 H₂S - koncentrationer 2300 ppm på vægtbasis

Tryk 1 atmosfære

Platinkatalysator: 1 vægtprocent platin på lanthanstabiliseret aluminiumoxid

Størrelse: 0,417-0,245 mm (35-60 mesh)

Temperatur, °C	687	700	715	726
% omdannelse af carbonhydrider til carbonoxider	12,5	18,5	30,5	39,9
Hastighedskon- stant (k)	0,29	0,46	0,80	1,11

Iridiumkatalysator: 1 vægtprocent iridium på lanthanstabiliseret aluminiumoxid

Størrelse: 0,417-0,245 mm (35-60 mesh)

Temperatur °C	727	740	758	774	784
% omdannel- se af carbon- hydrider til carbonoxid	10,8	16,0	30,1	50,9	65,0
Hastigheds- konstant (k)	0,249	0,381	0,779	1,55	5,54

5 Palladiumkatalysator: 1 vægtprocent palladium på lanthanstabiliseret aluminiumoxid

Størrelse: 0,417-0,245 mm (35-60 mesh)

Temperatur °C	755	781	819	851	882
% omdannel- se af carbon- hydrider til carbonoxid	4,7	7,6	17,1	29,1	45,0
Hastigheds- konstant (k)	0,106	0,175	0,411	0,735	1,32

- 10 Hastighedskonstanten (k), som er synonym med aktiviteten, er fastlagt af et pseudo-førsteor-
dens hastighedsudtryk:

$$k = \text{volumenhastighed} \times \ln \frac{1}{1 - \frac{\% \text{omdannelse}}{100}}$$

- 15 På figuren er data for katalysatorerne vist på en almindelig Arrhenius-graf. På denne graf er
hastighedskonstanten k aftegnet mod den reciprokke værdi af forsøgenes absolutte tempera-
tur. Af hensyn til sammenligning er der også vist en aftegning af en konventionel 15%’s nikkel-
katalysator på alfa-aluminiumoxid, A. På figuren vises desuden den forbedrede nikkelkatalysa-
tor, B, og rhodiumkatalysatoren C, ifølge USA-patentskrift nr. 4.414.140. I de ovenstående
forsøg påvirkede et skift i svovlkontamineringen fra hydrogensulfid til forbindelser såsom di-

methylsulfid, t-butylmercaptan eller tetrahydrothiophen ikke katalysatorenes ydeevne væsentligt. Ændringer i katalysatormængden på bærematerialet fra 0,1 til 6,0 vægtprocent platin viste en lineær forøgelse i hastighedskonstanten op til omkring 1,0 til 1,5 vægtprocent, hvorefter kurven fladede ud.

5

Af figuren kan man se, at aktiviteten stiger fra palladium, D, over iridium, E, til platin, F, og at alle tre tilvejebringer højere aktivitet end den kommercielt tilgængelige katalysator, A. Når man sammenligner med de forbedrede nikkel- og rhodiumkatalysatorer, ligger palladium imellem disse, mens iridium og platin udviser signifikant højere aktivitet. Selv om blandinger af disse materialer kan anvendes, giver sådanne blandinger ingen fordele på grund af "overfladeberigelsesfænomenet," hvor det i mindre grad aktive katalytiske materiale har tendens til at vandre til overfladen af de dannede partikler af kompositmetal. Selv om platin er den mest aktive katalysator, således som det er vist på figuren, må et antal faktorer afvejes, for at man kan fastlægge, hvilken katalysator der er den mest passende til en given anvendelse.

15

Det katalytiske materiale ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringer høj aktivitet i de omgivelser, der er ved dampomformning, og har en forbedret svovltolerance. Disse katalysatorer tillader også reaktorer at blive anvendt ved lavere temperatur med større effektivitet, hvilket tillader, at man kan anvende billigere konstruktionsmaterialer. Dette tilvejebringer især fordele for adiabatisk, autotermisk og rørformig dampomformning. Selv om disse katalysatorer er blevet beskrevet til at blive anvendt i dampomformningsprocessen, hvor der anvendes svovlholdige brændstoffer, kan de også anvendes ved konventionelle, svovlfri dampomformningsprocesser.

20

PATENTKRAV

1. Svovltolerant, højaktiv dampomformningskatalysator i form af et katalytisk aktivt metal understøttet af et bæremateriale af lanthanstabiliseret aluminiumoxidmateriale eventuelt indeholdende en magnesiumpromotor og beregnet til omdannelse af gasformige eller flydende carbonhydrider, især brændstofolie, til hydrogen, k e n d e t e g n e t ved, at det katalytisk aktive metal er platin, palladium eller iridium, fortrinsvis i en mængde på 0,01 - 6 vægtprocent platin eller iridium eller 0,01 - 15 vægtprocent palladium beregnet af den samlede mængde dampomformningskatalysator.
2. Katalysator ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder 0,01 til 1,0 vægtprocent platin.
3. Katalysator ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder 1,0 til 5 vægtprocent palladium.
4. Katalysator ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder 0,1 til 1,0 vægtprocent iridium.

