

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235786**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423002**

(22) Data zgłoszenia: **29.09.2017**

(51) Int.Cl.

B01J 23/06 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/04 (2006.01)

B01J 23/80 (2006.01)

C01B 3/16 (2006.01)

(54) **Promotowany katalizator cynkowy parowej konwersji tlenku węgla
i sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
08.04.2019 BUP 08/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
19.10.2020 WUP 16/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA ANTONIAK-JURAK, Puławy, PL
PAWEŁ KOWALIK, Puławy, PL
WIESŁAW PRÓCHNIAK, Góry, PL
CEZARY MOŻEŃSKI, Puławy, PL
PIOTR BARAN, Gnojnik, PL**

PL 235786 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest promotowany cynkowy katalizator parowej konwersji tlenku węgla o wysokiej, stabilnej aktywności w temperaturze powyżej 300°C i sposób jego otrzymywania. W odróżnieniu od znanych układów przedmiotowe rozwiązanie dotyczy katalizatora, który nie zawiera komponentów kancerogennych, nie jest piroforyczny, a ponadto może być eksploatowany przy obniżonym stężeniu pary wodnej w gazie procesowym.

Parowa konwersja tlenku węgla ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) w temperaturze ponad 300°C (WTKCO) jest w obecnej praktyce przemysłowej prowadzona na katalizatorach Fe-Cr-Cu. Ich mankamentami są: obecność Cr(VI) o kancerogennych i mutagennych właściwościach oraz piroforyczność formy aktywnej (po redukcji). Kolejną ich wadą jest konieczność prowadzenia procesu parowego reformingu (poprzedzającego proces WTKCO) przy stosunku para/gaz nie mniejszym niż 2,6–2,8. Bardzo korzystne technologicznie obniżenie tej wartości wiąże się z ryzykiem powstawania na katalizatorze Fe-Cr-Cu węglika żelaza Fe_5C_2 ($5\text{Fe}_3\text{O}_4 + 32\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_5\text{C}_2 + 26\text{CO}_2$), katalizującego reakcje uboczne, w wyniku których konsumowany jest wodór. Powoduje to szereg niekorzystnych konsekwencji i w efekcie prowadzi do zmniejszenia sprawności wodorowej procesu.

Poszukiwanie wysokoaktywnych katalizatorów WTKCO jest jednym z kluczowych wyzwań współczesnej katalizy stosowanej. Znanych jest szereg katalizatorów WTKCO nie zawierających Cr, różniących się zarówno składem chemicznym jak i sposobem syntezy oraz formowania materiału katalitycznego. Prace większości ośrodków badawczych koncentrują się wokół nowych formuł opartych na związkach żelaza tj. niestechiometrycznych układach magnetytowych $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-y}$, w których tlenek Cr częściowo lub całkowicie zastępuje się tlenkami ceru, cyrkonu [US5830425 (A) 1998], glinu, miedzi, krzemu [US6569804 (B1) 2003, Appl. Catal. A: Gen. 522 (2016) 21] tj. Fe-Al-Cu, Fe-Cu-Zr, Fe-Al-Si, a także boru tj. Fe-Al-Cu-B [WO2016145023 (A1) 2016] czy innymi domieszkami [J. Mol. Catal. A: Chem. 260 (2006) 82–93].

W nowych pracach przeglądowych [Catal. Comm. 15 (2011) 37–40, ASC Catal. 6 (2016) 722–732] dotyczących przedmiotowej tematyki brak informacji o alternatywnych układach opartych na tlenkach innych metali.

Natomiast liczba doniesień patentowych dotyczących zastosowania w procesie WTKCO innych niż oparte na Fe_xO_y katalizatorów tlenkowych ogranicza się aktualnie jedynie do kilku pozycji [US 2010/0000155 A1, US 2011/0101277 A1, US 7,998,897 B2]. Patenty te dotyczą katalizatorów Zn-Al promotowanych Na, K, Rb, Cs, sposobu ich otrzymywania oraz efektów wynikających z ich zastosowania w procesie WTKCO. Jeden ze znanych sposobów otrzymywania katalizatorów polega na syntezie wodorotlenków Zn-Al metodą strącania, wychodząc z wodnych roztworów azotanu cynku i glinianu potasu, które w toku obróbki termicznej w 500–550°C tworzą układy $\text{ZnAl}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. W dalszym etapie materiały te poddawane są impregnacji wodnym roztworem soli Na, K, Rb, Cs, tak aby finalne stężenie metali I grupy mieściło się w zakresie od 0,4 do 8% wag. w gotowym katalizatorze. Tak uzyskane materiały katalityczne formowane są metodą tabletkowania w kształtki o średnicy 6 mm i gęstości około 1,8 g/cm³, po czym kalcynowane w temperaturze do 550°C przez 3 godziny. Najlepsze rezultaty uzyskano dla katalizatorów o składzie wyrażonym stosunkiem molowym Zn/Al w zakresie od 0,65 do 0,7 kalcynowanych w 500°C. Jako optymalne stężenia potasu lub cezu w finalnym katalizatorze wskazano odpowiednio 2,7–3% wag. K lub 7–8% wag. Cs.

Do preparatyki katalizatorów Zn-Al mogą być wykorzystywane metody strąceniowe [US2010/0000155 A1, US 2011/0101277 A1, US 7,998,897 B2], technika zol-żel [Materials Chemistry and Physics 135 (2012) 855], metoda hydrotermalna [Chem. Eng. J. 260 (2015) 623–630], solwotermalna czy techniki mikroemulsyjne [Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 2159–2170]. Z punktu widzenia zastosowania w praktyce przemysłowej szczególnie interesujące możliwości tkwią w układach ZnAl_2O_4 otrzymywanych z prekursorów o strukturze warstwowej (ang. *Layered Double Hydroxides – LDHs*). Materiały te w trakcie obróbki termicznej rozkładają się tworząc mieszane tlenki o dużym rozwinięciu powierzchni. W przypadku rozkładu termicznego przy ponad 450°C prekursora będącego cynkowo-glinowym analogiem hydrotalkitu powstają spinele ZnAl_2O_4 lub układy zawierające zarówno fazę spinelową jak i wolne tlenki ZnO lub Al_2O_3 (w zależności od stosunku molowego Zn/Al).

W toku naszych własnych badań nieoczekiwanie okazało się, że mieszane tlenki Zn-Al lub Zn-Al-Cu uzyskiwane z prekursorów hydroksywęglanowych domieszkowane związkami metali I grupy układu okresowego – szczególnie związkami potasu i/lub cezu w sposób efektywny katalizują reakcję WTKCO w przedziale temperatur (300–450°C). Aktywność katalityczna tych układów determinowana

jest sposobem syntezy, w tym przede wszystkim rodzajem prekursora, warunkami jego obróbki termicznej, stężeniem promotorów i sposobem formowania w kształtki.

Będący przedmiotem wynalazku promotowany katalizator cynkowy parowej konwersji tlenku węgla charakteryzuje się tym, że prekursor katalizatora jest mieszaniną hydroksywęglanów cynku, glinu i ewentualnie miedzi, w którym to prekursorze stosunek molowy Cu/Zn mieści się w zakresie od 0 do 0,8, korzystnie od 0 do 0,2 a stosunek molowy (Cu+Zn)/Al mieści się w zakresie od 0,5 do 0,9, korzystnie od 0,6 do 0,8, zaś finalny katalizator zawiera promotory w postaci metali I grupy układu okresowego o sumarycznym stężeniu w zakresie od 0,1 do 10,0% wag.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób otrzymywania promotowanego katalizatora cynkowego parowej konwersji tlenku węgla. W sposobie wg wynalazku syntezę prekursora katalizatora będącego mieszaniną hydroksywęglanów cynku, glinu i ewentualnie miedzi prowadzi się poprzez wytrącanie a następnie filtrację wodnej zawiesiny prekursora, jego suszenie i kalcynację prowadzącą do uzyskania formy tlenkowej katalizatora, którą następnie rozdrabnia się i ewentualnie zarabia ze środkiem zmniejszającym tarcie i z wodnym roztworem węglanu i/lub wodorotlenku metalu I grupy układu okresowego. Uzyskany materiał formuje się znanymi metodami w kształtki o średnicy okręgu opisanego na przekroju mieszczącej się w zakresie od 1 do 12 mm a następnie ewentualnie kształtki impregnuje się wodnym roztworem węglanów metali I grupy a następnie suszy.

Korzystnie wytrącanie zawiesiny prekursora prowadzi się poprzez dozowanie roztworu azotanu cynku i ewentualnie miedzi o stosunku molowym Cu/Zn w zakresie od 0 do 0,8, korzystnie od 0 do 0,2 oraz roztworu gliniano-węglanu sodu 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 0,5 do 3 do układu 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 7,0 do 8,0 a następnie zawiesinę poddaje się starzeniu przez nie mniej niż 1 godzinę.

Alternatywą powyższego korzystnego wariantu wytrącania jest dozowanie roztworu azotanu cynku i ewentualnie miedzi o stosunku molowym Cu/Zn w zakresie od 0 do 0,8, korzystnie od 0 do 0,2 oraz roztworu węglanu sodu 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 0,5 do 3 do układu reaktora z mieszadłem zawierającego wodną zawiesinę nierozpuszczalnego związku glinu podgrzaną do temperatury w zakresie od 40 do 90°C w taki sposób aby pH powstającej zawiesiny hydroksywęglanów cynku, glinu i ewentualnie miedzi mieściło się w zakresie od 7,0 do 9,0, a następnie zawiesinę poddaje się starzeniu przez nie mniej niż 1 godzinę. Korzystnie jako nierozpuszczalny związek glinu stosuje się tlenek glinu lub hydroksytlenek glinu o powierzchni właściwej ponad 150 m²/g.

Korzystnie kalcynację prekursora należy prowadzić w temperaturze w zakresie 450–900°C, jeszcze korzystniej w zakresie 500–570°C.

W dalszej kolejności przekalcynowany materiał jest zarabiany ze środkiem zmniejszającym tarcie oraz wodnym roztworem węglanu i/lub wodorotlenku potasu i/lub cezu o sumarycznym stężeniu metali I grupy mieszczącym się w zakresie od 1,5 do 2,3 mol/dm³.

Korzystnie formę tlenkową katalizatora zarobioną z pochodną celulozy jako środkiem zmniejszającym tarcie oraz wodnym roztworem węglanu i/lub wodorotlenku potasu i/lub cezu formuje się metodą wytlaczania w kształtki, które suszy się uzyskując gotowy produkt lub ewentualnie impregnuje wodnym roztworem węglanu potasu i/lub cezu a następnie suszy uzyskując gotowy produkt.

Korzystnie formę tlenkową katalizatora zarobioną z grafitem jako środkiem zmniejszającym tarcie i wodnym roztworem węglanu i/lub wodorotlenku potasu i/lub cezu suszy się, rozdrabnia znanymi metodami i odsiewa frakcją 0,2–0,8 mm uzyskując granulát, który formuje się metodą tabletkowania uzyskując gotowy produkt lub ewentualnie impregnuje wodnym roztworem węglanu potasu i/lub cezu a następnie suszy uzyskując gotowy produkt.

Promotowany katalizator cynkowy będący przedmiotem wynalazku wykazuje szereg zalet w stosunku do innych znanych rozwiązań. Kluczowym jego atutem jest formuła nie obejmująca kancerogennego chromu i bardzo dobre właściwości katalityczne tj. wysoka aktywność w obszarze stosunkowo niskich temperatur i przy obniżonym udziale pary wodnej w gazie procesowym.

Sposób wg wynalazku jest bliżej przedstawiony w przykładach wykonania 1–5. Wykres Fig. 1 obrazuje porównanie aktywności wytrączanych katalizatorów Zn-Al-(Cu) z obecnym standardem.

PRZYKŁAD 1

Do reaktora zawierającego 10 dm³ wody o temperaturze 60°C dozowano roztwór azotanu cynku (19,0 g Zn/dm³) i azotanu miedzi (1,8 g Cu/dm³) oraz roztwór gliniano-węglanu sodu (12,7 g Al/dm³ i stosunek wagowy Na₂CO₃/NaOH = 2,5) utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie od 7,5 do 8. Po zakończeniu dozowania obu roztworów zawiesinę poddano starzeniu przez 2 godz., po czym fazę stałą tj. prekursor katalizatora odfiltrowano. Następnie prekursor wysuszone i poddano kalcynacji w temperaturze 500°C, po czym rozdrobniono i dodano 2 g metylocelulozy oraz 0,12 dm³ wodnego roztworu węglanu potasu o stężeniu 1,5 mol K/dm³. Całość zarabiano do uzyskania homogenicznej masy, którą formowano techniką wyłaczania w kształtki o średnicy 3 mm, które wysuszone uzyskując gotowy produkt.

PRZYKŁAD 2

Do reaktora zawierającego 15 dm³ wody o temperaturze 70°C dozowano roztwór azotanu cynku (21,6 g Zn/dm³) oraz roztwór gliniano-węglanu potasu (12,9 g Al/dm³ i stosunek wagowy K₂CO₃/KOH = 2) utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie od 7,0 do 7,5. Po zakończeniu dozowania obu roztworów zawiesinę poddano starzeniu przez 1 godz., po czym fazę stałą tj. prekursor katalizatora odfiltrowano. Następnie prekursor wysuszone i poddano kalcynacji w temperaturze 550°C, po czym rozdrobniono i dodano 6 g metylocelulozy oraz 0,1 dm³ wodnego roztworu węglanu cezu o stężeniu 2 mol Cs/dm³. Całość zarabiano do uzyskania homogenicznej masy, którą formowano techniką wyłaczania w kształtki o średnicy 4 mm, które wysuszone a następnie impregnowano wodnym roztworem węglanu potasu o stężeniu 1,1 mol K/dm³ a następnie wysuszone uzyskując gotowy produkt.

PRZYKŁAD 3

Do reaktora zawierającego 20 dm³ wody i 260 g hydroksytlenku glinu o temperaturze 80°C dozowano roztwór azotanu cynku (18,6 g Zn/dm³) i azotanu miedzi (2,0 g Cu/dm³) oraz roztwór węglanu potasu utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie od 7,8 do 8,3. Po zakończeniu dozowania obu roztworów zawiesinę poddano starzeniu przez 2 godz., po czym fazę stałą tj. prekursor katalizatora odfiltrowano. Następnie prekursor wysuszone i poddano kalcynacji w temperaturze 570°C, po czym rozdrobniono i dodano 15 g grafitu oraz 0,1 dm³ wodnego roztworu węglanu cezu o stężeniu 1,5 mol Cs/dm³. Całość zarabiano do uzyskania homogenicznej masy, którą wysuszone i rozdrobniono uzyskując granulaty, który uformowano techniką tabletkowania w kształtki o średnicy 5 mm, które impregnowano roztworem węglanu potasu o stężeniu 1 mol K/dm³ a następnie wysuszone uzyskując gotowy produkt.

PRZYKŁAD 4

Do reaktora zawierającego 10 dm³ wody i 190 g hydroksytlenku glinu o temperaturze 90°C dozowano roztwór azotanu cynku (20,1 g Zn/dm³) i azotanu miedzi (1,2 g Cu/dm³) oraz roztwór węglanu potasu i wodorotlenku potasu o stosunku wagowym K₂CO₃/KOH = 1 utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie od 8,5 do 9. Po zakończeniu dozowania obu roztworów zawiesinę poddano starzeniu przez 1 godz., po czym fazę stałą tj. prekursor katalizatora odfiltrowano. Następnie prekursor wysuszone i poddano kalcynacji w temperaturze 560°C, po czym rozdrobniono i dodano 17 g grafitu oraz 0,09 dm³ wodnego roztworu węglanu cezu o stężeniu 2,3 mol Cs/dm³. Całość zarabiano do uzyskania homogenicznej masy, którą wysuszone i rozdrobniono uzyskując granulaty, który uformowano techniką tabletkowania w kształtki o średnicy 6 mm uzyskując gotowy produkt.

PRZYKŁAD 5

Do reaktora zawierającego 30 dm³ wody i 220 g hydroksytlenku glinu o temperaturze 50°C dozowano roztwór azotanu cynku (23,4 g Zn/dm³) i azotanu miedzi (0,8 g Cu/dm³) oraz roztwór węglanu sodu utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie od 7,5 do 8. Po zakończeniu dozowania obu roztworów zawiesinę poddano starzeniu przez 2 godz., po czym fazę stałą tj. prekursor katalizatora odfiltrowano. Następnie prekursor wysuszone i poddano kalcynacji w temperaturze 570°C, po czym rozdrobniono i dodano 13 g pochodnej celulozy oraz 0,13 dm³ wodnego roztworu węglanu cezu i węglanu potasu o stężeniu 1,8 mol Cs i K/dm³ sumarycznie. Całość zarabiano do uzyskania homogenicznej masy, którą formowano techniką wyłaczania w kształtki o średnicy 3 mm, które wysuszone uzyskując gotowy produkt.

Zastrzeżenia patentowe

1. Promotowany katalizator cynkowy parowej konwersji tlenku węgla, **znamienny tym**, że prekursor katalizatora jest mieszaniną hydroksywęglanów cynku, glinu i ewentualnie miedzi, w którym to prekursorze stosunek molowy Cu/Zn mieści się w zakresie od 0 do 0,8, korzystnie od 0 do 0,2 a stosunek molowy (Cu+Zn)/Al mieści się w zakresie od 0,5 do 0,9, korzystnie od 0,6 do 0,8, zaś finalny katalizator zawiera promotory w postaci metali I grupy układu okresowego o sumarycznym stężeniu w zakresie od 0,1 do 10,0% wag.
2. Sposób otrzymywania promotowanego katalizatora cynkowego parowej konwersji tlenku węgla, **znamienny tym**, że syntezę prekursora katalizatora będącego mieszaniną hydroksywęglanów cynku, glinu i ewentualnie miedzi prowadzi się poprzez wytrącanie a następnie filtrację wodnej zawiesiny prekursora, jego suszenie i kalcynację prowadzącą do uzyskania formy tlenkowej katalizatora, a następnie rozdrobnienie materiału i ewentualnie jego zarábianie ze środkiem zmniejszającym tarcie i z wodnym roztworem węglanu i/lub wodorotlenku metalu I grupy układu okresowego, a następnie formowanie uzyskanego materiału znanymi metodami w kształtki o średnicy okręgu opisanego na przekroju mieszczącej się w zakresie od 1 do 12 mm, a następnie suszenie i ewentualnie impregnację wodnym roztworem węglanów metali I grupy a następnie suszenie.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wytrącanie zawiesiny prekursora prowadzi się poprzez dozowanie rozpuszczalnej soli cynku i ewentualnie rozpuszczalnej soli miedzi o stosunku molowym Cu/Zn w zakresie od 0 do 0,8, korzystnie od 0 do 0,2 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 0,5 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 8,0, a następnie zawiesinę poddaje się starzeniu przez nie mniej niż 1 godz.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wytrącanie prekursora prowadzi się poprzez dozowanie roztworu rozpuszczalnej soli cynku i ewentualnie rozpuszczalnej soli miedzi o stosunku molowym Cu/Zn w zakresie od 0 do 0,8, korzystnie od 0 do 0,2 oraz roztworu węglanu i/lub wodorotlenku 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 do 3 do reaktora z mieszadłem zawierającego wodną zawiesinę nierozpuszczalnego związku glinu podgrzaną do temperatury w zakresie od 40 do 90°C w taki sposób aby pH powstającej zawiesiny mieściło się w zakresie od 7,0 do 9,0, a następnie zawiesinę poddaje się starzeniu przez nie mniej niż 1 godz.
5. Sposób otrzymywania katalizatora według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalną sól cynku i rozpuszczalną sól miedzi stosuje się ich azotany.
6. Sposób otrzymywania katalizatora według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako nierozpuszczalny związek glinu stosuje się tlenek glinu lub hydroksytlenek glinu o powierzchni właściwej ponad 150 m²/g.
7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kalcynację prekursora prowadzi się w temperaturze w zakresie 450–900°C, korzystnie 500–570°C.
8. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że formę tlenkową katalizatora rozdrabnia się znanymi metodami i miesza ze środkiem zmniejszającym tarcie oraz wodnym roztworem węglanu i/lub wodorotlenku potasu i/lub cezu o sumarycznym stężeniu metali I grupy mieszczącym się w zakresie od 1,5 do 2,3 mol/dm³.
9. Sposób według zastrz. 2 albo 7, **znamienny tym**, że formę tlenkową katalizatora zarobioną z pochodną celulozy jako środkiem zmniejszającym tarcie oraz wodnym roztworem węglanu i/lub wodorotlenku potasu i/lub cezu formuje się metodą wytłaczania w kształtki, które suszy się i ewentualnie impregnuje wodnym roztworem węglanu i/lub wodorotlenku potasu i/lub cezu, po czym suszy uzyskując gotowy produkt.
10. Sposób według zastrz. 2 albo 7, **znamienny tym**, że formę tlenkową katalizatora zarobioną z grafitem jako środkiem zmniejszającym tarcie i wodnym roztworem węglanu i/lub wodorotlenku potasu i/lub cezu suszy się, rozdrabnia znanymi metodami uzyskując granulát, który formuje się metodą tabletkowania w kształtki, które ewentualnie impregnuje się wodnym roztworem węglanu i/lub wodorotlenku potasu i/lub cezu, po czym suszy uzyskując gotowy produkt.

Rysunek

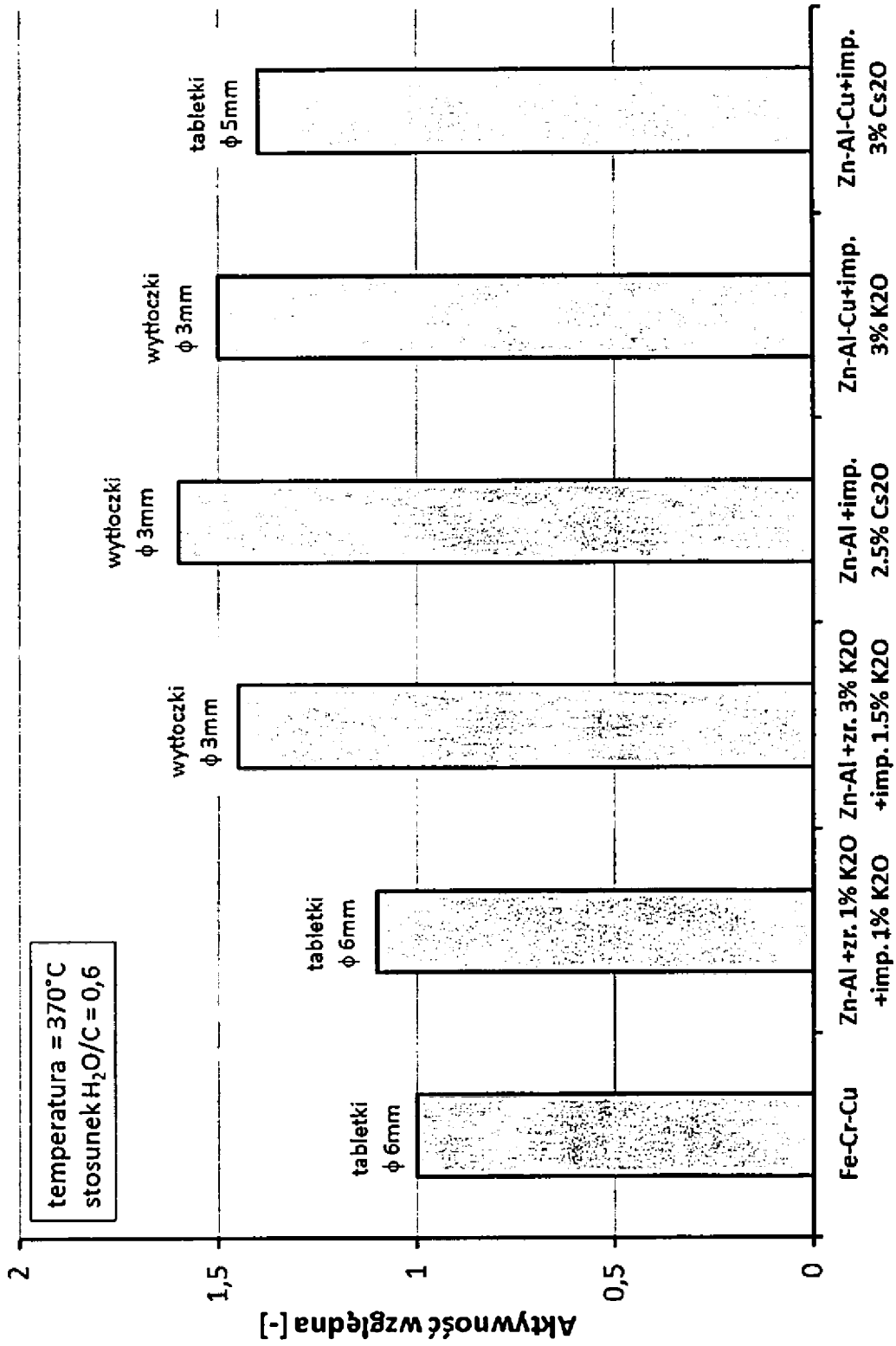


Fig. 1