



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 200 414

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61) je závislé na čs. patentu č. 125 473

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 06 78
(21) PV 4192-78

(11) (B1)

(51) Int. Cl. B 01 J 21/02
/C 01 B 3/02

(40) Zveřejněno 31 12 79
(45) Vydáno 30 11 82

(75)
Autor vynálezu NOVOHRADSKÝ MIROSLAV ing., PRAHA, BARTOŇ BOHUMIL a
VESELÝ BŘETISLAV, BENÁTKY NAD JIZEROU

(54) Katalyzátor pro štěpení zemního plynu a plyných uhlovodíků vodní párou

1

Vynález je závislý na čs. patentu č. 125473 a týká se katalyzátoru pro štěpení zemního plynu a plyných uhlovodíků vodní párou, připraveného podle čs. patentu č. 125473 sycením korundového nosiče roztokem dusičnanu niklu a hliníku.

Jsou známy katalyzátory pro štěpení zemního plynu a plyných uhlovodíků vodní párou v cyklicky i kontinuálně pracujících zařízeních k výrobě plynu bohatého vodíkem.

Dosavadní nosiče katalyzátorů plnily vždy převážně jen hlavní požadavek technologie, pro kterou byly určeny. Pro štěpení v cyklicky pracujících zařízeních, u nichž požadavky na tepelnou odolnost a pevnost katalyzátoru v tlaku a otěru nebyly tak vysoké, byly určeny katalyzátory s keramickým nosičem, obsahující nad 10 % kysličníku křemičitého a vedle kysličníku hlinitého v Δ -formě i aktivní jeho γ -formu. Katalyzátory pracují v rozmezí teplot 750 až 850 °C. Vyšší i nižší teploty jej znehodnocují, zejména tvorbou spinelu. Takovým katalyzátorem je katalyzátor podle čs. patentu č. 125473.

Nosič katalyzátorů určených pro štěpení v cyklicky pracujících zařízeních, v nichž je namáhán tepelně i mechanicky, je tvořen převážně korundem, který zajišťuje vysokou tepelnou stálost a mechanickou odolnost v tlaku a otěru. Použité pojivo, kterým je kaolin, živec, bentonit a technologie přípravy nedovolují dosáhnout vyšší porézity nad 25 %. Důsledkem toho je, že obsah niklu po jednom sycení je malý a dosahuje 1 až 3 %. Aktivita katalyzátoru je nižší a provozní teplota leží nad 750 °C. Katalyzátor lze provozovat i při po-

měrně vysokých teplotách nad 900 °C, aniž by vznik spinelu niklu ohrožoval jeho aktivitu.

Nevýhody uvedených nosičů a katalyzátorů odstraňuje vynález, jehož podstata spočívá v tom, že korundový nosič, tvořený z 80 až 95 % hmotnostních α -kysličníkem hlinitým, připraveným tavením při teplotě 1750 °C, rozdrčením na zrno od 100 do 200 nm a opětným stmelením při teplotě 1400 až 1450 °C, obsahuje skelnou boritou fritu jako pojivo v množství 1 až 15 %, s výhodou 3 až 5 % kysličníku boritého.

Tento katalyzátor může pracovat od nízkých provozních teplot 550 °C až do vysokých teplot 900 °C, aniž by jeho aktivita byla snižována tvorbou spinelu niklu.

Základní složkou nosiče katalyzátoru je korund v množství 80 až 95 % hmotnostních, získaný vypálením kysličníku hlinitého při teplotě 1750 °C. Po rozdrčení se zrna korundu znovu stmelují za přísady pojiva, kterým je skelná boritá fritá v množství 1 až 15 % hmotnostních, s výhodou 3 až 5 % hmotnostních. Další složkou je plnidlo, a to korek, rozdrčené pecky nebo umělé hmoty, které dodávají nosiči po vypálení potřebnou porézitu. Po zformování a vypálení na teplotu 1400 až 1450 °C má nosič vysoký obsah korundu, který ve spojení s pojivem mu dodává pevnost v tlaku nad 20 MPa a vysokou pevnost v otěru, tepelnou stálost dovolující minimálně 15 náhlých ochlazení ponořením do vody a inaktivnost vůči reakcím s nanesenými aktivními složkami, zejména s niklem. Tento způsob přípravy současně dovoluje volit porézitu nosiče v rozmezí 20 až 70 %. Vhodnou směsí plnidla je možno dále upravovat v širokém rozmezí makroporézitu a mikroporézitu v poměru 5 až 10 ku 1. Makroporézita umožňuje i při vysoké prostorové rychlosti snadný přístup plynu k vnitřním partiím katalyzátoru a současně zajišťuje spolu s mikroporézitou i vysoký obsah niklu v katalyzátoru v rozmezí 8 až 10 %.

Použité pojivo, skelná boritá fritá, umožňuje dosáhnout vysoké porézity a pevnosti při poměrně malém množství pojiva, které proto nezvyšuje podstatně obsah kysličníku křemičitého v katalyzátoru. Nízký obsah kysličníku křemičitého v rozmezí 0,5 až 10 % zajišťuje odolnost katalyzátoru vůči vzniku nevratných sloučenin SiO_2 - NiO při teplotách nad 900 °C. Další velmi důležitou funkcí kysličníku boritého v nosiči je nahrazovat kysličník hlinitý v β -formě, který jako jediná z oxidických složek nosiče je schopna katalyticky podporovat štěpení vstupních surovin. Samotný nosič je tvořen kysličníkem hlinitým v α -formě, jehož katalytické schopnosti štěpit vazby C-C a C-H v uhlovodících jsou velmi malé. Kysličník boritý tuto vlastnost nosiče naopak podporuje, takže nosič vystupuje v katalyzátoru jako aktivní složka.

Vlastní katalyzátor se připravuje sycením nosiče roztoky dusičnanů příslušných kovů. Vysoká porézita nosiče dovoluje, aby jedním sycením bylo dosaženo 8 až 10 % niklu v katalyzátoru. Vyšší obsah niklu v katalyzátoru příznivě ovlivňuje jeho aktivitu zejména při nízkých teplotách a zajišťuje dostatečnou životnost katalyzátoru.

Katalyzátory určené pro štěpení za nízkých teplot se připraví sycením nosiče podle čs. patentů č. 147495 a č. 147119. Aktivní složkou vedle niklu je kysličník hlinitý v β -formě v poměru atomových hmotností 1 Al ku 15 Ni, s výhodou 1 : 6. Promotorem je kys-

ličník vápenatý, který chrání aktivní nikl před vznikem spinelu.

Katalyzátory pro štěpení za vyšších teplot se připraví sycením roztoků, v nichž aktivní složkou je nikl případně kobalt a promotorem je hořčík a měď, které jednak chrání aktivní nikl, jednak podporují jeho redukci.

Příklad

Nosič katalyzátoru se připraví ze směsi 90 % hmotnostních korundu a 10 % hmotnostních skelné borité frity. Ke směsi se přidá 40 % základní směsi korkové drti. Celá směs se důkladně promísí a formuje se rozřezáním odlité vlhké desky do tvaru krychliček o hraně 15 mm. Následuje sušení při 100 °C a vypálení při 1450 °C.

Nosič katalyzátoru má základní fyzikální vlastnosti:

Sypná hmotnost	900 g/l
Porézita	30 %
Specifický povrch	pod 1 m ² /g
Pevnost	nad 20 MPa
Otěr	11 %

Vlastní katalyzátor se připraví sycením nosiče v roztoku dusičnanu nikelnatého, hlinitého a vápenatého, ve kterém jsou jednotlivé složky v poměru atomových hmotností 6 ku 1 ku 0,1. Po nasycení se katalyzátor rychle vypálí při teplotě 500 °C.

Katalyzátor obsahuje 8,95 % hmot. niklu

Sypná hmotnost 1000 g/l

Ostatní hodnoty nosiče zůstávají nezměněné.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Katalyzátor pro štěpení zemního plynu a plyných uhlovodíků vodní párou, závislý na čs. patentu č. 125473, připravený sycením korundového nosiče roztokem dusičnanu niklu a hliníku v poměru atomových hmotností 4 ku 9 ku 1 a vápníku a stroncia, baria a uranu v poměru atomových hmotností 1 ku 0,1 až 0,4, vyznačující se tím, že korundový nosič, tvořený z 80 až 95 % hmotnostních α -kysličníkem hlinitým, připraveným tavením při teplotě 1750 °C, rozdrčením na zrno od 100 do 200 nm a opětným stmelením při teplotě 1400 až 1450 °C, obsahuje skelnou boritou fritu jako pojivo v množství 1 až 15 %, s výhodou 3 až 5 % kysličníku boritého.

O P R A V A

popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 200 414

Int.Cl.³ B 01 J 21/02
// C 01 B 3/02

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 200 414 je v záhlaví chybný kód.

Správně: 200 414
 (11) (B₃)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY