(19) DANMARK (11) **DK 174087 B1**

(12) PATENTSKRIFT

Patent- og
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl⁷.: **C 01 B 3/40**

(21) Patentansøgning nr: **PA 1993 00974**

(22) Indleveringsdag: **1993-08-27**

(24) Løbedag: **1993-08-27**

(41) Alm. tilgængelig: **1995-02-28**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2002-06-03**

(73) Patenthaver: **Haldor Topsøe A/S, Nymøllevej 55, 2800 Lyngby, Danmark**

(72) Opfinder: **Jens-Henrik Bak Hansen, Fredensvej 65, 1.tv., 2920 Charlottenlund, Danmark**
Leif Storgaard, Klokkedybet 15, 2730 Herlev, Danmark
Poul Erik Jensen, Nellikevej 18, 3450 Allerød, Danmark

(54) Benævnelse: **Fremgangsmåde til dampreforming af nitrogenholdige carbonhydrider med reduceret dannelse af ammoniak**

(56) Fremdragne publikationer:
GB A 1032754
BE 676590

(57) Sammendrag:

Fremgangsmåde til katalytisk dampreforming af et nitrogenholdig carbonhydridfødemateriale med reduceret dannelse af ammoniak, hvor følematerialet omsættes i kontakt med en båren nikkelkatalysator, som yderligere indeholder kobber i en mængde på mellem 0,01-10,0 vægt% beregnet på nikkelmængden i katalysatoren.

Den foreliggende opfindelse angår fremstilling af hydrogen- og/eller carbonmonoxidrige gasser ved dampreforming af nitrogenholdige carbonhydrider med reduceret dannelse af ammoniak og nærmere bestemt anvendelse af nye nikkelholdige reformingkatalysatorer ved en sådan proces.

Ved de kendte fremgangsmåder til fremstilling af hydrogen- og/eller carbonmonoxidrige gasser sendes en blanding af carbonhydridføde og damp og/eller carbondioxid ved høj temperatur og tryk gennem en reaktor, der er forsynet med et katalysatorleje med nikkel som dets aktive katalytiske materiale.

Carbonhydridfødemateriale, der egner sig til dampreforming indbefatter naturgas, raffinaderiafgasser, propan, nafta, og flydendegjort petroleumgas. Ved eksempelvis reforming af metan er reaktionerne, der finder sted repræsenteret ved følgende ligninger:

(1) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

(2) $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$

(3) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Produceret rågas fra dampreformingreaktoren behandles konventionelt ved kondensation og væske-gas faseseparation i et efterfølgende procestrin. Flydende proceskondensat består hovedsagelig af vand og sendes tilbage til dampreforming gennem en dampkedel.

Før kondensatet ledes til kedlen har det i mange fabrikker været behandlet til fjernelse af vandopløselige forbindelser og salte. Til dette formål sendes kondensatet gennem en demineraliseringsenhed med ion-bytterharpikser.

Rensning af proceskondensatet, specielt kondensat fra dampreforming af et fødemateriale med et højt nitrogenindhold såsom naturgas fra bestemte områder, er problematisk ved konventionel dampreforming.

Nitrogen i fødematerialet reagerer med hydrogen til ammoniak når det passerer gennem et nikkeldampreformingkatalysatorleje ved følgende reaktion:

(4) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

Ammoniak i den rå produktgas overgår næsten kvantitativt til proceskondensatet. Ammoniakmængder op til 300 dele pr. million er ikke usædvanligt i kondensatet fra dampreforming af naturgas.

Sådanne høje ammoniakkoncentrationer kræver en hyppig regenerering eller fornyelse af dyrt ion-byttermateriale, der anvendes til demineralisering af kondensatet, hvilket i sig selv giver anledning til problemer ved driften af dampreformingprocessen.

Det er således formålet med den foreliggende opfindelse, at forhindre ammoniakdannelse under dampreforming af carbonhydrider uden negativt at indvirke på den samlede proceseffektivitet.

Vi har observeret, at tilsætning af kobber til nikkeldampreformingkatalysatorer i høj grad formindsker dannelse af ammoniak. Selvom kobber nedsætter katalysatorernes aktivitet er disse stadig tilstrækkelig effektive ved dampreforming af carbonhydrider.

Baseret på denne observation angår opfindelsen en fremgangsmåde til katalytisk dampreforming af et nitrogenholdigt carbonhydridfødemateriale med formindsket dannelse af ammoniak, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at den omfatter et trin, hvor fødematerialet bringes i kontakt med en båren nikkelkatalysator, som yderligere indeholder kobber i mængder på 0,01-10,0 vægt% beregnet på mængden af nikkel i katalysatoren.

Kobberholdige nikkelkatalysatorer til anvendelse ved fremgangsmåden kan fremstilles ved en hvilken som helst af de konventionelle metoder. De kendte metoder omfatter

imprægnering af et keramisk bærematerиale med en vandig opløsning af nikkel- og kobbersalte og kalcinering af det imprægnerede materiale i luft.

Andre metoder omfatter sammenfældning af opløselige salte af bærematerиale, nikkel og kobber. Egnede salte er klorider, nitrater, carbonater, acetater og oxalater, som ved opvarmning i luft danner de ønskede metaloxider.

Egnet bærematerиale findes blandt oxiderne af aluminium, magnesium, titan, silicium, zirkonium, berylium, torium, lantanium, kalcium og forbindelser og blandinger deraf. Foretrukne materialer er oxiderne af aluminium eller magnesium aluminium spinel.

De mængder kobber, der aktuelt inkorporeres i katalysatoren er afhængig af nitrogenindholdet i fødematerialet og mængden af ammoniak, der kan tolereres i proceskondensatet. Kobberkoncentrationer på mellem 0,1 og 0,5 vægt% beregnet på katalysatorens samlede vægt er i de fleste tilfælde tilstrækkelige for at kunne undertrykke ammoniakdannelse og fører til ammoniakkoncentrationer under 50 ppm i proceskondensatet.

Nikkel-kobberkatalysatorerne er almindeligvis anbragt som fast leje i en rørreformingreaktor. Afhængig af nitrogenindholdet i fødematerialet og den acceptable ammoniakkoncentration kan det være tilstrækkeligt, at anbringe katalysatorerne som et lag i et fast leje af en konventionelt nikkeldampreforming katalysator. Dette lag kan udgøre mellem 25 og 75% af det samlede katalysatorleje.

Opfindelsen beskrives nærmere ved hjælp af de følgende Eksempler.

Eksempel 1

En serie nikkel-kobberkatalysatorer indeholdende 15 vægt% nikkel og forskellige mængder kobber blev fremstillet ved imprægnering af en spinelbærer ($MgAl_2O_4$) med en

vandig opløsning af nikkel- og kobbernitrat. Den impræg-nerede bærer kalcineredes afslutningsvis i luft, hvorved nitraterne dekomponerede til oxiderne.

Katalysatorerne blev anbragt i en reaktor og akti-veret ved opvarmning til 800°C i en blanding af lige dele damp og hydrogen ved atmosfærisk tryk. Under aktiveringen reduceredes nikkeloxiderne og kobberoxiderne på bæreren til deres metalliske form. Temperaturen opretholdes ved 800°C i yderligere 150 timer for at tillade sintring af katalysa-torerne, hvilket er tilfældet ved industriel anvendelse.

Efter aktivering og sintring fjernedes katalysa-torerne fra reaktoren og nedknustes til mindre partikler før en aktivitetsbestemmelse ved metandampreforming og en bestemmelse af ammoniakdannelse gennemførtes under følgende betingelser:

		metan damp reforming	ammoniak dannelse
Katalysator, mmpartikkelstørrelse		0.5	
Katalysator mængde,	mg	30,0-50,0	1000,0
Temperatur,	EC	400-650	650-750
Fødegas sammensætning,	Nl/h		
CH4		4,0	0,0
H2O		16,0	16,0
H2		1,6	30,0
N2		0,0	10,0

De ved 650EC opnåede aktiviteter er vist i Tabel 1.

Tabel 1

Aktivitet ved 650EC.

		Relativ Aktivitet	
100*Cu/Ni vægt/vægt		Metan Dampreformering	Ammoniakdannelse
Kat. 1	0,00	100	100
Kat. 2	0,20	77	59
Kat. 3	0,67	72	44
Kat. 4	1,33	70	28
Kat. 5	3,33	50	11

Selvom katalysatorpartikkelstørrelsen var lille, er dampreformingreaktionen begrænset af diffusionsrestriktioner ved 650°C. Aktiviteterne, der er opført i Tabel 1, er derfor beregnet ved ekstrapolation af aktiviteter, der er opnået ved lavere temperaturer ved hjælp af den velkendte Arrhenius graf.

Eksempel 2

Katalysator 1 og katalysator 5 som beskrevet i Eksempel 1, blev yderligere prøvet ved metandampreforming i større målestok. Reaktoren kørtes med nedadgående gennemstrømning ved forhøjet tryk for at simulere industrielle driftsbetingelser.

Katalysatorerne blev anbragt som bundlag i et lagdelt katalysatorleje. Bundlaget udgjorde 75% af lejet. 25% toplag var i begge undersøgelser ladet med konventionelt nikkeldampreformingkatalysator R-67R, som forhandles af Haldor Topsøe A/S.

Undersøgelserne blev udført under følgende betingelser:

Katalysator		
Partikkelstørrelse	mm	3,4-5,0
Katalysator mængde	g	95,0
Temp. ind/ud	EC	500/865
Tryk	bar	18,6
Fødegas sammensætning,	Nl/h	
CH4		109,0
H2O		325,0
H2		2,5
N2		3,7

Mængden af ammoniak, der dannes ved undersøgelserne er opstillet i Tabel 2 forneden. Ydeevnen af de to forskellige katalysatorer var den samme.

Tabel 2

Ammoniakdannelse ved metandampreforming i større målestok.

	Ammoniak i proceskondensat vægt ppm	
Driftstimer	Nikkelkatalysator	Kobber/Nikkel Katalysator
20	325	140
100	310	100
200	230	85
300	255	75
400	235	70
450	230	65

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til katalytisk dampreforming af et nitrogenholdig carbonhydridfødemateriale med reduceret dannelse af ammoniak, **kendetegnet ved**, at den omfatter et trin til at bringe fødematerialet i kontakt med en båren nikkelkatalysator som yderligere indeholder kobber i en mængde på mellem 0,01-10,0 vægt% beregnet på nikkelmængden i katalysatoren.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at nikkelmængden i katalysatoren ligger på 0,03-0,5 vægt% beregnet på katalysatorens samlede vægt.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at den kobberholdige nikkelkatalysator er anbragt som et lag i et fast leje med en konventionel nikkeldampreforming katalysator.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, **kendetegnet ved**, at laget udgør på mellem 25-75% af det samlede katalysator lejet.