PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

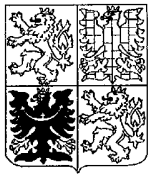
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
1999 - 2531

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
B 01 J 23/10
B 01 J 23/28
B 01 J 23/88
B 01 J 23/882
C 01 B 3/16

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **15.07.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.07.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/98110348**

(33) Země priority: **CN**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.02.2000**
(Věstník č. 2/2000)

(71) Přihlašovatel:
CHINA PETRO-CHEMICAL CORPORATION,
Beijing, CN;
QILU PETROCHEMICAL CORPORATION,
SINOPEC, Shandong, CN;

(72) Původce:
Zong Qiuyun, Shandong, CN;
Mao Pengsheng, Shandong, CN;
Li Xin, Shandong, CN;
Zhang Xintang, Shandong, CN;
Tian Zhaoming, Shandong, CN;

(74) Zástupce:
Reichel Pavel, Lopatecká 14, Praha 4,
147 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Antihydratační a vůči síře rezistentní katalyzátor pro konverzi oxidu uhelnatého vodní parou a způsob jeho přípravy

(57) Anotace:

Katalyzátor pro konverzi oxidu uhelnatého vodní parou obsahuje jako aktivní složky sloučeniny kobaltu a hořčíku, dále sloučeninu alkalického kovu jako promotor, porézní sloučeninu hliníku a porézní sloučeninu hořčíku nebo jejich kombinaci jako skeletový materiál nosiče. Dále obsahuje jednu nebo více sloučenin vybraných za souboru, do kterého patří sloučeniny kovů vzácných zemin, zejména jejich dusičnany, dále sloučeniny zinku jako antihydratační pomocné přísady a sloučeniny titanu v množství 30 až 80 % hmotn. nosiče, počítáno jako oxid titaničitý. Způsob přípravy zahrnuje mísení porézní sloučeniny hliníku nebo hořčíku s jednou nebo více sloučeninami, vybranými ze sloučenin vzácných kovů a zinku, dále kalcinaci a následné rozdrcení rozloženého pevného produktu, mísení se sloučeninou titanu, extrudaci a kalcinaci. Získaný nosič se impregnuje roztokem ze sloučenin molybdenu a kobaltu a alkalického kovu, následně kalcinuje a rozloží.

CZ 1999 - 2531 A3

17.09.99

2531-99

Antihydratační a vůči síře rezistentní katalyzátor pro konverzi oxidu uhelnatého vodní parou a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká nového, vůči síře odolného katalyzátoru pro konverzi oxidu uhelnatého vodní parou a způsobu jeho přípravy, přesněji řečeno, týká se antihydratačního a vůči síře odolného katalyzátoru pro přesmyk oxidu uhelnatého a způsobu přípravy tohoto katalyzátoru.

Dosavadní stav techniky

Konverze oxidu uhelnatého vodní parou je známá jako důležitý způsob výroby vodíku a syntézního plynu. Pro výchozí surovinu, která má vysoký obsah síry, by se mělo používat katalyzátoru, odolného vůči síře. V současné době se průmyslově používají v širokém měřítku katalyzátory odolné vůči síře, které obsahují jako nosič γ-Al_2O_3 nebo γ-Al_2O_3 modifikovaný vzácnými zeminami. Čínský patent CN 1018049 uvádí katalyzátor obsahující γ-Al_2O_3 jako nosič, Mo a Co jako účinné složky a alkalické kovy jako promotory; tento katalyzátor se před použitím má sířit při relativně vysoké teplotě. US patent 4 153 580 uvádí, že k hydratované alumině byly přidány oxidy vzácných zemin a tyto přísady byly smíseny, vhodně tvarovány a kalcinovány, čímž se získal nosič. Získaný nosič byl impregnován vhodným množstvím rozložitelných sloučenin kobaltu a molybdenu, které byly, po impregnaci, převedeny na oxidy, čímž se získal katalyzátor odolný vůči síře. Přestože se dá tento katalyzátor snadno sířit při nízké teplotě, má malou stabilitu proti hydrataci, stejně jako katalyzátor, popsaný v čínském patentu CN 1018049, čímž dochází, pokud se používá při vysokém parciálním tlaku

vodní páry, v určité míře k hydratační reakci, která vede k fázovým změnám a k deaktivaci katalyzátoru, Pro stabilizaci struktury těchto katalyzátorů, používaných při vysokém parciálním tlaku vodní páry, se používá nosič o složení $MgO.Al_2O_3$.a TiO_2 a sloučenin vzácných zemin jako promotorů, jak je navrženo v čínském patentu CN 1096494, který lépe vyřešil problém hydratace. Tento katalyzátor se řadí ke katalyzátorům bez alkalických kovů, odolným vůči síře pro konverzi oxidu uhelnatého, neboť se při jeho přípravě nepoužívá sloučenin alkalických kovů. Bohužel však náklady na výrobu tohoto katalyzátoru jsou relativně vysoké, protože se používá mletí a hnětení. V čínském patentu CN 1154271 (přihláška č. 96100935,7) je popsán cenově výhodný způsob, který se sestává z mísení v suchém stavu, hnětení, kalcinace a impregnace. Hlavní složky nosiče tohoto katalyzátoru, připravené podle tohoto patentu jsou MgO a Al_2O_3, s malým množstvím TiO_2.

Katalyzátor připravený touto metodou byl dostatečně pevný, vysoce stabilní a dobře regenerovatelný, což může být důsledek vzniku spinelové struktury v průběhu kalcinace MgO a Al_2O_3. Přídavek sloučenin alkalických kovů při této výrobě zlepšuje účinnost katalyzátoru při nízké teplotě, ale jeho odolnost proti hydrataci, neboli antihydratabilita, je nízká.

V současné době při projektování "substituce olejů uhlím" pro přípravu živin, ve velkém měřítku pro přípravu hnojiv rostlin a opětné expanzi středně velkých výrob se často jako výchozí materiál volí skutečně uhlí a používá se třístupňové jednotky s tlakem 4,0 MPa, přičemž se používá procesu odolného vůči síře (sériové zapojení středoteplotního a nízkoteplotní konverze) s následným čištěním methanací. Při nízkoteplotní technologii konverze se musí katalyzátor pracovat při obtížných

17.09.99

podmínkách vysokého parciálního tlaku vodní páry a při nízké teplotě, která je obvykle v rozmezí 20°C od tepoty rosného bodu. To znamená, že katalyzátor pro konverzi odolný vůči síře by měl vykazovat nejen vysokou aktivitu při nízké teplotě ale také dobrou odolnost proti hydrataci a strukturální stabilitu.

Podstata vynálezu

Úkolem vynálezu tedy je nalézt katalyzátor, který má dobrou antihydratabilitu, nízkoteplotní aktivitu i strukturální stabilitu a při použití za podmínek reakce, uvedených shora, nepodléhá hydratačním a fázovým změnám.

Konverzní katalyzátor podle vynálezu, rezistentní vůči síře, obsahuje jako aktivní složky sloučeniny kobaltu a molybdenu, jako promotor sloučeninu alkalického kovu, jako skeletové materiály nosiče porézní sloučeninu hliníku a porézní sloučeninu hořčíku nebo jejich kombinaci a jednu nebo více sloučenin zvolených ze souboru, do něhož patří sloučeniny kovů vzácných zemin, výhodně dusičnany těchto kovů a jako antihydratační pomocné látky sloučeniny zinku, výhodně oxid zinečnatý a dusičnan zinečnatý v kombinaci se sloučeninou titanu, přičemž obsah titanové sloučeniny v nosiči se výhodně upraví na 30 hmot.% až 80 hmot. %, počítána jako TiO_2. Takto získaný katalyzátor pro konverzi CO, odolný vůči síře, má překvapivě dobrou antihydratabilitu, dobrou aktivitu při nízké teplotě a dobrou strukturní stabilitu.

Obsah sloučenin kobaltu a molybdenu jako účinných složek katalyzátoru je: MoO_3 .... 5 hmot. % až 20 hmot. % a CoO .....0,5 hmot. % až 5 hmot.%, a obsah promotoru, tvořeného sloučeninou alkalického kovu, je 0,1 hmot. % až 20 hmot. %

17.09.99

(počítáno jako oxidy). Uvedeným alkalickým kovem může být draslík nebo sodík. Volba rozmezí procentuálního množství účinných složek a promotoru, který tvoří sloučenina alkalického kovu, viz čínské patenty CN 1018049, CN 1042482 a CN 1048989,

Uvedené sloučeniny hliníku, které se ve vynálezu používají jako skeletové materiály, mohou být hydroxid hlinitý, pseudoböhmit, sádrovec nebo oxid hlinitý (dále též "alumina"), výhodně hydroxid hlinitý nebo pseudoböhmit. Uvedenými porézními sloučeninami hořčíku podle vynálezu mohou být hydroxid hořečnatý, uhličitan hořečnatý, oxid hořečnatý, dusičnan hořečnatý, přičemž výhodné jsou uhličitan hořečnatý a oxid hořečnatý. Jako skeletový materiál se také může použít kombinace jakýchkoliv těchto sloučenin.

Uvedenými sloučeninami zinku může být oxid zinečnatý nebo tepelně rozložitelné sloučeniny zinku jako je dusičnan zinečnatý, uhličitan zinečnatý a podobně, které se mohou při zahřátí rozložit za vzniku oxidu zinečnatého Uvedenou antihydratační pomocnou přísadou, která se používá podle vynálezu, mohou být dusičnany nebo oxidy lanthanu, dusičnany nebo oxidy ceru, dusičnan zinečnatý a oxid zinečnatý a podobně, nebo směsi dvou nebo více shora zmíněných sloučenin, výhodně dusičnan lanthanitý, oxid lanthanitý nebo dusičnan zinečnatý.

Pokud se použije jako antihydratační pomocná látka alespoň jedna sloučenina vzácné zeminy, měl by být její obsah 0,01 hmot. % až 10 hmot. %, počítáno na celkovou hmotnost nosiče a přepočteno na oxidy.

Pokud se použije jako antihydratační pomocná látka sloučenina zinku, je obsah této sloučeniny výhodně 0,10 hmot. %

až 10 hmot. % celkové hmotnosti kalcinovaného nosiče a přepočteno na oxidy.

Obsah sloučeniny titanu, počítané jako oxid titaničitý, je výhodně v rozmezí 30 hmot. % až 80 hmot. % celkové hmotnosti kalcinovaného nosiče.

Titanovými sloučeninami, které se používají podle vynálezu, mohou být oxid titaničitý, hydroxid titaničitý, kyselina metatitaničitá, oxid titaničelý, rutil nebo anatas nebo směs kterýchkoliv dvou nebo více těchto sloučenin, výhodně kyselina metatitaničitá.

Způsob přípravy nosiče pro katalyzátor podle vynálezu je ilustrován dále. Uvedené porézní sloučeniny hliníku a porézní sloučeniny hořčíku se smísí s alespoň jednou antihydratační pomocnou látkou, vybranou ze souboru, do kterého patří sloučeniny kovů vzácných zemin, výhodně jejich dusičnany a uvedené sloučeniny zinku, zejména oxid zinečnatý a dusičnan zinečnatý, poté se výsledná směs rozloží kalcinací a rozdrtí; následně se získaná drť za sucha smísí se sloučeninou titanu a výsledná směs se extruduje a kalcinuje, čímž se získá nosič katalyzátoru; smísením sloučenin molybdenu a kobaltu jako účinných látek a sloučeniny alkalického kovu se připraví koimpregnační roztok, a získaný nosič se nasytí připraveným koimpregnačním roztokem, pak se impregnovaný nosič kalcinuje a rozloží na antihydratační a síře odolávající konverzní katalyzátor podle vynálezu.

Při mísení shora uvedené směsi se sloučeninou titanu se může přidat peptizátor. Tímto peptizátorem může být kyselina dusičná, vodný roztok dusičnanů kovů alkalických zemin, vodný

roztok dusičnanů alkalických kovů, vodný roztok síranů alkalických kovů nebo roztok směsi dvou nebo více z těchto látek, zejména kyselina dusičná nebo roztok dusičnanu draselného. Uvedeným peptizátorem může také být pevný peptizátor, jako jsou oxidy kovů alkalických zemin, hydroxidy kovů alkalických zemin nebo sulfidy kovů alkalických zemin.

Pokud se používá katalyzátor podle vynálezu pro konverzi vodní parou odolný vůči síře za těžkých podmínek 20°C pod teplotou rosného bodu, nedochází k žádné hydrataci ani k žádné změně katalyzátoru, což prokazuje vysokou antihydratabilitu a strukturální stabilitu katalyzátoru, ale pokud se použije komerční katalyzátor pro nízkoteplotní konverzi, např. $C_{25\text{-}20\text{-}02}$, QCS-02 a EB-m4 a podobně za stejných podmínek, všechny podléhají fázovým změnám (viz připojený obr. 1). Dále je třeba uvést, že způsob přípravy katalyzátoru podle vynálezu je jednoduchý, neboť se neprovádí mletí a hnětení, což snižuje náklady na výrobu velmi výrazně.

Následují vyobrazení a příklady, které mají pouze ilustrativní význam a neomezují rozsah vynálezu.

Stručný přehled obrázků na výkresech

Obr. 1. je diagram fázových změn před a po hydrotermickém zpracování katalyzátoru CT-4 podle vynálezu, přičemž význam symbolů je:

a .... před hydrotermickým zpracováním;

b .... po hydrotermickém zpracování.

17.09.99

Obr 2. je diagram fázových změn před a po hydrotermickém zpracování několika komerčních a obvyklých katalyzátorů, přičemž:

a .... čerstvý komerční katalyzátor ED-4;

b .... čerstvý komerční katalyzátor QCS-02;

c .... čerstvý komerční katalyzátor $C_{25\text{-}2\text{-}02}$;

d .... komerční katalyzátor EB-4 po hydrotermickém zpracování;

e .... komerční katalyzátor QCS-02 po hydrotermickém zpracování;

f .... komerční katalyzátor $C_{25\text{-}2\text{-}02}$ po hydrotermickém zpracování.

Obr 3. ukazuje fázové spektrum po hydrotermickém zpracování katalyzátoru podle vynálezu, přičemž:

a .... CT-1 po hydrotermickém zpracování;

b .... CT-2 po hydrotermickém zpracování;

c .... CT-3 po hydrotermickém zpracování;

d .... CT-4 po hydrotermickém zpracování.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1; Příprava katalyzátoru

(1) Příprava nosiče

Nosič Z-1

Byl připraven roztok 10g La_2O_3, načež byl tento roztok smísen s 200g $Al(OH)_3$ a 100g $MgCO_3$. Získaná směs kalcinována při 700°C 2 hodiny a kalcinovaný produkt byl rozdrcen. K tomuto rozdrcenému produktu bylo pak přidáno 400g metatitaničité kyseliny, pak byla přidána 10% kyselina dusičná a získaná směs

17.09.99

byla hnětena a extrudována. Extrudované kousky byly kalcinovány při 500 °C. Takto získaný katalyzátorový nosič byl označen jako nosič Z-1. Jeho složení je znázorněno v tabulce 1.

Nosič Z-2

Příprava byla v obecných krocích stejná jako příprava nosiče Z-1, pouze s tím rozdílem, že použitý vodný roztok obsahoval 30g dusičnanu zinečnatého místo La_2O_3. Nosič katalyzátoru, který byl takto získán, byl označen jako Nosič Z-2. Jeho složení je uvedeno v tabulce 1.

Nosič Z-3

Příprava byla v obecných krocích stejná jako příprava nosiče Z-1, pouze s tím rozdílem, že bylo použito 200g kyseliny metatitaničité místo 400g kyseliny metatitaničité a že hmotnost použitého $MgCO_3$ byla 0g místo 100g. Nosič katalyzátoru, který byl takto získán, byl označen jako Nosič Z-3. Jeho složení je uvedeno v tabulce 1.

Nosič Z-4

Příprava byla v obecných krocích stejná jako příprava nosiče Z-2, pouze s tím rozdílem, že bylo použito 200g kyseliny metatitaničité místo 400g kyseliny metatitaničité. Nosič katalyzátoru, který byl takto získán, byl označen jako Nosič Z-4. Jeho složení je uvedeno v tabulce 1.

Nosič Z-5

Příprava byla v obecných krocích stejná jako far Nosič Z-1, pouze s tím rozdílem, že bylo použito 36g La_2O_3 místo 10g La_2O_3, hmotnost použitého $Al(OH)_3$ byla 0g místo 200g a místo 400 g kyseliny metatitaničité, jak se používá v Z-1, bylo použito 200g hydroxidu titaničitého a 200 g kyseliny metatitaničité. Nosič

katalyzátoru, který byl takto získán, byl označen jako Nosič Z-5. Jeho složení je uvedeno v tabulce 1.

Nosič Z-6

Příprava byla v obecných krocích stejná jako příprava nosiče Z-2, pouze s tím rozdílem, že hmotnost dusičnanu zinečnatého byla 90g, místo 100g $MgCO_3$ bylo použito 100g MgO, a hmotnost použité kyseliny metatitaničité byla 200g. Nosič katalyzátoru, který byl takto získán, byl označen jako Nosič Z-6. Jeho složení je uvedeno v tabulce 1.

Nosič Z-7

Příprava byla v obecných krocích stejná jako příprava nosiče Z-7, pouze s tím rozdílem, že hmotnost použitého La_2O_3, byla 0.05g. Získaný nosič katalyzátoru byl označen jako "nosič Z-7". Jeho složení je uvedeno v tabulce 1.

Nosič Z-8

Příprava byla v obecných krocích stejná jako příprava nosiče Z-2, pouze s tím rozdílem, že hmotnost dusičnanu zinečnatého byla 1g. Získaný nosič katalyzátoru byl označen jako Nosič Z-8. Jeho složení je uvedeno v tabulce 1.

(2) Příprava katalyzátoru

Nejprve byl připraven koimpregnační z 55g molybdenanu amonného, 5.0 g dusičnanu kobaltnatého a 50g uhličitanu draselného. Tímto roztokem byly napuštěny 50g podíly každého testovaného nosiče, získaného postupem, uvedeným shora. Poté byly impregnované nosiče kalcinovány a rozloženy při 400°C, čímž se získaly katalyzátory, které jsou označeny jako:

CT-1, CT-2, CT-3, CT-4, CT-5, CT-6 CT-7 a CT-8, což odpovídá označení, které je používáno dále v popisu a v tabulce.

Příklad 2 Test účinnosti katalyzátoru

V natlakovaném standardním zařízení, naplněném postupně původními zrny katalyzátoru, pak katalyzátory podle vynálezu a dále komerčními katalyzátory, byla hydrotermicky zpracovávána směs, tvořená vodíkem a vodní parou při teplotě, která byla 18 až 20°C od teploty rosného bodu (t.j., tlak: 4,0 MPa, teplota: 220°C-222°C, prostorová rychlost: 2000 h-1 a poměr voda/plyn: 0.7) po dobu 72 hodin, a pak byly stanoveny změny v katalyzátorové fázi.

Výsledky jsou znázorněny na obr. 1, 2 a 3. Z obr 1 a z obr. 2 je vidět, že na katalyzátoru CT-4 podle vynálezu nebyly po hydrotermickém zpracování zjištěny v podstatě žádné změny a neobjevily se žádné hydratační píky. To ukazuje, že se při hydrotermickém zpracování netvořil žádný hydroxid, zatímco u veškerých komerčních katalyzátorů $C_{25\text{-}2\text{-}02}$, QC-02 a EB-4, se hydratační píky po hydrotermickém zpracování objevily (jsou to píky, které vidíme mezi hodnotami 10 a 20), což ukazuje, že dochází k hydrataci těchto katalyzátorů. Z obr. 3 je vidět, že po hydrotermickém zpracování ani u jednoho z katalyzátorů CT-1, CT-2, CT-3 a T-4 podle vynálezu nedošlo k žádné hydrataci a v těchto případech se nevytvořil žádný hydratační pík. Dále byla měřena pevnost každého čerstvého vzorku, vařeného vzorku a hydrotermicky zpracovaného vzorku katalyzátoru podle vynálezu a komerčních katalyzátorů. Získaná data jsou uvedena v tabulce 1, ze které je vidět, že všechny katalyzátory podle vynálezu nemají pouze lepší pevnost než komerční katalyzátor $C_{25\text{-}2\text{-}02}$, ale mají i

17.09.99

vyšší retenční poměr po testu vařením či po hydrotermickém zpracování, což ukazuje, že katalyzátory podle vynálezu mají mimořádně vysokou stabilitu.

Příklad 3 Test katalyzátoru při reakci

Hodnocení katalyzátoru CT-4 podle vynálezu v simulovaných podmínkách bylo prováděno za podmínek, uvedených včetně výsledků tohoto hodnocení v tabulce 3.

Podmínky, za kterých se katalyzátor hodnotil, bylo následující: množství katalytické náplně bylo 50 ml a katalyzátor na nosiči byl zředěn kuličkami α-Al2O3 na celkový objem 100 ml, přičemž objemový poměr Al2O3 kuličky/katalyzátor byl 1:1.

Podmínky při síření katalyzátoru byly: Tlak: 1.5 MPa, Teplota: 260 °C, Prostorová rychlost: 1000 h^{-1} Doba síření: 20 h.

Tabulka 1.

Nosič Č.	TiO_2 hmot.%	La_2O_3 hmot.%	ZnO hmot.%	MgO hmot.%	Al_2O_3 hmot.%
Z-1	63,3	1,9		9,3	25,4
Z-2	62,9		2,5	9,3	25,3
Z-3	53,4	3,3			43,3
Z-4	45,7		3,6	13,6	37,1
Z-5	78,2	9,4		12,4	
Z-6	37,4		9,0	23,2	30,4
Z-7	64,3	0,01		9,6	26,1
Z-8	64,31		0,09	9,6	26,1

Tabulka 2

Katalyzátor / Várka		Pevnost katalyzátoru podle vynálezu N/cm				komerční katalyzátor (N/cm)
		CT-1	CT-2	CT-3	CT-4	C 25-2-02
Čerstvý katalyzátor		126	129	134	136	86
Vařený katalyzátor	Pevnost	108	116	119	120	64
	Retenční poměr %	85,7	89,9	88,8	88,2	74,4
Hydrotermicky zpracovaný katalyzátor	Pevnost	114	112	118	116	67
	Retenční poměr %	90,5	85,7	88,1	85,3	77,9

Tabulka 3

Tlak (MPa)	Prostorová rychlost (h^{-1})	Poměr voda/ plyn	T_{vstup} (°C)	CO (objemová %)		Konverze CO (%)
				vstup	výstup	
1,5	1000	1,0	260,6	5,89	0,47	91,58
3,8	3000	0,76	260,0	5,49	0,36	93,11
3,8	2000	0,76	260,1	5,41	0,27	94,75
3,8	2000	0,63	260,0	5,41	0,30	94,16
3,8	2000	0,63	220	5,20	0,34	93,14
3,8	2000	0,63	215	5,29	0,30	94,04
3,8	2000	0,63	210	5,16	0,28	94,31
3,8	2000	0,63	210	3,77	0,20	94,51
3,8	2000	0,63	210	1,67	0,10	94,52
3,8	2000	0,63	205	3,44	0,21	93,69

17.09.99

2531-99

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Katalyzátor pro konverzi oxidu uhelnatého vodní parou, rezistentní vůči síře, obsahující sloučeniny kobaltu a molybdenu jako aktivní složky, sloučeninu alkalického kovu jako promotor, porézní sloučeninu hliníku a porézní sloučeninu hořčíku nebo jejich kombinaci jako skeletový materiál nosiče katalyzátoru, jednu nebo více sloučenin vybraných ze souboru, do kterého patří sloučeniny kovů vzácných zemin, dále sloučeniny zinku jako antihydratační pomocnou přísadu a sloučeninu titanu, přičemž obsah sloučeniny titanu je v rozmezí 30 hmot. % až 80 hmot. %, přičemž tato procenta jsou počítána na celkovou hmotnost kalcinovaného nosiče a sloučenina titanu je počítána jako oxid titaničitý.

2. Katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím,** že obsah sloučenin kobaltu a obsah sloučeniny molybdenu jako účinných složek katalyzátoru jsou: MoO_3: 5 hmot.% až 20 hmot.%, CoO: 0,5 hmot.% až 5 hmot.%, přičemž tato procenta jsou počítána na celkovou hmotnost katalyzátoru.

3. Katalyzátor podle nároku 1, **vyznačující se tím,** že obsah uvedeného promotoru alkalického kovu je 0,1 hmot.% až 20 hmot.% přičemž procenta jsou počítána na celkovou hmotnost katalyzátoru, obsah sloučenin alkalických kovů je přepočten tak, jako by byly přítomny ve formě oxidů a uvedeným alkalickým kovem může být draslík nebo sodík.

4. Katalyzátor podle kteréhokoliv z nároků 1-3, **vyznačující se tím,** že obsah uvedených sloučenin kovů vzácných

17.09.99

zemin je 0,01 hmot.% až 10 hmot.% celkové hmotnosti kalcinovaného nosiče, počítáno jako oxid.

5. Katalyzátor podle kteréhokoliv z nároků 1-3, **vyznačující se tím,** že uvedenou antihydratační pomocnou přísadou je jedna nebo více sloučenin, vybraných z dusičnanů nebo oxidů lanthanu a dusičnanů nebo oxidů ceru.

6. Katalyzátor podle kteréhokoliv z nároků 1-3, **vyznačující se tím,** že uvedenou antihydratační pomocnou přísadou je dusičnan nebo oxid lanthanu.

7. Katalyzátor podle nároku 6 **vyznačující se tím,** že obsah uvedených dusičnanů nebo oxidů lanthanu je 0,01 hmot.% až 10 hmot.% celkové hmotnosti kalcinovaného nosiče, počítáno jako oxid.

8. Katalyzátor podle kteréhokoliv z nároků 1-3, **vyznačující se tím,** že uvedenou sloučeninou zinku je jeden nebo více sloučenin vybraných z oxidů zinku a tepelně rozložitelných sloučenin zinku, které se mohou při zahřátí rozložit na oxid zinečnatý.

9. Katalyzátor podle kteréhokoliv z nároků 1-3, **vyznačující se tím,** že uvedenou antihydratační pomocnou přísadou je dusičnan zinečnatý nebo oxid zinečnatý.

10. Katalyzátor podle kteréhokoliv z nároků 1-3, **vyznačující se tím,** že obsah sloučenin zinku je 0,10 hmot.% až 10 hmot.% celkové hmotnosti kalcinovaného nosiče, počítáno jako oxid.

17.09.99

11. Katalyzátor podle kteréhokoliv z nároků 1-3, **vyznačující se tím,** že uvedenou sloučeninou titanu je jedna nebo více látek, vybraných ze souboru, do něhož patří oxid titaničitý, hydroxid titaničitý, kyselina metatitaničitá, oxid titaničelý, rutil nebo anatas.

12. Způsob přípravy vůči síře odolného katalyzátoru pro konverzi oxidu uhelnatého vodní parou podle kteréhokoliv z nároků 1-11, **vyznačující se tím,** že zahrnuje následující stupně:

a) mísení porézní sloučeniny hliníku a/nebo porézní sloučeniny hořčíku s jednou nebo více sloučeninami, vybranými ze sloučenin vzácných kovů a sloučenin zinku jako antihydratačních pomocných sloučenin a kalcinaci výsledné směsi a následné rozdrcení rozloženého pevného produktu;

b) mísení směsi, získané ve stupni a) v suchém stavu se sloučenou titanu, následnou extrudaci výsledné směsi na kousky a kalcinaci extrudovaných kousků nosiče katalyzátoru; a

c) přípravu koimpregnačního roztoku ze sloučenin molybdenu a kobaltu jako účinných složek katalyzátoru a sloučeniny alkalického kovu, impregnaci nosiče získaného ve stupni b) tímto roztokem, následnou kalcinaci a rozklad impregnovaného nosič.

13. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím,** že uvedené porézní sloučeny hliníku a sloučeniny hořčíku jsou jedna nebo více sloučenin, vybraných ze souboru, do kterého patří hydroxid hlinitý, pseudoböhmit, sádrovec, alumina, hydroxid hořečnatý, uhličitan hořečnatý, oxid hořečnatý a podobně.

17.09.99

14. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím,** že uvedenou antihydratační pomocnou přísadou je jedna nebo více sloučenin, vybraných ze souboru, do kterého patří dusičnany nebo oxidy lanthanu a dusičnany nebo oxidy ceru.

15. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím,** že uvedenou sloučeninou titanu je jedna nebo více látek, zvolených ze souboru, do kterého patří oxid titaničitý, hydroxid titaničitý, kyselina metatitaničitá, oxid titaničelý, rutil a anatas.

16. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím,** že obsah sloučeniny kovu vzácné zeminy je 0,01 hmot.% až 10 hmot.% celkové hmotnosti kalcinovaného nosiče (počítáno jako oxid).

17. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím,** že obsah sloučeniny zinku je 0,1 hmot.% až 10 hmot.% celkové hmotnosti kalcinovaného nosiče (počítáno jako oxid).

18. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím,** že uvedenou sloučeninou zinku je jedna nebo více sloučenin, vybraných ze souboru, do kterého patří oxid zinečnatý a tepelně rozložitelné sloučeniny zinku, které jsou rozložitelné na oxid zinečnatý, pokud jsou zahřívány.

19.Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím,** že uvedenou sloučeninou zinku je dusičnan zinečnatý nebo oxid zinečnatý.

20. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím,** že uvedenými sloučeninami kovů vzácných zemin jsou dusičnany nebo oxidy lanthanu.

17.09.99 R531-99

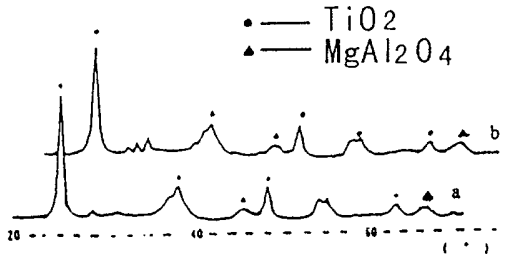


FIG. 1

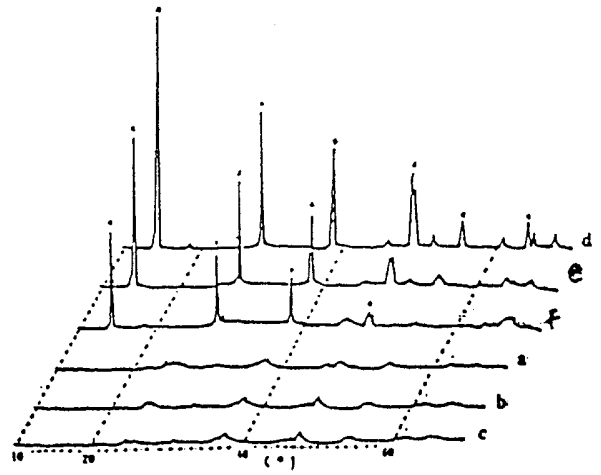


FIG. 2

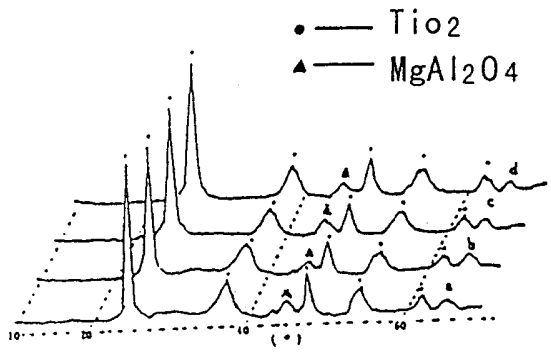


FIG. 3