

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234181**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **419361**

(22) Data zgłoszenia: **04.11.2016**

(51) Int.Cl.

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

C01C 1/04 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania promotowanych katalizatorów kobaltowych
do syntezy amoniaku**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

07.05.2018 BUP 10/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2020 WUP 01/20

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
NOWYCH SYNTEZ CHEMICZNYCH, Puławy, PL
POLITECHNIKA WARSZAWSKA,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

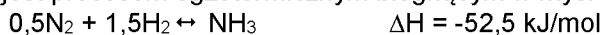
**PAWEŁ KOWALIK, Puławy, PL
KATARZYNA ANTONIAK-JURAK, Puławy, PL
PAWEŁ WIERCIOCH, Puławy, PL
WIOLETTA RARÓG-PILECKA, Warszawa, PL
MAGDALENA ZYBERT, Swojęcín, PL
ALEKSANDRA TARKA, Edwardów, PL**

PL 234181 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatorów kobaltowych o wysokiej aktywności w reakcji syntezy amoniaku szczególnie w obszarze niskich temperatur (360–450°C).

Synteza amoniaku jest procesem egzotermicznym biegnącym w myśl równania:



W konwencjonalnych wytwórniach synteza amoniaku prowadzona jest pod ciśnieniem do 30 MPa i w temperaturze 360–550°C w obecności stopowego katalizatora żelazowego otrzymywanego z rudy magnetytowej metodami metalurgicznymi. Stosowane są dwa typy katalizatorów żelazowych różniące się stechiometrią tlenków żelaza: magnetytowe i wustytowe – o stosunku (Fe/O)_{at} odpowiednio około 1,3 i 1. Aktywny składnik katalizatora ma charakter złożony; stanowi go żelazo z odpowiednimi promotorami strukturalnymi i elektronowymi (K₂O, CaO, Al₂O₃). Z tego względu we wstępnym etapie eksploatacji katalizator wymaga aktywacji na drodze redukcji tlenków żelaza do metalicznego, żelaza.

Wysokie zapotrzebowanie energetyczne oraz ogromna skala wytwarzania amoniaku wymuszają dążenia do realizacji procesu syntezy w możliwie niskiej temperaturze i ciśnieniu oraz przy zróżnicowanym w szerokim zakresie stężeniu amoniaku w gazie procesowym. Osiągnięcie tych celów jest uwarunkowane opracowaniem nowych typów katalizatorów, które będą katalizować reakcję syntezy w istotnie niższej temperaturze oraz przy możliwie wysokim stężeniu amoniaku. Szacunkowe analizy wskazują, że potencjalne korzyści wynikające z obniżenia ciśnienia procesu do poniżej 100 bar są uwarunkowane zastosowaniem znacznie aktywniejszego (niż konwencjonalny) katalizatora syntezy amoniaku. Znane są alternatywne układy katalityczne mogące potencjalnie spełniać powyższe kryteria np. oparte na stopowych układach Fe-Co [Liu H., Ammonia synthesis catalysts, World Scientific Publishing Co., 2013], nośnikowych, w których Ru [US 4136775] osadzony jest na specjalnie spreparowanym materiale węglowym tzw. HSAG (*High Surface Area Graphite*) czy Co-Ce-Ba [Calal. Lett. 141 (2011) 678].

Z doniesień literaturowych znane są różne techniki otrzymywania materiałów katalitycznych do syntezy amoniaku opartych na układzie Co-Ce-Ba. Przykładowo według [Catal. Commun. 9 (2008) 870] katalizator tego typu można otrzymać stosując wielokrotną impregnację węgla aktywnego i jego obróbkę termiczną, a w etapie końcowym prowadząc wypalanie podłoża węglowego. Inny sposób otrzymywania materiału katalitycznego opisano w patencie [PL 216899]. W myśl tego rozwiązania, pierwszym etapem preparatyki jest otrzymanie węglanowego prekursora kobaltowo-cerowego, a w kolejnym kroku jego kalcynacja do formy tlenkowej. Następnie materiał ten poddawany jest impregnacji solą baru, po czym finalnej obróbce termicznej połączonej z aktywacją na drodze redukcji. Podobny sposób preparatyki polegający na otrzymaniu i obróbce wodorotlenkowego prekursora kobaltowo-cerowego przedstawiono w pracy [RSC Adv., 4 (2014) 38093].

Dotychczasowe znane nam publikacje naukowe i doniesienia patentowe dotyczące materiałów katalitycznych do syntezy amoniaku ograniczają się jedynie do ich preparatyki pomijając kwestie związane z ich formowaniem w kształtki o pożądanej geometrii i wielkości. Zagadnienie to jest niezwykle istotne w aspekcie wszystkich katalizatorów przemysłowych i warunkuje ich praktyczne zastosowanie. Katalizatory stosowane w przemysłowej syntezie amoniaku mają zwykle formę nieregularnych granул o średnicy w zakresie od 1,5 do 3,0 mm. Jedynie w szczególnych aplikacjach stosowane są katalizatory o większym uziarnieniu. Formowanie materiału katalitycznego techniką tabletkowania w tak małe kształtki jest kłopotliwe i mało wydajne, co ogranicza potencjalne stosowanie katalizatorów w skali przemysłowej.

Opracowanie drobnoziarnistego katalizatora na bazie prekursora typu strącanego jest drogą do wyeliminowania powyższych ograniczeń. W wyniku badań nad tym zagadnieniem określono:

1. sposób dozowania reagentów oraz parametry syntezy prekursora Co-Ce tj. temperaturę, pH, rodzaj rozpuszczalnika, czas starzenia osadu; zapewniające osiągnięcie wysokiego stopnia rozwinięcia powierzchni właściwej i objętości porów,
2. wymagany stopień odmycia prekursora katalizatora od niepożądanych jonów,
3. sposób formowania masy katalitycznej oraz rodzaj komponentu wiążącego, zapewniający odpowiednie właściwości teksturalne i wytrzymałościowe kształtek finalnego katalizatora,
4. optymalne parametry obróbki termicznej prekursora Co-Ce i katalizatora Co-Ce-Ba.

Na ich podstawie opracowano oryginalną metodę otrzymywania drobnoziarnistych katalizatorów syntezy amoniaku.

Sposób otrzymywania promotowanych katalizatorów kobaltowych do syntezy, amoniaku na drodze wytrącania i obróbki termicznej prekursora katalizatora według wynalazku polega na tym, że proces wytrącania prekursora katalizatora prowadzi się w układzie cyrkulacyjnym, korzystnie w stałej temperaturze w zakresie od 60 do 95°C, poprzez równoczesne dozowanie do wody zdemineralizowanej roztworu soli: kobaltu (II) o stężeniu 50–250 g Co/dm³ oraz ceru (III) o stężeniu nieprzekraczającym 200 g Ce/dm³ i roztworu węglanu potasu i/lub sodu i/lub wodorotlenku potasu i/lub sodu o stosunku wagowym węglanu sodu lub potasu do wodorotlenku sodu lub potasu nieprzekraczającym 20.

Wytrącanie prekursora prowadzi się przy stałym pH od 8 do 10, korzystnie od 8,5 do 9,5, a po jego zakończeniu zawieszinę prekursora poddaje się starzeniu przez nie więcej niż 4 godziny w temperaturze 60–95°C, po czym wytrąconą masę filtruje się i odmywa wodą, korzystnie do osiągnięcia przewodnictwa odcieku poniżej 200 µS, a następnie suszy się w temperaturze 80–120°C i kalcynuje.

W dalszej kolejności formę tlenkową katalizatora rozdrabnia się, korzystnie do frakcji poniżej 50 µm, jeszcze korzystniej poniżej 30 µm, po czym całość zarabia się korzystnie przez co najmniej 1 godzinę, z roztworem azotanu baru do uzyskania plastycznej masy o wilgotności nieprzekraczającej 40% wag., po czym dodaje się cement glinowy i całość miesza przez nie dłużej niż 40 minut uzyskując pastę, którą formuje się przy użyciu wyłaczarki w kształtki, korzystnie o średnicy w zakresie 0,8–6 mm, które suszy się w temperaturze w zakresie 110–150°C, uzyskując gotowy produkt.

Korzystnie w procesie wytrącania prekursora Co-Ce jako sole stosuje się azotany metali.

Korzystnie jako rozpuszczalnik do sporządzenia roztworu azotanu(V) kobaltu(II), i azotanu(V) ceru(III) stosuje się wodny roztwór alkoholu etylowego i/lub gliceryny i/lub glikolu etylowego o stężeniu objętościowym alkoholu w zakresie od 0 do 30.

Korzystnie kalcynację prekursora Co-Ce prowadzi się w temperaturze od 300°C do 500°C.

Korzystnie formę tlenkową katalizatora Co-Ce zarabia się z roztworem azotanu baru i cementem glinowym stosując takie ilości komponentów aby stosunek wagowy: forma tlenkowa/cement glinowy mieścił się w zakresie 0–0,25, jeszcze korzystniej 0,05–0,1, a stosunek masowy Ba/Co mieścił się w zakresie 0,15–0,20.

Korzystnie temperatura suszenia katalizatora Co-Ce-Ba uformowanego w kształtki wynosi od 100°C do 150°C.

Zasadniczym atutem katalizatorów otrzymanych wg wynalazku jest wysoka aktywność z jednostki objętości złoża, szczególnie w obszarze niskich temperatur, przez co jego zastosowanie może pozwolić na uzyskanie oszczędności energetycznych w węźle syntezy amoniaku.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w poniższych przykładach.

PRZYKŁAD 1

Promotowany katalizator kobaltowy do syntezy amoniaku otrzymano prowadząc równoczesne dozowanie: wodnych roztworów azotanu kobaltu (II) i ceru (III) o stężeniu 250 g Co/dm³ i 50 g Ce/dm³, oraz roztworu alkalicznego zawierającego 320 g K₂CO₃/dm³, do wody zdemineralizowanej o temperaturze 85°C cyrkulującej w układzie zamkniętym, utrzymując stałe pH powstającej zawiesiny w zakresie 8,8–9,3. Po zakończeniu dozowania roztworów, całość poddawano starzeniu intensywnie mieszając przez 2 godziny, utrzymując temperaturę na poziomie 85°C. W następnym kroku uzyskaną zawieszinę poddawano filtracji i odmywaniu od jonów azotanowych i potasowych osiągając przewodnictwo odcieku poniżej 200 µS, po czym placek filtracyjny suszono, w temperaturze 110°C i kalcynowano w 450°C przez 4 godziny. Następnie 50 kg rozdrobnionego do frakcji o uziarnieniu poniżej 30 µm tlenkowego prekursora Co-Ce zarabiano przez 1 godzinę z roztworem azotanu baru zawierającym 10,5 kg tej soli do wilgotności 33%, po czym dodano 4 kg cementu glinowego i kontynuowano zarabianie całości przez kolejne 40 minut, a następnie uzyskaną pastę formowano z użyciem wyłaczarki ślimakowej w kształtki o średnicy 1,5 mm. Otrzymane kształtki suszono w temperaturze 140°C przez 10 godzin uzyskując gotowy produkt.

PRZYKŁAD 2

Katalizator kobaltowy promotowany cerem i barem otrzymywano na drodze jednoczesnego dozowania wodnego roztworu azotanu kobaltu i ceru o stężeniu 190 g Co/dm³ i 38 g Ce/dm³, oraz roztworu alkalicznego zawierającego 260 g K₂CO₃/dm³ i 70 g KOH do wody zdemineralizowanej o temperaturze 90°C cyrkulującej w układzie zamkniętym, utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie 8,5–9,0. Po zakończeniu dozowania roztworów, całość poddawano starzeniu przez 1 godzinę utrzymując temperaturę na poziomie 85°C. W następnym kroku uzyskaną zawieszinę poddawano filtracji i odmywaniu od jonów azotanowych i potasowych osiągając przewodnictwo odcieku poniżej 100 µS. Uzyskany placek Filtracyjny suszono w temperaturze 110°C i kalcynowano w 400°C przez 4 godziny.

Następnie 30 kg otrzymanej masy prekursora Co-Ce rozdrobnionej do frakcji poniżej 30 μm zarabiano przez 2 godziny z roztworem azotanu baru zawierającym 6,3 kg tej soli do wilgotności 30% po czym dodano 6 kg cementu i kontynuowano zarabianie całości przez kolejne 30 minut a następnie uzyskaną pastę formowano z użyciem wyłaczarki ślimakowej w kształtki o średnicy 2,0 mm. Otrzymane kształtki suszono w temperaturze 150°C przez 5 godzin uzyskując gotowy produkt.

PRZYKŁAD 3

Katalizator kobaltowy promotowany cerem i barem otrzymywano na drodze jednoczesnego dozowania wodnego roztworu azotanu kobaltu i ceru o stężeniu 250 g Co/dm³ i 50 g Ce/dm³, oraz roztworu alkalicznego zawierającego 300 g K₂CO₃/dm³ i 80 g KOH do wody zdemineralizowanej o temperaturze 90°C cyrkulującej w układzie zamkniętym, utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie 8,5–9,0. Po zakończeniu dozowania roztworów, całość poddawano starzeniu przez 1 godzinę utrzymując temperaturę na poziomie; 85°C. W następnym kroku uzyskaną zawiesinę poddawano filtracji i odmywaniu od jonów azotanowych i potasowych osiągając przewodnictwo odcieku poniżej 100 μS . Uzyskany placek filtracyjny suszono w temperaturze 110°C i kalcynowano w 400°C przez 4 godziny. Następnie 30 kg otrzymanej masy prekursora Co-Ce rozdrobnionej do frakcji poniżej 30 μm zarabiano przez 2 godziny z roztworem azotanu baru zawierającym 6,3 kg tej soli do wilgotności 30% po czym dodano 6 kg cementu i kontynuowano zarabianie całości przez kolejne 30 minut a następnie uzyskaną, pastę formowano z użyciem wyłaczarki ślimakowej w kształtki o średnicy 2,0 mm. Otrzymane kształtki suszono w temperaturze 150°C przez 5 godzin uzyskując gotowy produkt.

PRZYKŁAD 4

Katalizator kobaltowy otrzymywano na drodze jednoczesnego dozowania roztworu azotanu kobaltu i ceru o stężeniu 250 g Co/dm³ i 50 g Ce/dm³, oraz roztworu alkalicznego zawierającego 320 g K₂CO₃/dm³ do wody zdemineralizowanej o temperaturze 90°C cyrkulującej w układzie zamkniętym utrzymując pH powstającej zawiesiny w zakresie 9,0–9,3. Jako rozpuszczalnik do sporządzenia roztworu azotanu(V) kobaltu(II), i azotanu(V) ceru(III) użyto wodny roztwór alkoholu etylowego o stężeniu objętościowym alkoholu wynoszącym 30% vol.

Po zakończeniu dozowania całość poddano starzeniu przez 1 godzinę, intensywnie mieszając i utrzymując temperaturę 90°C. Następnie wytrącony osad filtrowano i odmywano do przewodności przesącza poniżej 200 μS , po czym suszono w temperaturze 105°C i kalcynowano w temperaturze 500°C przez 5 godzin. 50 kg otrzymanej masy rozdrobnionej do frakcji poniżej 30 μm zarabiano przez 1 godzinę z roztworem azotanu baru zawierającym 10,3 kg tej soli do wilgotności 35% po czym dodano 6 kg cementu i kontynuowano zarabianie całości przez kolejne 25 minut a następnie uzyskaną pastę uformowano z użyciem wyłaczarki ślimakowej w kształtki o średnicy 3,0 mm. Otrzymane kształtki suszono w temperaturze 150°C przez 10 godzin uzyskując gotowy produkt.

W przykładach 1–4 otrzymano katalizator, którego aktywność w obszarze niskich temperatur 430–450°C jest o około 20% wyższa w stosunku do konwencjonalnych katalizatorów magnetytowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania promotowanych katalizatorów kobaltowych do syntezy amoniaku na drodze wytrącania i obróbki termicznej prekursora katalizatora, **znamienny tym**, że proces wytrącania prekursora Co-Ce prowadzi się w układzie cyrkulacyjnym, korzystnie w stałej temperaturze w zakresie od 60 do 95°C, poprzez równoczesne dozowanie do wody zdemineralizowanej roztworu soli kobaltu (II) o stężeniu 50-250 g Co/dm³ oraz ceru (III) o stężeniu nieprzekraczającym 200 g Ce/dm³ i roztworu węglanu potasu i/lub sodu i/lub wodorotlenku potasu i/lub sodu o stosunku wagowym węglanów do wodorotlenków nieprzekraczającym 20, przy stałym pH w zakresie od 8 do 10, korzystnie od 8,5 do 9,5, a następnie zawiesinę prekursora poddaje się starzeniu przez nie więcej niż 4 godziny w temperaturze 60–95°C, po czym wytrąconą masę poddaje się filtracji i przemywaniu wodą, korzystnie do osiągnięcia przewodnictwa odcieku poniżej 200 μS , a następnie suszy w temperaturze od 80 do 120°C i kalcynuje, po czym otrzymaną formę tlenkową katalizatora rozdrabnia się, a następnie zarabia, korzystnie przez co, najmniej 1 godzinę, z roztworem azotanu baru do uzyskania plastycznej masy o wilgotności nieprzekraczającej 40% wag., po czym dodaje się cement glinowy i całość miesza przez nie dłużej niż 40 minut uzyskując pastę, którą formuje się techni-

- ką, wytłaczania w kształtki, korzystnie o średnicy w zakresie 0,8–6 mm, które suszy się uzyskując gotowy produkt.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie wytrącania prekursora Co-Ce jako sole stosuje się azotany metali.
 3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik do sporządzenia roztworu azotanu(V) kobaltu(II), i azotanu(V) ceru(III) stosuje się wodny roztwór alkoholu etylowego i/lub gliceryny i/lub glikolu etylowego o stężeniu objętościowym alkoholu w zakresie od 0 do 30.
 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że temperatura kalcynacji prekursora Co-Ce wynosi od 300°C do 500°C.
 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że formę tlenkową katalizatora rozdrabnia się przy użyciu znanych metod do frakcji poniżej 50 μm , korzystnie poniżej 30 μm .
 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że formę tlenkową katalizatora Co-Ce zarabia się z roztworem azotanu baru i cementem glinowym stosując takie ilości komponentów aby stosunek wagowy: forma tlenkowa/cement glinowy mieścił się w zakresie 0–0,25, korzystnie 0,05–0,1, a stosunek masowy Ba/Co mieścił się w zakresie 0,15–0,20.
 7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że temperatura suszenia katalizatora Co-Ce-Ba uformowanego w kształtki wynosi od 100°C do 150°C.