(19) DANMARK

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) **PATENTSKRIFT** (11) **171722 B1**

(21) Patentansøgning nr.: 1184/94
(22) Indleveringsdag: 14 okt 1994
(41) Alm. tilgængelig: 15 apr 1996
(45) Patentets meddelelse bkg. den: 14 apr 1997
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: -

(51) Int.Cl.6 B 01 D 53/86
B 01 D 53/58
B 01 J 23/652
B 01 J 23/656
B 01 J 23/89

(73) Patenthaver: *Haldor Topsøe A/S; Nymøllevej 55; DK-2800 Lyngby, DK
(72) Opfinder: Flemming *Dannevang; DK

(74) Fuldmægtig: -

(54) **Fremgangsmåde til katalytisk lavtemperaturoxidation af ammoniak i en ammoniakholdig gas**

(56) Fremdragne publikationer

---

(57) Sammendrag:

1184-94

Fremgangsmåde til katalytisk lavtemperaturoxidation af ammoniak i en ammoniakholdig gas ved en temperatur på mellem 250°C og 550°C, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man svovlbehandler en katalysator, der omfatter på en inert bærer et metal valgt blandt kobber, kobolt, jern, krom, nikkel, mangan eller blandinger deraf i form af oxider og/eller sulfider og yderligere en bestanddel valgt blandt platinmetalgruppen;

kontakter den ammoniakholdige gas med den svovlbehandlede katalysator; og

udleder en nitrogenrig dekompositionsgas.

DK 171722 B1

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til dekomponering af ammoniak og nærmere bestemt en fremgangsmåde til selektiv dekomponering af ammoniak til nitrogen i en ammoniakholdig gas ved lave temperaturer i nærvær af en katalysator.

Katalytisk ammoniakdekomponering med oxygen til nitrogen og vand forløber ved følgende reaktion:

$$4NH_3 + 2O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

Udover den ovenfor anførte oxidationsreaktion, reagerer ammoniak yderligere med oxygen til nitrogenoxider hovedsagelig ved følgende reaktioner:

$$4NH_3 + 7O_2 \rightarrow 4NO_2 + 6H_2O$$
$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$
$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 2H_2O$$

For at tilvejebringe høj selektivitet med henblik på dannelsen af nitrogen, afhænger dekomponeringsprocessen i alt væsentligt af dekomponeringskatalysatorens selektivitet for nitrogen som hovedoxidationsprodukt på bekostning af uønskede nitrogenoxider.

Kendte katalysatorer, der er aktive ved selektiv ammoniakdekomponering, er kobolt- eller koboltoxidholdige katalysatorer, som er beskrevet i tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.026.657 og vanadiumoxidholdige katalysatorer afsat på en aluminiumoxidbærer, som anført i US patent nr. 5.139.756. Andre kendte katalysatorer til anvendelse ved dekomponering af ammoniak i det lavere temperaturområde indeholder platinmetaller (tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.447.552).

Det har nu vist sig, at de kendte ammoniakdekomponeringskatalysatorers selektivitet og aktivitet kan forbedres, når disse katalysatorer svovlbehandles ved eller før kontakt med ammoniakholdig gas.

I overensstemmelse hermed angår opfindelsen en fremgangsmåde til katalytisk lavtemperaturoxidation af ammoniak i en ammoniakholdig gas ved en temperatur på mellem 250°C og 550°C, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man svovlbehandler en katalysator, der omfatter på en inert bærer et metal valgt blandt kobber, kobolt, jern, krom, nikkel og mangan samt blandinger deraf, i form af oxider og/eller sulfider og yderligere en bestanddel valgt blandt platinmetalgruppen;

kontakter den ammoniakholdige gas med den svovlbehandlede katalysator; og

udleder en nitrogenrig dekompositionsgas.

Når fremgangsmåden gennemføres i industriel målestok findes det aktive metal i katalysatoren typisk i en mængde på mellem 1-20 vægt% og platinmetalpromoteren i en mængde på mellem 100-2000 vægt ppm, afsat på en bærer. Egnede bærere kan vælges blandt aluminiumoxid, titaniumoxid, siliciumoxid, eller blandinger deraf.

Katalysatoren anvendes fortrinsvis i form af ringe, kugler, tabletter eller monolitisk strukturerede legemer.

Passende procedurer til fremstilling af katalysatoren til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen omfatter trin til imprægnering af et bæremateriale med en vandig opløsning af et salt af de aktive bestanddele og herefter opvarmning til en temperatur, hvor saltene dekomponerer til metalbestanddelenes oxider eller sulfider.

Som anført ovenfor, øges katalysatorens aktivitet og selektivitet ved dekomponering af ammoniak betragteligt, når katalysatoren anvendes i svovlbehandlet form. For at vedligeholde katalysatoren i svovlbehandlet form, tilsættes der en svovlforbindelse i en mængde på typisk 1-4000 ppm til den ammoniakholdige gas, fortrinsvis før gassen kontaktes med katalysatoren.

Ved fremgangsmåden kan man behandle gas med en ammoniakkoncentration på op til 10.000 vol ppm med den ovenfor anførte katalysator, der almindeligvis anbringes i en reaktor som et fast leje. Ved en indgangstemperatur til lejet på mellem 200°C og 500°C, fortrinsvis 230°C og 380°C, er ammoniakdekomponeringen til nitrogen næsten fuldstændig.

Eksempel 1

Fremstilling af Co/Pt katalysatorer afsat på en siliciumoxidbærer.

En siliciumbærer i form af en ring med en yderdiameter på 10 mm blev kalcineret ved 600°C i luft.

Den kalcinerede bærer blev herefter imprægneret med en vandig opløsning af $Co(NO_3)_2$ til en slutkoncentration af kobolt på 10 vægt% beregnet på den imprægnerede bærers totalvægt. Bæreren blev herefter tørret og yderligere imprægneret med platin fra en vandig opløsning af H_2PtCl_6 til en slutbelægning på 670 vægt ppm Pt beregnet på den imprægnerede bærers totalvægt. Afslutningsvis tørredes den imprægnerede bærer og kalcineredes ved 500°C i luft for at opnå den aktive katalysatorform.

Eksempel 2

Ved en lignende procedure som anført i Eksempel 1 fremstilledes en katalysator med 10 vægt% kobber og 670 vægt ppm Pt som aktivt materiale på en siliciumoxidbærer. Den kalcinerede bærer blev imprægneret med en vandig opløsning af $Cu(NO_3)_2$, og efterfølgende med en vandig opløsning af H_2PtCl_6. Den imprægnerede bærer kalcineredes herefter som beskrevet i Eksempel 1.

Eksempel 3

Fremstilling af en katalysator med Cu, Ni og Pt som aktivt materiale på en siliciumoxidbærer.

Katalysatoren fremstilledes ved samme procedure som beskrevet i Eksempel 2 med undtagelse af, at der anvendtes yderligere et trin til imprægnering af bæreren med en vandig opløsning af $Ni(NO_3)_2$ til en nikkel slutkoncentration på 10 vægt% før imprægneringen med platin.

Eksempel 4

Fremstilling af en katalysator med Cu, Pd og Pt som aktivt materiale på en siliciumoxidbærer.

En kalcineret siliciumoxidbærer som beskrevet ovenfor blev imprægneret med en vandig opløsning af $Cu(NO_3)_2$ til en slutkoncentration af kobber på 10 vægt%.

Den kobberimprægnerede bærer blev herefter tørret og imprægneret med Pd og Pt fra en vandig opløsning af $Pd(NO_3)_2$ og H_2PtCl_6 til en belægning på 670 vægt ppm for hvert metal beregnet på den imprægnerede bærers samlede vægt. Afslutningsvis aktiveredes den imprægnerede katalysator ved kalcinering i luft ved 500°C.

Eksempel 5

Katalysatorerne som fremstillet i Eksempel 1-4 blev afprøvet med henblik på deres aktivitet og selektivitet ved dekomponering af ammoniak til nitrogen.

Prøver på 0,25 liter blev anbragt som fast leje i et adiabatisk drevet reaktorrør. En gas med følgende sammensætning:

20 vol% O_2
2 vol% H_2O
1000 ppm NH_3, og

et svovloxidindhold, som nærmere specificeret i tabellen nedenfor, blev sendt gennem reaktorrøret under betingelserne som specificeret i tabellen. Ammoniakdekomponeringen og selektiviteten for nitrogen ved anvendelse af katalysatorerne under de specificerede betingelser er opsummeret i tabellen.

Katalysator koncentration	Temp °C Indgang	Gashastighed NHSV $Nm^3/m^3/h$	SO_2-koncentration Indgang ppm	NH_3-koncentration		N_2 selektivitet %
				Indgang ppm	Omdannelse ved udgang %	
Co/Pt	232	10000	0	1000	94	53
	292	10000	200	1000	92	77,9
Cu/Pt	290	10000	0	1000	92	26,1
	293	10000	10	1000	98	95,7
	293	10000	200	1000	92	97
	330	10000	200	1000	99,8	90,9
Cu/Ni/Pt	290	10000	0	1000	95	45,3
	306	10000	200	1000	96	98,8
Cu/Pd/Pt	290	10000	0	1000	95	38,9
	328	10000	200	1000	99,6	99,1

Som de ovenfor anførte resultater viser, øges ammoniakdekomponering til nitrogen ved nærvær af små mængder svovldioxid, der blev tilsat gassen ved reaktorindgangen. I sammenligning med de kendte processer, som udføres med ikke svovlbehandlede katalysatorer resulterer tilstedeværelsen af svovldioxid i gassen i en høj selektivitet for nitrogen. Dannelse af giftige nitrogenoxider, som forekommer ved de kendte katalytiske ammoniakdekomponeringsprocesser, er i alt væsentligt undertrykt.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til katalytisk lavtemperaturoxidation af ammoniak i en ammoniakholdig gas ved en temperatur på mellem 250°C og 550°C, **kendetegnet ved**, at man svovlbehandler en katalysator, der omfatter på en inert bærer et metal valgt blandt kobber, kobolt, jern, krom, nikkel og mangan samt blandinger deraf, i form af oxider og/eller sulfider og yderligere en bestanddel valgt blandt platinmetalgruppen;

kontakter den ammoniakholdige gas med den svovlbehandlede katalysator; og

udleder en nitrogenrig dekompositionsgas.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at platinmetallet omfatter platin og/eller palladium.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at katalysatoren omfatter metallet i en mængde på mellem 1-20 vægt% beregnet på katalysatorens samlede vægt.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at platinmetallet er til stede i en mængde på mellem 100-2000 vægt ppm beregnet på katalysatorens samlede vægt.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at bæreren er valgt blandt aluminiumoxid, titaniumoxid, siliciumoxid og blandinger deraf.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at katalysatoren findes i form af ringe, kugler, tabletter eller monolitisk strukturerede legemer.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, **kendetegnet ved**, at katalysatoren svovlbehandles ved at tilsætte en flygtig svovlforbindelse til gassen.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, **kendetegnet ved**, at den flygtige svovlforbindelse tilsættes i en mængde på mellem 1-4000 vol ppm til gassen.