

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

261408
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 23/74

(22) Prihlášené 11 10 85
(21) (PV 7284-85)

(40) Zverejnené 15 07 88

(45) Vydané 15 05 89

(75)
Autor vynálezu

JUROVČÁK ONDREJ ing., NIŽNÝ HRUŠOV, HOROCHONIČ JOZEF ing.,
STRÁŽSKÉ, BERNAUER BOHUMIL ing. CSc., PRAHA,
BEREŽNÝ VIKTOR ing. CSc., MICHALOVCE

(54) Spôsob výroby katalyzátora oxidácie amoniaku na oxid dusnatý na báze oxidov kobaltu

1

Katalyzátor vhodný pre oxidáciu čpavku na oxid dusnatý sa pripravuje z oxidov kobaltu v zmesi s oxidom hlinitým a aspoň jedným z oxidov katalyzátorových promótorov. Zmes základných surovín sa vypaľuje v prítomnosti kyslíka pri teplote 300 až 1300 °C, s výhodou 700 až 900 °C, pričom sa katalyticky aktívna vrstva oxidov kobaltu na nosiči katalyzátora vytvára jeho namáčaním v roztokoch dusičnanu kobaltnatého za výhodných špecifických podmienok. Vyrobený katalyzátor je charakteristický vysokou mechanickou pevnosťou, zanedbateľným oterom, dlhou životnosťou a vysokou aktivitou.

2

Vynález sa týka spôsobu výroby katalyzátora oxidácie amoniaku na oxid dusnatý na báze oxidov kobaltu v zmesi s oxidom hlinitým a aspoň jedným z katalyzátorových promótorov.

Využitie neplatínových katalyzátorov pri spaľovaní čpavku znižuje hlavne nenávratné straty platiny, ktoré rastú so zväčšovaním prevádzkového tlaku. Preto v konvertoroch prevádzkovaných hlavne pri vyšších tlakoch, následkom čoho je zmenšenie ich rozmerov, má opodstatnený význam náhrada platínových katalyzátorov za nové lacnejšie typy katalyzátora. Tieto vzhľadom na dostupnosť surovín pre ich výrobu, účinnosť v katalytickom procese možno vyrábať vo forme častíc vhodného geometrického tvaru, umožňujúceho predĺženie doby kontaktu plynovej zmesi v katalytickom lôžku konvertora a jej rovnomernejšie rozdelenie. Pri heterogénnej katalytickej oxidácii amoniaku sa používajú platínové katalyzátory najčastejšie vo forme platínoródiových sít. Z neplatínových katalyzátorov sú najúčinnnejšie katalyzátory na báze oxidov chrómu, železa a kobaltu. Katalyticky aktívna zložka týchto oxidov je nanosená buď na inertnom nosiči (napr. amorfný oxid hlinitý), alebo v prípade oxidov kobaltu na nosiči spinelového typu oxidu hlinitého s inou spinelotvornou zlúčeninou (napr. oxid kobaltnatý). Je známy postup prípravy (podľa patentu NSR č. 2 216 328) katalyzátora žiňaním zmesi Co_3O_4 a Al_2O_3 pri teplote 1 700 °C. Na povrch takto pripraveného spinelu sa nanáša Co_3O_4 pomocou jednomolárneho roztoku dusičnanu kobaltnatého a následovnej denitrácie pri 450 °C.

Podľa patentu ZSSR č. 1 153 981 sa katalyzátor na báze oxidov kovov skupiny železa pripravuje tepelnou úpravou pri 1 080 až 1 133 K z dôvodu dosiahnutia dostatočnej mechanickej pevnosti katalyzátora.

Spôsob prípravy nosiča spinelového typu oxidu hlinitého a oxidu kobaltnatého známym postupom je ekonomicky a časovo veľmi náročný. Hlavnou nevýhodou známeho spôsobu výroby katalyzátora na báze oxidov kobaltu je zdĺhavé vytváranie katalyticky aktívnej vrstvy oxidov kobaltu pomocou namáčania nosiča v roztoku vodorozpustných solí kobaltu a následnej kalcinácie. Tento proces sa pri výrobe katalyzátora opakuje až 20-krát. Nevýhodou je tiež žiňanie formovaných častíc nosiča pri vysokých teplotách nad 1 300 °C. Pri vysokých teplotách dochádza k prchaniu katalyticky aktívnej zložky, ktorá je vo forme Co_3O_4 zastúpená už aj v nosiči katalyzátora spinelového typu. Ďalej dochádza k syntácii povrchu nosiča, čo spôsobuje ťažkosti pri vytváraní katalyticky aktívnej vrstvy. Tvorba katalyticky aktívnej vrstvy je na takto pripravenom nosiči zdĺhavá, a pre dosiahnutie vysokej selektivity katalyzátora nie sú vytvorené na nosiči póry optimálnej veľkosti.

Vyššie uvedené nedostatky odstraňuje

spôsob výroby katalyzátora oxidácie čpavku na oxid dusnatý obsahujúci 55 až 80 % hmotnostných oxidov kobaltu, 15 až 40 % hmotnostných oxidu hlinitého a maximálne 5 % hmotnostných aspoň jedného z katalyzátorových promótorov, ako je oxid titaničitý, zirkoničitý, mangánatý, chromitý, inditý, galitý a horečnatý. Katalyzátor sa pripravuje zo zmesi zlúčenín kobaltu, hliníka a katalyzátorových promótorov, s výhodou oxidu hlinitého, oxidu kobaltnatého-kobaltitého a/alebo dusičnanu kobaltnatého, vypálením v prítomnosti kyslíka pri teplote 300 až 1 300 °C, s výhodou 700 až 900 °C, pričom takto pripravený nosič katalyzátora obsahujúci 40 až 54 % hmotnostných oxidov kobaltu, 35 až 60 % hmotnostných oxidu hlinitého a 0,1 až 8 % hmotnostných aspoň jedného z oxidov katalyzátorových promótorov pri teplote 60 až 150 °C, s výhodou 90 °C sa namáča do nasýteného roztoku dusičnanu kobaltnatého pri teplote 15 až 30 °C zohriateho na teplotu nosiča, za nasledovného vypaľovania pri teplote 300 až 900 °C a namáčanie a vypaľovanie sa opakuje 2- až 5-krát. Katalyticky aktívna vrstva oxidov kobaltu sa ďalej tvorí namáčaním takto pripravených častíc v tavenine hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého pri teplote nosiča a taveniny 60 až 150 °C za nasledovného vypaľovania v počte uvedených cyklov 1- až 5-krát.

Spôsob výroby katalyzátora oxidácie čpavku na oxid dusnatý podľa tohto vynálezu má oproti známym postupom mnohé výhody. Mechanická pevnosť nosiča, resp. katalyzátora sa dosiahne už pri teplotách zároveň vhodných pre denitráciu dusičnanu kobaltnatého pri vytváraní katalyticky aktívnej vrstvy. Pri uvedených teplotách sa dá v bežne používaných peciach (hlavne plynových) vypaľovať nosič, resp. katalyzátor za dostatočného množstva prebytočného vzduchu.

Výraznou prednosťou uvedeného spôsobu výroby katalyzátora je nenáročná a rýchla tvorba katalyticky aktívnej vrstvy oxidov kobaltu. Katalyzátor pripravený podľa tohto vynálezu je charakteristický vysokou mechanickou pevnosťou, takže sa vyznačuje veľmi malým a zanedbateľným oterom, dlhou životnosťou a vysokou aktivitou. Geometrický povrch katalyzátora dovoľuje výrazne znížiť hmotnosť násady katalyzátora v konvertoroch oxidácie čpavku na oxid dusnatý.

Veľkosť pórov nosiča pri tomto spôsobe výroby katalyzátora je 1 000 až 2 500 Å, čo je optimálna hodnota pre dosahovanie vysokej konverzie amoniaku na NO 94 až 99 %.

Spôsob výroby katalyzátora na báze oxidov kobaltu podľa vynálezu je podrobnejšie ilustrovaný v nasledujúcich príkladoch.

Príklad 1

Jemne rozomletý oxid kobaltnatý-kobaltitý

Co_3O_4 v množstve 12,5 kg zmiešame v homogénizátore s jemne zomletým oxidom hliníťm a titaničítym v množstvách 12 kg, resp. 0,5 kg. Po pridání klznych a lepivých prísad sa dobre zhomogenizovaná zmes granuluje na granulát, ktorý je lisovaný vo forme dutých valčekov vonkajšieho priemeru 7 mm a vnútorného priemeru 4 mm. Po vypálení organických látok pri teplote 800°C sa nosič tvaru dutých valčekov ochladil na 90°C a namáčal sa do nasýteného roztoku dusičnanu kobaltnatého pri teplote zhruba 20°C , zohriateho na teplotu nosiča. Po namáčaní sa valčeky žihali pri teplote 860°C a namáčanie a žihanie sa zopakovalo 4-krát. Katalyticky aktívna vrstva kobaltu sa ďalej tvorila namáčaním valčekov teploty 90°C v tavenine hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého pri tej istej teplote. Po odkvapkaní taveniny sa valčeky žihali pri teplote 850°C a cyklus impregnácie v tavenine sa opakoval 3-krát. 40 kg takto získaného katalyzátora bolo použité v konvertore pre oxidáciu amoniaku na oxid dus-

natý počas pol roka pri dosahovanej konverzii viac než 95 %.

Príklad 2

Jemne rozomletý dusičnan kobaltnatý v množstve 20 kg zhomogenizujeme s 12 kg Al_2O_3 a 0,5 kg TiO_2 . Zmes vyžihame pri teplote $1\,250 - 1\,300^\circ\text{C}$ a vzniknutý nosič katalyzátora rozdrvíme v drviči a vytriedime častice veľkosti 0,4 až 0,9 mm, ktoré namáčame v roztokoch dusičnanu kobaltnatého tým istým postupom ako v príklade 1. 40 kg takto vyrobeného katalyzátora použijeme v konvertore pre oxidáciu amoniaku na oxid dusnatý.

Príklad 3

Jemne rozomletý dusičnan kobaltnatý v množstve 42 kg zhomogenizujeme s 12 kg Al_2O_3 a 0,5 kg TiO_2 . Zmes vyžihame pri teplote $300 - 350^\circ\text{C}$ a rozdrvíme v drviči na častice, z ktorých frakciu veľkosti 5 až 7 milimetrov vytriedime a použijeme pre oxidáciu amoniaku na oxid dusnatý.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby katalyzátora oxidácie amoniaku na oxid dusnatý, obsahujúceho 55 až 80 % hmotnostných oxidov kobaltu, 15 až 40 % hmotnostných oxidu hlinitého a maximálne 5 % hmotnostných aspoň jedného z katalyzátorových promótorov, ako je oxid titaničítý, zirkoničítý, mangánatý, chromitý, galitý, inditý a horečnatý, vyznačujúci sa tým, že zo zmesi zlúčenín kobaltu, hliníka a katalyzátorových promótorov, s výhodou oxidu hlinitého a oxidu kobaltnato-kobaltitého a/alebo dusičnanu kobaltnatého, vypálením v prítomnosti kyslíka pri teplote 300 až $1\,300^\circ\text{C}$, s výhodou 700 až 900°C , sa pripravuje nosič katalyzátora, obsahujúci 40 až 54 % hmotnostných oxidov kobaltu, 35

až 60 % hmotnostných oxidu hlinitého a 0,1 až 8 % hmotnostných aspoň jedného z oxidov katalyzátorových promótorov, pričom takto pripravený nosič teploty 60 až 150°C , s výhodou teploty 90°C , sa namáča do nasýteného roztoku dusičnanu kobaltnatého pri teplote 15 až 30°C , zohriateho na teplotu nosiča a následovne sa vypaľuje pri teplote 300 až 900°C , namáčanie a vypaľovanie sa opakuje 2- až 5-krát, vytváranie katalyticky aktívnej vrstvy oxidov kobaltu pokračuje namáčaním v tavenine hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého pri teplote nosiča i taveniny 60 až 150°C za nasledovného vypaľovania pri teplote 300 až 900°C v počte týchto cyklov 1- až 5-krát.