



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.07.77 (P. 199937)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.03.79

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1981

Int. Cl.²
C01B 21/26
B01J 35/04

Twórcy wynalazku: Józef Wrzyszczyk, Jerzy Wojciechowski, Mieczysław Seweryniak, Stefan Kulak, Bogusław Nowicki, Stanisław Siemianowicz, Stanisław Moskał, Werner Kuszka, Zygmunt Rost, Józef Hensel

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii Organicznej, Warszawa; Zakłady Azotowe im. Pawła Findera, Chorzów (Polska)

Sposób utleniania amoniaku do tlenków azotu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania amoniaku do tlenków azotu za pomocą gazu zawierającego tlen w obecności katalizatora.

Znany jest sposób utleniania amoniaku polegający na tym, że mieszaninę amoniaku i gazu zawierającego tlen przepuszcza się przez warstwę katalizatora w podwyższonej temperaturze. Proces prowadzi się zwykle pod zwiększonym ciśnieniem, zaś jako katalizator stosuje się drobno tkane siatki wykonane z metalicznej platyny lub częściej ze stopu platyny z innymi metalami z grupy platynowców, najczęściej z rodem lub palladem. Katalizator w postaci metalowej siatki wymaga długotrwałej aktywacji, odznacza się stosunkowo niskim stopniem konwersji amoniaku, oraz wysokimi stratami platyny w przeliczeniu na 1 tonę utlenionego azotu.

Znane jest również rozwiązanie polegające na zastosowaniu katalizatora wykonanego z nośnika w postaci ognioodpornego związku nieorganicznego, np. Al_2O_3 , nasyconego roztworem związku platyny, np. kwasem chloroplatynowym. W warunkach procesu w temperaturze około 800–900°C zawarty w katalizatorze związek platyny, co najmniej częściowo przechodzi w metaliczną platynę. Wadą znanego katalizatora na nośniku jest to, że jego aktywność szybko maleje w trakcie jego stosowania.

Celem wynalazku jest uniknięcie wad sposobów dotychczasowych, przez opracowanie rozwią-

2

zania umożliwiającego osiągnięcie wysokiego stopnia konwersji amoniaku przy równoczesnym wydatnym obniżeniu strat jednostkowych platyny, zachowaniu trwałej aktywności katalizatora i skróceniu czasu aktywacji.

Sposób utleniania amoniaku do tlenków azotu za pomocą gazu zawierającego tlen według wynalazku prowadzi się w obecności katalizatora w postaci pakietu siatek wykonanych z platyny lub jej stopów, w którym przynajmniej jedna siatka pokryta jest powierzchniowo warstwą ognioodpornych tlenków, do której to warstwy wprowadzone są związki metali z grupy platynowców. Metale z grupy platynowców mogą być wprowadzone do powłoki ceramicznej po jej sporządzeniu lub wraz ze związkami służącymi do wytworzenia powłoki.

Stwierdzono, że ceramiczna powłoka najlepiej spełnia swoje zadanie, gdy zawiera co najmniej jeden z następujących związków chemicznych: SiO_2 , Al_2O_3 , GaO_2 , GeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , krzemian cyrkonu, krzemian magnezu albo minerał mulit. W przypadku adaptacji istniejącej instalacji do produkcji tlenków azotu do rozwiązania według wynalazku jako katalizatora można użyć zwykle stosowany pakiet siatek, z których co najmniej jedna pokryta jest powierzchniowo warstwą tlenków ogniotrwałych, zawierającą platynowce.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie siatki platynowej lub ze stopu metali grupy pla-

tynowców z powłoką z tlenków ognioodpornych zawierających zdyspergowane platynowce powoduje wzrost konwersji amoniaku do tlenków azotu, skraca okres aktywacji oraz zmniejsza straty platyny. Skrócenie czasu aktywacji pozwala stosować mniej siatek w pakiecie, przy czym nie jest konieczne wstępne aktywowanie siatek. Powłoka zawierająca tlenki ognioodporne przeciwdziała nadmiernej dyfuzji platynowców z głębszych warstw drutu, a tym samym zwiększa jego wytrzymałość mechaniczną. Mniejsze straty platynowców są wynikiem zwiększonej wytrzymałości mechanicznej drutu oraz mniejszej lotności platynowców pokrytych warstwą tlenków ognioodpornych. Powłoka tlenkowa stanowi jednocześnie warstwę ochronną przeciwdziałającą łączeniu się z siatkami zanieczyszczeń wprowadzanych wraz z gazami, co pozwala utrzymywać jednakowy stopień konwersji przez cały czas pracy katalizatora. Czas ten ulega jednocześnie znacznemu wydłużeniu.

Powłoki tlenkowe na siatce uzyskuje się przez zanurzenie jej w wodnych roztworach związków takich pierwiastków, jak glin, krzem, gal, german, tytan, cyrkon, bor, zwłaszcza w wodnych koloidalnych roztworach wodorotlenku glinu, krzemionki, galu, germanu, boru, cyrkonu, tytanu lub w mieszaninach tych roztworów, następnie suszenie i kalcynację w temperaturze 450—1200°C, korzystnie 550—950°C. Powłokę tlenkową na siatce według wynalazku impregnuje się solami metali grupy platynowców, względnie mieszaniną soli metali grupy platynowców, zwłaszcza chlorkami, azotanami, siarczkami, odpowiednimi kwasami lub solami kwasów chlorowcowych tych metali. Siatkę po impregnacji poddaje się procesowi redukcji, np. ognzewając ją w strumieniu wodoru lub gazów redukcyjnych w temperaturze 250—1200°C, korzystnie w 450—900°C. W innym wariantcie wynalazku powłokę na siatce przygotowuje się przez zanurzenie siatki w mieszaninie utworzonej z wodnego roztworu związków glinu i/lub krzemu, galu, germanu, cyrkonu, boru i związku metali grupy platynowców, następnie suszenie i redukcję w temperaturze 250—1200°C. Dodatkowo do powłoki można wprowadzić metale pierwszej i/lub drugiej grupy układu okresowego i metale ziem rzadkich.

Ponadto do powłoki z tlenków ognioodpornych korzystne może być wprowadzenie następujących związków: MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 w ilości do 10% w przeliczeniu na tlenek ognioodporny lub ThO_2 oraz niobu i ziem rzadkich jako mieszaniny w ilości do 5%. Tlenki molibdenu, wolframu, wodoru podwyższają wytrzymałość mechaniczną siatki, pozostałe poprawiają aktywność, głównie jednak wpływają na przedłużenie żywotności katalizatora.

Dodatkowe substancje mogą być wprowadzane do roztworu służącego do sporządzania powłoki tlenkowej lub nakładane na uprzednio utworzoną powłokę tlenkową. Masa tlenków ognioodpornych наносzona na siatki świeże może wynosić do 5%, korzystnie 0,5% wagi siatki. Przedłużenie czasu życia siatek oraz ich wysoką aktywność można

uzyskać przez impregnację siatek już zaktywowanych. Wtedy masa powłoki w stosunku do wagi siatek może być większa.

Sposób utleniania amoniaku do tlenków azotu według wynalazku umożliwia zainicjowanie procesu bez stosowania siatki uprzednio zaktywowanej, zmniejszenie ilości siatek w pakiecie, wydłużenie czasu życia siatek przy minimalnym ubytku ich wagi, co pozwala zmniejszyć zużycie platyny na tonę utlenionego amoniaku.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się maksymalną aktywność katalizatora w czasie krótszym niż 1 godzina, co poprawia wydatnie efektywność ekonomiczną procesu. Ponadto sposób według wynalazku umożliwia uzyskiwanie w procesie wysokociśnieniowym konwersji amoniaku do tlenków azotu ponad 96% oraz utrzymywanie jej na niezmiennym poziomie przez długi czas pracy wsadu katalizatora, podczas gdy na siatkach bez powłoki maksymalny stopień konwersji wynosi 90—95% i zmniejsza się w miarę czasu trwania eksploatacji wsadu.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania, przy czym przykład I podano w celach porównawczych.

Przykład I. Powietrze i amoniak oczyszczone na filtrach porofitowych i kartonowych po uprzednim zmieszaniu w mieszalniku i uzyskaniu mieszaniki zawierającej 10,4% amoniaku o temperaturze 110°C wprowadza się do reaktora ze stali kwasoodpornej o średnicy 800 mm pracującego pod ciśnieniem 8 bar, w którym znajduje się wsad katalizatora ze stopu 90% Pt — 10% Rh złożony z pakietu 25 siatek o średnicy drutu 0,06 mm posiadających 1024 oczek/cm². Czas zetknięcia się mieszaniki z katalizatorem wynosił około 10⁻⁴ sek., a temperatura siatek mierzona termoparą 890°C. W pakiecie tym dwie siatki od strony napływającej mieszaniki były uprzednio zaktywowane, pozostałe świeże, aktywowano wstępnie płomieniem wodorowym.

Gazy poreacyjne poddano analizie na zawartość tlenków azotu i amoniaku. Maksymalną konwersję amoniaku do tlenków azotu wynoszącą 94,3% uzyskano po 48 godz. pracy od momentu zainicjowania pracy katalizatora. Po trzech miesiącach pracy stopień konwersji amoniaku zmniejszył się do 92%, a straty platyny w przeliczeniu na 1 tonę utlenionego azotu wynosiły 1,5 g.

Przykład II. Pakiet 16 siatek świeżych o średnicy drutu 0,06 mm i ilości oczek 1024/cm² zanurza się w 5% wodnym roztworze koloidalnej krzemionki, suszy, a następnie kalcynuje w 550°C, po czym impregnuje 2% roztworem H_2PtCl_6 i 0,5% roztworem H_2RhCl_4 . Redukcję siatek przeprowadza się przepuszczając w ciągu 0,5 godz. gaz świetlny w temperaturze 450°C. Pakiet z siatkami powleczonymi umieszcza się w reaktorze jak opisano w przykładzie I, stosując identyczny skład mieszaniki i parametry pracy reaktora. Maksymalną konwersję amoniaku do tlenków azotu wynoszącą 96,5% uzyskuje się po 1 godzinie pracy od momentu zainicjowania pracy katalizatora. Po trzech miesiącach pracy stopień konwersji amoniaku zmniejszył się do 96%, a straty pla-

tyny w przeliczeniu na 1 tonę utlenionego azotu wynosiły 0,95 g.

Przykład III. Proces prowadzi się jak w przykładzie I z zastosowaniem 16 świeżych siatek dwukrotnie pokrytych warstwą powierzchniową powstałą przez zanurzenie siatek w wodnym roztworze koloidalnego wodorotlenku glinu Al(OH)_3 zawierającym 7,5% substancji suchej, a ponadto 0,2% H_2PtCl_6 i H_2RhCl_6 oraz 0,3% H_3PO_4 i 0,05% $\text{Ca(NO}_3)_2$. Po każdym pokryciu, siatki były kalcynowane przez jedną godzinę w atmosferze utleniającej w temperaturze 550°C . Przed włożeniem do reaktora siatki redukowano jak w przykładzie I. Maksymalną konwersję amoniaku do tlenków azotu wynoszącą 97,1% uzyskano po 40 minutach pracy od momentu zainicjowania reakcji. Po trzech miesiącach stopień konwersji amoniaku zmniejszył się do 96,5%, a straty platyny w przeliczeniu na 1 tonę utlenionego azotu wynosiły 0,80 g. Po dalszych trzech miesiącach pracy stopień konwersji amoniaku zmniejszył się do 95%, a straty platyny w przeliczeniu na 1 tonę utlenionego azotu zwiększyły się do 1,3 g.

Przykład IV. Proces prowadzi się jak w przykładzie I przy zastosowaniu pakietu składającego się z 12 siatek pokrytych powłoką powierzchniową powstałą przez zanurzenie siatek w roztworze wodnym zawierającym po 3% koloidalnej krzemionki, 3% $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a ponadto 0,2% koloidalnego siarczku platyny. Siatki pokryte dwukrotnie powłoką były kalcynowane w temperaturze 750°C , a następnie poddane redukcji jak w przykładzie II. Maksymalną konwersję amoniaku do tlenków azotu wynoszącą 97,4% uzyskuje się przed upływem 40 minut od zainicjowania reakcji na katalizatorze. Po trzech miesiącach sto-

pień konwersji amoniaku wynosi 97,0%, a straty platyny w przeliczeniu na 1 tonę utlenionego azotu 0,70 g.

Przykład V. Pakiet z przykładu III po 6 miesiącach pracy pokrywa się ponownie powłoką powierzchniową, jak w przykładzie IV. Proces prowadzi się jak w przykładzie I. Po trzech miesiącach pracy stopień konwersji amoniaku wynosił 95,8%, a straty platyny w przeliczeniu na 1 tonę utlenionego azotu 0,8 g.

Porównując przebieg procesu według przykładu I z przebiegiem procesu według przykładów II—V wykonanych według wynalazku, stwierdza się znaczne skrócenie okresu aktywacji, istotne podwyższenie konwersji amoniaku do tlenków azotu oraz duże zmniejszenie zużycia platyny na 1 tonę utlenionego azotu, co w konsekwencji prowadzi do znacznego obniżenia kosztów produkcji 1 tony kwasu azotowego w przeliczeniu na kwas 100%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania amoniaku do tlenków azotu za pomocą gazu zawierającego tlen w obecności katalizatora platynowego lub ze stopu metali z grupy platynowców w postaci pakietu siatek, **znamienny tym**, że stosuje się pakiet siatek, z których co najmniej jedna pokryta jest powłoką tlenków lub minerałów ognioodpornych, zawierającą metale z grupy platynowców.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się siatki, których ceramiczna powłoka zawiera co najmniej jeden tlenek o własnościach ognioodpornych, taki jak SiO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , GeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 .