

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 244343 B1

(12)

Opis patentowy

- (21) Numer zgłoszenia: **439355**
(22) Data zgłoszenia: **2021.10.29**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.02 BUP 18/2023**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.01.15 WUP 03/2024**

- (51) MKP:
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/76 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C01C 1/04 (2006.01)

	(73) Uprawniony z patentu: POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL (72) Twórca(-y) wynalazku: WIOLETTA RARÓG-PILECKA, Warszawa, PL MAGDALENA ZYBERT, Warszawa, PL WOJCIECH PATKOWSKI, Międzyrzec Podlaski, PL HUBERT RONDUDA, Warszawa, PL (74) Pełnomocnik: rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL
--	---

- (54) Tytuł:
Katalizator kobaltowy osadzony na materiale nośnikowym o strukturze perowskitu i sposób jego otrzymywania, a także zastosowanie takiego katalizatora do syntezy amoniaku

PL 244343 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest katalizator kobaltowy osadzony na materiale nośnikowym o strukturze perowskitu i sposób jego otrzymywania, a także zastosowanie takiego katalizatora do syntezy amoniaku.

Reakcja syntezy amoniaku jest podstawą wielkotonażowego przemysłu nawozowego. W wyniku tej reakcji azot z powietrza ulega zmianie z nieaktywnej cząsteczki N_2 do aktywnego NH_3 . Wysoka energia wiązania N-N oraz niskie wartości stałej równowagi reakcji syntezy NH_3 w zakresie niskich ciśnień wymuszają konieczność prowadzenia procesu w warunkach wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury. Zastosowanie aktywnego katalizatora umożliwia złagodzenie warunków prowadzenia procesu. Kontaktem powszechnie stosowanym w warunkach przemysłowej syntezy amoniaku jest stopowy katalizator żelazowy pracujący efektywnie w zakresie temperatur 400–500°C oraz pod ciśnieniem 15–20 MPa. Pomimo stosowania katalizatora proces jest wysoce energochłonny. Jego optymalizacja wymaga zredukowania ciśnienia w pętli syntezy, co pociąga za sobą również konieczność obniżenia temperatury prowadzenia procesu. Cel ten można osiągnąć poprzez zastosowanie aktywnego katalizatora pracującego efektywnie w łagodniejszych warunkach temperatury i ciśnienia. Pod koniec XX wieku do praktyki przemysłowej wprowadzono katalizator z rutenem jako fazą aktywną osadzonym na wysokopowierzchniowym nośniku węglowym (US4163775). Zastosowanie tego katalizatora umożliwiło zredukowanie ciśnienia prowadzenia procesu do 9 MPa. Jednak wysoka cena rutenu, obawy dotyczące jego dostępności oraz wysoka podatność na zatrucie wymuszająca konieczność stosowania gazu syntezowego o wysokiej czystości spowodowała, że nie zyskał on pełnego uznania wśród producentów amoniaku i jest stosowany jedynie w kilkunastu instalacjach na świecie.

Niedoskonałości komercyjnie stosowanych katalizatorów powodują ciągłe poszukiwania nowego aktywnego układu katalitycznego. Doniesienia literaturowe wskazują, że dużym zainteresowaniem cieszy się kobalt jako potencjalna faza aktywna katalizatora syntezy amoniaku. Opracowano katalizator kobaltowy promowany cerem i barem otrzymywany techniką współstrącania (Catal. Lett. 141 (2011) 678–684; Appl. Catal. A 445–446 (2012) 280–286; PL216899), wykazujący aktywność ponad dwukrotnie wyższą niż aktywność katalizatora żelazowego w warunkach: 400°C, 6,3 MPa i przy wysokiej zawartości amoniaku w gazie (8% mol.) oraz charakteryzujący się wysoką termostabilnością. Obawy związane z jego aplikacją budzi jednak wysoka zawartość drogiego kobaltu (ok. 80% wag.), trudności z formowaniem katalizatora oraz jego niska odporność mechaniczna w formie aktywnej. Wciąż trwają więc prace zmierzające do zsyntezowania równie aktywnego katalizatora kobaltowego typu nośnikowego, którego główną przewagą stanowi możliwość znacznego obniżenia zawartości składnika aktywnego (kobaltu), co jest niezwykle korzystne z ekonomicznego punktu widzenia. Wśród zalet wymienić należy także łatwość formowania katalizatora nośnikowego do postaci o wysokiej odporności mechanicznej zapewniającej stabilność złoża katalitycznego w trakcie pracy.

Dotychczasowe doniesienia literaturowe opisują kilka typów nośnikowych katalizatorów kobaltowych do procesu syntezy amoniaku. Są to m. in. katalizatory osadzone na nośnikach węglowych, głównie różnych typach węgla aktywowanego. Pierwsze doniesienia literaturowe mówią o zastosowaniu węgla Vulcan XC-72, który wykorzystano do syntezy (impregnacja azotanem(V) kobaltu(II), azotanem(V) żelaza(III) oraz octanem baru) promowanych barem katalizatorów kobaltowych (Chem. Commun. 11 (2002) 1206–1207) o zawartości 8% wag. Co oraz katalizatorów kobaltowo-żelazowych o zawartości 0–100% Co/(Co+Fe) (J. Catal. 214 (2003) 327–335). W roli nośników wykorzystano także termicznie i chemicznie modyfikowany węgiel RO08 Norit do syntezy katalizatorów kobaltowych o zawartości 10% wag. Co (impregnacja mokra etanolowym roztworem sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II)) (J. Catal. 237 (2006) 207–210) i 23–27% wag. Co (impregnacja mokra wodnym roztworem czterowodnego octanu kobaltu(II)) (J. Catal. 249 (2007) 24–33). Termicznie i chemicznie modyfikowany węgiel GF40 Norit posłużył jako nośnik promowanego cerem i barem katalizatora kobaltowego o zawartości ok. 9,5% wag. Co (impregnacja etanolowymi roztworami sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II) i sześciowodnego azotanu(V) ceru(III) oraz wodnym roztworem azotanu(V) baru $Ba(NO_3)_2$ (J. Catal. 303 (2013) 130–134) oraz promowanego barem katalizatora kobaltowego o zawartości 27,4% wag. Co (impregnacja etanolowym roztworem sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II) oraz wodnym roztworem azotanu(V) baru) (ChemCatChem. 7 (2015) 2836–2839). W roli nośnika węglowego zastosowano także nanorurki węglowe. Promowany wodorkiem baru BaH_x kobaltowy układ katalityczny na nich osadzony zawierał 5,2% wag. Co (impregnacja etanolowym roztworem sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II) oraz następnie roztworem $Ba(NH_2)_2$) (ACS Catal. 7 (2017) 3654–3661).

Wśród doniesień pojawiają się także opisy katalizatorów osadzonych na tlenkach metali ziem rzadkich. Są to układy wykorzystujące czyste związki takie jak tlenek ceru(IV) – choć o modyfikowanej w kontrolowany sposób powierzchni dla uzyskania określonych właściwości. Literatura wskazuje na opracowanie nośnikowych katalizatorów Co/CeO₂ o zawartości ok. 7,1% wag. Co. (RSC Adv. 4 (2014) 38093) oraz Co/CeO₂ o zawartości ok. 18,5% wag. Co promowanego dopaminą (Chem. Commun. 55 (2019) 474–477) otrzymanych na drodze współstrącania. Doniesienia mówią także o syntezie katalizatora o zawartości 10% wag. Co (Catal. Commun. 101 (2017) 15–19) (impregnacja roztworem sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II)) oraz katalizatora promowanego barem lub potasem o zawartości 6% wag. Co (impregnacja wodnym roztworem azotanu(V) kobaltu(II) oraz azotanu(V) baru lub wodorotlenku potasu) osadzonych na tlenku ceru CeO₂, który został wytworzony na drodze syntezy hydrotermalnej o zmiennych, lecz kontrolowanych warunkach determinujących właściwości powierzchni i strukturę kryształiczną nośnika.

W grupie katalizatorów osadzonych na nośnikach zawierających w swoim składzie metale ziem rzadkich wyróżnić można także układy naniesione na mieszane tlenki magnezowo-lantanowe typu Co/MgO-La₂O₃. Są to układy zawierające ok. 8,4% wag. Co (Appl. Catal. A Gen. 598 (2020) 117553), 34% wag. Co (J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 114 (2020) 241–248) lub 36% wag. Co (RSC Adv. 11 (2021) 14218–14228). Ich właściwości oraz aktywność mogą być modyfikowane poprzez odpowiedni dobór metod wprowadzania prekursora fazy aktywnej. W literaturze opisano katalizatory otrzymywane metodami impregnacji mokrej, strącania z osadzaniem oraz strącania z osadzaniem z użyciem mocznika, przy użyciu roztworu sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II) jako prekursora fazy aktywnej. Wyróżniono zarówno układy niepromowane oraz promowane dodatkiem azotanu(III) baru.

Nośnikowe katalizatory kobaltowe otrzymano także w wyniku osadzenia fazy aktywnej na sfunkcjonalizowanych nośnikach. Tego typu nośniki charakteryzują się wysokimi zdolnościami elektronodonorowymi, a synteza amoniaku z udziałem katalizatorów na nich osadzonych zachodzi poprzez niestandardowy mechanizm reakcji, w którym etapem limitującym szybkość nie jest dysocjacyjna adsorpcja cząsteczki azotu (np. mechanizm Marsa-van Krevelena). W syntezie tych układów posłużono się elektrydem 12CaO·7Al₂O₃ (C12A7:e⁻), na który naniesiono kobalt w ilości 1–5% wag. (impregnacja karbonylkobaltu) (ACS Catal. 9 (2019) 1670–1679), oksyazotkiem na bazie ceranu baru BaCeO_{3-x}N_yH_z i niemodyfikowanym perowskitem BaCeO₃ (ok. 6,25% wag. Co – impregnacja karbonylkobaltu) (J. Am. Chem. Soc. 141 (2019) 20344–2035), a także oksywodorkiem na bazie tytanianu baru BaTiO_{3-x}H_x oraz niemodyfikowanym perowskitem BaTiO₃ (1% wag. Co – impregnacja metanolemowym roztworem kompleksu trisacetyloacetonianu kobaltu(III)) (Adv. Energy Mater. 8 (2018) 1801772). Mimo swojej wysokiej aktywności są to jednak układy eksperymentalne, o niskiej stabilności, których skład i procedura syntezy nie umożliwiają powiększenia skali ich produkcji ponad skalę laboratoryjną.

Celem wynalazku było zatem opracowanie nośnikowego katalizatora kobaltowego, który eliminowałby wady zidentyfikowane w rozwiązaniach znanych ze stanu techniki a jednocześnie cechowałby się wysoką aktywnością.

Przedmiotem wynalazku jest katalizator kobaltowy osadzony na materiale nośnikowym, **charakteryzujący się tym, że** zawiera materiał nośnikowy o strukturze perowskitu o wzorze ABO₃, gdzie A – Ba²⁺, B – Ce⁴⁺, Zr⁴⁺ lub Ti⁴⁺, który jest wybrany z grupy obejmującej ceran baru, cyrkonian baru, tytanian baru oraz zawiera kobalt w ilości od 40 do 60% wag.

Korzystnie katalizator kobaltowy według wynalazku stanowi dodatkową warstwę katalityczną umieszczoną za kilkoma warstwami innego katalizatora konwencjonalnego do syntezy amoniaku.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatora kobaltowego według wynalazku, obejmujący następujące etapy:

- a. otrzymywanie materiału nośnikowego w reakcji współstrącania szczawianu wybranego z grupy obejmującej szczawian barowo-cerowy, szczawian barowo-cyrkonowy oraz szczawian barowo-tytanowy, w stosunku molowym 1:1 z nieorganicznych soli tych metali, korzystnie azotanów(V), przy czym reakcję współstrącania prowadzi się w zakresie temperatur 60–90°C przy stałej szybkości mieszania zawiesiny wynoszącej 600–900 obr./min do momentu osiągnięcia pH 4–6 poprzez dozowanie wodnego roztworu szczawianu amonu do wodnego roztworu soli baru i ceru lub soli baru i cirkonu lub soli baru i tytanu, korzystnie azotanów (V);
- b. zawieszinę powstałą w reakcji współstrącania poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 60–90°C przy jednoczesnym mieszaniu z prędkością 600–900 obr./min;
- c. osad filtruje się i odmywa wodą destylowaną do momentu uzyskania neutralnego odczynu pH filtratu, a następnie suszy w temperaturze 120°C;

- d. wysuszony prekursor nośnika poddaje się kalcynacji w zakresie temperatur 900–1200°C przez 2 godziny;
- e. na przygotowanym w poprzednich etapach nośniku osadza się węglan kobaltu metodą osadzania na nośniku, poprzez dozowanie wodnego roztworu węglanu potasu do wodnego roztworu azotanu(V) kobaltu zawierającego ceran baru lub cyrkonian baru lub tytanian baru, przy czym wytrącanie prekursora katalizatora prowadzi się w zakresie temperatur 60–90°C przy stałej szybkości mieszania zawiesiny wynoszącej 600–900 obr./min do momentu osiągnięcia pH 8–10;
- f. zawieszynę powstałą w reakcji wytrącania poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 60–90°C przy jednoczesnym mieszaniu z prędkością 600–900 obr./min;
- g. osad filtruje się i odmywa wodą destylowaną do momentu uzyskania neutralnego odczynu pH filtratu, a następnie suszy w temperaturze 120°C;
- h. wysuszony prekursor katalizatora poddaje się kalcynacji w zakresie temperatur 400–600°C przez 24 godziny;
- i. procedurę wytrącania prekursora katalizatora, filtracji, suszenia i kalcynacji – etapy e. do h. powtarza się do momentu osiągnięcia stosunku wagowego kobaltu do ceranu baru lub cyrkonianu baru lub tytanianu baru wynoszącego od 40 do 60% wag.;
- j. katalizator poddaje się redukcji w zakresie temperatur 400–600°C w wodorze lub mieszaninie azotowo-wodorowej w stosunku 1:3.

Korzystnie stosunek molowy szczawianu amonu do soli baru i ceru lub soli baru i cyrkonu lub soli baru i tytanu, korzystnie azotanów (V), nie przekracza 2.

Korzystnie reakcję współstrącania prowadzi się w temperaturze 80°C.

Korzystnie reakcję współstrącania prowadzi się do momentu osiągnięcia pH=5.

Korzystnie zawieszynę poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 80°C.

Korzystnie wysuszony prekursor nośnika poddaje się kalcynacji w temperaturze 1000°C.

Korzystnie podczas dozowania wodnego roztworu węglanu potasu do wodnego roztworu azotanu(V) kobaltu zawierającego ceran baru lub cyrkonian baru lub tytanian baru stosunek wagowy kobaltu do ceranu baru lub cyrkonianu baru lub tytanianu baru nie przekracza 10% wag.

Korzystnie w etapie e. wytrącanie prekursora katalizatora prowadzi się w zakresie temperatur 80–90°C.

Korzystnie w etapie e. wytrącanie prekursora katalizatora prowadzi się do momentu osiągnięcia pH=9.

Korzystnie w etapie f. zawieszynę poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 80°C.

Korzystnie w etapie h. wysuszony prekursor katalizatora poddaje się kalcynacji w temperaturze 500°C.

Korzystnie w etapie j. katalizator poddaje się redukcji w zakresie temperatur 550–600°C.

Jeszcze kolejnym przedmiotem wynalazku jest zastosowanie katalizatora kobaltowego według wynalazku do syntezy amoniaku.

Sposób otrzymywania nośnikowego katalizatora kobaltowego osadzonego na związkach o strukturze perowskitu zakłada stopniowe osadzanie na nośniku węglanu kobaltu (prekursora fazy aktywnej) aż do osiągnięcia stosunku wagowego kobaltu do ceranu baru lub cyrkonianu baru lub tytanianu baru od 40 do 60% wag. Fazę aktywną stanowi metaliczny kobalt osadzony na związku o strukturze perowskitu. Na etapie kalcynacji węglan kobaltu przekształca się w tlenek kobaltu. Do momentu aktywacji in situ w reaktorze, faza aktywna występuje pod postacią tlenku kobaltu Co_3O_4 . Celem aktywacji, katalizator umieszczony w reaktorze syntezy poddaje się działaniu strumienia wodoru lub mieszaniny wodoru z gazami inertnymi (N_2 , Ar) oraz wysokiej temperatury. Wówczas tlenek kobaltu redukuje się do postaci metalicznej. Katalizator uzyskuje nominalną aktywność po kilkusetgodzinnej aktywacji w temp. 550–600°C, w atmosferze redukującej. Sposób ten sprzyja jednorodnemu rozkładowi węglanu kobaltu na cząstkach nośnika, co umożliwi otrzymanie aktywnego materiału katalitycznego o dobrze zdyspergowanych cząstkach metalicznego kobaltu. Wpływa to na poprawę właściwości chemisorpcyjnych fazy aktywnej pozwalając na efektywną aktywację cząsteczek substratów, a w konsekwencji prowadzi do wyższej aktywności ww. grupy katalizatorów względem tych otrzymanych metodami konwencjonalnymi, m.in. metodą impregnacji mokrej.

Cechą charakterystyczną katalizatora Co/ABO_3 jest to, iż zachowuje on wysoką aktywność katalityczną, mimo zmieniających się wraz z postępowaniem reakcji warunków procesowych. Do stężenia amoniaku ok. 8% mol w strumieniu reagentów wykazuje charakterystykę pracy zbliżoną do komercyjnego

katalizatora żelazowego KMI (powszechnie stosowanego katalizatora, produkowanego przez firmę Hal-dor-Topsoe). Po przekroczeniu tej wartości aktywność katalizatora żelazowego spada gwałtownie, a katalizatora kobaltowego utrzymuje się wciąż na wysokim poziomie. Katalizator wykazuje także długofalową stabilność w warunkach pracy. Docelowo, katalizator ten może być zastosowany w postaci dodatkowej warstwy katalitycznej, pracującej w warunkach wysokiej zawartości amoniaku w gazie, umieszczonej za kilkoma warstwami katalizatora konwencjonalnego. Takie rozwiązanie pozwala w pełni wykorzystać charakterystyki pracy użytych katalizatorów przy jednoczesnej optymalizacji kosztów. Zastosowanie katalizatora kobaltowego jako zamiennika ostatniej warstwy katalitycznej pozwala na zwiększenie wydajności jednostki syntezy o kilkadziesiąt procent, w stosunku do reaktora złożonego wyłącznie z warstw konwencjonalnego katalizatora żelazowego. Ponadto rozwiązanie to nie wymaga znacznej ingerencji w konstrukcję reaktorów syntezy amoniaku.

Katalizator Co/ABO_3 charakteryzuje się także znaczną gęstością nasypową, co przekłada się na znacząco wydajność uzyskiwaną z jednostki objętości reaktora.

Zastosowanie nośnikowego katalizatora kobaltowego ma na celu rozwiązanie kwestii poszukiwania sposobów zwiększenia ilości produkowanego amoniaku i zmniejszenia ilości energii zużytej na ten cel. Wdrożenie tego katalizatora ma na celu polepszenie sprawności i obniżenie kosztów funkcjonowania wytwórni. Katalizator Co/ABO_3 charakteryzuje się do 3-krotnie wyższą aktywnością z jednostki objętości złoża, w odniesieniu do konwencjonalnego katalizatora żelazowego. Pracuje efektywnie w obszarze temperatur 430–500°C, przy ciśnieniu od 9 MPa wzwyż oraz znacznej zawartości produktu w gazie (>8% mol). Wykazuje także stabilność termiczną w trakcie długotrwałej eksploatacji. Ponadto, katalizator wytwarzany jest z wykorzystaniem prostych i łatwo skalowalnych technik i procesów. Nośnikowy katalizator kobaltowy może być stosowany w kooperacji z katalizatorem żelazowym. Wykorzystanie katalizatora Co/ABO_3 w jednostce syntezy jako zamiennik ostatniego złoża katalitycznego rozszerza zakres efektywnej pracy reaktora, poza obszar wydajnej pracy katalizatora konwencjonalnego.

Prowadzi to do zwiększenia zawartości produktu w strumieniu gazów opuszczających reaktor, co maksymalizuje jego produktywność. Dodatkowo możliwość obniżenia ciśnienia operacyjnego może pozwolić na uzyskanie oszczędności energetycznych w węźle syntezy amoniaku.

Nośnikowy katalizator kobaltowy osadzony na związkach o strukturze perowskitu typu Co/ABO_3 oraz sposób jego otrzymywania został objaśniony w poniższych przykładach, nie ograniczając przy tym zakresu ochrony wynalazku.

Przykłady wykonania

Przykład 1

Do rozpuszczonego w 67 ml wody destylowanej azotanu(V) baru o masie 4,0151 g i sześciowodnego azotanu(V) ceru o masie 6,6728 g dodaje się szczawian amonu o masie 17,4870 g rozpuszczony w 83 ml wody destylowanej. Strącanie prowadzi się w temperaturze 85°C, przy stałej prędkości mieszania zawiesziny wynoszącej 800 obr./min do momentu osiągnięcia pH wynoszącego 5,5. Po zakończeniu dozowania roztworu szczawianu amonu, zawiesinę poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 85°C mieszając jednocześnie zawartość naczynia z prędkością 800 obr./min. W następnym etapie uzyskany osad filtruje się i przemywa wodą destylowaną do neutralnego odczynu pH filtratu, po czym suszy w temperaturze 120°C przez 18 godzin i kalcynuje się w temperaturze 1000°C przez 2 godziny. Otrzymany materiał (ceran baru) o masie 5,0012 g zawieszają w 230 ml rozpuszczonego w wodzie destylowanej sześciowodnego azotanu(V) kobaltu o masie 2,7434 g i dozują wodny roztwór węglanu potasu o stężeniu 0,1 mol/dm³. Strącanie prowadzi się w temperaturze 90°C mieszając jednocześnie zawartość naczynia z prędkością 800 obr./min do momentu osiągnięcia pH wynoszącego 9,5. Po zakończeniu dozowania roztworu węglanu potasu, zawiesinę poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 85°C mieszając jednocześnie zawartość naczynia z prędkością 800 obr./min. W następnym etapie uzyskany osad filtruje się i przemywa wodą destylowaną do neutralnego odczynu pH filtratu, po czym suszy w temperaturze 120°C przez 18 godzin, kalcynuje się w temperaturze 400°C przez 18 godzin otrzymując prekursor katalizatora typu Co/BaCeO_3 o zawartości kobaltu 10% wag. Operacje osadzania prekursora kobaltu powtarza się do momentu osiągnięcia zawartości kobaltu wynoszącej 40% wag. w prekursorze. Otrzymany prekursor katalizatora poddaje się redukcji w mieszaninie azotowo-wodorowej o stosunku molowym azotu do wodoru wynoszącym $\frac{1}{3}$ w temperaturze 480°C przez 24 godziny, 520°C przez 24 godziny, 550 i 600°C przez 72 godziny. Katalizator uzyskany według wynalazku charakteryzuje się 1,08 razy wyższą aktywnością niż opisany w literaturze i komercyjnie dostępny katalizator żelazowy (Tabela poniżej).

Przykład 2

Do równomolowej wodnej mieszaniny azotanu(V) baru i pięciowodnego azotanu(V) cyrkonu o stężeniu 1 mol/dm^3 dozuje się wodny roztwór szczawianu amonu o stężeniu 2 mol/dm^3 . Wytrącanie prowadzi się temperaturze 80°C mieszając zawartość naczynia z prędkością 700 obr./min do momentu osiągnięcia odczynu pH wynoszącego 5. Po zakończeniu dozowania roztworu szczawianu amonu, zawiesinę poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 75°C mieszając jednocześnie zawartość naczynia z prędkością 700 obr./min . W następnym etapie uzyskany osad filtruje się i przemywa wodą destylowaną do neutralnego odczynu pH filtratu, po czym suszy w temperaturze 120°C przez 24 godziny i kalcynuje się w temperaturze 1100°C przez 2 godziny. Otrzymany materiał nośnikowy BaZrO_3 o masie $10,0012 \text{ g}$ zawiesza się w wodnym roztworze azotanu(V) kobaltu o stężeniu $0,02 \text{ mol/dm}^3$ i dozuje się wodny roztwór węglanu potasu o stężeniu $0,04 \text{ mol/dm}^3$. Strącanie prowadzi się w temperaturze 95°C mieszając jednocześnie zawartość naczynia z prędkością 900 obr./min do momentu osiągnięcia pH wynoszącego 9. Po zakończeniu dozowania roztworu węglanu potasu, zawiesinę poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 95°C mieszając jednocześnie zawartość naczynia z prędkością 900 obr./min . Po wysuszeniu prekursora w temperaturze 120°C przez 24 godziny i jego kalcynacji w temperaturze 500°C przez 5 godzin uzyskano prekursor katalizatora typu Co/BaZrO_3 o zawartości kobaltu 10% wag. Operacje osadzania prekursora kobaltu powtarza się czterokrotnie do momentu osiągnięcia zawartości kobaltu wynoszącej 50% wag. w prekursorze. Otrzymany prekursor katalizatora poddaje się redukcji w mieszaninie azotowo-wodorowej o stosunku molowym azotu do wodoru wynoszącym $1/3$ w temperaturze 480°C przez 12 godzin, 520°C przez 36 godzin, 550°C i 600°C przez 96 godzin. Katalizator uzyskany według wynalazku charakteryzuje się 1,74 razy wyższą aktywnością niż opisany w literaturze i komercyjnie dostępny katalizator żelazowy (Tabela poniżej).

Przykład 3

Azotan(V) baru w ilości $4,0156 \text{ g}$ i azotan(V) tytanu w ilości $4,5465 \text{ g}$ rozpuszcza się w 81 ml wody destylowanej w temperaturze 60°C mieszając zawartość naczynia z prędkością 500 obr./min , a następnie dozuje się szczawian amonu o masie $4,3721 \text{ g}$ rozpuszczony w 62 ml wody destylowanej. Wytrącanie prowadzi się w temperaturze 55°C przy stałej prędkości mieszania zawiesiny wynoszącej 650 obr./min do momentu osiągnięcia pH wynoszącego 5,5. Po zakończeniu dozowania roztworu szczawianu amonu, zawiesinę poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 80°C mieszając jednocześnie zawartość naczynia z prędkością 650 obr./min . W następnym etapie uzyskany osad filtruje się i przemywa wodą destylowaną do neutralnego odczynu pH filtratu, po czym suszy w temperaturze 120°C przez 12 godzin i kalcynuje się w temperaturze 1200°C przez 2 godziny. Otrzymany materiał nośnikowy BaTiO_3 o masie $5,0002 \text{ g}$ zawiesza się w 226 ml rozpuszczonego w wodzie destylowanej sześciowodnego azotanu(V) kobaltu o masie $2,7314 \text{ g}$ i dozuje się wodny roztwór węglanu potasu o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Strącanie prowadzi się w temperaturze 85°C mieszając jednocześnie zawartość naczynia z prędkością 650 obr./min do momentu osiągnięcia pH wynoszącego 9. Po zakończeniu dozowania roztworu węglanu potasu, zawiesinę poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 85°C mieszając jednocześnie zawartość naczynia z prędkością 650 obr./min . W następnym etapie uzyskany osad filtruje się i przemywa wodą destylowaną do neutralnego odczynu pH filtratu, po czym suszy w temperaturze 120°C przez 12 godzin, kalcynuje się w temperaturze 500°C przez 24 godziny otrzymując prekursor katalizatora typu Co/BaTiO_3 o zawartości kobaltu 10% wag. Operacje osadzania prekursora kobaltu powtarza się trzykrotnie do momentu osiągnięcia zawartości kobaltu wynoszącej 40% wag. w prekursorze. Otrzymany prekursor katalizatora poddaje się redukcji w mieszaninie azotowo-wodorowej o stosunku molowym azotu do wodoru wynoszącym $1/3$ w temperaturze 480°C przez 24 godziny, 520°C przez 36 godzin, 550°C i 600°C przez 96 godzin. Katalizator uzyskany według wynalazku charakteryzuje się 1,68 razy wyższą aktywnością niż opisany w literaturze i komercyjnie dostępny katalizator żelazowy (Tabela poniżej).

Tabela

Aktywność w reakcji syntezy amoniaku nośnikowych katalizatorów kobaltowych otrzymanych według wynalazku i opisanego w literaturze katalizatora żelazowego. Warunki pomiarów: 400°C, 9 MPa, 70 L h⁻¹, H₂/N₂ = 3

Typ katalizatora	Średnia szybkość reakcji [g _{NH3} /g _{kat.} h ⁻¹]
Katalizator według przykładu 1	1,81
Katalizator według przykładu 2	2,91
Katalizator według przykładu 3	2,81
Katalizator żelazowy – opisany w literaturze (J. Taiwan Inst. Chem. E 114 (2020) 241-248)	1,67

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator kobaltowy osadzony na materiale nośnikowym, **znamienny tym**, że zawiera materiał nośnikowy o strukturze perowskitu o wzorze ABO₃, gdzie A – Ba²⁺, B – Ce⁴⁺, Zr⁴⁺ lub Ti⁴⁺, który jest wybrany z grupy obejmującej ceran baru, cyrkonian baru, tytanian baru oraz zawiera kobalt w ilości od 40 do 60% wag.
2. Katalizator kobaltowy według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że stanowi dodatkową warstwę katalityczną umieszczoną za kilkoma warstwami innego katalizatora konwencjonalnego do syntezy amoniaku.
3. Sposób otrzymywania katalizatora kobaltowego określonego zastrzeżeniem 1, obejmujący następujące etapy:
 - a. otrzymywanie materiału nośnikowego w reakcji współstrącania szczawianu wybranego z grupy obejmującej szczawian barowo-cerowy, szczawian barowo-cyrkonowy oraz szczawian barowo-tytanowy, w stosunku molowym 1:1 z nieorganicznych soli tych metali, korzystnie azotanów(V), przy czym reakcję współstrącania prowadzi się w zakresie temperatur 60–90°C przy stałej szybkości mieszania zawiesiny wynoszącej 600–900 obr./min do momentu osiągnięcia pH 4–6 poprzez dozowanie wodnego roztworu szczawianu amonu do wodnego roztworu soli baru i ceru lub soli baru i cyrkonu lub soli baru i tytanu, korzystnie azotanów (V);
 - b. zawieszynę powstałą w reakcji współstrącania poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 60–90°C przy jednoczesnym mieszaniu z prędkością 600–900 obr./min;
 - c. osad filtruje się i odmywa wodą destylowaną do momentu uzyskania neutralnego odczynu pH filtratu, a następnie suszy w temperaturze 120°C;
 - d. wysuszony prekursor nośnika poddaje się kalcynacji w zakresie temperatur 900–1200°C przez 2 godziny;
 - e. na przygotowanym w poprzednich etapach nośniku osadza się węglan kobaltu metodą osadzania na nośniku, poprzez dozowanie wodnego roztworu węglanu potasu do wodnego roztworu azotanu(V) kobaltu zawierającego ceran baru lub cyrkonian baru lub tytanian baru, przy czym wytrącanie prekursora katalizatora prowadzi się w zakresie temperatur 60–90°C przy stałej szybkości mieszania zawiesiny wynoszącej 600–900 obr./min do momentu osiągnięcia pH 8–10;
 - f. zawieszynę powstałą w reakcji wytrącania poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 60–90°C przy jednoczesnym mieszaniu z prędkością 600–900 obr./min;
 - g. osad filtruje się i odmywa wodą destylowaną do momentu uzyskania neutralnego odczynu pH filtratu, a następnie suszy w temperaturze 120°C;
 - h. wysuszony prekursor katalizatora poddaje się kalcynacji w zakresie temperatur 400–600°C przez 24 godziny;

- i. procedurę wytrącania prekursora katalizatora, filtracji, suszenia i kalcynacji – etapy e. do h. powtarza się do momentu osiągnięcia stosunku wagowego kobaltu do ceranu baru lub cyrkonianu baru lub tytanianu baru wynoszącego od 40 do 60% wag.;
 - j. katalizator poddaje się redukcji w zakresie temperatur 400–600°C w wodorze lub mieszaninie azotowo-wodorowej w stosunku 1:3.
4. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że stosunek molowy szczawianu amonu do soli baru i ceru lub soli baru i cyrkonu lub soli baru i tytanu, korzystnie azotanów (V), nie przekracza 2.
5. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że reakcję współstrącania prowadzi się w temperaturze 80°C.
6. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że reakcję współstrącania prowadzi się do momentu osiągnięcia pH=5.
7. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że zawiesinę poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 80°C.
8. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że wysuszony prekursor nośnika poddaje się kalcynacji w temperaturze 1000°C.
9. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że podczas dozowania wodnego roztworu węglanu potasu do wodnego roztworu azotanu(V) kobaltu zawierającego ceran baru lub cyrkonian baru lub tytanian baru stosunek wagowy kobaltu do ceranu baru lub cyrkonianu baru lub tytanianu baru nie przekracza 10% wag.
10. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że w etapie e. wytrącanie prekursora katalizatora prowadzi się w zakresie temperatur 80–90°C.
11. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że w etapie e. wytrącanie prekursora katalizatora prowadzi się do momentu osiągnięcia pH=9.
12. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że w etapie f. zawiesinę poddaje się starzeniu przez 1 godzinę w temperaturze 80°C.
13. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że w etapie h. wysuszony prekursor katalizatora poddaje się kalcynacji w temperaturze 500°C.
14. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że w etapie j. katalizator poddaje się redukcji w zakresie temperatur 550–600°C.
15. Zastosowanie katalizatora kobaltowego określonego zastrzeżeniem 1 albo 2 do syntezy amoniaku.