

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **233968**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417163**

(22) Data zgłoszenia: **12.05.2016**

(51) Int. Cl.

B01J 23/94 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 23/78 (2006.01)

C01C 1/04 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania prekursora katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.11.2017 BUP 24/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.12.2019 WUP 12/19

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ZOFIA LENDZION-BIELUŃ, Kościno, PL
WALERIAN ARABczyk, Szczecin, PL
RAFAŁ PELKA, Bytom, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 233968 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stopowego prekursora katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku o stosunku molowym $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ od 0,52 do 7,5.

Prekursory katalizatorów do syntezy amoniaku otrzymuje się na drodze topienia rudy magnetytowej z promotorami zwanymi aktywatorami. Jako promotory najczęściej stosowane są tlenki: CaO , Al_2O_3 , K_2O , MgO , SiO_2 . W instalacjach przemysłowych syntezy amoniaku stosowane są głównie katalizatory żelazowe, które w formie niezredukowanej (prekursory) są stopem magnetytu (ok. 90 % wag.) i promotorów będących tlenkami metali, głównie Ca , Al , K , Mg w których stosunek molowy $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ wynosi od 0,5 do 0,56.

Obok tych katalizatorów w roku 1986, Liu wraz z współpracownikami [Liu H.Z., Li X. N., Science in China (Series B), 38(5): 529 (1995)] opracował aktywny katalizator żelazowy do syntezy amoniaku, którego prekursor ma strukturę wustytu (Fe_{1-x}O). Obecnie znane są dwa katalizatory żelazowe o strukturze wustytu A301 (1992 r.) i ZA-5 (1998 r.) opracowane w Chinach, które znajdują coraz szersze zastosowanie w instalacjach przemysłowych na całym świecie. Katalizatory te promowane są tlenkami Al , K , Ca .

Aby uzyskać prekursor katalizatora o strukturze wustytu, w którym stosunek molowy $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ jest powyżej 0,5, należy do procesu topienia wprowadzić reduktor. Jako reduktor może być zastosowany np. grafit lub czyste żelazo.

Z polskiego zgłoszenia patentowego P. 413128 znany jest sposób wytwarzania prekursora katalizatora do syntezy, o stosunku molowym $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ w zakresie od 0,52 do 7,5, polegający na topieniu tlenków żelaza w obecności reduktora i promotorów, schładzaniu i rozdrabnianiu odlewu, który charakteryzuje się tym, że jako reduktor stosuje się zużyty katalizator żelazowy do syntezy amoniaku w ilości od 5 do 30% wagowej w stosunku do użytego tlenku żelaza. Głównym składnikiem tego katalizatora jest żelazo stanowiące od 70 do 85% wagowej, resztę stanowi faza tlenkowa żelaza oraz promotory. Jako promotory stosuje się Al_2O_3 od 2,2 % do 4,5% wagowej, CaO od 1,7% do 2,8% wagowej oraz KNO_3 od 0,4% do 0,9% wagowej.

Sposób wytwarzania prekursora katalizatora do syntezy amoniaku, według wynalazku, o stosunku molowym $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ w zakresie od 0,52 do 7,5 polegający na topieniu tlenków żelaza w obecności reduktora i promotorów, schładzaniu i rozdrabnianiu odlewu charakteryzuje się tym, że jako reduktor stosuje się zużyty katalizator żelazowy do syntezy amoniaku w ilości od 31 do 75% wagowej w stosunku do użytego tlenku żelaza. Głównym składnikiem tego katalizatora jest żelazo stanowiące od 70 do 85% wagowej, resztę stanowi faza tlenkowa żelaza oraz promotory.

Jako promotory stosuje się Al_2O_3 od 1,0% do 4,5% wagowej, CaO od 0,8% do 2,8% wagowej oraz KNO_3 od 0,1% do 0,9% wagowej.

Otrzymane kursory katalizatorów zawierają fazę wustytową i charakteryzują się wyższą aktywnością i wytrzymałością mechaniczną. Zaletą sposobu według wynalazku jest to, iż równocześnie do katalizatora tą drogą wprowadzamy tlenki promotorów. W ten sposób zmniejszamy ilość czystych promotorów, które mają zostać wprowadzone do katalizatora. Proponowana metoda pozwala również w sposób efektywny zagospodarować odpadowy katalizator z jednostki syntezy amoniaku.

Rozwiązanie według wynalazku przedstawione jest w przykładach wykonania.

Przykład 1

Rozdrobniony magnetyt 64% wag. zmieszano z odpadowym katalizatorem żelazowym 31% wag. oraz 2,2% mas. Al_2O_3 , 2,3% wag. CaO , 0,5% wag. KNO_3 i poddano procesowi topienia w temperaturze ok. 1600°C. Proces topienia przeprowadzono w instalacji, która składa się z bloku zasilania, wanny oraz elektrod stalowych chłodzonych wodą. Działanie urządzenia opiera się na zjawisku przewodzenia prądu elektrycznego przez stopione sole i tlenki metali. Do górnej części wanny przylega komora spustowa [opis znajduje się w artykule Chemik, nr 1 (1996) s. 22-24]. Proces topienia trwał około 2 godziny. Po tym czasie nastąpiło spuszczenie lawy i schłodzenie w stalowym naczyniu. Otrzymany odlew rozdrobniono i przesiano na sitach pozyskując frakcję 1,0-1,2 mm. Stosunek molowy $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ w otrzymanym katalizatorze oznaczony metodą manganometryczną wyniósł 6,5. Z przeprowadzonych testów aktywności w reakcji syntezy amoniaku pod ciśnieniem 10 MPa, stała szybkości reakcji, w przeliczeniu na jednostkę objętości złoża otrzymanego katalizatora, była o 10% wyższa w porównaniu do przemysłowego katalizatora żelazowego o strukturze magnetytu. Wytrzymałość mechaniczna na ścieranie i zgniatanie otrzymanego katalizatora, którą zbadano według odpowiednich norm ASTM: D4058-87 oraz D 4179-82, jest około 15% wyższa niż katalizatora o strukturze magnetytu.

Przykład 2

Rozdrobniony hematyt 39% wag. zmieszano z odpadowym katalizatorem żelazowym 53% wag. oraz 4,0% wag. Al_2O_3 , 3,1% wag. CaO , 0,9% wag. KNO_3 i poddano procesowi topienia w temperaturze ok. 1600°C . Proces topienia przeprowadzono według sposobu który opisano w Przykładzie 1. Proces topienia trwał około 1,5 godziny. Stosunek molowy $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ w otrzymanym katalizatorze oznaczony metodą manganometryczną wyniósł 4,5. Z przeprowadzonych testów aktywności w reakcji syntezy amoniaku pod ciśnieniem 10 MPa, stała szybkości reakcji otrzymanego katalizatora, w przeliczeniu na jednostkę objętości złoża była o 10% wyższa w porównaniu do przemysłowego katalizatora żelazowego o strukturze magnetytu.

Wytrzymałość mechaniczna na ścieranie i zgniatanie otrzymanego katalizatora, którą zbadano według odpowiednich norm ASTM: D4058-87 oraz D 4179-82, jest około 10% wyższa niż katalizatora o strukturze magnetytu.

Przykład 3

Rozdrobniony hematyt 23% wag. zmieszano z odpadowym katalizatorem żelazowym 75% wag. oraz 1,0% wag. Al_2O_3 , 0,80% wag. CaO , 0,2% wag. KNO_3 i poddano procesowi topienia w temperaturze ok. 1600°C . Proces topienia przeprowadzono według sposobu który opisano w Przykładzie 1. Proces topienia trwał około 1 godziny. Stosunek molowy $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ w otrzymanym katalizatorze oznaczony metodą manganometryczną wyniósł 0,55. Z przeprowadzonych testów aktywności w reakcji syntezy amoniaku pod ciśnieniem 10MPa, stała szybkości reakcji otrzymanego katalizatora, w przeliczeniu na jednostkę objętości złoża była o 2% wyższa w porównaniu do przemysłowego katalizatora żelazowego o strukturze magnetytu.

Wytrzymałość mechaniczna na ścieranie i zgniatanie otrzymanego katalizatora, którą zbadano według odpowiednich norm ASTM: D4058-87 oraz D 4179-82, jest około 5% wyższa niż katalizatora o strukturze magnetytu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania prekursora katalizatora do syntezy amoniaku o stosunku molowym $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ w zakresie od 0,52 do 7,5 polegający na topieniu tlenków żelaza w obecności reduktora i promotorów, schładzaniu i rozdrabnianiu odlewu, **znamienny tym**, że jako reduktor stosuje się zużyty katalizator żelazowy do syntezy amoniaku w ilości od 31 do 75% wagowy w stosunku do użytego tlenku żelaza.
2. Sposób wytwarzania według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako promotory stosuje się Al_2O_3 od 1,0% do 4,5% wagowy, CaO od 0,8% do 2,8% wagowy oraz KNO_3 od 0,1% do 0,9% wagowy.

