

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

145 303

Patent dodatkowy
do patentu nr 142594

Zgłoszono: 85 05 27 /P. 253674/

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 87 01 12

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Republiki i Unii

Int. Cl.⁴ B01J 23/74
C01C 1/04

Twórcy wynalazku: Kazimierz Kałucki, Walerian Arabczyk, Waldemar Morawski,
Ryszard Kaleńczuk, Urszula Narkiewicz, Bolesław Skowroński,
Andrzej Gołębiowski, Zdzisław Janecki, Zygmunt Śpiewak,
Stanisław Ludwiczak

Uprawniony z patentu: Politechnika Szczecińska, Szczecin; Instytut Nawozów
Sztucznych, Puławy; Zakłady Azotowe, Tarnów /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA STOPOWEGO KATALIZATORA ŻELAZOWEGO DO SYNTEZY AMONIAKU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku o dużej jednorodności i aktywności, stanowiący ulepszenie sposobu według patentu głównego nr 142 594. Znane jest rozwiązanie według opisu patentowego PRL nr 142 594, w którym zalecana jest metoda szybkiego zestalenia lawy katalizatora a następnie powolnego dalszego jej schładzania. Według rozwiązania podanego w w/w opisie etap zestalania lawy prowadzi się z szybkością odprowadzenia ciepła większą od 0,6 kJ/kg.s i powinien trwać jak najkrócej, natomiast schładzanie należy prowadzić w jednym lub więcej etapach do temperatury 870K i powinien przebiegać wolno z szybkością od 1000 K/h do 20 K/h. Pozytywne rezultaty otrzymuje się, jeżeli schładzanie zastygłej lawy przynajmniej w jednym z etapów w zakresie temperatur od 1800 do 900 K przebiega wolno z szybkością odprowadzenia ciepła od 0,005 kJ/kg.s do 0,25 kJ/kg.s.

Etap zestalania według podanej metody powinien trwać nie dłużej niż 300 s., ponieważ tak szybkie zestalanie lawy zapewnia uzyskanie jednorodnego katalizatora w całej masie. Dobre rezultaty otrzymuje się prowadząc ochłodzenie lawy katalizatora w naczyniach zaizolowanych. W ten sposób zapewnia się wolne jej schładzanie. Wolne i regulowane chłodzenie zastygłej lawy można zapewnić prowadząc schładzanie w naczyniach wyposażonych w dodatkowe doprowadzenie ciepła.

Okazuje się, że rozwiązanie podane w patencie głównym z konieczności prowadzi do pewnych strat katalizatora, wynikających z przywierania lawy do powierzchni naczynia, do którego jest wylwana. Można temu zapobiec i czyni się to przez pokrycie naczynia warstwą ochronną, tak aby lawa nie przywierała do powierzchni. Warstwa ochronna w momencie styku

z ciekłą lawą jest wmywana tak, że katalizator posiada wtrącenia materiału powłoki i przez to obniża się jakość samego katalizatora.

Celem wynalazku jest uniknięcie powyższych niedogodności. Według przeprowadzonych badań okazało się, że warunki zestalania a następnie schładzania lawy według patentu głównego zostaną zachowane i otrzyma się katalizator o dobrych parametrach, jeśli materiałem przejmującym ciepło z ciekłej lawy będzie wcześniej zestalony katalizator zamiast warstwy ochronnej pokrywającej naczynie.

Według wynalazku najprostszym sposobem zestalania i schłodzenia lawy prowadzącym do uzyskania aktywnego i termostabilnego katalizatora jest zmieszanie wcześniej wytopionego i ostudzonego katalizatora z lawą katalizatora. Wymieszanie z jednoczesnym zestaleniem i schłodzeniem następuje poprzez wylanie lawy na kęsy katalizatora lub wcześniej zakrzepłą lawę. Można również zestalić i schłodzić lawę przez wprowadzenie kęsów stałego katalizatora do naczynia, w którym znajduje się ciekła lawa. W celu zapewnienia szybkiego zestalania a następnie schłodzenia lawy według patentu nr 142 594 przeprowadza się mieszanie strumienia lawy ze strumieniem stałego granulowanego katalizatora i/lub ze strumieniem stałego katalizatora zmieszanego z gazem i/lub cieczą. Na podstawie przebadanej grupy katalizatorów stwierdzono, że otrzymane katalizatory charakteryzują się dużą jednorodnością, termostabilnością oraz dużą wytrzymałością mechaniczną a ponadto realizacja tego procesu jest prosta w warunkach przemysłowych.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają zakresu jego stosowania. Właściwości katalizatorów wytwarzanych według przedstawionych przykładów badano przy zachowaniu następujących metod i warunków. Próbkę katalizatora o wymiarach 1.2 - 1.5 mm zredukowano w temperaturze od 648 do 823 K mieszaniną azotowo-wodorową 1:3/ przy szybkości przepływu 25000 h^{-1} . Aktywność katalizatorów zredukowanych określano w warunkach laboratoryjnych w reaktorze różniczkowym przy ciśnieniu 5 MPa i szybkości przepływu mieszaniny azotu i wodoru 25000 h^{-1} . Za miarę aktywności katalizatora przyjęto stężenie amoniaku na wyjściu z reaktora. Termostabilność określano w tych samych warunkach po przegrzaniu katalizatora w temperaturze 913 K w czasie 15 godz. pod ciśnieniem atmosferycznym.

P r z y k ł a d I. Katalizator otrzymano przez stopienie magnetytu naturalnego z dodatkiem 0,8% K_2O , 2,6% Al_2O_3 , 3,0% CaO , 0,6% MgO i 0,8% SiO_2 . Lawę katalizatora wylano do naczynia napełnionego kawałkami o wymiarach 50 - 100 mm wcześniej wytopionego i zastygłego katalizatora o tym samym składzie chemicznym. Stosunek masowy lawy do katalizatora wynosił 1:1. Równolegle tę samą lawę katalizatora wylano do metalowego naczynia. Na tak otrzymanych i jednakowo zredukowanych katalizatorach w temperaturze 743 K uzyskano w gazie wylotowym z reaktora odpowiednio 2,85 i 2,67% NH_3 . Katalizator otrzymany przez mieszanie ciekłej lawy z chłodnymi kawałkami katalizatora był o około 7% aktywniejszy od katalizatora chłodzonego w metalowym naczyniu. Po przegrzaniu obu katalizatorów różnica w ich aktywnościach była jeszcze większa. Katalizator chłodzony przez wylanie lawy na kęsy katalizatora był o 15% aktywniejszy od katalizatora chłodzonego w metalowym naczyniu.

P r z y k ł a d II. Lawę katalizatora otrzymano tak jak w przykładzie pierwszym. Do lawy katalizatora wrzucono kęsy katalizatora o wymiarach 100 - 150 mm wcześniej wytopionego i schłodzonego katalizatora przemysłowego A6-1. Stosunek masowy lawy do stałego katalizatora wynosił około 2:1. Tak uzyskany katalizator był aktywniejszy od katalizatora chłodzonego w metalowym naczyniu o 6% i od katalizatora A6-1 o 5%. Po przegrzaniu tych katalizatorów zmierzono stężenia amoniaku na wylocie z reaktora. Wynosiły one:

- dla katalizatora A6-1 - 3,30% NH_3
- dla katalizatora chłodzonego przez zanurzenie kęsów katalizatora A6-1 w jego lawie - 2,45% NH_3
- dla katalizatora chłodzonego w metalowym naczyniu - 2,03% NH_3 .

P r z y k ł a d III. Lawę katalizatora otrzymano tak jak w przykładzie I. W trakcie wylewania lawy do naczynia, w którym zachodził proces krzepnięcia lawy, dozowano jednocześnie drobnozmielony katalizator przemysłowy A6. Stosunek masowy lawy katalizatora do katalizatora stałego wynosił około 4:1. Tak uzyskany katalizator był aktywniejszy od katalizatora ochłodzonego w metalowym naczyniu przed przegrzaniem o około 7%, a po przegrzaniu tych katalizatorów o 15%.

P r z y k ł a d IV. Lawę katalizatora otrzymano tak jak w przykładzie I. Na strumień wyciekającej lawy z naczynia, w którym zachodził proces topienia skierowano strumień powietrza z wcześniej otrzymanym drobnozmielonym o tym samym składzie chemicznym katalizatorem pod ciśnieniem 1 MPa. Stosunek masowy lawy katalizatora do katalizatora stałego wynosił około 2:1. Tak uzyskany katalizator był aktywniejszy od katalizatora ochłodzonego w metalowym naczyniu w temperaturze 743K o 8%, a po przegrzaniu tych katalizatorów o 15%.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania stopowego katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku otrzymanego ze stopionej lawy magnetytu i promotorów, a następnie schłodzenie stopionej lawy katalizatora z różnymi szybkościami, przy czym zestalanie przeprowadza się z szybkością odprowadzenia ciepła większą od 0,6 kJ/kg.s i trwa jak najkrócej, a schładzanie przeprowadza się w jednym lub więcej etapach do temperatury 870 K i przebiega wolno z szybkością od 1000 K/h do 20 K/h i dalej redukuje według patentu nr 142 594 z n a m i e n n y t y m, że zestalanie i schładzanie lawy katalizatora przeprowadza się przez jej zmieszanie ze stałym katalizatorem stopowym.

2. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że zestalanie i ochłodzenie przeprowadza się przez wylanie lawy katalizatora do naczynia ze stałym katalizatorem.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zestalanie i ochłodzenie przeprowadza się przez wprowadzenie do naczynia z lawą stałego katalizatora.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zestalanie i ochłodzenie lawy katalizatora przeprowadza się przez zmieszanie strumienia lawy ze strumieniem stałego katalizatora i/lub stałego katalizatora zmieszanego z gazem i/lub cieczą.