



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.³ B01J 23/00

Zgłoszono: 28.11.78 (P. 211333)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 22.10.79

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982

Twórcy wynalazku: Józef Kępiński, Waldemar Morawski, Kazimierz Kałucki
Ryszard Kaleńczuk

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Szczecińska, Szczecin (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora do niskotemperaturowej syntezy amoniaku i katalizator do niskotemperaturowej syntezy amoniaku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do niskotemperaturowej syntezy amoniaku oraz katalizator do niskotemperaturowej syntezy amoniaku z azotu i wodoru pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, w złożu stacjonarnym lub fluidalnym.

Znane są katalizatory do niskotemperaturowej syntezy amoniaku z azotu i wodoru, są to trójskładnikowe związki warstwowe typu grafit — chlorek metalu przejściowego — metal alkaliczny. Katalizatory te otrzymuje się działając parami chlorków metali przejściowych na grafit w temperaturze 573–623 K i następnie na otrzymany związek warstwowy grafitchlorok metalu przejściowego w temperaturze 573–673 K działając parami metalu alkalicznego pod próżnią.

Znany jest sposób wytwarzania katalizatora stosowanego w syntezie amoniaku polegający na tym, że nośnik katalizatora nasycy się składnikiem aktywnym, po czym nasycony nośnik ogrzewa się w atmosferze redukującej po każdym nasyceniu.

Katalizator wytworzony tym sposobem posiada jako nośnik węgiel z zawartością grafitu o ściśle określonych wymiarach geometrycznych. Składnikiem aktywnym są metale przejściowe grupy VB, VIB, VIIB i VIII układu okresowego w ilości 0,1–50% wagowych oraz jony metalu modyfikującego wybrane z grupy IA lub IIA układu okresowego, lub z lantanowców, lub aktynowców w ilości 0,1–4-krotnej w stosunku do zawartości metalu przejściowego.

Znane katalizatory do niskotemperaturowej syntezy amoniaku typu grafit — chlorek metalu przejściowego — metal alkaliczny lub typu węgiel z zawartością grafitu — metal przejściowy — metal alkaliczny wykazują niezadawalającą aktywność oraz ulegają szybkiemu ścieraniu, szczególnie podczas pracy w złożu fluidalnym.

Katalizator posiadający korzystne własności powinien charakteryzować się wysoką aktywnością w warunkach długookresowej pracy oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną w szczególności odpornością na ścieranie.

Celem wynalazku jest usunięcie wskazanych niedogodności znanych katalizatorów niskotemperaturowej syntezy amoniaku przez opracowanie sposobu wytwarzania katalizatora o wysokiej aktywności i zwiększonej odporności mechanicznej w szczególności na ścieranie.

Według wynalazku trójskładnikowy związek warstwowy grafit — chlorek metalu przejściowego — metal alkaliczny, w którym metal przejściowy oznacza metale III, IV i VIII grupy oraz V, VI i VII podgrupy

układu okresowego, otrzymany dowolnym znanym sposobem osadza się na trwałych nośnikach tlenkowych, korzystnie posiadających własności elektronodonorowe w szczególności na tlenkach metali I i/lub II i/lub III i/lub IV grupy układu okresowego.

Proces wytwarzania katalizatora do niskotemperaturowej syntezy amoniaku składa się zasadniczo z dwóch głównych etapów.

Pierwszy etap wytwarzania katalizatora polega na wytworzeniu znanymi sposobami trójskładnikowego związku warstwowego grafit — chlorek metalu przejściowego — metal alkaliczny.

Etap drugi wytwarzania katalizatora polega na zmieszaniu mechanicznym wytworzonego w etapie pierwszym związku trójskładnikowego z odpowiednio rozdrobnionymi tlenkami metali korzystnie I–IV grupy układu okresowego jak na przykład Al_2O_3 , CaO , K_2O , TiO_2 , SiO_2 , MgO i inne. Wymienione tlenki I–IV grupy układu okresowego można też dodawać bezpośrednio w trakcie wytwarzania związku trójskładnikowego.

Po zmieszaniu i uplastycznieniu masy katalitycznej, korzystnie z niewielkim dodatkiem wody masę formuje się i suszy przez kilka godzin w temperaturze otoczenia i następnie aktywuje w temperaturze 378–423 K.

Katalizator do niskotemperaturowej syntezy amoniaku z azotu i wodoru, wytworzony sposobem według wynalazku, zawiera 10–90 części wagowych trójskładnikowego związku warstwowego typu grafit — chlorek metalu przejściowego — metal alkaliczny w którym metal przejściowy oznacza metale III, IV i VIII grupy oraz V, VI i VII podgrupy układu okresowego i 90–10 części wagowych tlenków metalicznych lub ich mieszaniny, metali I i/lub II i/lub III i/lub IV grupy układu okresowego.

O własnościach katalizatora decyduje jego ogólny skład chemiczny oraz w dużej mierze jego struktura wynikająca ze sposobu wytwarzania.

Katalizator według wynalazku charakteryzuje się wysoką aktywnością w warunkach pracy oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną wymaganą ze względu na możliwość kruszenia się katalizatora podczas pracy.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach, które jednakże nie ograniczają zakresu jego stosowania.

Przykład I. Do szklanej ampuly wsypano około 5 g grafitu typu Sri Lanca i 15 g pylistego chlorku żelazowego. Po wytworzeniu ciśnienia 10^{-6} Pa zatapiano ampulę i mieszaninę ogrzewano przez 20 godzin utrzymując temperaturę do 573 K.

Wytworzony związek warstwowy grafit — FeCl_3 przemywano wodą destylowaną w celu rozpuszczenia nadmiaru nieprzereagowanego chlorku żelazowego po czym suszono go w temperaturze do 400 K. Tak wytworzony związek warstwowy naparowywano parami metalicznego potasu w temperaturze do 623 K i pod obniżonym ciśnieniem celem otrzymania trójskładnikowego związku warstwowego grafit — FeCl_3 — potas. Następnie do porcelanowego moździerza wsypano 9 g trójskładnikowego związku warstwowego grafit — chlorek żelazowy — potas o stosunku wagowym potasu do żelaza równym 3 : 1. Następnie dodano 4,5 g glinki kaolinowej, 2,25 g tlenku magnezowego, 2,25 g tlenku glinowego i 2,25 g tlenku wapniowego, po czym całość wymieszano przez ucieranie. Masę katalityczną formowano w prasie ręcznej na tabletki o średnicy 5 mm i wysokości 7 mm. Następnie uformowane tabletki suszono przez okres 24 godzin w temperaturze otoczenia i potem aktywowano przez okres 3 godzin w temperaturze 378 K.

Przykład II. Do szklanej ampuly wsypano około 5 g grafitu typu Sri Lanca i 15 g pylistego chlorku żelazowego. Po wytworzeniu ciśnienia 10^{-6} Pa zatapiano ampulę i mieszaninę ogrzewano przez 20 godzin utrzymując temperaturę do 573 K. Wytworzony związek warstwowy grafit — FeCl_3 przemywano wodą destylowaną w celu rozpuszczenia nadmiaru nieprzereagowanego chlorku żelazowego po czym suszono go w temperaturze do 400 K. Tak wytworzony związek warstwowy naparowywano parami metalicznego potasu w temperaturze do 623 K i pod obniżonym ciśnieniem celem otrzymania trójskładnikowego związku warstwowego grafit — FeCl_3 — potas. Następnie do porcelanowego moździerza wsypano 11,3 g trójskładnikowego związku grafit — chlorek żelazowy — potas o stosunku wagowym potasu do żelaza równym 3,7 : 1. Następnie dodano 10 g tlenku magnezowego, 1 g tlenku wapniowego i 1 g tlenku barowego, po czym całość wymieszano przez ucieranie. Masę katalityczną formowano w prasie ręcznej na tabletki o średnicy 5 mm i wysokości 7 mm. Następnie uformowane tabletki suszono przez okres 24 godzin w temperaturze otoczenia i potem aktywowano przez okres 3 godzin w temperaturze 400 K.

Na katalizatorze wytworzonym według przykładu I uzyskano w reaktorze przepływowym przy parametrach przepływu: temperatura — 567 K, obciążenie — 200 godz^{-1} , ciśnienie atmosferyczne, szybkość tworzenia amoniaku z azotu i wodoru równą

$$0,085 \frac{\text{dm}^3 \text{NH}_3}{\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{h}}$$

Na katalizatorze wytworzonym według przykładu II uzyskano przy temperaturze 533 K i pozostałych warunkach identycznych jak wyżej, szybkość tworzenia amoniaku z azotu i wodoru równą

$$0,085 \frac{\text{dm}^3 \text{NH}_3}{\text{kg}_{\text{kat}} \cdot \text{h}}$$

Uzyskane wartości liczbowe szybkości tworzenia się amoniaku z azotu i wodoru są wielokrotnie wyższe niż uzyskiwane w identycznych warunkach na znanych katalizatorach syntezy amoniaku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do niskotemperaturowej syntezy amoniaku, składającego się z trójskładnikowego związku warstwowego grafit — chlorek metalu przejściowego — metal alkaliczny, gdzie metal przejściowy oznacza metale III, IV i VIII grupy oraz V, VI i VII podgrupy układu okresowego, polegający na nasyceniu grafitowego nośnika katalizatora składnikami aktywnymi przez ogrzewanie i następnie aktywację, **znamienny** tym, że związek warstwowy grafit — chlorek metalu przejściowego — metal alkaliczny, w którym metal przejściowy posiada wyżej podane znaczenie, miesza się z rozdrobnionymi tlenkami metali, korzystnie I i/lub II i/lub III i/lub IV grupy układu okresowego, korzystnie z niewielkim dodatkiem wody, po czym po uplastycznieniu i uformowaniu masę suszy się w temperaturze otoczenia i następnie poddaje aktywacji w temperaturze 378–423 K.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że tlenki metali I i/lub II i/lub III i/lub IV grupy układu okresowego miesza się z trójskładnikowym związkiem warstwowym w trakcie jego wytwarzania i/lub po jego wytworzeniu.

3. Katalizator do niskotemperaturowej syntezy amoniaku z azotu i wodoru zawierający trójskładnikowy związek warstwowy grafit — chlorek metalu przejściowego — metal alkaliczny, gdzie metal przejściowy oznacza metale III, IV i VIII grupy oraz V, VI i VII podgrupy układu okresowego, **znamienny** tym, że zawiera 10–90 części wagowych trójskładnikowego związku warstwowego grafit — chlorek metalu przejściowego — metal alkaliczny w którym metal przejściowy ma wyżej podane znaczenie oraz 90–10 części wagowych tlenków metalicznych, korzystnie I i/lub II i/lub III i/lub IV grupy układu okresowego.