



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.02.1971 (P. 146097)

Pierwszeństwo: 09.02.1970 Francja

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 16.08.1976

MKP C01b 21/26
B01j 11/50

Int. Cl.² C01B 21/26
B01J 29/30

Twórcy wynalazku: Michel Senes, Pierre Lhonore

Uprawniony z patentu: Société Chimique de la Grande Paroisse, Azote
et Produits Chimiques, Paryż (Francja)

**Sposób wytwarzania katalizatora do procesu utleniania amoniaku
do tlenków azotu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do procesu utleniania amoniaku do tlenków azotu, a szczególnie do bezwodnika azotowego, który jest produktem przejściowym w cyklu produkcji kwasu azotowego.

W przemyśle kwasu azotowego z reguły stosuje się katalizatory z czystej platyny lub ze stopów metali z grupy platynowców, w postaci siatki z drutu o grubości od kilku setnych do kilku dziesiątych części milimetra.

Wiadomym jest, że w niskiej temperaturze katalityczne utlenianie amoniaku prowadzi głównie do wytworzenia NO i NO₂ z N₂, jako produktów ubocznych, natomiast w wysokiej temperaturze uprzywilejowane jest utlenianie do NO, a produkty uboczne stanowią N₂O i N₂.

W znanych technologiach, opartych na procesach katalitycznych, na duże trudności napotyka odpowiednie ustawienie selektywności procesu, co spowodowane jest nieznaczoną grubością warstwy aktywnej, wyznaczoną grubością drutu tworzącego siatkę. Przykładowo, w przypadku reaktora o średnicy 3 m, pracującego pod niskim ciśnieniem, całkowita grubość siatki wynosi od ułamka milimetra do kilku milimetrów.

Ponadto, katalizatory z siatki metalowej stosunkowo szybko zaczynają tracić aktywność. Wymiana, naprawa czy regeneracja klasycznych katalizatorów wymagają kosztownych wyłączeń instalacji z ruchu.

2

Proponowano również nakładanie cienkiej, ciągłej lub prawie ciągłej katalitycznej warstwy metalu lub stopu metalu z grupy platynowców na wewnętrznych powierzchniach kanałów przepływowych i w makroporach jednorodnej, ognioodpornej struktury. Takie rozwiązanie nie eliminuje trudności związanych z brakiem selektywności.

Własności katalityczne są w znacznej mierze uzależnione od stopnia rozdrobnienia i struktury materiału aktywnego, rodzaju nośnika, jego porowatości i związania z rzeczonym materiałem aktywnym oraz od parametrów. W przypadku czystego metalu lub stopu parametry te są określone i nie ma możliwości ich zmiany.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora selektywnego, stabilnego termicznie, mechanicznie i strukturalnie, o wysokiej twardości, odpornego na ścieranie.

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku są katalizatorami kompleksowymi o ograniczonej porowatości, o powierzchni właściwej wynoszącej 0,02—2 m²/g, zawierającymi materiał aktywny związany wiązaniami typu ceramicznego z nośnikiem, który stanowią trudno topliwe tlenki, takie jak magnezja, krzemionka, czy dwutlenek cyrkonu.

Zgodnie z wynalazkiem, materiałem aktywnym katalizatorów jest metal z grupy platynowców, a zawartość materiału aktywnego w kompozycji wynosi 0,5—1, korzystnie 0,7%. Metal z grupy platy-

nowców jest związany z promotorami- tlenkami metali, takimi jak tlenki żelaza, niklu, kobaltu, tytanu, wanadu, bizmutu lub molibdenu.

Zastosowanie jako promotorów tlenków metali, a szczególnie magnetytu Fe_3O_4 , pięciotlenku wanadu V_2O_5 , tlenku kobaltowego CoO , czy tlenku niklowego NiO , tlenku bizmutu i hematytu Fe_2O_3 prowadzi do szczególnej struktury siatki krystalicznej, w której związaniu ulega znaczna liczba atomów tlenu, co stwarza korzystne warunki katalizacji reakcji utleniania.

Działanie katalityczne wykazują również kompozycje nie zawierające platyny ani też innego metalu z grupy platynowców. W kompozycjach tych materiał aktywny stanowi jeden lub dwa różne tlenki metali — promotory, związane wiązaniami typu ceramicznego z trudno topliwym nośnikiem.

Zgodnie z wynalazkiem, promotory, stosowane oddzielnie lub równolegle i ewentualnie łącznie z metalami z grupy platynowców, mają w katalizatorze następujące udziały:

zawartość Fe_3O_4 5 —10, korzystnie około 7,9%
 zawartość Fe_2O_3 9 —15, korzystnie około 9,9%
 zawartość V_2O_5 0,5— 2, korzystnie około 0,9—1,1%
 zawartość NiO 4 —10, korzystnie około 8,5%
 zawartość CoO 9 —15, korzystnie około 12%
 zawartość tlenku bizmutu 5—15, korzystnie około 12%.

Wysokotopliwe tlenki, stosowane oddzielnie lub łącznie mają w kompozycjach katalitycznych udziały następujące:

magnezja MgO 35—55, korzystnie 40—50%
 krzemionka SiO_2 6—10, korzystnie około 8%
 dwutlenek cynkonu ZrO_2 25—35, korzystnie około 30%.

W sposobie według wynalazku kompleksowe katalizatory o ograniczonej porowatości, wytwarza się drogą spiekania kompozycji katalitycznych w wysokiej temperaturze, co najmniej 1300°C , które nadaje im charakter stałych stopów. Przed spiekaniem składniki katalizatora dokładnie miesza się i sprasowuje pod ciśnieniem rzędu 100—10000 barów.

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku nadają się szczególnie do utleniania amoniaku w złożu nieruchomym. Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się przepuszczając przez wyżej opisaną kompozycję mieszaninę reakcyjną o stosunku amoniaku do sumy składników amoniak + powietrze 0,05—0,14, z bardzo wysoką szybkością objętościową 10000—500000 N litrów/godzinę na litr katalizatora, pod ciśnieniem absolutnym 1—60 barów, w temperaturze wejściowej rzędu 150°C .

Według jednego z wariantów sposobu, powietrze stanowiące składnik mieszanki ewentualnie wzbogaca się w tlen. Zastosowanie opisanych kompozycji w złożu nieruchomym pozwala zastąpić klasyczne reaktory rurkami o małej średnicy.

Własności kompozycji katalitycznych, a szczególnie odporność mechaniczna i wysoka twardość czynią je szczególnie cennymi w zastosowaniu do katalitycznego utleniania w złożu fluidyzacyjnym.

Utleniani ew złożu fluidyzacyjnym można prze-

prowadzić przy bardzo wysokim ciśnieniu, sięgającym 60 barów. Mieszaninę reakcyjną wprowadza się nad kompozycję według wynalazku o granulacji 60—250 μ , w temperaturze $500\text{--}800^\circ\text{C}$, z szybkością objętościową 3500—20000 N litrów/godzinę na litr katalizatora. Stosunek amoniaku do sumy amoniak + powietrze, ewentualnie wzbogacone w tlen wynosi 0,05—0,14.

Stabilność termiczna nowego katalizatora pozwala na stosowanie go w temperaturze $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ bez wywoływania zmian strukturalnych i utraty odporności mechanicznej. W niskiej temperaturze, rzędu $500\text{--}800^\circ\text{C}$, katalizator wykazuje wysoką odporność na ścieranie, co pozwala stosować go, z dobrymi wynikami, w złożu fluidyzacyjnym.

Katalizator według wynalazku wykazuje szczególną strukturę siatki krystalicznej, w której związaniu ulega znaczna liczba atomów tlenu, struktura ta nadaje mu zupełnie szczególne własności katalityczne.

Nowe katalizatory według wynalazku pozwalają utleniać, przy tej samej ilości materiału aktywnego, znacznie większe ilości amoniaku, niż to jest możliwe przy użyciu klasycznych siatek platynowych. Ilość utlenianego amoniaku, w przeliczeniu na jednostkę materiału aktywnego, może dwunastokrotnie przekraczać wartości uzyskiwane dotychczas.

Temperatura procesu jest o około 100°C niższa niż w przypadku stosowania siatek platynowych.

Nowe katalizatory stwarzają możliwość operowania z dużą szybkością objętościową, szczególnie w przypadku złoża nieruchomego, przeprowadzania reakcji utleniania w szerokim zakresie ciśnienia i, w przypadku wysokiego ciśnienia, z zadowalającą wydajnością.

Poniższe przykłady ilustrują wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Katalizator sporządza się dokładnie mieszając składniki, następnie sprasowuje je pod ciśnieniem około 1000 barów i spieka w temperaturze $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$, otrzymuje się kompozycję o następującym składzie, wyrażonym w częściach wagowych.

Skład kompozycji A

NiO	8,5%
MgO	49,6%
SiO_2	8,6%
ZrO_2	31,7%
V_2O_5	0,9%
Pt	0,7%

powierzchnia właściwa: $0,30\text{ m}^2/\text{g}$

Katalizator A załadowuje się do reaktora rurowego wyposażonego w wymiennik ciepła, pozwalający na utrzymywanie złoża katalitycznego w określonej temperaturze.

Mieszaninę NH_3 + powietrze podgrzewa się wstępnie do temperatury 150°C . W reaktorze następuje utlenienie amoniaku. Sprawność procesu wyraża się w % utlenionego amoniaku na podstawie analizy składu gazu opuszczającego reaktor.

Wyniki próby w złożu nieruchomym przedstawiono w tablicy 1.

TE — temperatura na wlocie, TM — temperatura

środoiska reakcji, TS — temperatura na wylocie. NH_3/Pt oznacza stosunek wprowadzonego amoniaku, wyrażony w kg/godz. do wyrażonej w kg zawartości platyny w katalizatorze.

niaku, wyrażony w kg/godz. do wyrażonej w kg zawartości platyny w katalizatorze.

Tablica 1

Nr próby	VVH	NH_3/Pt	NH_3/NH_3 + powietrze	Ciśnienie bary	Temperatura katalizatora			Wydajność %
					TE °C	TM °C	TS °C	
1	100000	780	0,096	1	150	820	875	92
2	150000	1170	0,096	1	150	820	875	94
3	200000	1560	0,096	1	150	800	850	96
4	250000	1950	0,096	1	150	800	850	94
5	400000	3120	0,096	1	150	800	850	92
6	500000	3980	0,096	1	150	800	850	88
7	200000	1560	0,096	1	150	700	750	95

VVH oznacza szybkość objętościową, to znaczy stosunek NH_3 + powietrze w Nl/godz. do objętości katalizatora w litrach. NH_3/NH_3 + powietrze oznacza stosunek wprowadzanego NH_3 w N litrach do mieszaniny NH_3 + powietrze w N litrach.

Wydajność oznacza wyrażony w procentach stosunek ilości amoniaku przemienionego w kwas azotowy do ilości amoniaku wprowadzanego.

Dla celów porównawczych, w tablicy 2 przedstawiono wyniki uzyskane w optymalnych warunkach przemysłowych przy stosowaniu siatki platynowej.

Tablica 2

NH_3/Pt	NH_3/NH_3 + powietrze	Ciśnienie bary	Temperatura mieszaniny gazów		Temperatura siatki	Wydajność %
			wylotowych °C	wylotowych °C		
133	0,096	1	130	790	840	96

Porównanie próby Nr 7 z tablicy 1 kolumna 3 z próbą przedstawioną w tablicy 2 kolumna 1 wykazuje, że kompozycja katalityczna według wynalazku pozwala na przeróbkę 11,7 razy więcej amoniaku niż jest to możliwe w przypadku klasycznych siatek platynowych o takiej samej zawartości platyny.

Ponadto, w przypadku stosowania sposobu według wynalazku temperatura jest o około 100°C niższa niż w przypadku stosowania siatki platynowej.

Przykład II. Sporządza się katalizator nie zawierający platyny ani metali z grupy platynowej,

co, przez zmieszanie i spiekanie składników w temperaturze co najmniej 1300°C , otrzymuje się kompozycję katalityczną o składzie:

Skład kompozycji B

NiO	7,9%
V_2O_5	1,0%
MgO	45,0%
ZrO_2	29,2%
SiO_2	8,0%
Fe_2O_3	7,9%

Kompozycję B bada się w reaktorze opisanym w przykładzie I. Wyniki badań przeprowadzonych w złożu nieruchomym przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Nr próby	VVH	NH_3/NH_3 + powietrze	Ciśnienie bary	Temperatura katalizatora			Wydajność %
				TE °C	TM °C	TS °C	
1	50000	0,096	1	150	800	850	84
2	100000	0,096	1	150	800	850	84
3	150000	0,096	1	150	800	850	80
4	200000	0,096	1	150	800	850	70
5	10000	0,096	1	150	800	850	94

Przykład III. Kompozycję katalityczną C sporządza się w takich samych warunkach jak opisane w przykładach I i II kompozycje A i B.

Skład kompozycji C

CoO	12 %
V ₂ O ₅	1,0%
MgO	42,1%

⁵ Badania kompozycji C przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie I.

W tablicy 4 podano warunki i wyniki próby.

Tablica 4

Nr próby	VVH	NH ₃ /NH ₃ + powietrze	Ciśnienie bary	Temperatura katalizatora			Wydajność %
				TE °C	TM °C	TS °C	
1	50000	0,096	1	150	750	800	86
2	100000	0,096	1	150	750	800	86
3	150000	0,096	1	150	750	800	84
4	200000	0,096	1	150	750	800	72
5	10000	0,096	1	150	750	800	94

Przykład IV. Przykład dotyczy próby o charakterze porównawczym.

Katalizator sporządza się w sposób różniący się od opisanego w przykładzie I.

Tlenek glinu impregnuje się roztworem kwasu

chloroplatynowego w takiej ilości, by po prażeniu w temperaturze 900°C stosunek platyny do nośnika wynosił 2%. Powierzchnia właściwa katalizatora wynosi 86,5 m²/g, średni wymiar porów 92 Å. Katalizator D bada się w sposób opisany w przykładzie I. Wyniki przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5

Nr próby	VVH	NH ₃ /NH ₃ + powietrze	Ciśnienie bary	Temperatura katalizatora			Wydajność %
				TE °C	TM °C	TS °C	
1	100000	0,096	1	150	820	832	34
2	150000	0,096	1	150	835	845	32
3	200000	0,096	1	150	800	821	28
4	250000	0,096	1	150	830	835	24
5	300000	0,096	1	150	910	900	28
6	300000	0,096	1	150	875	865	24

W porównaniu z wynikami uzyskanymi w próbie opisanej w przykładzie I sprawność utleniania amoniaku jest niska.

Wysoka zawartość platyny w katalizatorze L/2% wobec 0,7% w przypadku kompozycji A/ wykazuje, że platyna nie jest jedynym czynnikiem katalizującym utlenianie amoniaku.

⁴⁵ Przykład V. Do reaktora fluidyzacyjnego wprowadza się kompozycję katalityczną A z przykładu I, uprzednio zmieloną w stopniu umożliwiającym uzależnienie fluidyzacji od szybkości przepływu mieszanki gazowej NH₃ + powietrze. Reaktor wyposażony jest w wymiennik umożliwiający odprowadzanie ciepła reakcji. Wyniki próby ⁵⁰ przedstawiono w tablicy 6.

Tablica 6

Nr próby	VVH:	NH ₃ /NH ₃ + powietrze	Ciśnienie bary	Tem. złoża fluidyzacyjnego °C	Wydajność %
1	3500	0,096	1	750	71
2	5000	0,096	1	750	73
3	7450	0,096	1	750	82
4	10000	0,096	1	750	92
5	12000	0,096	1	750	95
6	17000	0,096	1	750	96
7	20000	0,096	1	750	96

Fig. 1 na załączonym rysunku przedstawia krzywą zależności wydajności procesu od szybkości objętościowej (VVH) zdefiniowanej jak wyżej. Wartości VVH, wyrażone w Nl/godz. naniesiono na osi odciętych, a wydajności (Rt) na osi rzędnych.

Jak widać, sprawność osiąga wartości interesujące z przemysłowego punktu widzenia przy szybkości powyżej 10000 Nl/godz.

Przykład VI. Przeprowadzono, w złożu fluidyzacyjnym, próby porównujące kompozycję katalityczną A z katalizatorem D. Próby przeprowadzo-

no w reaktorze fluidyzacyjnym opisanym w przykładzie V. We wszystkich próbach szybkość objętościowa wynosiła 15000 Nl/godz. , stosunek $\text{NH}_3/\text{NH}_3 + \text{powietrze}$ 0,096, a ciśnienie w reaktorze 1 bar.

Porównawcze wyniki, wyrażone w % utlenionego NH_3 przedstawiono w tablicy 7, a sprawność procesu w funkcji temperatury zilustrowano krzywymi A i D na fig. 2 załączonego rysunku. Wydajność (Rt) wyrażoną w % utlenionego NH_3 naniesiono na rzędną, temperaturę złoża fluidyzacyjnego, wyrażoną w $^{\circ}\text{C}$ (T) na odciętą.

Tablica 7

Nr próby	Kompozycja A		Kompozycja D	
	temperatura złoża fluidyzacyjnego $^{\circ}\text{C}$	wydajność %	temperatura złoża fluidyzacyjnego $^{\circ}\text{C}$	wydajność %
1	525	75	528	43
2	565	85	560	48
3	630	87	610	54
4	670	93	640	50
5	780	94	700	55

Powyższa próba porównawcza, wykonana w złożu fluidyzacyjnym, wykazuje wyższość kompozycji A, według wynalazku nad katalizatorem o wysokiej zawartości platyny naniesionej cienką, ciągłą warstwą na obojętny nośnik.

Przykład VII. W próbach przeprowadzonych w złożu nieruchomym zbadano własności katalizatora przy różnym ciśnieniu, wyrażone wydajnością utleniania NH_3 w %. W serii prób, których wyniki przedstawiono w tablicy 8, stosunek $\text{NH}_3/\text{NH}_3 + \text{powietrze}$ wynosił 0,096, szybkość objętościowa VVH 200000 Nl/godz. , a temperatura miała podobne wartości, na wylocie wynosiła 875°C .

Tablica 8

Ciśnienie bary	Wydajność %
1	96
10	95
25	95
40	88

Krzywa na fig. 3 załączonego rysunku ilustruje wpływ ciśnienia na sprawność procesu. Ciśnienie (P) naniesiono na odciętą a wydajność (Rt) utleniania NH_3 na rzędną.

Jak widać, katalizator wykazuje pod ciśnieniem doskonałe własności. Katalizator tego typu może znaleźć zastosowanie w złożu nieruchomym, umiejscowionym w rurze o małej średnicy, wytrzymałej na działanie wysokiego ciśnienia.

Przykład VIII. Przeprowadzono próby kompozycji katalitycznej A w złożu fluidyzacyjnym z przykładu V, przy różnym ciśnieniu.

Warunki doświadczenia były następujące:

$\text{NH}_3/\text{NH}_3 + \text{powietrze} = 0,096$

VVH = 20000 N litrów/godz.

temperatura złoża fluidyzacyjnego = 750°C

Wyniki przedstawiono w tablicy 9.

Tablica 9

Ciśnienie bary	Wydajność %
1	96
20	95
35	93
48	91
60	98

Jak wynika z powyższych danych, własności kompozycji katalitycznej są doskonałe, a sprawność utleniania NH_3 wysoka, nawet przy wysokim ciśnieniu.

Powyższe wyniki zilustrowano krzywą na fig. 4 załączonego rysunku, nanosząc, podobnie jak poprzednio, wydajność na rzędną, a ciśnienie na odciętą.

Przykład IX. Przygotowuje się kompozycję katalityczną E w warunkach opisanych w przykładach I i II.

Skład kompozycji E:

Bi_2O_3	10%
V_2O_5	1%
MgO	42,1%
ZrO_2	29%
SiO_2	8%
Fe_2O_3	9,9%

Kompozycję E bada się w sposób opisany w przykładzie I. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 10.

Tablica 10

Nr próby	VVH	NH ₃ /NH ₃ + powietrze bary	Ciśnienie	Temperatura katalizatora			Wydajność %
				TE °C	TM °C	TS °C	
1	50000	0,096	1	150	750	800	96
2	100000	0,096	1	150	750	800	94
3	150000	0,096	1	150	750	800	94
4	200000	0,096	1	150	750	800	90
5	10000	0,096	1	150	750	800	90

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora do procesu utleniania amoniaku do tlenków azotu w złożu nieruchomym lub fluidyzacyjnym, **znamienny tym**, że sporządza się homogeniczną mieszaninę z udziałem takich tlenków metali jak 5—10% Fe₃O₄; 9—15% F₂O₃; 0,5—2% V₂O₅; 4—10% NiO; 9—15% CoO; 5—15% tlenku bizmutu i trudnotopliwego nośnika, w skład którego wchodzi takie tlenki jak 35—55% MgO; 6—10% SiO₂; 25—35% ZrO₂, przy czym

15 wszystkie wymienione tlenki można stosować pojedynczo lub w dowolnej mieszaninie oraz ewentualnie z udziałem metalu z grupy platynowców w ilości 0,5—1%, po czym mieszaninę katalityczną sprasowuje się pod ciśnieniem 1000—10000 barów, a następnie spieka w temperaturze nie niższej niż 1300°C i otrzymuje się katalizator kompleksowy o ograniczonej porowatości o powierzchni właściwej 0,02—2 mg²/g, którego materiał aktywny związany jest z nośnikiem wiązaniem typu ceramicznego.

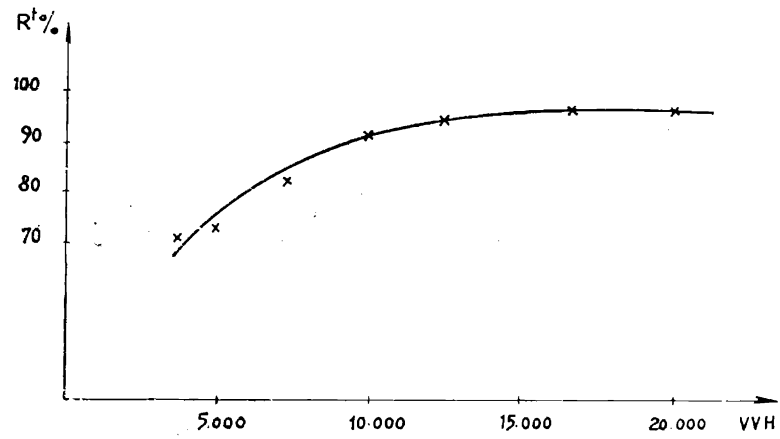


Fig. 1

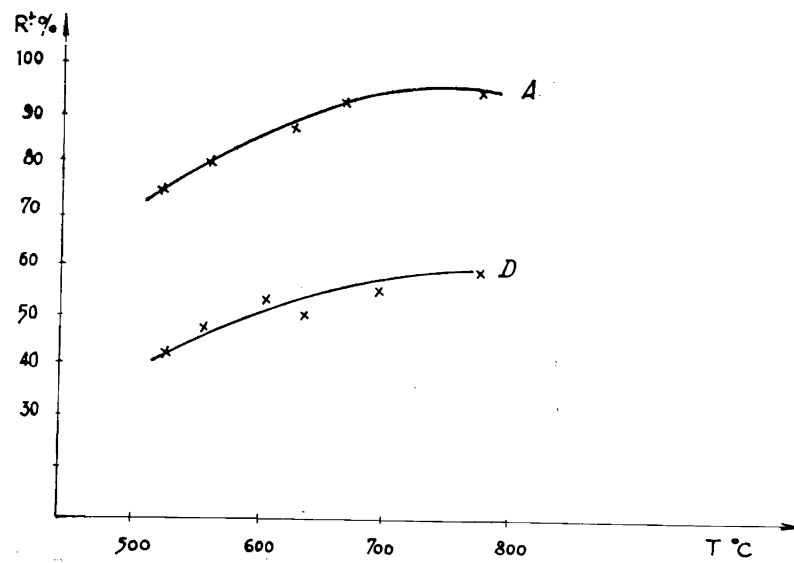


Fig. 2

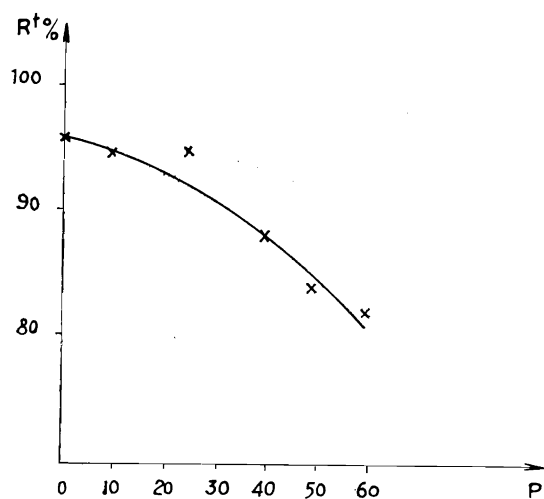


Fig. 3

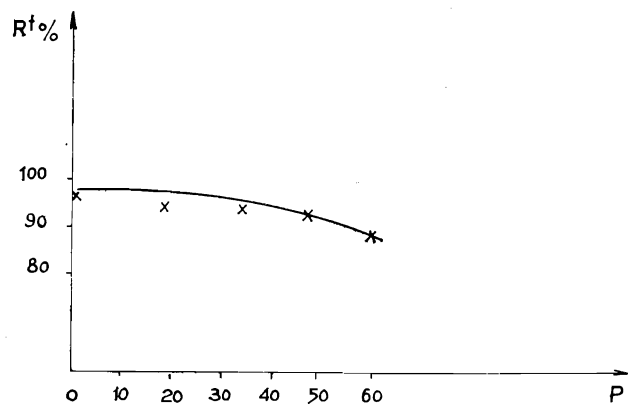


Fig. 4