

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2003 - 174**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 01 C 3/02**

**C 01 B 21/26**

**B 01 J 35/06**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **27.07.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.07.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/000937**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.10.2003**

(Věstník č. 10/2003)

(86) PCT číslo: **PCT/IB01/01692**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/010067**

(71) Přihlašovatel:  
BUTACHIMIE, Boulogne-Billancourt, FR;

(72) Původce:  
Steffen Joseph, Kembs, FR;

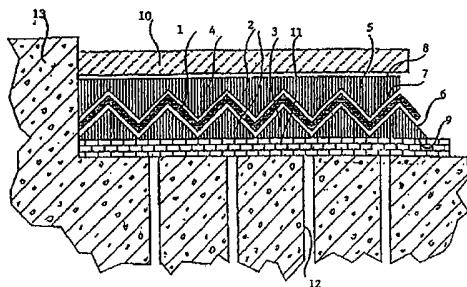
(74) Zástupce:  
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,  
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Katalytické zařízení pro provádění reakce v  
plynném mediu při vysoké teplotě**

(57) Anotace:

Katalytické zařízení pro provádění reakce v plynném mediu při vysoké teplotě jako je například syntéza HCN nebo oxidace čpavku obsahuje nejméně jeden strukturovaný materiál (1), který působí pro tuto reakci jako katalyzátor, podpěry (2), sestávající z nejméně jedné keramické části (3) jejíž struktura umožňuje průchod plynů, tato část (3) podpěry (2) má vlnitou lícni plochu (6) takovou, aby se zvětšení povrchové plochy, vytvořené zvlněním, vzhledem k plochému povrchu, alespoň rovnalo hodnotě ( $\alpha$ ), vypočítané pro pilovitá zvlnění, mezi 1,1 až 3, přičemž strukturovaný materiál je umístěn tak, aby byl držen na vlnité čelní ploše (6) části (3) a sledoval její tvar.



**CZ 2003 - 174 A3**

~~Nové~~<sup>k</sup> katalytické zařízení pro provádění reakce v plynném médiu při vysoké teplotě

#### Oblast techniky

Předložený vynález se týká katalytických reakcí v plynném médiu při vysoké teplotě, například oxidace čpavku a syntézy HCN. Určitým předmětem vynálezu je zdokonalené katalytické zařízení, které lze použít u tohoto typu reakce a reaktor, který ho obsahuje.

#### Dosavadní stav techniky

Oxidace čpavku se široce používá při výrobě kyseliny dusičné. Způsob, známý jako Ostwaldův proces, obsahuje operaci, při které prochází predehřátá směs čpavek/vzduch, obvykle obsahující 5 až 15 % obj., zejména 10 až 12 % obj., vzduchu, s vysokou lineární rychlostí (měřeno při standardních teplotních a tlakových podmínkách), katalytickým zařízením, uspořádaným přes příčný průřez reaktoru.

Syntéza kyseliny kyanovodíkové (HCN) v jediné operaci z čpavku a plynného uhlovodíku, při které se teplo potřebné pro endotermickou reakci se vytváří současnou spalovací reakcí s kyslíkem nebo plynem, obsahujícím vzduch, v přítomnosti katalyzátoru, je operace která je známá již po velmi mnoho let (US patent 1 934 838). Je známá jako Andrussův proces.

Tyto dva typy reakce používají katalyzátory ze skupiny platiny, obvykle ve formě plochého tkaného pletiva. Pracovní průřez těchto katalyzátorů je omezen rozměry reaktoru.

Aby se zvýšila produktivita těchto reaktorů, je možno zvýšit počet katalytických pletiv. Avšak za určitou tloušťku, takto vzniklý pokles tlaku působí proti zvyšování proudění reakční složky a ruší účinky lepšího výtěžku konverze. Dále mohou zvětšením tloušťky vzniknout vedlejší reakce. Proto obtíže při zvyšování výroby vyplývají při současném stavu techniky:

- z poklesu tlaku
- z počtu aktivních míst katalyzátoru (kontaktní povrchová plocha),
- z doby kontaktu katalyzátoru s reakčními složkami.

Aby se zvětšila účinná povrchová plocha katalyzátoru, v patentech US 5 160 722 a US 5 356 603 je popsáno použití katalytických pletiv, majících příčná zvlnění. I když je povrchová plocha takto zvětšena, tato zvlnění mají nízké amplitudy, zachování tvaru této soustavy je skutečně možné jen pro teploty nižší než 800 °C. Kromě toho, mechanické vlastnosti kovu se stávají nedostatečné a vzhledem k poklesu tlaku, záhyby nebo zvlnění mají sklon se pronášet. Životnost takového zařízení je proto velmi krátká, což je neslučitelné s průmyslovou výrobou.

Patentová přihláška EP 931 585 ve své části popisuje použití katalytického pletiva ve formě radiálně zvlněných kotoučů nebo kuželů, takže otáčející se hořák může sledovat zvlnění při svém otáčení okolo své osy. Avšak shora uvedené problémy zůstávají.

Úkolem předloženého vynálezu je proto vytvořit katalytické zařízení, obsahující katalyzátor, která větší geometrickou povrchovou plochu a který odolává podmínkám reakce aniž by podstatně nezvýšil pokles tlaku nebo vedlejší reakce.

### Podstata vynálezu

Předložený vynález se týká katalytického zařízení pro provádění reakce v plynném médiu při vysoké teplotě, jako např. pro syntézu HCN nebo oxidace čpavku, jehož podstata spočívá v to, že obsahuje:

- nejméně jeden strukturovaný materiál, který je účinný jako katalyzátor pro tyto reakce,
- podpěru obsahující alespoň jednu keramickou část, jejíž struktura umožňuje průchod plynů, tato část této podpěry má vlnitou čelní plochu, takže zvětšení povrchové plochy ( $\beta$ ) tvořené zvlněním vzhledem k rovinné ploše je alespoň stejné jako je zvětšení ( $\alpha$ ) pilovitých zvlnění a mezi asi 1,1 a asi 3,

kde strukturovaný materiál je uspořádán tak, aby byl přidržován na vlnité čelní ploše části podpěry a sleduje její tvar.

Prostředky, které umožňují přidržet strukturovaný materiál na vlnité čelní ploše části podpěry s výhodou sestávají z druhé části keramické podpěry, jejíž struktura umožňuje průchod plynů, druhé části, mající vlnitou čelní plochu, která je v podstatě souhlasná a komplementární s vlnitou čelní plochou první části podpěry,

a druhá část je uspořádána tak, že vlnité čelní plochy první a druhé části leží proti sobě a strukturovaný materiál je vložen mezi vlnité čelní plochy a sleduje jejich tvar. Proto pokles tlaku je s výhodou v podstatě homogenní přes celé katalytické zařízení takto vytvořené.

Mohou být použity odborníkům známé i jiné běžné prostředky pro přidržování strukturovaného materiálu na vlnitých čelních plochách první části podpěry.

Výraz "strukturovaný materiál" znamená ve smyslu předloženého vynálezu, každou soustavu pásů nebo drátů, které jsou lineární a/nebo ve formě spirálovitých součástí, kterými mohou procházet plyny. Tato soustava je např. z pletiva, tkané textilie, pletené textilie nebo jako plst a lze ji získat různými technikami jako je tkaní, pletení, šití, vyšívání a pod. S výhodou je to pletivo.

Výraz "dvě vlnité čelní plochy v podstatě souhlasného a komplementárního tvaru" znamená ve smyslu předloženého vynálezu každou kombinací dvou ploch, vykazujících zvlnění podobné velikosti a tvaru, tj. majících totožné zvýšení v povrchové ploše  $\beta$ , které je konstruováno tak, že když leží tyto plochy proti sobě, zvlnění se doplňují (jsou komplementární).

Ostatní předměty vynálezu a jeho výhody budou odborníkům zřejmé z podrobného popisu a odkazu na připojené výkresy.

#### Přehled obrázků na výkrese

Příkladné provedení předloženého vynálezu je znázorněno na připojených výkresech, kde

obr. 1 je určité schematické znázornění katalytického zařízení podle vynálezu;

obr. 2 znázorňuje parametry, které umožňují vypočítat zvětšení povrchové plochy ( $\alpha$ ) vytvořené zvlněními ve tvaru zubů pily;

#### Příklad provedení vynálezu

Podpěra 2 podle předloženého vynálezu je vyrobena z keramiky, jejíž struktura umožňuje průchod plynů. Příklady těchto keramik jsou, bez omezení, keramické pěny nebo keramická kompozita. Výraz "keramický" s výhodou znamená ve smyslu předloženého vynálezu

každý žáruvzdorný materiál, schopný odolávat teplotám, na které se dostává katalytické platinové pletivo při reakci média obsahujícího mezi jiným, páru. V případě použití při syntéze HCN podle Andrussowa procesu, tato teplota může dosáhnout až 1200 °C. Materiály, které jsou vhodné jsou proto založeny na kysličníku hlinitém a mohou obsahovat různá množství kysličníku křemičitého (10 až 60 % hmot.) a hořčíku, zirkonu, titanu a oxidu céru (1 až 20 % hmot. pro každou z těchto složek) Tyto materiály mohou obsahovat, bez omezení, jednu nebo více následujících sloučenin: dioxid křemíku (kysličník křemičitý  $\text{SiO}_2$ ), karbid křemíku  $\text{SiC}$ , nitrid křemíku  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , borid křemíku, boronitrid křemíku, Kysličník hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aluminosilikát, uhlíková vlákna, oxid zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ), oxid yttria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), kysličník vápenatý ( $\text{CaO}$ ), kysličník hořečnatý ( $\text{MgO}$ ) a kordierit ( $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ).

S výhodou se použije keramika Stetta®G29 od Stettnera, jehož charakteristika je následující:

Poréznost	Relativní hustota v $\text{kg/cm}^3$	Pevnost v ohybu $\text{N/mm}^2$	Lineární koefic. roztažnosti $1/\text{K} \cdot 10^{-6}$ při 20	Lineární koefic. roztažnosti $1/\text{K} \cdot 10^{-6}$	Tepelná vodivost $\text{W}/(\text{mK})$	Odolnost proti tepelným rázům ve °C	Maximální provoz. teplota ve °C	Objem. odolnost při 800 °C
> 3	2	4,5	1,5-3	2-4	1,3 - 1,7	380	1000	$10^5$

Před použitím jsou materiály použité pro vytvoření podpěry (2) obvykle vyrobeny známými technikami tvářením, lisováním, aglomerací a pod. Potom se kalcinují při vysoké teplotě (>1300 °C), takže získají mechanické vlastnosti srovnatelné s jejich budoucími provozními podmínkami. Tyto kombinované operace jim musí udělovat strukturu, kterou mohou procházet plyny, která může být například ve formě buněk, vzájemně spojených ve 3 směrech (pěna) nebo pláství s kruhovým nebo polygonálním (čtvercovým, pravoúhlým, šestiúhelníkovým a pod.) průřezem.

Strukturovaný materiál 1, který je účinný jako katalyzátor je zejména katalytický kov ze skupiny platiny a může být připraven z platiny, rhodia, iridia, paladia, osmia, rutenia nebo směsi nebo slitiny ze dvou nebo více těchto kovů. S výhodou je to platinová nebo platino/rhodiová slitina. Jindy může být tento katalyzátor ze skupiny platiny jak bylo popsáno shora a alespoň jednoho materiálu obsahujícího, ale ne omezujícího, cer, kobalt, mangan, hořčík a keramiku.

Zvlnění čelních ploch 6 a 7 podpěry může být jakéhokoliv typu, zejména ve tvaru pilových zubů.

Pilovité vlnění bude definováno výškou "h" každého vlnění a vzdáleností "d" mezi dvěma vlněními. Zvýšení v povrchové ploše  $\alpha$  vytvořené zvlněním tohoto typu může být proto vypočítáno z těchto tří parametrů (obr. 2) následujícím způsobem:

$$\alpha = \sqrt{(4h^2 + d^2)/d}$$

Zvětšení povrchové plochy  $\beta$ , vytvořené jakýmkoliv typem vlnění podle vynálezu, bude alespoň rovné  $\alpha$  a bude zvoleno v rozsahu asi od 1,1 do asi 3. To je proto, že  $\alpha = 1,1$  odpovídá zvětšení povrchové plochy o 10 %. Pod tuto hodnotu nejsou výhody tohoto vlnění velmi patrné. Nad  $\beta = 3$ , se použití takového zařízení stává obtížné. Pilovitá vlnění podle vynálezu mají s výhodou profil rovnoramenného trojúhelníku s  $d = 2h$ , z čehož vyplývá poměr  $\alpha$  asi 1,40 a proto zvětšení povrchové plochy asi o 40 %.

Předložený vynález se také týká reaktoru pro exotermické reakce při vysoké teplotě v plynném médiu, který má v podstatě kruhový příčný průřez a obsahuje katalytické zařízení podle vynálezu, procházející přes jeho příčný průřez.

Také se týká reakčního procesu v plynném médiu při vysoké teplotě, jako je oxidace čpavku nebo syntéza HCN, při kterém se použije katalytické zařízení nebo reaktor podle vynálezu.

V určitém provedení vynálezu, proces podle předloženého vynálezu je syntéza HCN a obsahuje operaci, při které prochází plynná směs obsahující uhlovodík, s výhodou metan, čpavek a kyslík přes katalytické zařízení podle vynálezu při teplotě mezi 800 až 1400 °C tak, aby se po reakci získal proud plynu obsahující nejméně 5 % obj. HCN.

Uhlovodík, použitý v procesu pro syntézu HCN podle vynálezu, může být substituovaný nebo nesubstituovaný a alifatický, cyklický nebo aromatický uhlovodík nebo jejich směs. Příklady těchto uhlovodíků obsahují, bez omezení, metan, etylén, etan, propylen, propan, butan, metanol a toluen. Uhlovodík je s výhodou metan.

Předložený vynález se týká také způsobu výroby katalytického zařízení podle vynálezu, při kterém se strukturovaný materiál 1 rozvine na vlnitou čelní plochu 6 části 3 podpěry 2 tak, že sleduje její tvar a je na ní přidržen pomocí znehybňujících prostředků.

Tyto znehybňovací prostředky jsou s výhodou mechanické a sestávají z druhé části 4 podpěry 2, jejíž vlnitá čelní plocha 7 zakrývá čelní plochu materiálu 1, která leží na opačné straně než je vlnitá čelní plocha 6 části 3 podpěry 2.

Ještě výhodněji, u takto vytvořené kombinace vzniká malý pokles tlaku, který je v podstatě homogenní přes průřez reaktoru.

Určité schematické příkladné provedení zařízení podle vynálezu (obr. 1) sestává z:

- kombinace vlnitých pletiv 1,
- vlnité keramické podpěry 2 složené ze dvou částí 3 a 4, z nichž každá vlnitou čelní plochu 6 a 7.

Pletiva 1 jsou uložena mezi čelní plochy 6 a 7 obou částí 3 a 4 podpěry 2.

Části 3 a 4 podpěry 2 jsou vyrobeny z keramiky, mající voštinovou konstrukci s kruhovým nebo polygonálním (čtvercovým, pravoúhlým, šestiúhelníkovým a pod.) průřezem.

#### Příklad přípravy katalytického zařízení podle vynálezu:

Podpěře 2 podle předloženého vynálezu může být dán vlnitý tvar, buď před kalcinací (během operace tváření) nebo po kalcinací, složením a vzájemným slepením hranolů s trojúhelníkovým průřezem.

Kombinace platinových pletiv 1, tvořící dávku katalyzátoru, je potom vložena mezi 2 vrstvy 3 a 4 vlnité podpěry 2. Tato polohovací operace se provádí naválcováním kombinace pletiv eliptického tvaru 1, které se budou ukládat na zvlněné části 3 podpěry, na vlnitou část 3 podpěry 2, podpěra se před tím umístí na duté cihly 11, tvořící základ reaktoru s kruhovým průřezem. Šířka eliptických pletiv odpovídá vnitřnímu průměru reaktoru. Délka se rovná šířce násobené dříve stanoveným koeficientem  $\beta$ . Horní vrstva 4 vlnitého materiálu umožňuje znehybnit pletiva 1 mechanicky, přičemž přispívá k homogennímu poklesu tlaku na kombinaci přes celý vystavený povrch. Na takto vytvořené katalytické zařízení se pak uloží tepelný štít 10. To umožňuje

udržet reakci a všechnu aktivační energii na nejnižším bodu povrchu pletiv 1. Duté cihly 11 jsou samy o sobě umístěny na trubkách 12 kotle reaktoru, které jsou složeny ze žáruvzdorného cementu 13.

### Výkon

Použití katalytického zařízení podle předloženého vynálezu umožňuje, pro stejný reaktor, zvětšit povrchovou plochu pro styk mezi katalyzátorem a reakčními činidly. To znamená, pro úplně všechny reakční činidla, zvýšenou produktivitu a minimální a v podstatě konstantní pokles tlaku, což umožňuje mnohem delší výrobní kampaně, když tímto způsobem toto zařízení odolává reakčním podmínkám, není v podstatě náchylné k mechanickým deformacím.

Níže uvedená tabulka umožňuje porovnat technické údaje reprezentativního systému podle stavu techniky s katalytickým zařízením podle vynálezu.

	<u>Stav techniky:</u> Plochý systém	<u>Vynález:</u> Vlnitý systém
Koeficient $\alpha$	1,0	1,4
Produktivita: kg HCN na tunu vzduchu a kg katalyzátoru	2,00	2,16
Zvýšení poklesu tlaku: % za měsíc původního poklesu tlaku	29	5
Trvání testů: hodiny výroby	995	3138

## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Katalytické zařízení pro provádění reakce v plynném médiu při vysoké teplotě, jako je např. syntéza HCN nebo oxidace čpavku, v y z n a č e n é t í m, že obsahuje:

- nejméně jeden strukturovaný materiál (1), který působí jako katalyzátor pro tuto reakci,
- podpěru (2), obsahující alespoň jednu keramickou část (3), jejíž struktura umožňuje průchod plynů, část (3) podpěry (2) má vlnitou čelní plochu (6), takže zvětšení povrchové plochy ( $\beta$ ), vytvořené zvlněním vzhledem k rovné ploše se nejméně rovná takové hodnotě ( $\alpha$ ), vypočítané pro pilovitá zvlnění, která je mezi asi 1,1 a asi 3,

přičemž strukturovaný materiál (1) je umístěn tak, aby byl držen na vlnité čelní ploše (6) části (3) podpěry (2) a sledoval její tvar.

2. Katalytické zařízení podle nároku 1, v y z n a č e n é t í m, že prostředky, které umožňují držení materiálu (1) na vlnité čelní ploše (6) části (3) podpěry (2) sestávají z druhé části (4) keramické podpěry (2), jejíž struktura umožňuje průchod plynu, část (4) má vlnitou čelní plochu (7), která je v podstatě stejná a komplementární s vlnitou čelní plochou (6) část (3) a část (4) je umístěna tak, aby vlnité čelní plochy (6) a (7) ležely proti sobě a materiál (1) je vložen mezi čelní plochy (6) (7) a sleduje jejich tvar, pokles tlaku je proto s výhodou v podstatě homogenní přes celé takto vytvořené katalytické zařízení.

3. Katalytické zařízení podle jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č e n é t í m, že podpěra (2) má voštinovou strukturu.

4. Katalytické zařízení podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n é t í m, že vlnění jsou pilovitá vlnění, takže zvětšení povrchové plochy  $\beta$  = zvětšení povrchové plochy  $\alpha$ .
5. Katalytické zařízení podle nároku 4, v y z n a č e n é t í m, že zvětšení povrchové plochy  $\beta$  je asi 1,4.
6. Katalytické zařízení podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n é t í m, že materiál (1) je pletivo.
7. Reaktor pro exotermickou reakci při vysoké teplotě v plynném médiu, mající v podstatě kruhový příčný průřez, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje katalytické zařízení podle nároku 1 až 6 procházející přes příčný průřez.
8. Reaktor podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m, že exotermická reakce je syntéza HCN.
9. Reaktor podle nároku 8, v y z n a č e n ý t í m, že zařízení je umístěno na dutých cihlách (11), tvořících základ reaktoru a je pokryto tepelným štítem.
10. Reakční proces v plynném médiu při vysoké teplotě, v y z n a č e n ý t í m, že se použije katalytické zařízení podle nároku 1 až 6 nebo reaktor podle nároku 7 až 9.
11. Proces podle nároku 10, v y z n a č e n ý t í m, že je to syntéza HCN.
12. Proces podle nároku 11, v y z n a č e n ý t í m, že obsahuje operaci, při které prochází směs plynu obsahující uhlovodík, s výhodou metan, čpavek a kyslík přes katalytické zařízení podle

nároku 1 až 6 při teplotě mezi 800 až 1400 °C tak, aby se po reakci získal proud plynu, obsahující alespoň 5 % obj. HCN.

13. Způsob výroby katalytického zařízení podle nároku 1 až 6, v y z n a č e n ý t í m, že strukturovaný materiál (1) se naválcuje na povrch (6) části (3) vlnité podpěry (2) tak, aby sledoval jeho tvar a v této poloze je držen pomocí znehybňujících prostředků.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m, že znehybňující prostředky jsou mechanické a sestávají z části (4) podpěry (2), jejíž povrch překrývá opačný povrch materiálu (1), umístěného proti povrchu (6) části (3) podpěry (2).

