



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

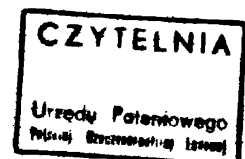
Zgłoszono: 84 12 28 (P. 251398)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 07 01

Opis patentowy opublikowano: 89 09 30

Int. Cl.⁴ B01J 23/74



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

Uprawniony z patentu: Politechnika Szczecińska, Szczecin;
Instytut Nawozów Sztucznych,
Puławy (Polska)

Sposób wytwarzania stopowego katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stopowego katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku pozwalający na uzyskanie katalizatora o zmniejszonej zawartości trucizn. Katalizatory żelazowe do syntezy amoniaku otrzymywane są przez stapianie magnetytu lub tlenków żelazowych z promotorami. Po ochłodzeniu stopiona masa katalizatora jest rozdrabniana do wymaganej granulacji, a następnie już jako właściwy katalizator stosowana do syntezy amoniaku.

Znanych jest wiele sposobów zwiększających żywotność, własności mechaniczne i własności katalityczne stosowanych katalizatorów. Według znanych metod podane właściwości ulegają poprawie przez wprowadzenie do katalizatora promotorów zwanych też aktywatorami w różnych zestawach i ilości.

Jako aktywatory najczęściej wymieniane są tlenki: Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , SiO_2 , zalecane są również tlenki ZrO_2 , CaO , CoO , BeO itp. Wymienione aktywatory posiadają wysoką temperaturę topnienia i odznaczają się dużą obojętnością chemiczną, stąd na ogół źle wtapiają się w magnetyt lub tlenki żelaza. Analizy chemiczne otrzymanego produktu wykazują nadmierną koncentrację promotorów na powierzchni stopu. Koncentracja promotorów na powierzchni stopu stanowi osłonę tejże powierzchni i zapobiega jej blokowaniu przez występowanie w katalizatorze śladowe ilości zanieczyszczeń innymi pierwiastkami. Najczęstsze zanieczyszczenia występujące w katalizatorze to siarka, fosfor i chlor. Pierwiastki te posiadają większą reaktywność w porównaniu do promotorów, dyfundują na powierzchnię stopu w trakcie syntezy amoniaku i trwale blokują miejsca aktywne.

Katalizator w formie utlenionej charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią. Utworzone pory w strukturze katalizatora zachowują swój kształt po procesie redukcji i ułatwiają dyfuzję gazów w

procesie syntezy amoniaku. W procesie wytopu katalizatora w formie utlenionej następuje częściowe wydzielanie trujących zanieczyszczeń ze stopu w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury. Część trucizny pozostaje jednak w katalizatorze i w czasie syntezy amoniaku uwalnia się i wchodzi w reakcję z żelazem. Stosowane katalizatory przemysłowe zawierają od około 0,003 do 0,005% wagowych fosforu, siarki i chloru. Obecność tych pierwiastków wpływa niekorzystnie na aktywność i żywotność katalizatora.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu wytwarzania katalizatora, aby otrzymany katalizator jak najdłużej utrzymywał swoją aktywność i żywotność.

W sposobie według wynalazku do wsadu i/lub lawy katalizatora oprócz znanych tlenków i/lub soli promotorów wprowadza się od 0,1 do 5% wagowych chalkacenu i/lub węgla i/lub jego związków wielkocząsteczkowych, które ulegają zwęgleniu i spaleniu w trakcie obróbki termicznej i które nie zawierają w swym składzie stechiometrycznym siarki, fosforu i chlorowców. Jako związki węgla mogą być stosowane przykładowo tworzywa sztuczne jak poliakrylonitryl, styren, poliamid, poliofenylen, żywice epoksydowe, żywice fenolowo-formaldehydowe lub takie jak pak naftowy itp. Węgiel i/lub jego związki wprowadza się do wsadu katalizatora w postaci suchej mieszaniny, albo w postaci granulek, albo w postaci tabletek z jednym lub więcej składników katalizatora. Obecność węgla i/lub jego związków we wsadzie katalizatora w procesie utleniającego topnienia żelaza powoduje wydzielenie się gazu w temperaturze powyżej 770 K. Powstający w procesie stapiania katalizatora gaz usuwa gazowe cząsteczki zanieczyszczeń jak SO_2 , SO_3 , FeCl_3 , P_2O_5 powodując zmniejszenie się stężenia tych gazów w masie katalizatora.

Uzyskane katalizatory otrzymywane z tych samych surowców posiadają o około 40% mniej trucizn w porównaniu z katalizatorami otrzymanymi znanym sposobem wytopu. Lawa katalizatora zawiera pewną ilość gazu, który po jej zakrzepnięciu powoduje zwiększenie rozwinięcia powierzchni formy utlenionej katalizatora przez wystąpienie dużej ilości por. Przedmiot wynalazku bliżej ilustrują podane niżej przykłady.

Przykład I. Wsad do wytopu katalizatora składa się z tlenków żelazowych (wyrażony w % wagowych) o granulacji 1,2 do 1,5 mm oraz w stosunku do masy tlenków żelazowych 1,72% KNO_3 , 6,7% $\text{Ca}/\text{NO}_3/2$, 2,5% Al_2O_3 , 0,70% MgO , 0,5% SiO_2 i 1,3% oczyszczonego węgla drzewnego. Równolegle sporządzono z tych samych odczynników taki sam wsad katalizatora tylko bez dodatku węgla. Proces wytopu obu katalizatorów był podobny i trwał około 3 godz. Po ostudzeniu lawy katalizatora oznaczono w nich zawartość siarki. Katalizator topiony w obecności węgla posiadał o 35% mniej siarki w porównaniu do katalizatora topionego bez dodatku węgla.

Przykład II. Sporządzono równolegle dwa wsady katalizatora zawierającego magnetyt naturalny oraz (w stosunku do masy magnetytu) w % wagowych 1,72% KNO_3 , 6,7% $\text{Ca}/\text{NO}_3/2$, 2,5% Al_2O_3 , 0,7% MgO , 0,5% SiO_2 . Do jednego ze wsadów wprowadzono dodatkowo 2,7% poliakrylonitrylu. Po stopnieniu obu wsadów i ochłodzeniu lawy katalizatora porównano zawartość siarki w obu katalizatorach. Katalizator topiony w obecności poliakrylonitrylu zawierał o 60% mniej siarki w porównaniu do katalizatora otrzymanego bez dodatku substancji tworzącej gaz w temperaturach wyższych od 870 K. Katalizator topiony w obecności styrenu, poliamidu, żywic epoksydowych, polifenylenu i żywic fenolowo-fosforowych zawierał od 45 do 60% mniej siarki w porównaniu do katalizatora bez dodatku tych substancji.

Przykład III. Sporządzono dwa wsady katalizatora zawierającego magnetyt syntetyczny oraz (w stosunku do masy magnetytu) w % wagowych 0,82% K_2O , 2,35% CaO , 2,52% Al_2O_3 , 0,73% MgO i 0,50% SiO_2 . Do jednego wsadu dodano 0,4% oczyszczonego grafitu, a do drugiego 1,2% żelaza armco. Po wykonaniu wytopów stwierdzono, że w katalizatorze topionym z grafitem znajdowało się około 30% mniej siarki w porównaniu do katalizatora topionego bez dodatku grafitu. Katalizator otrzymany przez stopienie w obecności węgla posiada więcej porów czy pęcherzyków gazu. Miarą ilości porów pęcherzyków gazu jest średnica gęstości granulek katalizatora oznaczona piknometrycznie w obecności wody. Katalizator topiony w obecności grafitu posiadał ciężar właściwy $4,65 \text{ G/cm}^3$, a katalizator topiony bez grafitu posiadał gęstość $4,98 \text{ G/cm}^3$. Aktywność tych katalizatorów określano w warunkach laboratoryjnych w reaktorze cyrkulacyjno-przepływym przy ciśnieniu mieszaniny $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ równym 40 MPa i szybkości przepływu 25000 h^{-1} .

Katalizator redukowano w reaktorze tą samą mieszaniną pod ciśnieniem atmosferycznym, przy przepływie 25000 h^{-1} , politermicznie w zakresie temperatur 648 K do 823 K. Za miarę aktywności katalizatora przyjęto stężenie amoniaku w gazie wylotowym z reaktora. Termostabilność określono w tych samych warunkach po przegrzaniu katalizatora w temperaturze 913 K w czasie 15 godz. pod ciśnieniem atmosferycznym. Wyniki przedstawiono w tabeli.

T a b e l a I

Katalizator		% zawartość NH_3 w gazach wylotowych z reaktora $p = 5 \text{ MPa}$, $W = 25000 \text{ h}^{-1}$ w różnych temperaturach K			
		703	743	793	823
wytopiony tradycyj- nie	świeży	0,70	2,19	2,40	2,30
	po prze- grzaniu	0,65	2,00	2,10	2,20
wytopiony z węglem	świeży	0,87	2,42	3,15	2,42
	po prze- grzaniu	0,79	2,12	2,90	2,35

Przykład IV. Sporządzono mieszaninę z drobno zmielonego wcześniej otrzymanego katalizatora, oczyszczonego paku naftowego chalkacenu i grafitu w stosunkach wagowych jak 12:2:1:1. Z mieszaniny tej wykonano tabletki o wymiarach $\varnothing = 4 \text{ mm}$ i $h = 4 \text{ mm}$. Tabletki wysuszono w temperaturze 473 K. Tak otrzymane tabletki wprowadzono równomiernie do wcześniej stopionej tak jak w przykładzie I lawy katalizatora. Wannę ze wsadem ogrzewano jeszcze 0,5 godziny w celu ujednolicenia składu całej lawy. W próbkach katalizatora oznaczono stężenie siarki, chloru i fosforu. Katalizator ten zawierał 0,002% siarki, 0,002% chloru i 0,002% fosforu. Zawartość trucizn w tak otrzymanym katalizatorze była więc mniejsza od zawartości ich w katalizatorze otrzymywanym bez dodatku substancji wydzielających gaz do lawy katalizatora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stopowego katalizatora żelazowego do syntezy amoniaku polegający na topieniu żelaza w atmosferze utleniającej lub przetapiania tlenków żelazowych z promotorami, **znamienny tym**, że do wsadu i/lub lawy katalizatora oprócz promotorów w postaci tlenków i/lub soli wprowadza się od 0,1 do 5% wagowych węgla i/lub chalkacenu i/lub związków wielkocząsteczkowych, które ulegają zwęgleniu i spaleniowi w trakcie obróbki termicznej i które nie zawierają w swym składzie stechiometrycznym siarki, fosforu i chlorowców.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że węgiel i/lub jego związki wprowadza się do wytopu w postaci suchej mieszaniny albo tabletek albo granulek w mieszaninie z jednym lub więcej składników katalizatora.