

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **206854**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **378605**

(22) Data zgłoszenia: **30.12.2005**

(51) Int.Cl.

**B01J 37/03 (2006.01)**

**B01J 23/745 (2006.01)**

**B01J 23/26 (2006.01)**

**B01J 23/72 (2006.01)**

**C01B 3/12 (2006.01)**

(54)

**Sposób otrzymywania katalizatora żelazowo-chromowego  
do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**09.07.2007 BUP 14/07**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**30.09.2010 WUP 09/10**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NAWOZÓW SZTUCZNYCH,  
Puławy, PL**

**ZAKŁADY AZOTOWE W TARNOWIE-  
-MOŚCICACH SPÓŁKA AKCYJNA, Tarnów, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JANUSZ KRUK, Puławy, PL**

**ANDRZEJ GOŁĘBIEWSKI, Puławy, PL**

**ZYGMUNT ŚPIEWAK, Tarnów, PL**

**PIOTR BARAN, Gnojnik, PL**

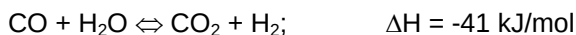
**STANISŁAW WAŁASZEK, Tarnów, PL**

**PL 206854 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania katalizatora żelazowo-chromowego do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla (WTKCO), cechujących się wysoką aktywnością, selektywnością i wytrzymałością mechaniczną.

Proces wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla z parą wodną jest wykorzystywany na wielką skalę przy wytwarzaniu gazu syntezowego i wodoru - głównie w instalacjach syntezy amoniaku i biegnie wg reakcji:



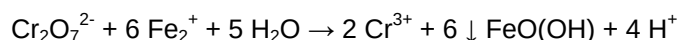
Standardowo jest on prowadzony na złożu katalizatora w postaci pastylek o średnicach 6÷10 mm i wysokości 4÷8 mm, w zakresie temperatury 300-480°C i przy ciśnieniu gazu do 7 MPa, co pozwala na uzyskanie równowagowych stężeń tlenku węgla rzędu 1,6-2,3% objętościowych w gazie opuszczającym konwertor.

Typowe katalizatory do procesu wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla składające się z tlenków: żelaza (około 70-85%), chromu (7-10%) i miedzi (do 3%) otrzymuje się przez wprowadzenie roztworu wodorotlenku sodowego do roztworu zawierającego rozpuszczone sole odpowiednich metali. Następuje wytrącenie zawiesiny wodorotlenków pierwiastków wchodzących w skład katalizatora. Zawiesinę tą odsącza się suszy i formuje, po dodaniu środka poślizgowego - np. grafitu, w pożądane kształtki. Istotna dla dobrej pracy konwertora jest jednolitość składu prekursora w całej swojej masie, wysoka powierzchnia właściwa, odpowiednie własności prekursora pozwalające na otrzymanie pastylek o wysokiej i stabilnej wytrzymałości. Niekorzystna dla procesu jest zawartość siarki w katalizatorze, którą należy usunąć przed uruchomieniem konwersji.

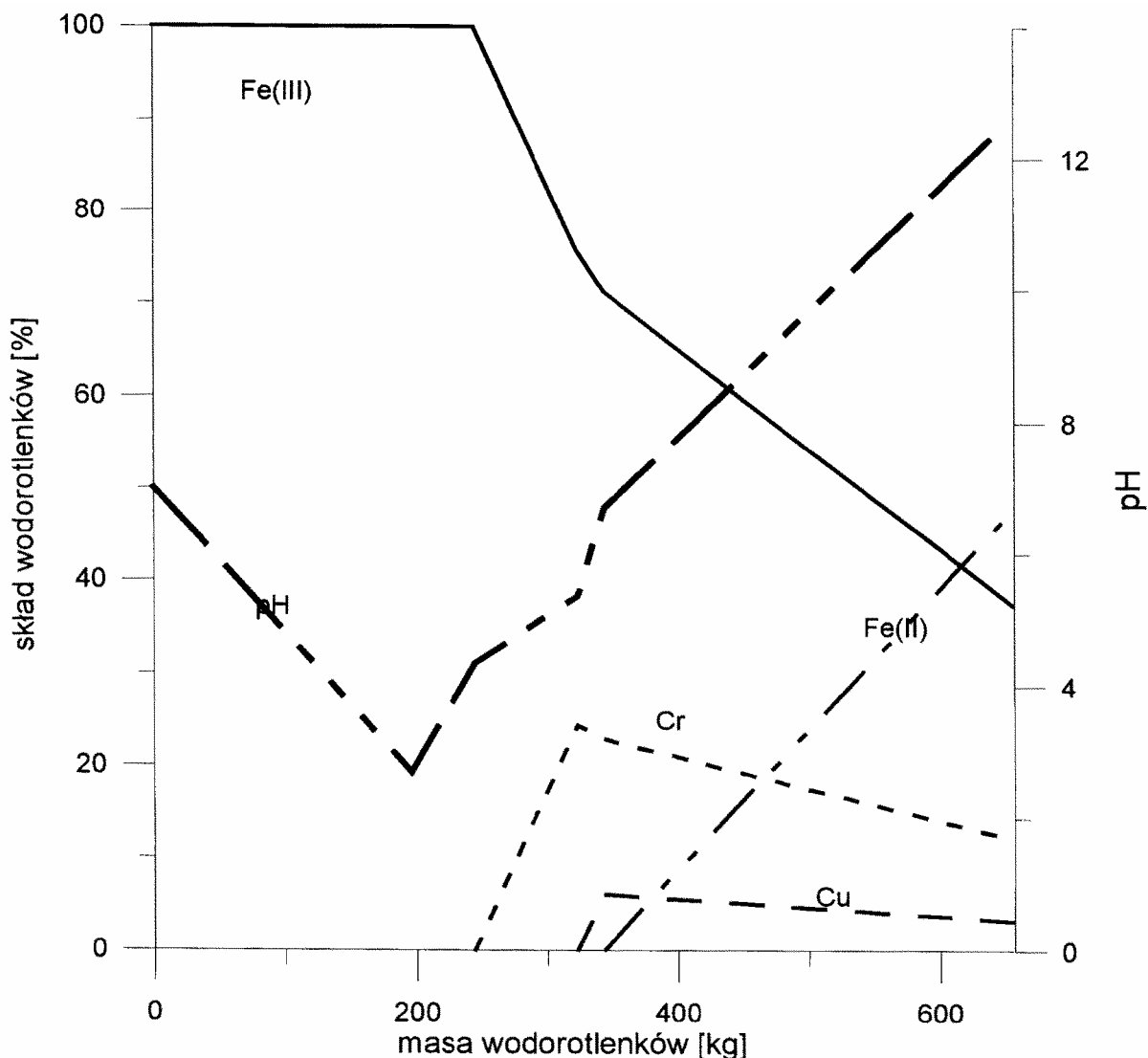
Firma Johnson Matthey swój katalizator Katalco 71-6 (mat. konf. Nitrogen 2004, Monachium 21-24.03.2004 r.) otrzymuje bazując na azotanie żelaza(III), co ma zapewniać wysoce rozwiniętą powierzchnię i niską zawartość siarki. W podobny sposób firma Chimco produkuje swój katalizator CK-03 (Nitrogen & Methanol, No 237, (1999), 47-51). Zaletą tej metody jest brak siarki (bo nie ma jej w surowcach), jednak istotną wadą jest duży koszt produkcji wynikający z ceny azotanu żelaza i miedzi.

Większość producentów, jak np. ICI - producent katalizatorów oznaczonych jako 15-4 i 15-5, Süd Chemie oferująca katalizator G-3C, wytwórca rosyjskiego katalizatora STK 1-5, czy chińskiego B110-2 używa najtańszych surowców: siedmiowodnego siarczanu żelaza(II) - produktu ubocznego wielu procesów hutniczych i powstającego przy produkcji bieli tytanowej oraz dichromianu(VI) sodu i siarczanu miedzi(II) - podstawowych odczynników chemicznych dostępnych w dużych ilościach na rynku przy niewysokiej cenie. Zapewnia to niski koszt produkcji. Proces zazwyczaj polega na rozpuszczeniu obu siarczanów w wodzie, dodaniu dichromianu(VI) sodu i dodaniu wodorotlenku sodu do powstałej mieszaniny.

Po dodaniu dichromianu(VI) sodu do rozpuszczonego siarczanu żelaza(II) i siarczanu miedzi(II) zachodzi reakcja redox:



pH spada do około 2,5 na skutek hydrolizy powstającej soli  $\text{Fe}^{3+}$  i wytrąca się osad hydroksytlenku żelaza(III). W następnym etapie, dodawanie wodorotlenku sodu powoduje powolny wzrost pH do ok. 12 i kolejne wytrącanie wodorotlenków chromu(III), miedzi(II) i żelaza(II), w efekcie pojawia się niejednorodność składu osadu wynikająca z kolejności przekraczania iloczynów rozpuszczalności wodorotlenków metali wchodzących w skład prekursora, tak jak na przedstawionym rysunku. Dodatkowo przy takiej technologii, przy powolnym wzroście pH od 2,5 do 12 mogą wytrącać się nierozpuszczalne zasadowe siarczany (szczególnie łatwo wypada  $(\text{Fe(OH)})_2\text{SO}_4$ ). Jest to zjawisko bardzo niepożądane, gdyż siarka związana chemicznie w fazie stałej jako jon siarczanowy jest praktycznie nie do usunięcia na drodze przemycania wodą i jej końcowa zawartość w katalizatorze przekracza często 0,03%, co powoduje wydłużenie procesu przygotowywania katalizatora do pracy w reaktorze i zwiększa zużycie mediów gazu do redukcji i usuwania siarki.



Rysunek; Skład chemiczny wytrącanego osadu prekursora katalizatora żelazowo-chromowego do WTKCO przy dodawaniu wodorotlenku sodu do roztworu soli surowców (sposób klasyczny).

W trakcie prowadzonych prac badawczych okazało się, że wady te można usunąć przez zmianę sposobu prowadzenia wytrącania prekursora. Jeżeli mieszaninę powstałą po rozpuszczeniu siarczanów żelaza(II), miedzi(II) i dichromianu(VI) sodu doda się do roztworu wodorotlenku sodu to przy wysokim pH, jakie jest w reaktorze wytrącania, wszystkie iloczyny rozpuszczalności wodorotlenków metali są przekroczone i ich osady wytrącają się równocześnie w proporcjach takich jak w wyjściowym roztworze surowców.

Nie ma niebezpieczeństwa wytrącania  $(\text{Fe}(\text{OH}))_2\text{SO}_4$  gdyż stężenie  $\text{Fe}^{2+}$  w reagującym układzie jest zbyt niskie do przekroczenia iloczynu rozpuszczalności tej soli, ale wystarczające do wytrącania wodorotlenku żelaza(II). Dzięki temu zawartość siarki w gotowym katalizatorze wynosi poniżej 0,015% i nie jest konieczny osobny proces jego odsiarczania, co pozwala na oszczędność mediów procesowych i skraca czas przygotowywania do pracy.

Istota sposobu otrzymywania katalizatora do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla na drodze wytrącania prekursora katalizatora, odmywanie, suszenie i formowanie polega na tym, że w temperaturze 55-90°C przygotowuje się roztwór rozpuszczalnej soli żelaza(II), i rozpuszczalnej soli miedzi(II), zawierający 50-150 g  $\text{Fe}/\text{dm}^3$  i 1-4 g  $\text{Cu}/\text{dm}^3$ , a następnie do tego roztworu dodaje się dichromian(VI) sodu w takiej ilości, by zawartość chromu w mieszaninie wynosiła 5-13 g/ $\text{dm}^3$ . Po czym wprowadza się otrzymaną mieszaninę ciągle mieszając do wcześniej przygotowanego roztworu o temperaturze 55-90°C zawierającego 30-100 g  $\text{NaOH}/\text{dm}^3$  w takiej ilości, aby po zakończeniu mieszania obu roztworów pH wynosiło 9-12, zaś ewentualne różnice pH koryguje się dodając roztwór

wodorotlenku sodu lub kwasu azotowego i dalej miesza się przez 0,5-1 godziny. Wytrąconą zawiesinę prekursora odfiltruje się, osad przemywa dokładnie wodą, suszy w temperaturze 100-150°C, rozdrabnia do rozmiaru ziarna 1,0-1,5 mm, dodaje 2-4% grafitu lub innego środka poślizgowego i formuje w pożądane kształtki katalizatora.

Korzystne jest, gdy jako rozpuszczalną sól żelaza(II) stosuje się siarczan żelaza(II), a jako rozpuszczalną sól miedzi(II) stosuje się siarczan miedzi(II)

#### P r z y k ł a d

Do zbiornika z mieszadłem A o pojemności 10 m<sup>3</sup> wprowadzono 7 m<sup>3</sup> wody, ogrzano do temperatury 60°C i, przy włączonym mieszadle, przygotowano roztwór siarczanów żelaza i miedzi o zawartości 62 g Fe/dm<sup>3</sup> i 1,8 g Cu/dm<sup>3</sup> poprzez wsypanie 2200 kg siedmiowodnego siarczanu żelaza(II) i 50 kg pięciowodnego siarczanu miedzi(II). Po rozpuszczeniu siarczanów dodano 125 kg dwuwodnego dichromianu(VI) sodu, tak że zawartość Cr w roztworze wynosiła 6 g/dm<sup>3</sup>. Całość dokładnie mieszano przez 2 godziny utrzymując temperaturę 60°C. W osobnym reaktorze wytrącania o pojemności 40 m<sup>3</sup> wprowadzono 18 m<sup>3</sup> wody, włączono mieszadło i rozpuszczono 620 kg wodorotlenku sodu, tak że jego zawartość w powstałym roztworze wynosiła 33 g/dm<sup>3</sup>. Następnie zawartość tego reaktora podgrzano do 80°C i wprowadzono ze zbiornika A roztwór rozpuszczonych siarczanów żelaza(II) i miedzi(II) z dichromianem(VI) sodu, przez cały czas utrzymując temperaturę 80°C i mieszając zawartość reaktora w którym wytrącał się osad prekursora. Po zakończeniu wytrącania pH w reaktorze wynosiło 11. Mieszanie zawiesiny prekursora w temperaturze 80°C kontynuowano przez 1 godzinę. Następnie prekursor katalizatora z reaktora wytrącania odfiltrowano, zaś placek filtracyjny przemyto dokładnie wodą i wysuszono w temperaturze 105°C. Wysuszony osad rozdrobniono do ziaren 1,5 mm i po dodaniu 15 kg grafitu sprasowano na pastylki o wymiarach  $\varnothing = 6$  mm i h = 6 mm. Otrzymano 820 kg katalizatora do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla o zawartości 77% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,6% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,9% CuO i tylko 0,006% S.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania katalizatora do wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla na drodze wytrącania prekursora katalizatora, odmywania, suszenia i formowania, **znamienny tym**, że w temperaturze 55-90°C przygotowuje się roztwór rozpuszczalnej soli żelaza(II), i rozpuszczalnej soli miedzi(II), zawierający 50-150 g Fe/dm<sup>3</sup> i 1-4 g Cu/dm<sup>3</sup>, a następnie do tego roztworu dodaje się dichromian(VI) sodu w takiej ilości, by zawartość chromu w mieszaninie wynosiła 5-13 g/dm<sup>3</sup>, po czym wprowadza się otrzymaną mieszaninę ciągle mieszając do wcześniej przygotowanego roztworu o temperaturze 55-90°C zawierającego 30-100 g NaOH/dm<sup>3</sup> w takiej ilości, aby po zakończeniu mieszania obu roztworów pH wynosiło 9-12, zaś ewentualne różnice pH koryguje się dodając roztwór wodorotlenku sodu lub kwasu azotowego i dalej miesza się przez 0,5-1 godziny, wytrąconą zawiesinę prekursora odfiltruje się, osad przemywa dokładnie wodą, suszy w temperaturze 100-150°C, rozdrabnia do rozmiaru ziarna 1,0-1,5 mm, dodaje 2-4% grafitu lub innego środka poślizgowego i formuje w pożądane kształtki katalizatora.

2. Sposób otrzymywania katalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalną sól żelaza(II) stosuje się siarczan żelaza(II).

3. Sposób otrzymywania katalizatora według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalną sól miedzi(II) stosuje się siarczan miedzi(II).