



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 09.07.77 (P. 199499)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 29.01.79

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1980

Int. Cl.<sup>2</sup> B01J 23/40  
C01B 21/26

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
P. ... .. u (1980)

**Twórcy wynalazku:** Tadeusz Retmianiak, Mieczysław Marek, Paweł Polak, Andrzej Brzeski, Janusz Nyc, Bolesław Skowroński, Kazimierz Kozłowski, Antoni Springwald, Henryka Węglarska-Zagórna, Eugeniusz Błasiak, Jerzy Studencki, Andrzej Skalski

**Uprawniony z patentu:** Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy; Menica Państwowa, Warszawa (Polska)

### Katalizator warstwowy z metali szlachetnych do utleniania amoniaku do tlenku azotu

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator warstwowy z metali szlachetnych do utleniania amoniaku do tlenku azotu, a zwłaszcza w procesie produkcji kwasu azotowego, składający się z dwóch lub trzech warstw elementów katalitycznych o różnym składzie.

Dotychczas znane są trzy rodzaje katalizatorów do utleniania amoniaku umożliwiające w praktyce przemysłowej przereagowanie  $\text{NH}_3$  do  $\text{NO}$  w  $92 \div 98\%$ .

Pierwszy z nich, najczęściej stosowany, składa się z siatek, których głównym składnikiem jest platyna. Jest to tak zwany katalizator platynowy.

Siatki wykonane są z platyny lub ze stopów platyny z rodem, lub ze stopów platyny z palladem i rodem i ewentualnie i z innymi dodatkami, jak np. ruten.

Ilość katalizatora platynowego jaka jest niezbędna do osiągnięcia ekonomicznie uzasadnionego stopnia przereagowania  $\text{NH}_3$  do  $\text{NO}$  można określić, w zależności od ciśnienia „p” w reaktorze wyrażonego w ata, na podstawie jednostkowego obciążenia „Gj” wyrażonego w tonach amoniaku na dobę, na metr kwadratowy czynnej powierzchni geometrycznej liczonej dla średnicy nowych drutów w siatkach katalitycznych  $/t \text{ NH}_3 / m^2 \cdot d /$  w postaci równania  $G_j = 0,25 / (1 + p)$ . Przy większych obciążeniach jednostkowych tych katalizatorów występuje niepełne przereagowanie amo-

2

niaku i obniżenie wydajności  $\text{NO}$  a przy mniejszych występuje wzrost strat platyny bez wyraźnego wzrostu wydajności  $\text{NO}$ .

Drugi rodzaj znanych katalizatorów do utleniania amoniaku składa się z elementów nieplatynowych, posiadających postać ziarnistą, np. tabletek, w których rolę katalizatora reakcji pełnią tlenki metali, jak np. żelaza, kobaltu, chromu.

Trzeci rodzaj znanych katalizatorów składa się z warstwy katalizatora platynowego i umieszczonej pod nią warstwy katalizatora nieplatynowego, a więc jest kombinacją poprzednich dwóch rodzajów.

Niezależnie od rodzaju stosowanego katalizatora, na koszty produkcji tlenku azotu decydujący wpływ ma stopień przereagowania  $\text{NH}_3$  do  $\text{NO}$ , zużycie /straty/ katalizatora na jednostkę masy utlenionego amoniaku oraz wielkość wsadu, częstotliwość wymiany i cena katalizatora.

Mankamentem omówionych powyżej katalizatorów zawierających platynę jest to, że dla osiągnięcia wysokiego stopnia przereagowania  $\text{NH}_3$  do  $\text{NO}$  konieczne są duże ich ilości, co wiąże się z dużymi nakładami oraz wysokie temperatury procesu, co wiąże się z dużymi stratami.

W celu zmniejszenia strat katalizatorów platynowych stosuje się, po całkowitym przereagowaniu amoniaku, odzysk platyny z gazów poreakcyjnych na tlenku wapnia, na złocie, na stopach palladu ze złotem jak również stosuje się wymienio-

ne powyżej katalizatory, w których część katalizatora platynowego zastępuje się katalizatorem nieplatynowym, którym są tlenki metali nieszlachetnych.

Znane są również inne sposoby zmniejszenia wsadu i strat katalizatorów platynowych, np. z opisów pat. RFN 2 101 188 i pat. RFN 2 239 514. Istota ich polega na częściowym zastąpieniu siatek katalitycznych porowatą warstwą z metalu nieszlachetnego pozorującą opór przepływu gazów jakiego stwarzały wycofane siatki katalityczne. Zdaniem autorów tych wynalazków część końcowych siatek katalitycznych nie pracuje już jako katalizator a służy głównie do stworzenia oporu przepływu gazów i wyrównania prędkości liniowej tych gazów w przekroju poprzecznym utleniacza amoniaku.

Przypuszcza się również, że platyna może osadzać się na powierzchni metalu nieszlachetnego i wykazywać działanie katalityczne.

Odmienny katalizator siatkowy platynowo-rodowy, w którym część drutów wykonana jest z metalu nieszlachetnego, znany jest z polskiego opisu patentowego nr 94 690 oraz z opisu patentowego RFN nr 2 341 624. Rozwiązanie to umożliwia wydłużenie czasu użytkowania katalizatora oraz zmniejszenie masy metali szlachetnych w katalizatorze oraz strat w czasie eksploatacji.

Wyniki mają jednak ograniczone zastosowanie, głównie do tych utleniaczy amoniaku, których konstrukcja nie zapewnia równomiernego obciążenia i z tego powodu wymagają pewnego nadmiaru katalizatora.

Opracowano również katalizator platynowy na nośniku, którym jest nikiel znany z opisu patentowego RFN nr 2 654 913. Wadą katalizatora na nośniku oraz z wplecionym drutem z metalu nieszlachetnego jest utrudniony odzysk metali szlachetnych ze zużytych katalizatorów.

W celu zmniejszenia masy platyny w katalizatorze oraz jej strat w procesie utleniania amoniaku opracowano również katalizatory o podwyższonej zawartości palladu jak np. katalizator według opisu patentowego PRL nr 80 399, zawierający 45—55% Pd, lub katalizator wg opisu pat. USA nr 3 904 740 zawierający 15—22% Pd, lub katalizator wg opisu pat. USA nr 3 873 675 zawierający 55—70% Pd.

W rozwiązaniu według wynalazku, którego celem jest dalsze zmniejszenie ilości i strat katalizatora, część katalizatora platynowego zastępuje się katalizatorem, którego głównym składnikiem jest pallad, czyli tak zwanym katalizatorem palladowym.

Katalizator palladowy posiada wysoką aktywność, jest mniej wrażliwy na zatrucia, jest znacznie tańszy i lżejszy oraz mniejsze są jego straty w procesie utleniania amoniaku niż katalizatorów platynowych.

Nieoczekiwanie stwierdzono również, że umieszczenie go pod warstwą katalizatora platynowego zwiększa jego aktywność. Ponadto katalizator palladowy posiada zdolność wychwytywania platyny ułatwiającej się z katalizatora platynowego.

Istota wynalazku polega więc na jednoczesnym

wykorzystaniu własności katalitycznych i własności wychwytywania platyny jakie posiadają katalizatory palladowe oraz na wykorzystaniu faktu, że aktywność tych katalizatorów zwiększa się w przypadku umieszczenia ich pod warstwą katalizatora platynowego.

W rozwiązaniu według wynalazku katalizator składa się z dwóch lub trzech warstw o różnym składzie. Jako pierwszą, licząc w kierunku przepływu gazów, stosuje się elementy, np. siatki, których głównym składnikiem jest platyna, natomiast jako drugą — elementy, np. siatki, których głównym składnikiem jest pallad. Trzecia warstwa, o ile jest stosowana, składa się z elementów, w których głównym składnikiem jest platyna.

Między poszczególnymi warstwami i pod warstwą najniższą mogą być umieszczone elementy nośno-dystansujące ułatwiające zainstalowanie katalizatorów w utleniaczu oraz rozdzielanie warstw przy jego wyjmowaniu po pracy. Dystansowanie warstw wpływa jednak niekorzystnie na sprawność utleniania  $\text{NH}_3$  do  $\text{NO}$ , co sprawdzono eksperymentalnie. Ze względów prostoty wymiany katalizatora w utleniaczu amoniaku, korzystnie jest, jeśli obydwa katalizatory wykonane są w postaci siatek. Rozwiązanie to podobne jest pod względem sposobu realizacji do znanego procesu odzysku platyny opracowanego przez firmy Degussa i Engelhard, w którym pod siatkami platynowymi umieszcza się siatki ze stopu  $\text{PdAu}_{20}$ , pooddzielane od siebie i od siatek platynowych siatkami żaroodpornymi.

Odmienność i nowość polega na tym, że dzięki wykorzystaniu własności katalitycznych stopów palladu zmniejsza się ilość katalizatora platynowego i strefa odzysku platyny zostaje przesunięta w obszar katalitycznego utleniania amoniaku, co powoduje dodatkowo poprawę własności katalitycznych całego wsadu i zwiększenie sprawności procesu /wydajności  $\text{NO}$ /. Proces odzysku platyny znaną metodą odbywa się po przejściu gazów przez katalizator a więc po prawie całkowitym przereagowaniu amoniaku. Nie wykorzystuje się więc własności katalitycznych pakietu wychwytyjącego platynę, składającego się z siatek ze stopu  $\text{PdAu}_{20}$ , pooddzielanych siatkami żaroodpornymi.

Wynalazek — w porównaniu ze znanym procesem — stwarza więc możliwość zmniejszenia ilości katalizatora platynowego w utleniaczu i zmniejsza jego straty kosztem zwiększonego zużycia tańszego i lżejszego palladu. Zarówno platynę jak i pallad oraz w mniejszym stopniu inne metale można wychwytywać dodatkowo na tlenkach metali alkalicznych, głównie na tlenku wapnia.

Katalizator palladowy może być wykonany również w innej formie niż w postaci siatek, np. w postaci porowatej warstwy lub też może być naniesiony na nośniku. Ilości obydwu katalizatorów należy dobierać indywidualnie dla każdego utleniacza w zależności od parametrów jego pracy i konstrukcji, od żadanego stopnia przereagowania  $\text{NH}_3$  do  $\text{NO}$  i wielkości strat metali szlachetnych oraz od składu zastosowanych katalizatorów. Stosunek masy metali szlachetnych zawartych w ka-

talizatorze platynowym do sumy masy metali szlachetnych zawartych w katalizatorze palladowym mieści się w granicach 0,5—50.

Szczególnie istotny jest skład katalizatora palladowego. Dodatki stosowane takie jak: Cu, Co, Pt, Rh, Ir, Au, Ag zmieniają jego aktywność katalizowania reakcji utleniania amoniaku, zdolność wychwytywania platyny oraz wytrzymałość mechaniczną. Jako katalizator palladowy mogą być stosowane również znane siatki Pd 80Au20 do odzysku platyny.

Dzięki zastosowaniu katalizatora według wynalazku osiąga się — przy zachowaniu tego samego stopnia przereagowania  $\text{NH}_3$  do NO jak na katalizatorze platynowym — możliwość zmniejszenia ilości katalizatora platynowego nawet o ponad połowę, zmniejszenia strat bezpowrotnych platyny nawet o około 80%, zmniejszenia sumarycznej masy wsadu katalizatora nawet o 30% oraz zmniejszenia sumarycznych strat metali szlachetnych nawet o około 60%.

Zastosowanie katalizatora według wynalazku nie wymaga żadnych zmian w reaktorze do utleniania amoniaku ani też zmian parametrów prowadzenia procesu. Największe korzyści ze stosowania wynalazku osiąga się wtedy, kiedy przyrost stopnia przereagowania  $\text{NH}_3$  do NO na warstwie katalizatora palladowego jest większy niż 0,3%.

Mankamentem wsadu katalizatora według wynalazku jest mniejsza wytrzymałość mechaniczna katalizatorów palladowych niż platynowych. Z tego względu korzystnie jest umieścić jako trzecią warstwę wsadu ponownie katalizator platynowy lub inny gęsty element nośny, np. żaroodporną siatkę, zapobiegającą mechanicznym stratom katalizatora palladowego. We wstępnych badaniach nad wynalazkiem stosowano katalizatory palladowe o następującym składzie:

- 1/ Pd—80 % Au— 20% Ir—ślady
- 2/ Pd—77,4% Au—19,6% Pt— 2,9% Cu—0,1%
- 3/ Pd—71,9% Au—19,0% Pt— 8,9% Ir—0,2%
- 4/ Pd—56,7% Au—16,6% Pt—26,5% Co—0,2%
- 5/ Pd—52,4% Au—16,1% Pt—31,2% Ag—0,3%
- 6/ Pd—42,8% Au—14,2% Pt—42,7% Rh—0,3%

Własności katalityczne i zdolność wychwytywania platyny tych katalizatorów były zbliżone.

Przykłady efektów zastosowanych wynalazku:

Przykład I. W procesie utleniania amoniaku pod ciśnieniem około 4,7 ata w trzech identycznych utleniaczach zasilanych tą samą mieszaniną amoniakalno-powietrzną zastosowano trzy różne katalizatory. W pierwszym z nich zastosowano dotychczas znany i stosowany katalizator w postaci 4 siatek PtRh10 w drugim — katalizator warstwowy według wynalazku w postaci 2 siatek katalizatora platynowego PtRh10 i 2 siatek katalizatora palladowego ze stopu PdAu20, a w trzecim — nie stosowany dotąd katalizator w postaci 4 siatek PdAu20.

Średnica drutów i gęstość siatek obydwu katalizatorów były jednakowe. Gęstość właściwa stopu katalizatora palladowego wynosiła około 0,6 gęstości właściwej katalizatora platynowego. Obciążenie jednostkowe katalizatora wynosiło około

1,4 t  $\text{NH}_3/\text{m}^2/\text{dobę}$ . Po jednakowym okresie pracy uzyskano średni stopień przereagowania  $\text{NH}_3$  do NO na katalizatorze warstwowym według wynalazku wyższy o 0,5% niż na katalizatorze platynowym i o 4,4% wyższy niż na katalizatorze palladowym. Ubytek masy katalizatora platynowego we wsadzie według wynalazku stanowił około 60% a palladowego około 10% ubytku masy katalizatora platynowego składającego się z 4 siatek /w utleniaczu pierwszym/. Siatki katalizatora palladowego wychwytały około 54% ubytków masy katalizatora platynowego.

Ubytki masy katalizatora palladowego w utleniaczu trzecim stanowiły około 50% ubytków masy katalizatora platynowego w utleniaczu pierwszym.

Przykład II. We wsadzie katalizatora składającym się z 7 siatek katalitycznych PtRh10, końcowe 3 z nich zastąpiono katalizatorem palladowym o składzie podanym powyżej w opisie w pkt. 3 /zmniejszono wsad o około 43%/.

Pod siatkami palladowymi umieszczona była siatka żaroodporna. Uzyskano następujące efekty: wzrost sprawności utleniania  $\text{NH}_3$  do NO średnio o 1,1%, zmniejszenie ubytków masy katalizatora PtRh10 o 38,5%, przyrost masy katalizatora palladowego stanowiący 48,5% ubytków masy katalizatora PtRh10.

Przykład III. We wsadzie katalizatora składającym się z 7 siatek katalitycznych PtRh10, 3 z nich zastąpiono katalizatorem palladowym o składzie podanym w pkt. 6/, przy czym obydwie rodzaje siatek były ułożone w pakiecie naprzemian. Ostatnią siatką była siatka platynowa. Uzyskano następujące efekty: wzrost sprawności utleniania  $\text{NH}_3$  do NO średnio o 1,0%, zmniejszenie ubytków masy katalizatora PtRh10 o 33,8%, przyrost masy katalizatora palladowego stanowiący 52,1% ubytków masy katalizatora PtRh10.

Przykład IV. We wsadzie katalizatora składającym się z 30 siatek PtRh10 20 z nich zastąpiono katalizatorem palladowym, w postaci siatek ze stopu o składzie podanym w pkt. 5.

Uzyskano dzięki temu średni przyrost sprawności utleniania  $\text{NH}_3$  do NO o 0,4%, zmniejszenie ubytków masy katalizatora platynowego o 61,3% i przyrost masy katalizatora palladowego stanowiący 0,9% ubytków masy katalizatora platynowego.

Zastąpienie tylko 10 siatek platynowych palladowymi przy zbliżonych parametrach utleniania amoniaku dało efekt w postaci przyrostu sprawności utleniania  $\text{NH}_3$  do NO o 0,5%, zmniejszenia ubytków katalizatora platynowego o 30,0% i przyrost masy katalizatora palladowego stanowiący 20,1% ubytków masy katalizatora platynowego. W innym eksperymencie przy zbliżonych parametrach utleniania  $\text{NH}_3$  uzyskano przyrost masy katalizatora palladowego o składzie jak w pkt. 4 stanowiący 26,2% ubytków katalizatora platynowego. Warstwa katalizatora platynowego była oddzielona od warstwy katalizatora palladowego siatką żaroodporną. W eksperymencie tym odzyskano 50,7% platyny przy stratach palladu wynoszących 52,4% masy odzyskanej platyny.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator warstwowy z metali szlachetnych do utleniania amoniaku do tlenku azotu, a zwłaszcza w procesie produkcji kwasu azotowego, **znamienny tym**, że jedną warstwę przez którą najpierw przepływają gazy reakcyjne, stanowi katalizator, którego głównym składnikiem jest platyna, a drugą warstwę stanowi katalizator, którego głównym składnikiem jest pallad, przy czym katalizatora palladowego zawiera tyle aby obciążenie jednostkowe obliczone dla katalizatora platynowego z pominięciem katalizatora palladowego, wyrażone w tonach przepływającego amoniaku na dobę, na metr kwadratowy czynnej powierzchni geometrycznej liczonej dla średnicy nowych drutów w siatkach było większe od wyrażenia  $G_j = 0,25 / (1+p)$ , w którym „p” oznacza ciśnienie w utleniaczu  $NH_3$  w ata.

2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator palladowy zawiera co najmniej jeden ze składników CU, Co, Pt, Rh, Ir, Au, Ag.

3. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator palladowy wykonany jest w postaci siatek, porowatej warstwy lub naniesiony jest na nośniku.

4. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator palladowy umieszczony jest między warstwami katalizatora platynowego.

5. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek masy metali szlachetnych zawartych w katalizatorze platynowym do sumy masy metali szlachetnych zawartych w katalizatorze palladowym mieści się w granicach 0,5 do 50.

6. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że między warstwami katalizatora platynowego i palladowego umieszczone są cienkie elementy dystansujące.

7. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator palladowy umieszczony jest na zaizolowanej siatce nośnej.

8. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że umieszczony jest on nad warstwą posiadającą zdolność wychwytywania platynowców, zwłaszcza nad tlenkiem wapnia.