

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234025**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **407093**

(51) Int.Cl.

B01J 23/745 (2006.01)

C01C 1/04 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **06.02.2014**

(54)

Wustytowy katalizator żelazowy do syntezy amoniaku

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

17.08.2015 BUP 17/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2020 WUP 01/20

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ZOFIA LENDZION-BIELUŃ, Dołuje, PL
RAFAŁ PELKA, Szczecin, PL
WALERIAN ARABCZYK, Szczecin, PL
ROMUALD WOŹNIAK, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Zawadzka

PL 234025 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest wustytowy katalizator żelazowy do syntezy amoniaku.

W instalacjach przemysłowych syntezy amoniaku głównie stosuje katalizatory żelazowe, które w swej niezredukowanej formie są stopem magnetytu (ok. 90% wag.) i tlenków metali, głównie Ca, Al, K, Mg, zwanych promotorami.

Prace nad nowym katalizatorem do syntezy amoniaku, takim który będzie pracował efektywnie w łagodniejszych warunkach ciśnienia i temperatury trwają nadal. W latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku firma ICI w UK uruchomiła niskociśnieniową instalację ICI-AMV w której zastosowała nowy katalizator żelazowy z dodatkiem kobaltu ICI-74-1 [Zardi V. Autonini A., Nitrogen, 122 (1979)]. W roku 1985 r. Uniwersytet w Fuzhou w Chinach [Wei K.M., Wang R., Chen Z.Y., et al. Chemical Fertilizer Industry, 3: 10–14 (1985)] z sukcesem rozwinął katalizator A201 Fe-Co. W 1995 r. ta sama grupa badawcza wprowadziła do katalizatora Fe-Co tlenki metali ziem rzadkich i zmniejszyła zawartość tlenku kobaltu wprowadzając na rynek nowy katalizator pod symbolem A202. Obecnie katalizatory Fe-Co są szeroko wprowadzane do instalacji przemysłowych w Chinach.

W roku 1986, Liu et al. [Liu H.Z., Li X. N., Science in China (Series B), 38(5): 529 (1995)] opracowali aktywny katalizator żelazowy do syntezy amoniaku o strukturze wustytu (Fe_{1-x}O). Obecnie znane są dwa katalizatory żelazowe o strukturze wustytu A301 (1992 r.) i ZA-5 (1998 r.) opracowane w Chinach. Katalizatory te promowane są tlenkami Al, K, Ca. Podobnie jak w przypadku katalizatora magnetytowego surowcem do preparatyki wustytowego katalizatora jest magnetyt.

Wustytowy katalizator żelazowy do syntezy amoniaku zawierający w formie fazę wustytową oraz tlenki promotorów charakteryzuje się tym, że zawiera nanokrystaliczne żelazo w ilości od 5 do 15%, przy czym średnia wielkość krystalitów żelaza mieści się w zakresie od 10 do 20 nm. Katalizator zawiera tlenki promotorów w ilości Al₂O₃ od 3,0% wag. do 4,5% wag., CaO od 2,0% wag. do 2,8% wag. oraz K₂O od 0,6% wag. do 0,9% wag.

Katalizator według wynalazku posiada lepsze właściwości w procesie syntezy amoniaku, ma wyższą aktywność, niż aktywność potrójnie promotowanego katalizatora przemysłowego, szybciej ulega procesowi redukcji.

Rozwiązanie według wynalazku przedstawione jest w przykładach wykonania i na rysunku przedstawiającym dyfraktogram utlenionej formy katalizatora z 10% zawartością nanokrystalicznego żelaza o średniej wielkości krystalitów 11 nm. Linie czarne oznaczają refleksy fazy wustytowej zgodnie z kartą JCPDS nr 00-006-0615 natomiast linie oznaczone 1 odpowiadają fazie żelaza zidentyfikowane na podstawie karty JCPDS nr 01-087-0722.

Przykład 1

Próbkę wustytowego katalizatora żelazowego promotowanego tlenkami glinu (4,5% wag.), wapnia (2,3% wag.) i potasu (0,9% wag.) zawierającego 10% wag. żelaza nanokrystalicznego o średniej wielkości krystalitów 11 nm umieszczono w reaktorze syntezy amoniaku i poddano procesowi redukcji mieszaniną wodoru i azotu w stosunku H₂:N₂ = 3:1 według procedury: pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 300°C 1 godzinę, w 350°C dwie godziny, w 400°C trzy godziny, w 450°C szesnaście godzin, w 500°C dwadzieścia cztery godziny oraz pod ciśnieniem 10 MPa w 500°C cztery godziny. Stała szybkości reakcji syntezy amoniaku na badanym katalizatorze, obliczona z równania Tiemkina-Pyżeva na podstawie pomiarów stężenia amoniaku w gazach reakcyjnych jest o 10% wyższa od stałej szybkości reakcji dla katalizatora.

Przykład 2

Próbkę wustytowego katalizatora żelazowego promotowanego tlenkami glinu (4,5% wag.), wapnia (2,3% wag.) i potasu (0,9% wag.) zawierającego 10% wag. żelaza nanokrystalicznego o średniej wielkości krystalitów 20 nm umieszczono w reaktorze syntezy amoniaku i poddano procesowi redukcji mieszaniną wodoru i azotu w stosunku H₂:N₂ = 3:1 według procedury: pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 300°C 1 godzinę, w 350°C dwie godziny, w 400°C trzy godziny, w 450°C szesnaście godzin, w 500°C dwadzieścia cztery godziny oraz pod ciśnieniem 10 MPa w 500°C cztery godziny. Stała szybkości reakcji syntezy amoniaku na badanym katalizatorze, obliczona z równania Tiemkina-Pyżeva na podstawie pomiarów stężenia amoniaku w gazach reakcyjnych jest o 5% wyższa od stałej szybkości reakcji dla katalizatora.

Przykład 3

Próbkę wustytowego katalizatora żelazowego promotowanego tlenkami glinu (3,0% wag.), wapnia (2,0% wag.) i potasu (0,6% wag.) zawierającego 10% wag. żelaza nanokrystalicznego o śred-

niej wielkości krystalitów 20 nm umieszczono w reaktorze syntezy amoniaku i poddano procesowi redukcji mieszanina wodoru i azotu w stosunku $H_2:N_2 = 3:1$ według procedury: pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 300°C 1 godzinę, w 350°C dwie godziny, w 400°C trzy godziny, w 450°C szesnaście godzin, w 500°C dwadzieścia cztery godziny oraz pod ciśnieniem 10 MPa w 500°C cztery godziny. Stała szybkości reakcji syntezy amoniaku na badanym katalizatorze, obliczona z równania Tiemkina-Pyżewa na podstawie pomiarów stężenia amoniaku w gazach reakcyjnych jest o 5% wyższa od stałej szybkości reakcji dla katalizatora.

Zastrzeżenie patentowe

1. Wustytowy katalizator żelazowy do syntezy amoniaku zawierający w formie fazę wustytową oraz tlenki promotorów, **znamienny tym**, że zawiera nanokrystaliczne żelazo w ilości od 5 do 15%, przy czym średnia wielkość krystalitów żelaza mieści się w zakresie od 10 do 20 nm oraz tlenki promotorów w ilości Al_2O_3 od 3,0% wag. do 4,5% wag., CaO od 2,0% wag. do 2,8% wag. oraz K_2O od 0,5% wag. do 0,9% wag.

Rysunek

