

## **Katalizator do syntezy amoniaku i sposób otrzymywania katalizatora do syntezy amoniaku**

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do syntezy amoniaku i sposób otrzymywania katalizatora do syntezy amoniaku.

Pierwszym historycznym katalizatorem zastosowanym w przemysłowym procesie syntezy amoniaku jest stopowy katalizator żelazowy. W układzie tym fazą aktywna jest żelazo, zaś jako dodatki stosuje się głównie tlenki glinu, potasu i wapnia. Układem katalitycznym drugiej generacji jest katalizator rutenowy. Jest to układ nośnikowy, w którym ruten – faza aktywna, osadzony jest na węglu aktywnym. W charakterze promotorów stosuje się cez oraz bar. Katalizator ten pracuje w kilku instalacjach przemysłowych opartych na licencji firmy Kellogg jako układ uzupełniający do pracującego na pierwszym złożu katalizatora żelazowego. Opracowana formuła katalizatora rutenowego powoduje jego znaczącą objętość co z kolei wymusza zwiększenie gabarytów instalacji. Ponadto katalizator ten charakteryzuje się wysoką aktywnością jednakże trwałość termiczna jego jest niska co skutkuje spadkiem aktywności w funkcji czasu. W procesie syntezy amoniaku prowadzonym na skalę przemysłową w sposób ciągły nie jest możliwym do zaakceptowania częste przerywanie procesu i kłopotliwa wymiana zużytego katalizatora na świeży.

Z tego powodu powszechnie stosowanym układem katalitycznym w warunkach przemysłowej syntezy amoniaku jest wciąż katalizator żelazowy.

Katalizator według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera tlenek lantanu(III) w ilości 20-45% wag., związek baru w ilości 5-15% wag. w przeliczeniu na czysty bar oraz kobalt do 100% wag. Katalizator otrzymuje się z węglanu kobaltu i węglanu lantanu współstrącanych w stosunku wagowym od 1,8:1 do 4,5:1 z soli nieorganicznych kobaltu i lantanu, korzystnie azotanów, przy użyciu wodnego roztworu węglanu sodu lub potasu, stosowanego w ilości molowo 1:1 – 2:1 w stosunku do soli nieorganicznej kobaltu i 1,5:1 – 3:1 w stosunku do soli nieorganicznej lantanu, przy czym współstrącanie prowadzi się w zakresie temperatur 50-100°C a następnie uzyskany osad suszy się i kalcynuje do tlenków kobaltu i lantanu w temperaturach 400-600°C po czym impregnuje się uzyskany materiał tlenkowy solami baru, tak aby ilość

wprowadzonego baru wynosiła od 5 do 15% wag. w końcowym produkcie. Następnie redukuje się otrzymany prekursor katalizatora w zakresie temperatur 400-600°C w wodorze lub mieszaninie wodorowo-azotowej o stosunku od 1:1 do 3:1.

Współstrącenie prowadzi się korzystnie w temperaturze 70-90°C. Kalcynację węglanów do tlenków kobaltu i lantanu korzystnie prowadzi się w temperaturze 400-500°C zaś ostatni etap, czyli redukcję otrzymanego prekursora katalizatora prowadzi korzystnie w 500-550°C.

Ze względu na to, że lantan występuje w otrzymanym katalizatorze jako tlenek lantanu(III), natomiast forma baru nie jest określona, ponieważ bar może występować w postaci tlenku baru lub innej formie, bliżej nie zdefiniowanej, katalizator został zdefiniowany poprzez sposób jego otrzymywania, a zawartość baru podano w przeliczeniu na czysty bar.

Katalizator według wynalazku ma wyższą aktywność w reakcji syntezy amoniaku niż stosowany powszechnie w przemyśle katalizator żelazowy. Ponadto charakteryzuje się wysoką wytrzymałością termiczną i stabilną aktywnością w czasie wielokrotnie dłuższym niż katalizator na bazie rutenu.

Sposób otrzymywania katalizatora do syntezy amoniaku według wynalazku polega na tym, że otrzymuje się węglan kobaltu i węglan lantanu w stosunku wagowym od 1,8:1 do 4,5:1 metodą współstrącenia z soli nieorganicznych kobaltu i lantanu, korzystnie azotanów, stosując wodny roztwór węglanu potasu lub sodu, w ilości molowo 1:1 – 2:1 w stosunku do soli nieorganicznej kobaltu i 1,5:1 – 3:1 w stosunku do soli nieorganicznej lantanu, jako odczynnik strącający. Współstrącenie prowadzi się w zakresie temperatur 50-100°C, korzystnie 70-90°C. Następnie uzyskany osad suszy się i kalcynuje do tlenków kobaltu i lantanu w temperaturach 400-600°C, korzystnie 400-500°C. Kolejnym etapem jest impregnacja uzyskanego materiału tlenkowego solami baru, tak aby ilość wprowadzonego baru wynosiła od 5 do 15 % wag. w końcowym produkcie. Ostatnim etapem jest redukcja otrzymanego prekursora katalizatora w zakresie temperatur 400-600°C, korzystnie 500-550°C w wodorze lub mieszaninie wodorowo-azotowej o stosunku od 1:1 do 3:1.

Katalizator i sposób jego otrzymywania według wynalazku opisany jest w przykładach wykonania, nie ograniczając przy tym jego zakresu i istoty wynalazku.

#### Przykład I

Azotan(V) kobaltu(II) w ilości 25,7616 g i azotan(V) lantanu(III) w ilości 7,7,5715 g rozpuszcza się w 30 ml wody w temperaturze 70°C, następnie dodaje się

wodnego roztworu węglanu potasu o stężeniu 0,7930 g/ml. Uzyskany w wyniku tej operacji fioletowy osad suszy się, a następnie kalcynuje w temperaturze 400°C przez 24 godzin. Otrzymany materiał składający się z tlenków kobaltu i lantanu o zawartości 28,5% wag.  $\text{La}_2\text{O}_3$  impregnuje się azotanem(III) baru w ilości 1,4222 g. Po ostatecznym suszeniu w temperaturze 120°C, otrzymany materiał redukuje się w mieszaninie wodorowo-azotowej ( $\text{H}_2:\text{N}_2=3:1$ ) w temperaturze 550°C przez 48 godzin. Katalizator uzyskany niniejszym sposobem ma wyższą aktywność w reakcji syntezy amoniaku niż aktywność katalizatora żelazowego, stosowanego powszechnie w przemyśle – wyniki podano w tabeli.

#### Przykład II

Do wodnego roztworu węglanu sodu o stężeniu 0,1882 g/ml dodaje się wodnego roztworu mieszaniny azotanu(V) lantanu(III) o stężeniu 0,4695 g/ml i azotanu(V) kobaltu(II) o stężeniu 1,3248 g/ml. Operację tą prowadzi się w stałej temperaturze wynoszącej 90°C, a w jej wyniku otrzymuje się fioletowy osad, który oddziela się od roztworu, suszy, a następnie kalcynuje w temperaturze 500°C przez 24 godziny. Tak uzyskaną mieszaninę tlenków kobaltu i lantanu zawierającą 26,5% wag  $\text{La}_2\text{O}_3$  impregnuje się 25 ml wodnego roztworu azotanu(V) baru o stężeniu 0,0806 g/ml. Po końcowym suszeniu materiału w temperaturze 90°C i jego redukcji pod ciśnieniem atmosferycznym w mieszaninie  $\text{H}_2:\text{N}_2=3:1$  w temperaturze 500°C przez 60 godzin uzyskano katalizator aktywny w reakcji syntezy  $\text{NH}_3$ . Katalizator kobaltowy promowany lantanem i barem, otrzymany sposobem według niniejszego przykładu jest aktywniejszy w reakcji syntezy  $\text{NH}_3$  od katalizatora żelazowego – wyniki podano w tabeli.

#### Przykład III

Do rozpuszczonego w 50 ml wody azotanu(V) kobaltu(II) o masie 24,0482 g i azotanu(V) lantanu(III) o masie 8,8053 g dodano wodnego roztworu węglanu potasu o stężeniu 0,7818 g/ml utrzymując przez cały czas temperaturę na poziomie 80°C. Otrzymano fioletowy osad, który odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem i suszono w temperaturze 120°C. Następnie, materiał poddano kalcynacji w temperaturze 500°C przez 20 godzin w wyniku czego uzyskano proszek, który jest mieszaniną tlenków kobaltu i lantanu (zawartość  $\text{La}_2\text{O}_3$  wynosi 33,1% wag.). W kolejnym etapie na materiał ten naniesiono azotan(III) baru w ilości 1,139 g. Uzyskany materiał suszono w

temperaturze 120°C, a następnie zredukowano w mieszaninie wodorowo-azotowej ( $H_2:N_2=3:1$ ) w temperaturze 550°C przez 50 godzin. Katalizator uzyskany tym sposobem ma wyższą aktywność w reakcji syntezy  $NH_3$  niż katalizator żelazowy stosowany w przemyśle – wyniki podano w tabeli.

Tabela. Aktywność katalizatorów kobaltowych mierzona w warunkach:  $T=400^\circ C$ ,  $p=6.3$  MPa,  $H_2:N_2=3:1$

Rodzaj katalizatora	Końcowy stopień przemiany [% mol]	Średnia szybkość reakcji [ $g_{NH_3}/(g_{kat} h)$ ]
Katalizator wg przykładu 1	2,20	3,08
Katalizator wg przykładu 2	2,15	2,90
Katalizator wg przykładu 3	2,35	3,25
Katalizator żelazowy	2,00	2,46

**RZECZNIK PATENTOWY**  
*mgr inż. Joanna Bocheńska*  
00-663 Warszawa  
Al. Niepodległości 222 lok. 20  
Regon 012465801 NIP 526-109-17-31