

Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do azotu i wodoru

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznej konwersji amoniaku do azotu i wodoru. Wykazano, że układ katalityczny zastosowany w reakcji rozkładu (krakingu) amoniaku może katalizować ww. reakcję z selektywnością nawet do 100%.

Przybierająca na sile antropopresja człowieka na środowisko naturalne jest wynikiem coraz szerszego stosowania paliw kopalnych, między innymi do napędzania gospodarek krajów rozwijających się, przechodzących przez stadium intensywnej industrializacji, takich jak Chiny, Indie czy Brazylia. Działalność człowieka spowodowała kilka istotnych zmian na ziemi poprzez emisję gazów cieplarnianych: N_2O , CO_2 , fluorowęglowodorów i chlorofluorowęglowodorów [H. Muroyama i wsp. J. Catal. 343 (2016) 178–184]. Przykładowo systematyczny wzrost CO_2 w atmosferze obserwuje się od rewolucji przemysłowej z 280 ppm do 400 ppm w 2016 r. [W. Wang i wsp. Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 3703-3727]. Ograniczenie emisji tlenków węgla (CO_x) i tlenków azotu (NO_x), możliwość wykorzystania CO_2 jako surowca oraz poszukiwania dogodnych źródeł wodoru, wolnych od CO_x , dla ogniw paliwowych stanowi wyzwanie nowoczesnej gospodarki [C.D. Koolen i wsp. ChemSusChem 12(2019) 164; R. Lan i wsp. Front. Energy Res. 2 (2014) 1]. Ponadto wysiłki podejmowane na rzecz walki z globalnym ociepleniem zakładają stosowanie nowych technologii w celu wykorzystania materiałów odpadowych do pozyskania energii, redukcji zanieczyszczeń oraz ochrony środowiska naturalnego. Dla wielu z wyżej wymienionych problemów kluczowym rozwiązaniem jest kataliza. Konsekwencją założeń dotyczących redukcji emisji gazów cieplarnianych, podjętych przez największe gospodarki światowe jest poszukiwanie nowych, skutecznych, heterogenicznych katalizatorów do wykorzystania gazów cieplarnianych jako potencjalnych źródeł energii, bądź ograniczenia ich szkodliwości dla środowiska.

Magazynowanie wodoru w postaci amoniaku może być atrakcyjną alternatywą do zagospodarowania nadwyżek energii odnawialnej. Obecnie stale poszukuje się katalizatorów krakingu amoniaku w celu usprawnienia ekonomii wytwarzania czystego wodoru. Koncepcja gospodarki wodorowej opartej na amoniaku jako bezodpadowym źródle energii (amoniak nie zawiera at. węgla) wciąż stanowi istotny problem techniczny z uwagi na konieczność opracowania niskotemperaturowych i niskociśnieniowych metod rozkładu amoniaku.

W literaturze opisano szereg sposobów wytwarzania nanostruktur metalicznych o zróżnicowanych wymiarach stanowiących struktury typu core-shell z jądrem metalu przejściowego w osnowie z tlenku metalu/i CeO_2 , HfO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 . Katalizatory otrzymuje się głównie poprzez hydrolizę alkoksylanu metalu lub w obecności kwasu (6-18)-alkanokarboksylowego na powierzchni nanocząstkowego jądra stanowiącego rdzeń struktury core-shell. [M. Cargnello i wsp., Core-shell nanoparticulate compositions and methods, US2014106260A1]. Otrzymywanie podobnych struktur, w których warstwa tlenkowa umieszczona została na nośniku metalicznym metodą napyłania plazmowego opisano również w innym wynalazku [C.S. Hwang i wsp., Metal supported solid oxide fuel cell and method for manufacturing the same, US2014051006]. Powszechnie znana jest również metoda Stobera, dotycząca syntezy katalizatorów na bazie SiO_2 , TiO_2 , ZnO oraz nanoszenie metali na powierzchnię nośników metodą mokrej impregnacji [D. Leamon, Catalyst production method and system, US20110143916A1]. Reasumując właściwości materiału zależą od ścieżki jego syntezy i w każdym z przypadków modyfikacja struktury jak również metoda syntezy nanocząstek może wpływać na aktywność katalizatora.

W literaturze patentowej opisano katalizator hydrokrakowania amoniaku zawierający krystaliczny metaliczny składnik w postaci złota lub jego związków w ilości 0,01-2,0 %wag. osadzony na zeolicie (sita molekularne). Wskazanymi metalami aktywnymi były: Pt, Pd, Rh, Ru, Ir lub związki tych metali w ilości 0,01-5,0 %wag. w przeliczeniu na składnik krakujący. Katalizator przygotowuje się poprzez blendowanie sit molekularnych z kwasem w celu uzyskania plastycznej masy o konsystencji pasty. W kolejnych etapach pastę suszy się 16 godzin w temperaturze 50°C , następnie uzyskany materiał przeciska się przez sita 40 mesh uzyskując drobne granule. W kolejnym etapie katalizator miesza się z środkiem poślizgowym Sterotex, tabletkuje i kalcynuje w strumieniu powietrza w temperaturze 510°C . Na tak przygotowany materiał (granule 8-16 mesh) metodą mokrej impregnacji osadza się sole złota lub innych ww. metali. Hydrokraking przeprowadza się na bazie cieczy zawracanej do obiegu, pod ciśnieniem 2100 PSI., w stosunku objętość cieczy na godzinę / prędkość wynoszącym 0,9. Szybkość dostarczania wodoru w procesie ustalono na 12 000 SCFB (ang. Standard Cubic Feet per Barrel) na baryłkę surowca węglowodorowego przy 80 %obj. konwersji wsadu w przeliczeniu na produkty wrzące poniżej 205°C [J.R. Kittrell, Hydrocracking catalyst comprising a crystalline zeolitic molecular sieve component, a group viii component and gold, and process using said catalyst, US3576736A].

W innym rozwiązaniu ujawniono proces hydrokrakingu z wykorzystaniem katalizatora zawierającego wybrany składnik z grupy metali ziem rzadkich oraz składnik z grupy platynowców, materiał aktywny osadzono na nośniku stanowiącym Al_2O_3 z zeolitem Zieglera. Zawartość składnika z grupy metali ziem rzadkich (La, Ce) na powierzchni katalizatora wynosi 1-10%, natomiast metalami aktywnymi w masie katalitycznej jest Pd lub Pt. Katalizator przygotowano poprzez mokrą impregnację materiału nośnika odpowiednimi solami metali (chlorki, siarczany lub azotany). Strefę reakcyjną utrzymywano pod ciśnieniem 1500 PSI, godzinową szybkością objętościową przepływu cieczy $1,2 \text{ h}^{-1}$ z szybkością cyrkulacji wodoru wynoszącą 10000 SCFB (ang. Standard Cubic Feet per Barrel) i temperaturą wystarczającą do uzyskania 100 % konwersji do benzyny w punkcie końcowym w temp. 190°C . Aktywność katalizatora oceniono porównując średnią temperaturę pracy katalizatora (335°C) przy 100% konwersji [L. Hilfman i wsp., Hydrocracking catalyst, US4210522A].

W literaturze opisano również katalizator krakingu amoniaku syntetyzowany poprzez spiekanie metalicznego niklu z tlenkiem magnezu [J.L. Chen i wsp., Manufacture method of ammonia cracking catalyst TW201121647] oraz katalizatory o wzorze ogólnym $\text{Zr}_{1-x}\text{TixM}_1\text{M}_2$ stanowiące stopy metali, gdzie M_1 i $\text{M}_2 = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ [C. Boffito, J.D. Baker, Getter materials for cracking ammonia, US5976723 A]. Opisano również katalizatory na bazie niklu i/lub kobaltu domieszkowane lantanowcami i platynowcami. W ostatnim przypadku amoniak poddaje się krakingowi pod wysokim ciśnieniem z wykorzystaniem prężności pary podczas odparowywania ciekłego amoniaku w temp. 0°C . Zawartość pierwiastków mieści się w przedziale 5-50 %wag. Co lub Ni, oraz 2-30 %wag. La w postaci tlenku lantanu i 0,01-3 %wag. wybranego pierwiastka z grupy platynowców [T. Sugiura i wsp., Production of ammonia-cracked gas and production of hydrogen, JPH05330802 A].

Głównymi problemami w reakcji krakingu amoniaku są ograniczenia kinetyczne oraz warunki środowiskowe. Mankamentem ww. katalizatorów krakingu amoniaku jest stosunkowo wysoka temperatura i/lub ciśnienie prowadzenia procesu krakingu amoniaku oraz skomplikowany protokół syntezy katalizatora. Przykładowo niekatalityczny kraking amoniaku ze 100% konwersją w temperaturze pokojowej możliwy jest w temperaturze około 1000°C , natomiast katalizatory Ru-Ni oraz Pd-Ni pozwalają na obniżenie temperatury procesu odpowiednio do 700°C i 650°C [Hacker i Kordes, Ammonia crackers, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, John Wiley & Sons, Ltd,

Chichester, 2003, str. 121]. Dla endotermicznej i równowagowej reakcji rozkładu amoniaku w kompaktowych systemach ogniw paliwowych ważne jest uzyskanie możliwie całkowitej dekompozycji amoniaku, wydajnej integracji ciepła oraz wystarczająco dużej produkcji wodoru przy stosunkowo niskiej temperaturze. Na przykład ogniwa paliwowe z membraną do wymiany protonów (ang. proton-exchange membrane, PEM) nie tolerują nawet śladowych ilości amoniaku w dostarczonym do anody ogniwa wodorowego [A.S. Chellappa i wsp. Appl. Catal. Gen. 227 (2002) 231]. Spadek wydajności wynika z zastąpienia jonów H^+ jonami NH_4^+ w anodowej warstwie ogniwa oraz ze spadku przewodnictwa membrany. Rozwiązaniem są wysoce wyspecjalizowane adsorbenty zdolne do zmniejszenia zawartości NH_3 do poziomu ppb. Jednakże to nie eliminuje wyzwania jakim jest maksymalizacja wydajności, zmniejszenie zawartości cząsteczek NH_3 w produktach, czy minimalizacja początkowej temperatury rekombinacji atomów. Reasumując, praktyczna, niskotemperaturowa i korzystna energetycznie technologia krakingu amoniaku nie została dotychczas w pełni opracowana.

Celem twórców niniejszego wynalazku było opracowanie sposobu krakingu amoniaku, w którym wykorzystano nieznany dotąd katalizator, w postaci metalicznego nanomateriału kompozytowego, istotnie poprawiającego ekonomię pracy katalizatora. W odróżnieniu od znanych rozwiązań niniejszy wynalazek pozwala na ograniczenie lub całkowitą eliminację ww. opisanych trudności poprzez prowadzenie reakcji w znacznie łagodniejszej temperaturze pod ambidentym ciśnieniem gazów. W porównaniu do znanych rozwiązań katalizator według wynalazku pozwala na ilościowy rozkład amoniaku w stosunkowo niskich temperaturach.

W rozwiązaniu według niniejszego wynalazku przedstawiono wyniki badań dotyczących metalicznego kompozytowego nanokatalizatora do zastosowań w procesie niskotemperaturowego rozkładu (krakingu) NH_3 w oparciu o nanocząstki Re, Pd osadzone na ziarnach niklu i/lub tlenkach niklu.

Istotę wynalazku stanowi sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu polegający na tym, że strumień gazu w postaci amoniaku, przy obciążeniu 0,5-6,5 kg/h kg_{kat} korzystnie 3 kg/h kg_{kat} , przepuszcza się przez umieszczone w reaktorze złożo katalizatora stanowiącego nikłowy nośnik katalityczny z naniesioną na nim fazą aktywną w postaci nanocząstek metali przejściowych Pd oraz Re, o rozmiarach nanocząstek od 1 do 100 nm, korzystnie dla Pd poniżej 20 nm, najkorzystniej ≤ 10 nm, a dla Re poniżej 10 nm, najkorzystniej ≤ 5 nm, przy czym zawartość nanocząstek fazy aktywnej na

powierzchni nośnika katalitycznego wynosi od 0,01 %wag. do 6 %wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosi od 1:20 do 20:1, korzystnie od 10 do 1, a proces prowadzi się w temperaturze od 340°C do 580°C, korzystnie w temperaturze powyżej 509°C.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany z czystego niklu.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik wykonany z tlenku niklu.

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik w postaci proszku o ziarnach w rozmiarze od 2 do 170 μm , najkorzystniej 50 μm .

Korzystnie, do przeprowadzenia reakcji stosuje się nikłowy nośnik w postaci elementu standardowo stosowanego jako wypełnienie reaktorów katalitycznych, zwłaszcza drutu lub siatki lub piany metalicznej.

Korzystnie, proces katalitycznej konwersji amoniaku prowadzi się w sposób ciągły w układzie co najmniej dwóch połączonych ze sobą równoległe reaktorów wyposażonych w węzły usuwania ubocznych produktów reakcji w obrębie strefy reakcji, w taki sposób, że naprzemiennie, w czasie gdy w jednym reaktorze prowadzi się reakcję katalitycznej konwersji amoniaku do azotu i wodoru to w drugim reaktorze prowadzi się równoległe proces regeneracji złoża katalitycznego, przy czym w najkorzystniejszym wariantcie ciepło odzyskane w procesie regeneracji złoża wykorzystuje się do wstępnego podgrzewania strumienia reagentów w reaktorze znajdującym się w fazie procesowej.

Korzystnie, po obniżeniu aktywności złoża katalitycznego przygotowuje się układ do kolejnego cyklu, w taki sposób, że katalizator poddaje się regeneracji polegającej na usunięciu zaadsorbowanych na katalizatorze pozostałości reakcji, poprzez przepuszczenie przez złożo katalizatora strumienia wodoru w czasie od 10 do 150 minut, korzystnie 20 minut, w temperaturze powyżej 300°C, korzystnie w temperaturze 380°C.

Podstawowymi zaletami rozwiązania według wynalazku, istotnie odróżniającymi go od znanych rozwiązań, są:

- obniżenie energochłonności procesu krakingu NH_3 do relatywnie niskich temperatur w odniesieniu do obecnie stosowanych rozwiązań, co przekłada się na redukcję kosztów inwestycyjnych i większe bezpieczeństwo realizacji ww. procesu;
- ograniczenie spiekania ziaren i odkładania zanieczyszczeń na powierzchni katalizatora poprzez synergistyczne oddziaływanie kombinacji metali Pd : Re : Ni i/lub ich tlenków jednocześnie pozwalające na samooczyszczanie powierzchni katalizatora;

- ograniczenie zawartości nanometali aktywnych (Re oraz Pd) preferencyjnie do 1% na nośniku niklowym i/lub tlenkach niklu, co pozwala na ograniczenie kosztów produkcji funkcjonalnych katalizatorów oraz otwiera drogę do komercjalizacji wynalazku na szerszą skalę;
- niskie koszty i łatwość regeneracji katalizatora bez konieczności usuwania złoża katalitycznego z reaktora poprzez przepalenie złoża katalizatora wodorem, proces może być realizowany w sposób automatyczny na podstawie osiąganych stopni konwersji mierzonych w gazach opuszczających reaktor katalityczny;
- możliwość ponownego i wielokrotnego wykorzystania katalizatora po przeprowadzeniu procesu regeneracji.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w poniższych przykładach realizacji oraz na rysunku **Fig. 1**, który pokazuje krzywą procesową dla katalizatorów o zawartości nanometali 0,1-5% PdRe(10:1)/Ni o stosunkach molowych nanocząstek Pd:Re odpowiednio 1:10 lub 1:2 lub 1:1 lub 2:1 lub 10:1 do prowadzenia procesu krakingu amoniaku w zakresie temperatur 340-580°C.

Przykład 1

Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu z wykorzystaniem katalizatora 0,1% PdRe(10:1)/Ni.

W kwarcowym reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 7 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 3 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 5 µm, przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 0,1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni - 99,9% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 10:1. Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu realizowano tak, że strumień gazu w postaci amoniaku technicznego przepuszczano przez umieszczone w reaktorze złożo katalizatora z obciążeniem 3,5 kg/h·kg_{kat}, a proces prowadzono w zakresie temperatur 397-559°C, przy czym na rysunku Fig. 1 podane są wartości konwersji NH₃ przy różnych wartościach temperatury.

Analizę produktów krakingu amoniaku wykonano techniką GC-TCD, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C, gaz nośny Ar - 10 dm³/h.

Przykładowo prowadząc proces w temperaturze 559°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji NH₃ na poziomie 99,9%. W trakcie 200-godzinnego testu nie

zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Po zakończonym procesie krakingu NH_3 każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 410°C w czasie 10 minut.

Przykład 2

Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu z wykorzystaniem katalizatora 1% PdRe(10:1)/Ni.

W kwarcowym reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 10 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 5 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren $150\ \mu\text{m}$ i spieczony z siatką niklową, przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni - 99% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 10:1. Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu realizowano tak, że strumień gazu w postaci amoniaku technicznego przepuszczano przez umieszczone w reaktorze złożo katalizatora z obciążeniem $2,28\ \text{kg/h kg}_{\text{kat}}$, a proces prowadzono w zakresie temperatur $374\text{-}514^\circ\text{C}$, przy czym na rysunku Fig. 1 podane są wartości konwersji NH_3 przy różnych wartościach temperatury.

Analizę produktów krakingu amoniaku wykonano techniką GC-TCD, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C , gaz nośny Ar - $10\ \text{dm}^3/\text{h}$.

Przykładowo prowadząc proces w temperaturze 475°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji NH_3 na poziomie 91,4%. W trakcie 200-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Po zakończonym procesie krakingu NH_3 każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 350°C w czasie 25 minut.

Przykład 3

Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu z wykorzystaniem katalizatora 1% PdRe(2:1)/Ni(NiO).

W kwarcowym reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 10 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 5 nm, naniesionych na

proszek Ni(NiO) o wielkości ziaren 50 μm , przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni(NiO) - 99% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 2:1. Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu realizowano tak, że strumień gazu w postaci amoniaku technicznego przepuszczano przez umieszczone w reaktorze złożo katalizatora z obciążeniem 1,14 $\text{kg/h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}$, a proces prowadzono w zakresie temperatur 359-514°C, przy czym na rysunku Fig. 1 podane są wartości konwersji NH_3 przy różnych wartościach temperatury.

Analizę produktów krakingu amoniaku wykonano techniką GC-TCD, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C, gaz nośny Ar - 10 dm^3/h .

Przykładowo prowadząc proces w temperaturze 468°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji NH_3 na poziomie 89,9%. W trakcie 200-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Po zakończonym procesie krakingu NH_3 każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 350°C w czasie 25 minut.

Przykład 4

Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu z wykorzystaniem katalizatora 1% PdRe(1:1)/Ni(NiO).

W kwarcowym reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 10 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 5 nm, naniesionych na proszek Ni(NiO) o wielkości ziaren 50 μm , przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni(NiO) - 99% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 1:1. Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu realizowano tak, że strumień gazu w postaci amoniaku technicznego przepuszczano przez umieszczone w reaktorze złożo katalizatora z obciążeniem 1,14 $\text{kg/h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}$, a proces prowadzono w zakresie temperatur 381-532°C, przy czym na rysunku Fig. 1 podane są wartości konwersji NH_3 przy różnych wartościach temperatury.

Analizę produktów krakingu amoniaku wykonano techniką GC-TCD, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C, gaz nośny Ar - 10 dm^3/h .

Przykładowo prowadząc proces w temperaturze 450°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji NH_3 na poziomie 37,8%. W trakcie 200-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Po zakończonym procesie krakingu NH_3 każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 380°C w czasie 15 minut.

Przykład 5

Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu z wykorzystaniem katalizatora 1% PdRe(1:2)/Ni(NiO).

W kwarcowym reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 10 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 5 nm, naniesionych na proszek Ni(NiO) o wielkości ziaren 50 μm , przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni(NiO) - 99% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 1:2. Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu realizowano tak, że strumień gazu w postaci amoniaku technicznego przepuszczano przez umieszczone w reaktorze złożo katalizatora z obciążeniem 1,14 $\text{kg/h kg}_{\text{kat}}$, a proces prowadzono w zakresie temperatur 388-551°C, przy czym na rysunku Fig. 1 podane są wartości konwersji NH_3 przy różnych wartościach temperatury.

Analizę produktów krakingu amoniaku wykonano techniką GC-TCD, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C, gaz nośny Ar - 10 dm^3/h .

Przykładowo prowadząc proces w temperaturze 544°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji NH_3 na poziomie 99,5%. W trakcie 200-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Po zakończonym procesie krakingu NH_3 każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 415°C w czasie 30 minut.

Przykład 6

Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu z wykorzystaniem katalizatora 1% PdRe(1:10)/Ni(NiO).

W kwarcowym reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 10 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 5 nm, naniesionych na proszek Ni(NiO) o wielkości ziaren 50 μm , przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 1% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni(NiO) - 99% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 1:10. Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu realizowano tak, że strumień gazu w postaci amoniaku technicznego przepuszczano przez umieszczone w reaktorze złożo katalizatora z obciążeniem 1,14 $\text{kg/h kg}_{\text{kat}}$, a proces prowadzono w zakresie temperatur 388-551°C, przy czym na rysunku Fig. 1 podane są wartości konwersji NH_3 przy różnych wartościach temperatury.

Analizę produktów krakingu amoniaku wykonano techniką GC-TCD, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C, gaz nośny Ar - 10 dm^3/h .

Przykładowo prowadząc proces w temperaturze 502°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji NH_3 na poziomie 91,1%. W trakcie 200-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Po zakończonym procesie krakingu NH_3 każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 310°C w czasie 100 minut.

Przykład 7

Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu z wykorzystaniem katalizatora 5% PdRe(10:1)/Ni.

W kwarcowym reaktorze przepływowym o średnicy 7,5 mm umieszczono 200 mg katalizatora w postaci nanocząstek Pd o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 16 nm oraz nanocząstek Re o rozmiarach w zakresie 1-100 nm, głównie 9 nm, naniesionych na proszek Ni o wielkości ziaren 50 μm i spieczony z drutem niklowym, przy czym nanocząstki Pd i Re stanowiły 5% wag. złoża katalitycznego a proszek Ni - 95% wag., a stosunek molowy nanocząstek Pd do Re wynosił 10:1. Sposób katalitycznej konwersji amoniaku do wodoru i azotu realizowano tak, że strumień gazu w postaci amoniaku technicznego przepuszczano przez umieszczone w reaktorze złożo katalizatora z obciążeniem 5,70 $\text{kg/h kg}_{\text{kat}}$, a proces prowadzono w zakresie temperatur 346-514°C, przy

czyn na rysunku Fig. 1 podane są wartości konwersji NH_3 przy różnych wartościach temperatury.

Analizę produktów krakingu amoniaku wykonano techniką GC-TCD, kolumna chromatograficzna mikropakowana $\Theta=1/8$ cala, długość 3m: wypełnienie Shin Carbon 80-100 mesh, temperatura kolumny 80°C , gaz nośny Ar - $10\text{ dm}^3/\text{h}$.

Przykładowo prowadząc proces w temperaturze 478°C po kilku milisekundach osiągnięto poziom konwersji NH_3 na poziomie 81,5%. W trakcie 200-godzinnego testu nie zaobserwowano spadku aktywności katalizatora większego niż 1%. Po zakończonym procesie krakingu NH_3 każdorazowo przeprowadzono regenerację katalizatora poprzez przepuszczenie przez złożo katalityczne strumienia wodoru w temperaturze 390°C w czasie 25 minut.