

## Sposób wytwarzania katalizatora syntezy amoniaku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora syntezy amoniaku opartego na azotkach kobaltu i molibdenu osadzonych na nośniku.

Katalizatory kobaltowo-molibdenowe naniesione na tlenek glinu są od lat z powodzeniem stosowane w przemysłowych procesach rafineryjnych w celu hydrowodorkowania surowców ropopochodnych (Shafiq, I., S. Shafique, P. Akhter, W. Yang and M. Hussain (2020). "Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts for the production of sulfur-free refinery products: A technical review." Catalysis Reviews: 1-86). W katalizatorach tych związki kobaltu i molibdenu występują w formie tlenkowej, lub ich formą aktywną jest siarczek molibdenu (promowany kobaltem) albo siarczki kobaltu i molibdenu. W opisie US4179410A ujawniono metodę otrzymywania katalizatora hydroodsiarczaniana, w którym kobalt-molibden w formie tlenkowej naniesiony jest na tlenek glinu o rozwiniętej strukturze porowatej, która w efekcie przekłada się na stosunkowo wysoką wartość powierzchni właściwej.

Sposobem na zmianę właściwości katalizatorów kobaltowo-molibdenowych jest przekształcenie fazy zawierającej kobalt i molibden w formę azotku. Azotki metali przejściowych wykazują właściwości katalityczne zbliżone do pierwiastków z grupy platynowców. W literaturze przedstawione są przykłady wykorzystania azotków metali przejściowych w procesach katalitycznych o znaczeniu przemysłowym. Doniesienia te zostały zebrane w publikacji przeglądowej (Gurram, V. R. B., S. S. Enumula, R. R. Chada, K. S. Koppadi, D. R. Burri and S. R. R. Kamaraju (2018). "Synthesis and Industrial Catalytic Applications of Binary and Ternary Molybdenum Nitrides: A Review." Catalysis Surveys from Asia **22**(3): 166-180). Są to takie procesy jak synteza amoniaku, hydrowodorkowanie surowców ropopochodnych, uwodornianie i odwodornianie związków organicznych, oraz reforming metanu na sucho.

Azotki trójskładnikowe w układzie kobalt-molibden-azot, w skład których wchodzi m.in. azotki o stechiometrii  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ ,  $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{N}$  oraz  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ , wykazują większą aktywność w reakcji syntezy amoniaku metodą Habera-Boscha, niż powszechnie wykorzystywane w przemyśle katalizatory żelazowe, co wskazano w publikacji (Kojima, R. and K. i. Aika (2001). "Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis. Part 1. Preparation and characterization." Appl. Catal., A **215**(1-2): 149-160). Jednak ich obecne

wykorzystanie w instalacjach przemysłowych, jest ograniczone przez wysoką cenę surowców oraz skłonność do dezaktywacji w czasie trwania procesu (Adamski, P., D. Moszyński, M. Nadziejko, A. Komorowska, A. Sarnecki and A. Albrecht (2019). "Thermal stability of catalyst for ammonia synthesis based on cobalt molybdenum nitrides." Chemical Papers **73**(4): 851-859). W literaturze przedmiotu istnieją szczątkowe doniesienia dotyczące katalizatorów, które składają się z azotków kobaltu i molibdenu na nośniku. Opis wynalazku US20130183224A1 dotyczy otrzymywania katalizatora syntezy amoniaku, składającego się z azotków kobaltu i molibdenu na nośniku. Przedstawiono w nim sposób otrzymywania katalizatora nośnikowego syntezy amoniaku, składającego się z nośnika w postaci związku o strukturze majenitu ( $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i fazy aktywnej, którą mogą być metale przejściowe, zwłaszcza Fe, Ru, Os, Co, Mo oraz azotki metali przejściowych, zwłaszcza  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$  i  $\text{Mo}_2\text{N}$ .

Pozostałe doniesienia dotyczą wspomnianych procesów hydrotorafinacji, oraz odwodornienia związków organicznych i rozkładu amoniaku. Na przykład w publikacji (Korlann, S., B. Diaz and M. E. Bussell (2002). "Synthesis of Bulk and Alumina-Supported Bimetallic Carbide and Nitride Catalysts." Chem. Mater. **14**(10): 4049-4058) została przedstawiona metoda otrzymywania azotku  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  na tlenku glinu, poprzez impregnację nośnika, który został uprzednio poddany kalcynacji w  $500^\circ\text{C}$  przez 3 godziny w powietrzu. Najpierw nośnik zaimpregnowano wodnym roztworem czterowodnego molibdenianu(VI) amonu, materiał wysuszono, zaimpregnowano wodnym roztworem sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II), ponownie wysuszono i poddano kalcynacji w  $500^\circ\text{C}$ . Następnie otrzymany prekursor poddano procesowi azotowania w  $750^\circ\text{C}$  w czystym amoniaku i pasywacji. W publikacji (Logan, J. W., J. L. Heiser, K. R. McCrea, B. D. Gates and M. E. Bussell (1998). "Thiophene hydrodesulfurization over bimetallic and promoted nitride catalysts." Catalysis Letters **56**(4): 165-171) przedstawiono sposób otrzymania katalizatorów, dla reakcji hydrodsiarczenia tiofenu, na tlenku glinu, w których fazami aktywnymi są  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  albo promowany kobaltem  $\text{Mo}_2\text{N}$ . Przedstawiona metoda syntezy azotku trójskładnikowego polega na impregnacji tlenku glinu wodnymi roztworami czterowodnego molibdenianu(VI) amonu oraz sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II), wysuszeniu i kalcynacji tak otrzymanego prekursora katalizatora, oraz w kolejnym kroku

jego aktywacji. Aktywacja składa się z kilku etapów, najpierw prekursor katalizatora jest odgazowywany w 400°C w przepływie gazu obojętnego, następnie jest azotowany w 700°C w przepływie amoniaku. Katalizator następnie zostaje ochłodzony do temperatury pokojowej w przepływie gazu obojętnego, a na końcu jego powierzchnia ulega pasywacji w mieszance zawierającej 1% obj. tlenu w helu.

Problemem technicznym znanych rozwiązań wytwarzania katalizatorów opartych na azotkach kobaltu i molibdenu są niskie parametry strukturalne, powodujące podatność na dezaktywację termiczną w przypadku katalizatorów samonośnych, oraz niski stopień dyspersji i homogeniczności faz azotków kobaltu i molibdenu w objętości nośnika.

Sposób wytwarzania katalizatora syntezy amoniaku, według wynalazku, polega na otrzymaniu azotków kobaltu i molibdenu na nośniku, charakteryzuje się tym, że nośnik tlenek glinu impregnuje się wodnymi roztworami sześciowodnym azotanem(V) kobaltu(II) oraz czterowodnym molibdenianem(VI) amonu, oba o stężeniu od 0,01 do 0,2 M, pod obniżonym ciśnieniem w zakresie 100-200 mbar, przy stałym stosunku molowym kobaltu do molibdenu  $n_{Co}/n_{Mo}=1$ , w temperaturze w zakresie 40-60°C, aż do całkowitego usunięcia wody. Po impregnacji materiał suszy się, a następnie podgrzewa w atmosferze amoniaku i poddaje procesowi aktywacji poprzez wygrzewanie w atmosferze amoniaku w temperaturze 700°C. Czas trwania procesu aktywacji wynosi 2 godziny. W czasie tego procesu zachodzi redukcja i azotowanie prekursora katalizatora do azotku kobaltu i molibdenu. Następnie materiał schładza się do temperatury pokojowej w przepływie amoniaku i przepłukuje azotem. W ten sposób otrzymuje się katalizator syntezy amoniaku o sumarycznym stężeniu kobaltu i molibdenu od 3 do 9% wagowych.

W sposobie podgrzewanie do temperatury 650°C prowadzi się prędkością 5°C/min, a następnie do temperatury 700°C z prędkością 1°C/min.

Korzystnie schłodzenie prowadzi się z prędkością nie większą niż 5°C/min.

W sposobie stosuje się tlenek glinu o powierzchni właściwej w zakresie 200-300 m<sup>2</sup>/g.

Korzystnie do impregnacji stosuje się tlenek glinu suszony w temperaturze 100°C.

W przypadku wytwarzania katalizatorów nośnikowych, impregnacja nośnika fazą aktywną przeprowadzona pod obniżonym ciśnieniem rozwiązuje problemy znane ze stanu techniki. Katalizatory otrzymane metodą według niniejszego wynalazku wykazują wysoką aktywność w syntezie amoniaku oraz są odporne na przegrzewanie. Zaletą wynalazku jest to, że zastosowanie impregnacji pod obniżonym ciśnieniem

w przeciwieństwie do klasycznej impregnacji pod ciśnieniem atmosferycznym, pozwala na polepszenie właściwości katalitycznych i uzyskanie aktywnych i odpornych na przegrzewanie katalizatorów.

Wynalazek bliżej przedstawiony jest w poniższych przykładach wykonania, przy czym przykłady 1-3 ilustrują otrzymywanie katalizatora, a przykład 4 ukazuje właściwości tak wytworzonych katalizatorów. Właściwości katalizatorów otrzymanych zgodnie z procedurami pisanyymi w przykładach od 1 do 3 zbadano: metodą optycznej spektroskopii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ang. inductively coupled plasma optical emission spectroscopy ICP-OES) oraz metodą wolumetrycznej sorpcji azotu w 77 K z zastosowaniem izotermy BET.

### **Przykład 1**

Odważono następujące ilości substancji 0,47g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,28 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 8,00 g tlenku glinu, który został przedtem wysuszony w  $100^\circ\text{C}$  przez 10 godzin. Do naważek soli dodano po 25 ml wody dejonizowanej i mieszano mieszadłem magnetycznym w temperaturze otoczenia do całkowitego rozpuszczenia. Tlenek glinu umieszczony w aparacie wyparnym zalano roztworami sześciowodnego azotanu(V) kobaltu(II) i czterowodnego molibdenianu(VI) amonu. Gaz zgromadzony wewnątrz porów nośnika usunięto poprzez wstępne odpompowanie do osiągnięcia ciśnienia 100 mbar. Temperatura łaźni wodnej wynosiła  $60^\circ\text{C}$ , prędkość obrotowa wynosiła 50 obr/min. Proces prowadzono aż do całkowitego usunięcia rozpuszczalnika (wody). Otrzymany materiał po wyjęciu z aparatu wyparnego suszono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez 10 godzin i odpylano na sitach.

Następnie 2 g otrzymanego materiału umieszczono w poziomym reaktorze rurowym w celu aktywacji prekursora katalizatora do jego fazy aktywnej. Materiał znajdujący się w reaktorze przepłukiwano czystym gazowym amoniakiem, a następnie podgrzewano w atmosferze amoniaku do  $650^\circ\text{C}$  z narostem  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , i w końcowym etapie do  $700^\circ\text{C}$  z narostem  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ . Proces aktywacji w  $700^\circ\text{C}$ , w atmosferze amoniaku prowadzono przez dwie godziny, a następnie reaktor schładzano do temperatury pokojowej (ze spadkiem nie większym niż  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Przepływ amoniaku podczas procesu wynosił  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Po osiągnięciu temperatury pokojowej wewnątrz reaktora przemywano azotem przez 12 godzin, przepływ azotu wynosił  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Materiał otrzymany po impregnacji w aparacie wyparnym oznaczono symbolem CMAL1, zaś materiał po procesie aktywacji oznaczono symbolem CMAL1A.

#### **Przykład 2**

Odważono następujące ilości substancji 0,96 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,58 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 8,00 g tlenku glinu. Preparatyka została przeprowadzona w sposób analogiczny do Przykładu 1.

Materiał otrzymany po impregnacji w aparacie wyparnym oznaczono symbolem CMAL2, zaś materiał po obróbce termicznej oznaczono symbolem CMAL2A.

#### **Przykład 3**

Odważono następujące ilości substancji 1,49 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,90 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 8,00 g tlenku glinu. Preparatyka została przeprowadzona w sposób analogiczny do Przykładu 1.

Materiał otrzymany po impregnacji w aparacie wyparnym oznaczono symbolem CMAL3, zaś materiał po obróbce termicznej oznaczono symbolem CMAL3A.

#### **Przykład 4**

Szybkość syntezy amoniaku na otrzymanych katalizatorach według przykładów 1-3 oznaczono pod ciśnieniem atmosferycznym. Układ pomiarowy składał się z przepływowego, rurowego reaktora laboratoryjnego umieszczonego w piecu elektrycznym, absorbera z roztworem kwasu siarkowego(VI) oraz konduktometru. Do pomiarów wykorzystywano 0,2 g katalizatorów. Przepływ gazów reakcyjnych (azotu i wodoru o czystości 5.0) w reaktorze był stały i wynosił odpowiednio  $45 \text{ cm}^3/\text{min}$   $\text{H}_2$  i  $15 \text{ cm}^3/\text{min}$   $\text{N}_2$ . Wykorzystywano roztwór 0,001 molowego kwasu siarkowego(VI). Proces syntezy amoniaku prowadzono w temperaturach 400 i 500°C. Po przegrzewaniu katalizatorów w 700°C przez 2 godziny, w atmosferze gazów reakcyjnych, proces syntezy amoniaku przeprowadzono ponownie w temperaturach 400 i 500°C.

Stężenia wagowe metali w prekursorach katalizatorów wyznaczono metodą ICP-OES i zamieszczono w Tabeli 1 (Sumaryczne stężenie kobaltu i molibdenu na nośniku wyznaczone metodą ICP-OES). Do analiz wykorzystano krzywe kalibracyjne otrzymane dla odpowiednich wzorców kobaltu, molibdenu i glinu. Wyniki przedstawiono w postaci sumarycznej zawartości kobaltu i molibdenu w prekursorze katalizatora oraz stosunku molowego kobaltu do molibdenu. Dla wszystkich prekursorów katalizatorów otrzymanych według przykładów stwierdzono mniejsze stężenia kobaltu i molibdenu niż

wynikałoby to z użytych do syntez nawazek. Spowodowane jest to stratami materiału, który w niewielkiej ilości osiada na ściankach naczynia wyparnego oraz jest luźniej związany i obsypuje się podczas odpylania. Ze względu na większy stosunek molowy kobaltu do molibdenu w katalizatorach, można stwierdzić, że straty dotyczą głównie molibdenu.

Powierzchnia całkowita prekursorów katalizatorów oraz katalizatorów w formie aktywnej została oznaczona metodą wolumetryczną (z wykorzystaniem izotermi BET) i przedstawiona w Tabeli 2 (Powierzchnia właściwa obliczone na podstawie sorpcji azotu w 77 K z wykorzystaniem izotermi BET). Stwierdzono, że powierzchnia właściwa dla wszystkich materiałów jest wyższa niż 200 m<sup>2</sup>/g. Aktywacja prekursorów powoduje zmniejszenie powierzchni właściwej materiałów o około 10%.

Wszystkie otrzymane według przykładów katalizatory są aktywne w syntezie amoniaku oraz wszystkie są odporne na przegrzewanie w zastosowanych warunkach, w przeciwieństwie do katalizatora żelazowego, którego aktywność po przegrzewaniu spadła. Katalizator o założonym sumarycznym stężeniu kobaltu i molibdenu 6% wag. wykazuje po przegrzewaniu zbliżoną aktywność do komercyjnego katalizatora żelazowego, z kolei katalizator o założonym sumarycznym stężeniu kobaltu i molibdenu 9% wag. wykazuje większą aktywność przed i po przegrzewaniu, o około 40%. W tabeli 3 pokazano wyniki aktywności syntezy amoniaku w określonych temperaturach.

**Tabela 1.**

Materiał	Zakładane stężenie [% wag.]	Otrzymane stężenie [% wag.]	Stosunek ilości moli kobaltu do ilości moli molibdenu nCo/nMo
CMAL1	3,00%	2,87%	1,13
CMAL1A		2,81%	1,12
CMAL2	6,00%	5,70%	1,12
CMAL2A		5,41%	1,13
CMAL3	9,00%	8,89%	1,01
CMAL3A		8,92%	1,05

**Tabela 2.**

Material	Powierzchnia właściwa [m <sup>2</sup> /g]
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	252
CMAL1	260
CMAL1A	240
CMAL2	247
CMAL2A	225
CMAL3	243
CMAL3A	219

**Tabela 3.**

Material	Aktywność [ $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]			
	400°C	500°C	400°C po przegrzewaniu	500°C po przegrzewaniu
Komercyjny katalizator żelazowy	12	214	9	208
CMAC1A	5	94	8	120
CMAC2A	11	164	17	205
CMAC3A	29	273	50	343