

Katalizatory syntezy amoniaku



Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej , Zakład Technologii Nieorganicznej i Ceramiki



Plan prezentacji

- *Stopowe katalizatory żelazowe*
- *Katalizatory Ru/C*
 - ✓ *aspekt aplikacyjny*
- *Katalizatory kobaltowe*

Zastosowanie amoniaku

SŁUŻY DO PRODUKCJI

sody

produkcja szkła
produkcja mydła
przemysł włókienniczy
przemysł papierniczy

kwasu azotowego

saletra amonowa
materiały wybuchowe
barwniki

mocznika

tworzywa sztuczne
nawozy sztuczne
środki lecznicze
środki chwastobójcze
melamina

Przemysłowy proces syntezy NH_3

światowa produkcja NH_3 - 150 mln t/rok
zużycie energii - 1% energii globalnej

70% energii na przygotowanie gazu syntezy
30% energii na syntezę NH_3

Stopowy katalizator żelazowy

- Pierwszy historycznie katalizator do syntezy amoniaku (Mitascha – 2500 katalizatorów, 6500 eksperymentów, 11 miesięcy)
- Faza aktywna: Fe
- Promotorami są najczęściej Al_2O_3 , K_2O , CaO ,
rzadziej MgO , SiO_2 , TiO_2
- Aktywny w zakresie temperatur 400 - 500°C

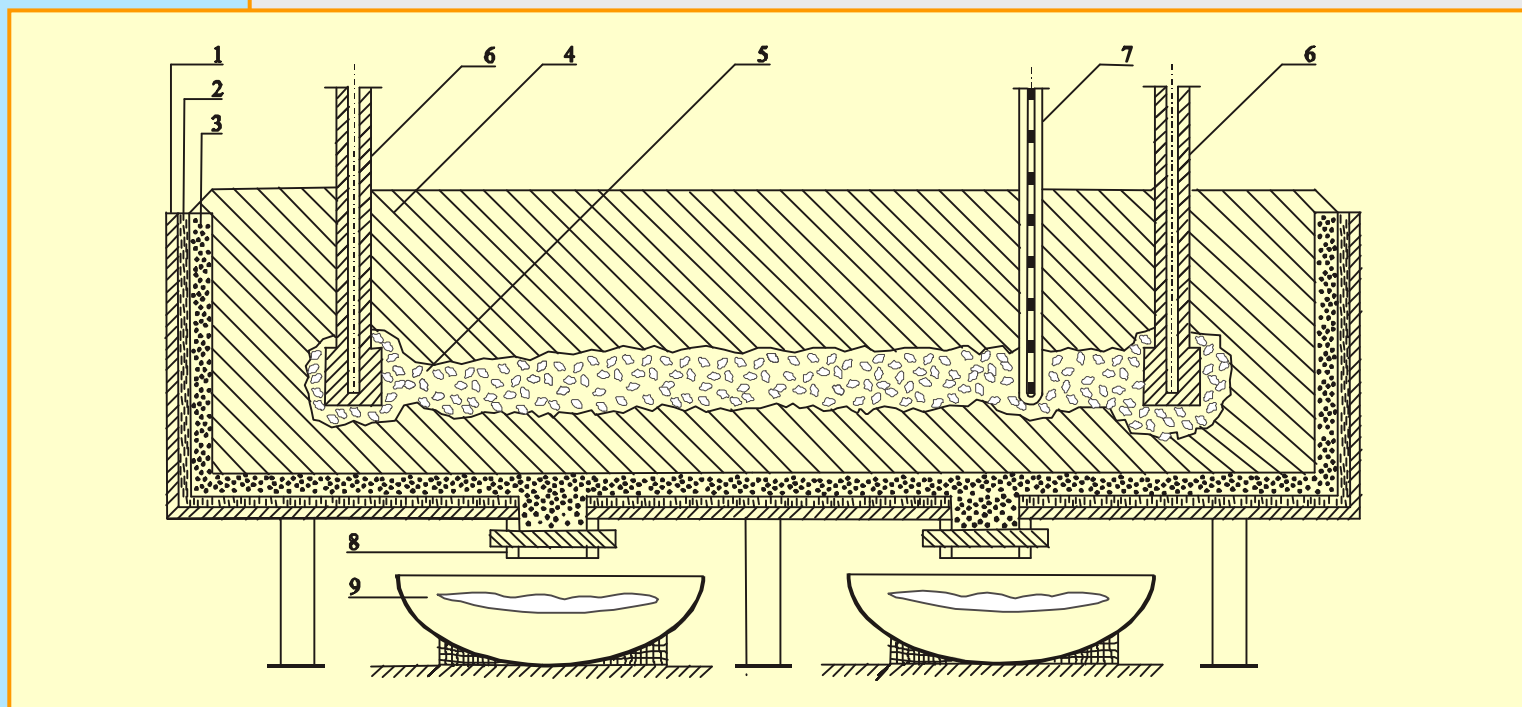
Skład chemiczny niezredukowanego katalizatora:

Faza podstawowa: Fe_3O_4 (magnetyt) + FeO (wustyt 1÷9 %)

Dodatki: Al_2O_3 (1, 5÷3,5 %) K_2O (0,6÷1,2 %) CaO (1,5÷3,5 %)

Producenci: BASF, Topsoe (KM I), INS w Puławach

Stopowy katalizator żelazowy



Instalacja do wytopu stopowego katalizatora żelazowego w piecu oporowym ($T_{\text{wyt.}} \sim 1600^{\circ}\text{C}$)

1-wanna; 2-płyty izolujące; 3-podziarno katalizatora; 4-mieszanina wsadowa; 5-katalizator o granulacji 6÷10 mm; 6-elektrody z chłodzeniem wodnym; 7-elektroda pomocnicza; 8-płyta klingerytowa wysuwana; 9-dennica

Stopowy katalizator żelazowy

zalety:

- ✓ *niska cena,*
- ✓ *wysoka stabilność, ~10 lat pracy*

wady:

- ✓ *niska aktywność w zakresie korzystnych termodynamicznie temperatur (<400°C)*
- ✓ *duża „wrażliwość kinetyczna” na zmianę stopnia konwersji oraz ciśnienia*

Konsekwencje:

- *200 - 300 barów (starsze instalacje)*
- *130 - 150 barów (nowe instalacje)*
- *wysokie zużycie energii na sprężenie gazu syntezowego*

Jak obniżyć energochłonność procesu?

Zmniejszając ciśnienie nawet do 6 - 9 MPa

Problemy:

- *należy opracować nową metodę separacji NH_3 pod niższym ciśnieniem*
- *wprowadzić nowy katalizator*

Poszukiwania:

- *katalizator niskotemperaturowy*
- *mniej wrażliwy na zmiany ciśnienia*
- *mniej wrażliwy na zmiany zawartości NH_3*

Katalizatory rutenowe

faza aktywna:

- ruten (Ru)

nośniki:

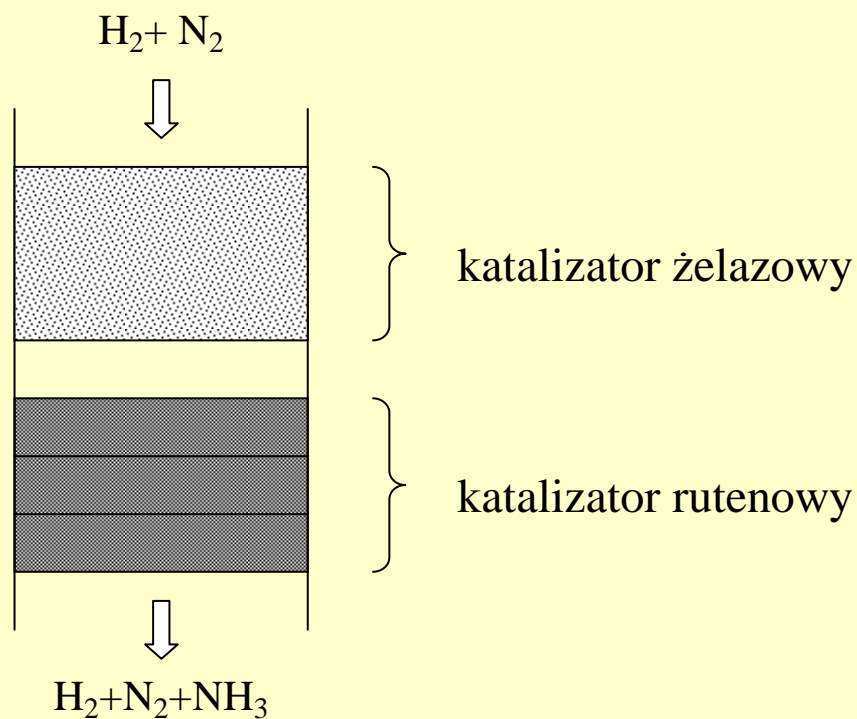
- MgO,
- Al₂O₃,
- CCA (tlenek glinu pokryty pirolitycznym węglem),
- MgAl₂O₄,
- BN,
- zeolity,
- **węgiel aktywny**

promotory:

- tlenki metali alkalicznych
- tlenki metali ziem alkalicznych
- tlenki lantanowców

Kellogg, Engelhard i BP - wprowadziły do praktyki przemysłowej katalizator rutenowy osadzony na HSAG

Proces KAAP - Kellogg Advanced Ammonia Process



Pracujące instalacje KAAP

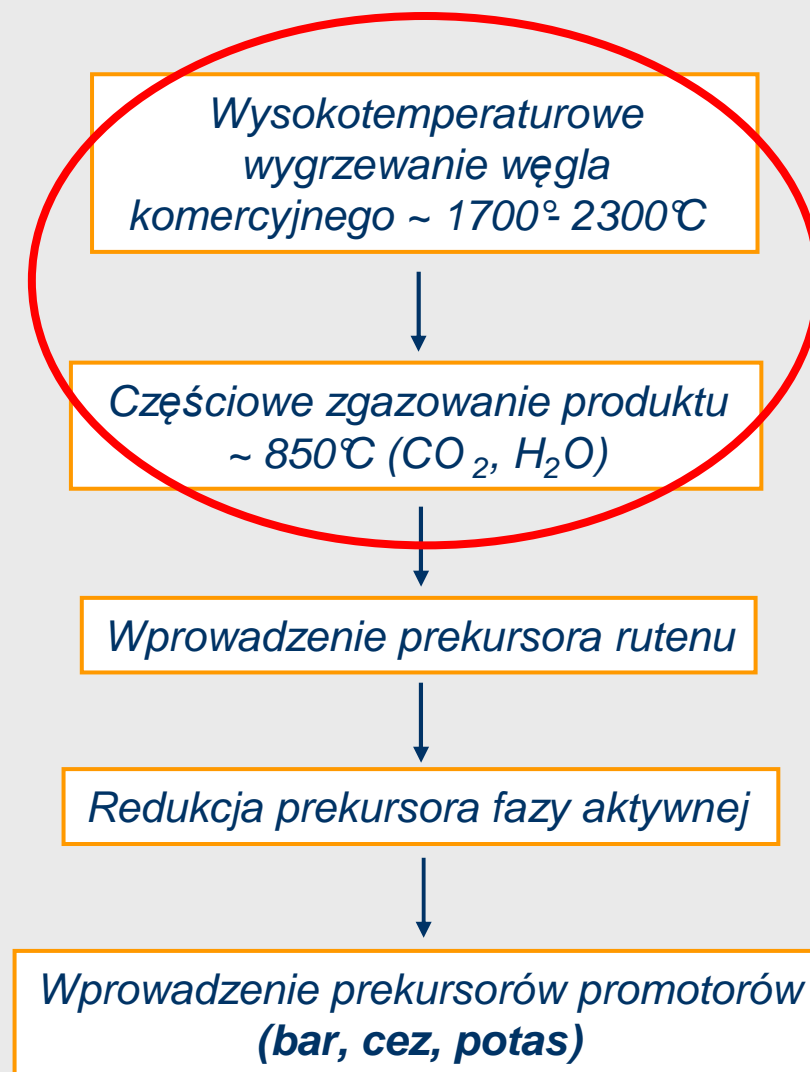
- Kanada
- USA
- Australia
- Trynidad
- Egipt

Kellogg, Engelhard i BP - wprowadziły do praktyki przemysłowej katalizator rutenowy osadzony na HSAG

Katalizatory Ru/C do syntezy amoniaku. Aspekt aplikacyjny

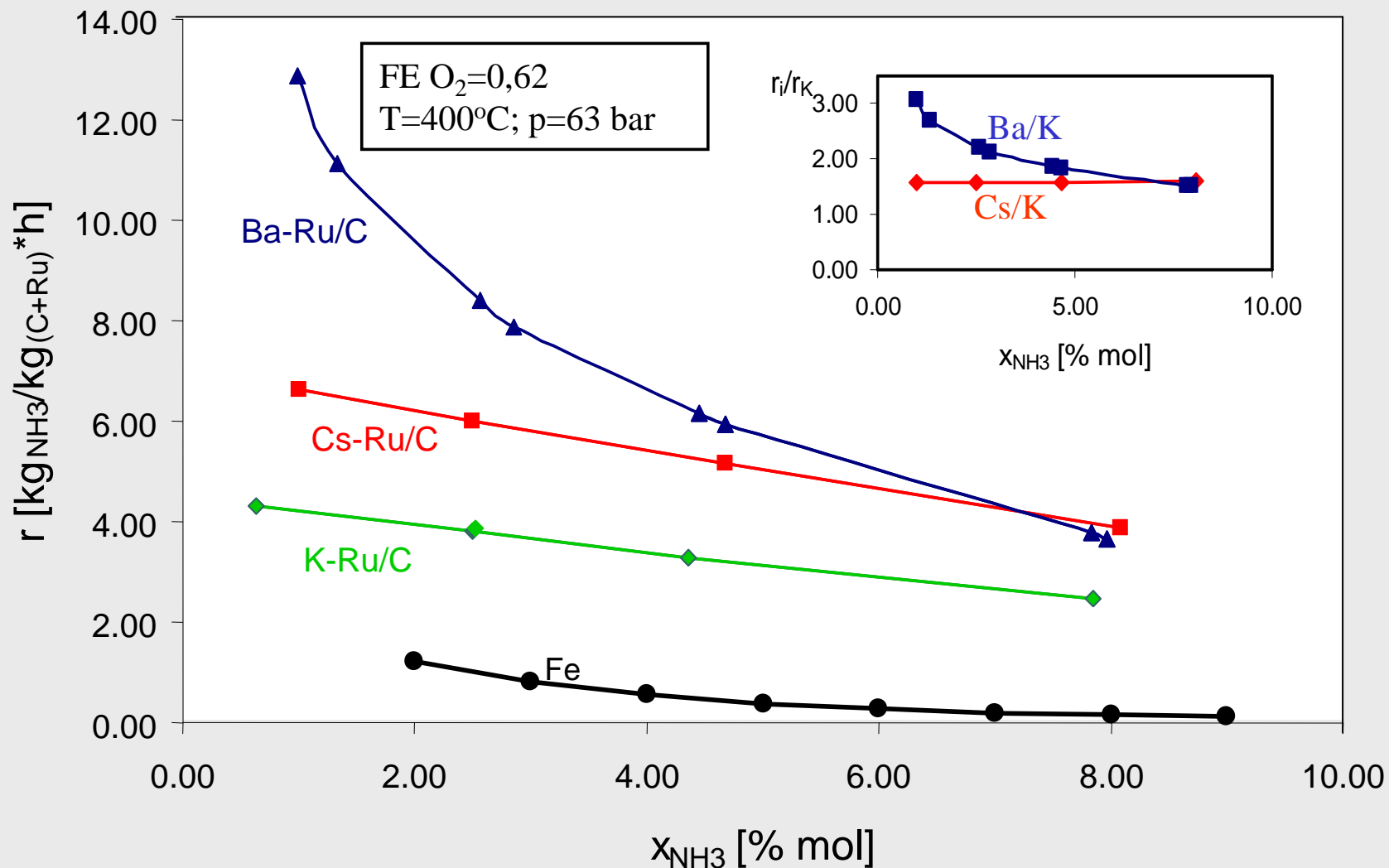
Otrzymywanie - Założenia

- zastosowanie komercyjnie dostępnych węgla aktywnych
- preparatyka katalizatorów powinna być prosta, łatwa do przeniesienia na skalę techniczną



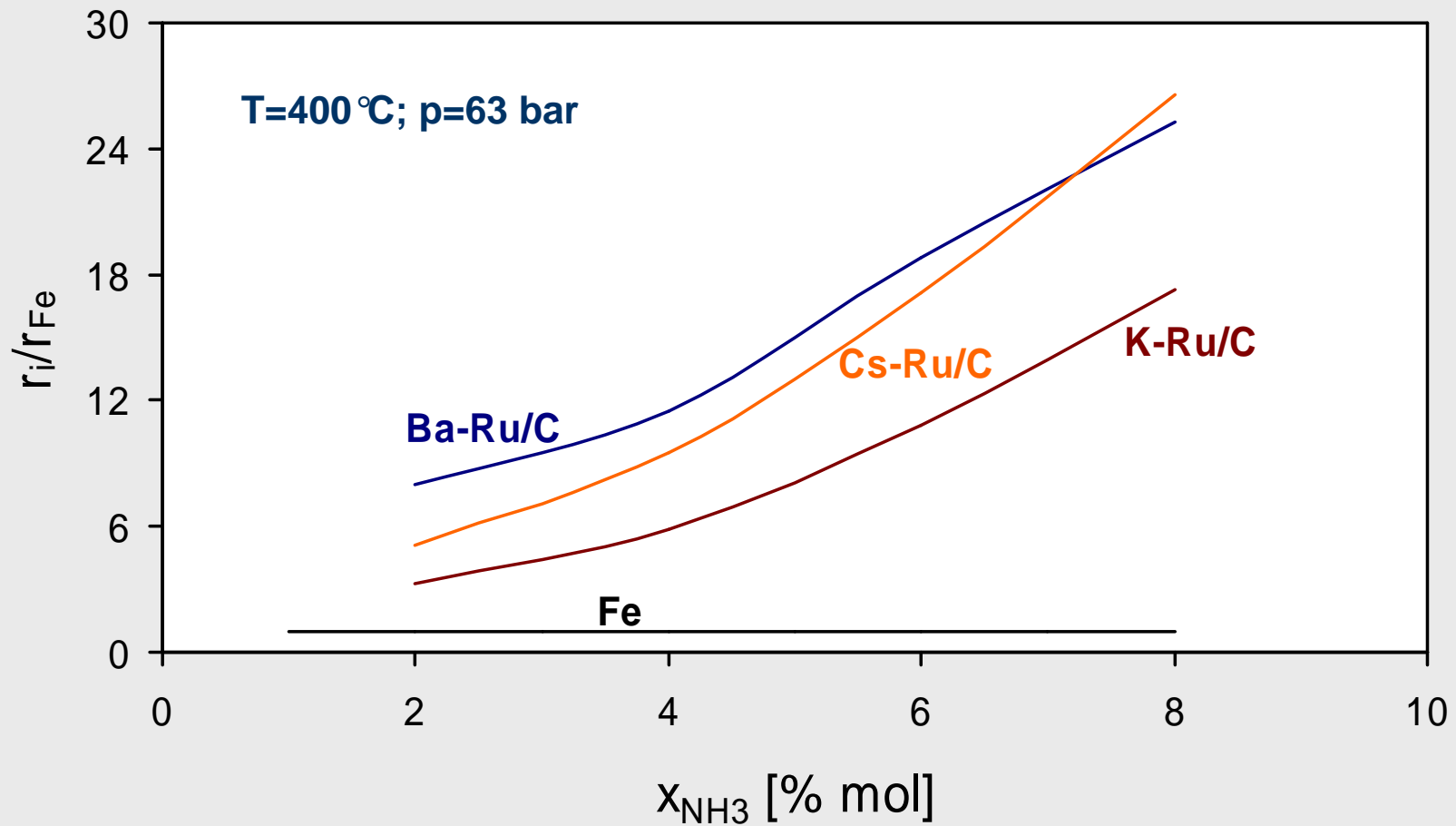
Katalizatory Ru/C. Aspekt aplikacyjny

Wpływ zawartości NH_3 w gazie na szybkość reakcji (1)



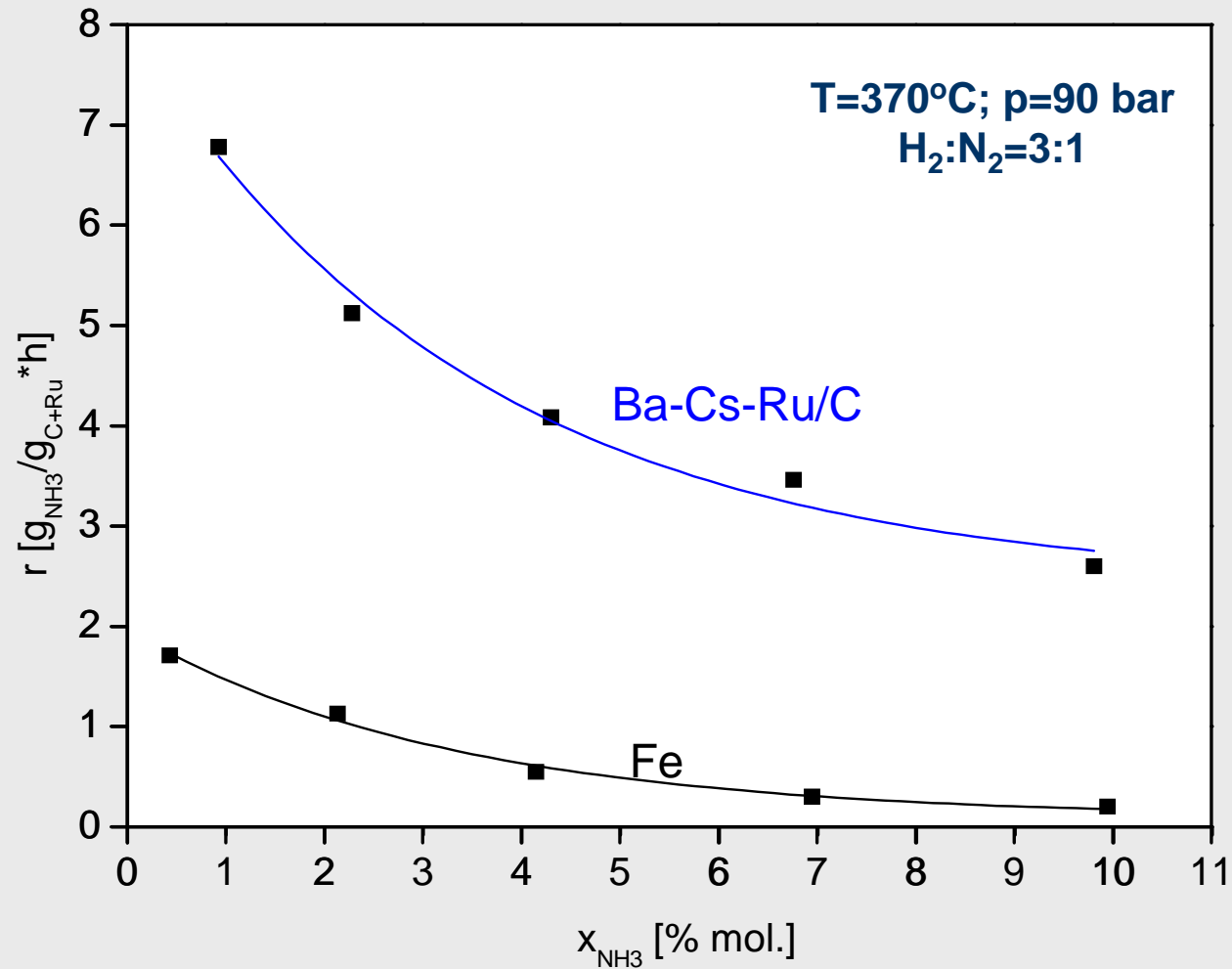
Katalizatory Ru/C. Aspekt aplikacyjny

Wpływ zawartości NH_3 w gazie na szybkość reakcji (2)



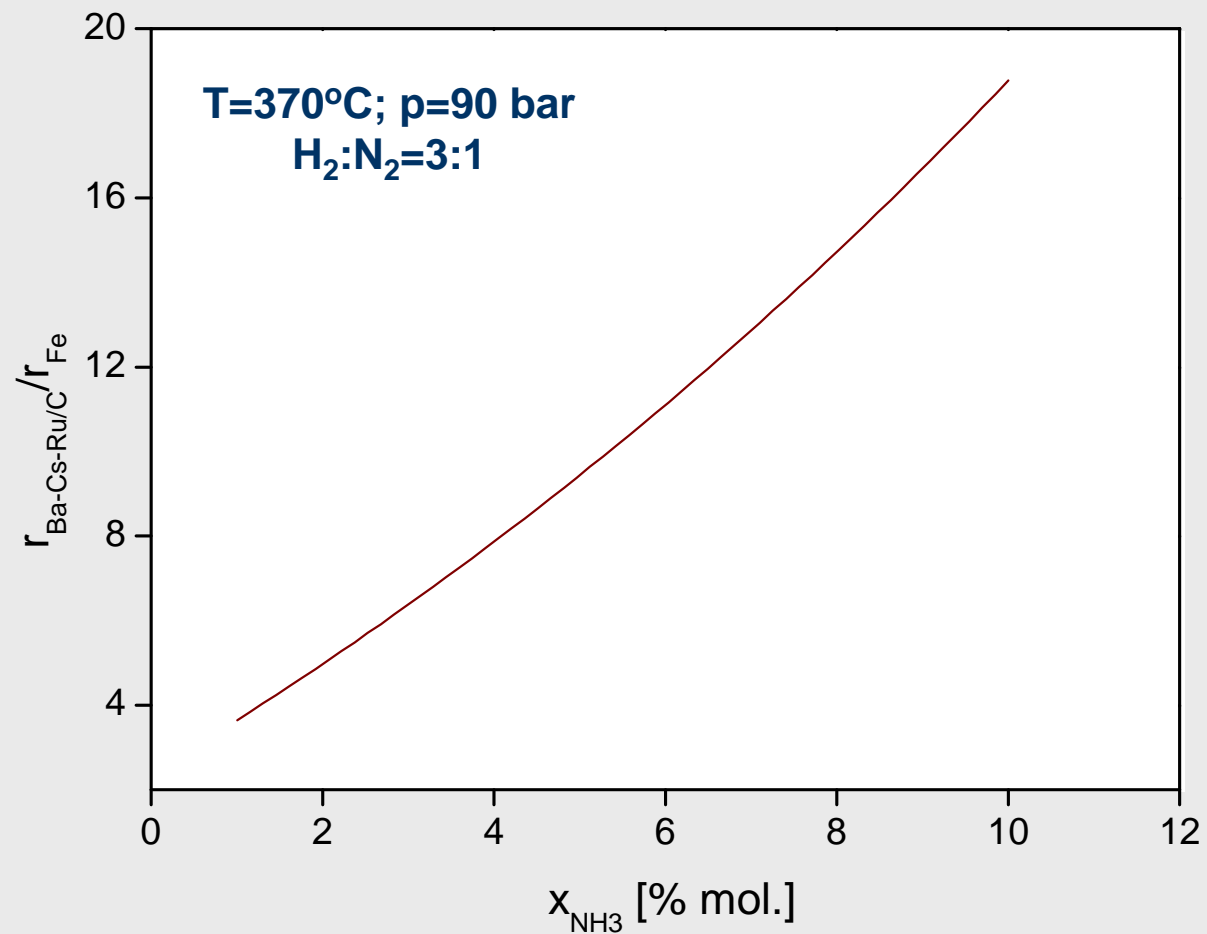
Katalizatory Ru/C. Aspekt aplikacyjny

Wpływ zawartości NH_3 w gazie na szybkość reakcji



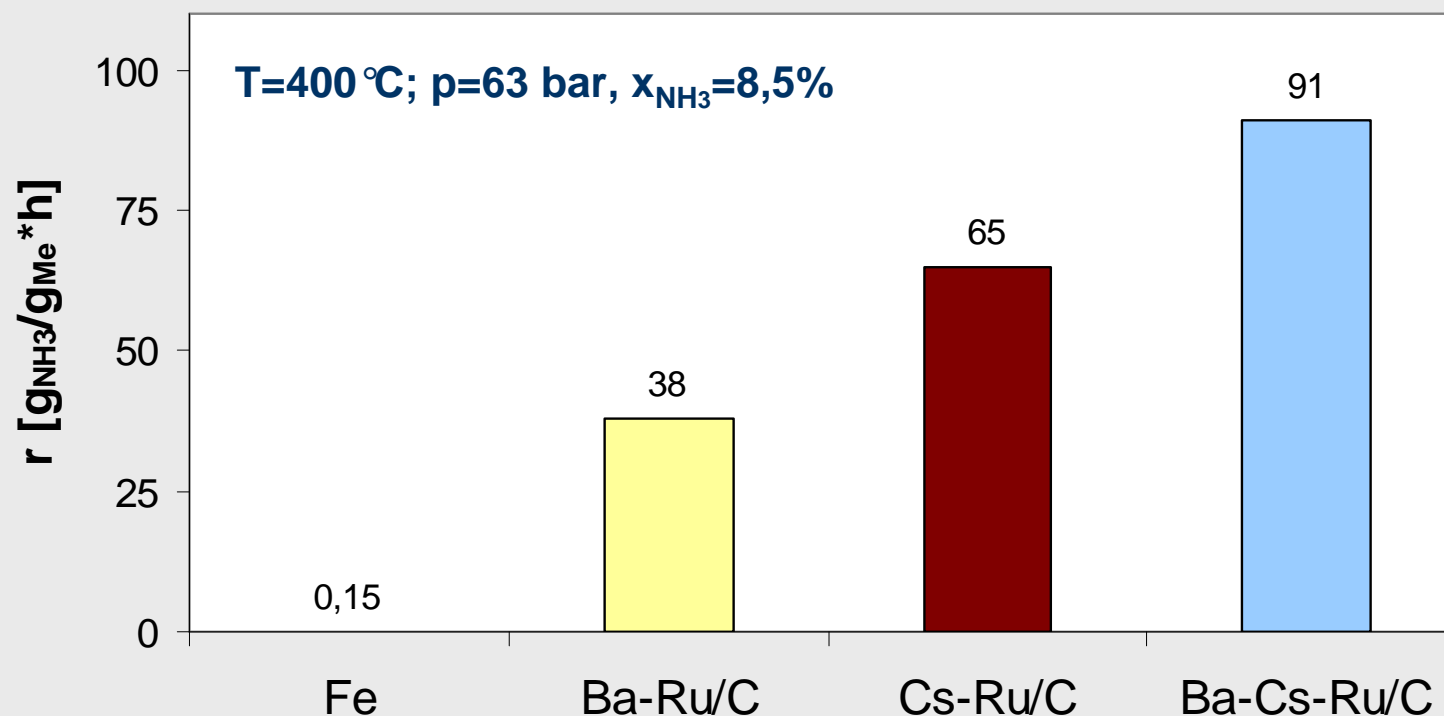
Katalizatory Ru/C. Aspekt aplikacyjny

Wpływ zawartości NH_3 w gazie na szybkość reakcji



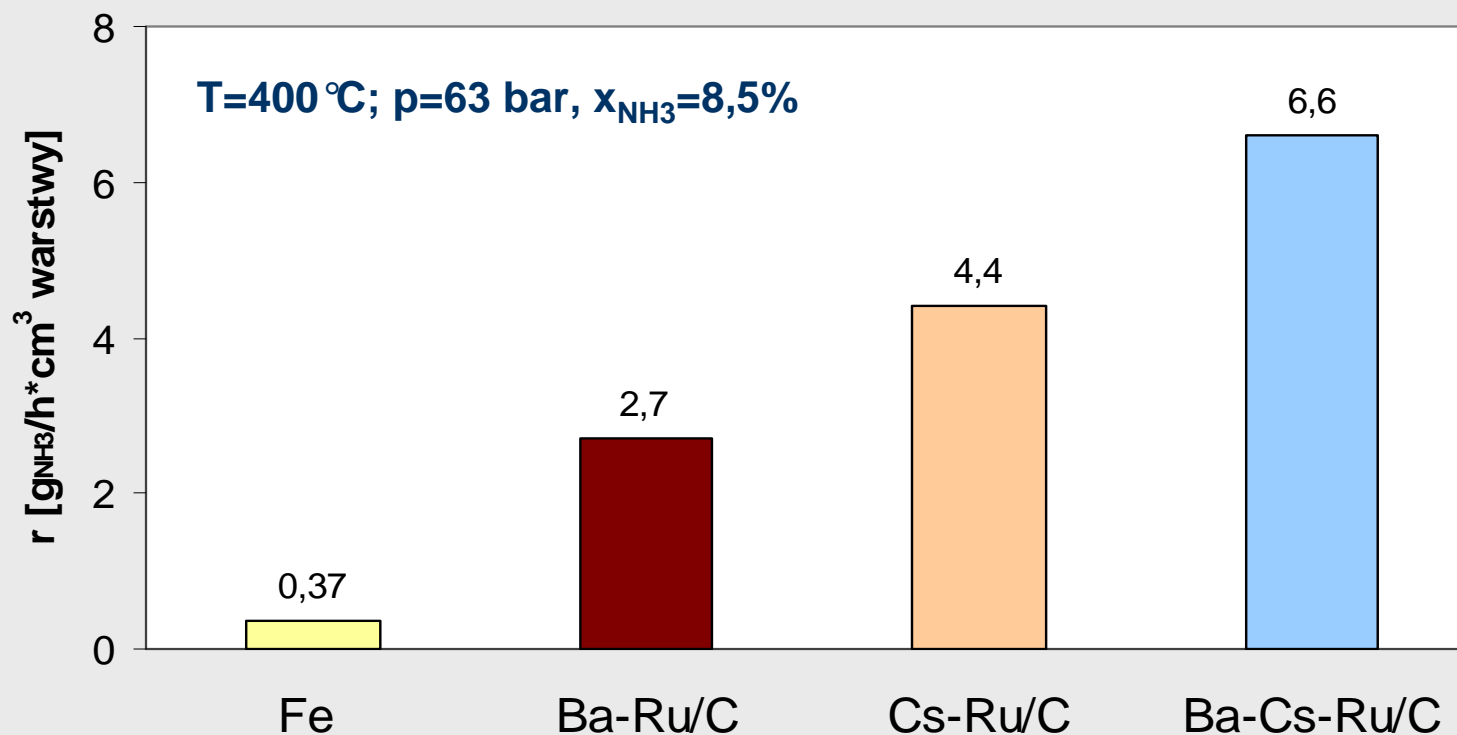
Katalizatory Ru/C. Aspekt aplikacyjny

Szybkość reakcji na wybranych katalizatorach rutenowych i na katalizatorze żelazowym



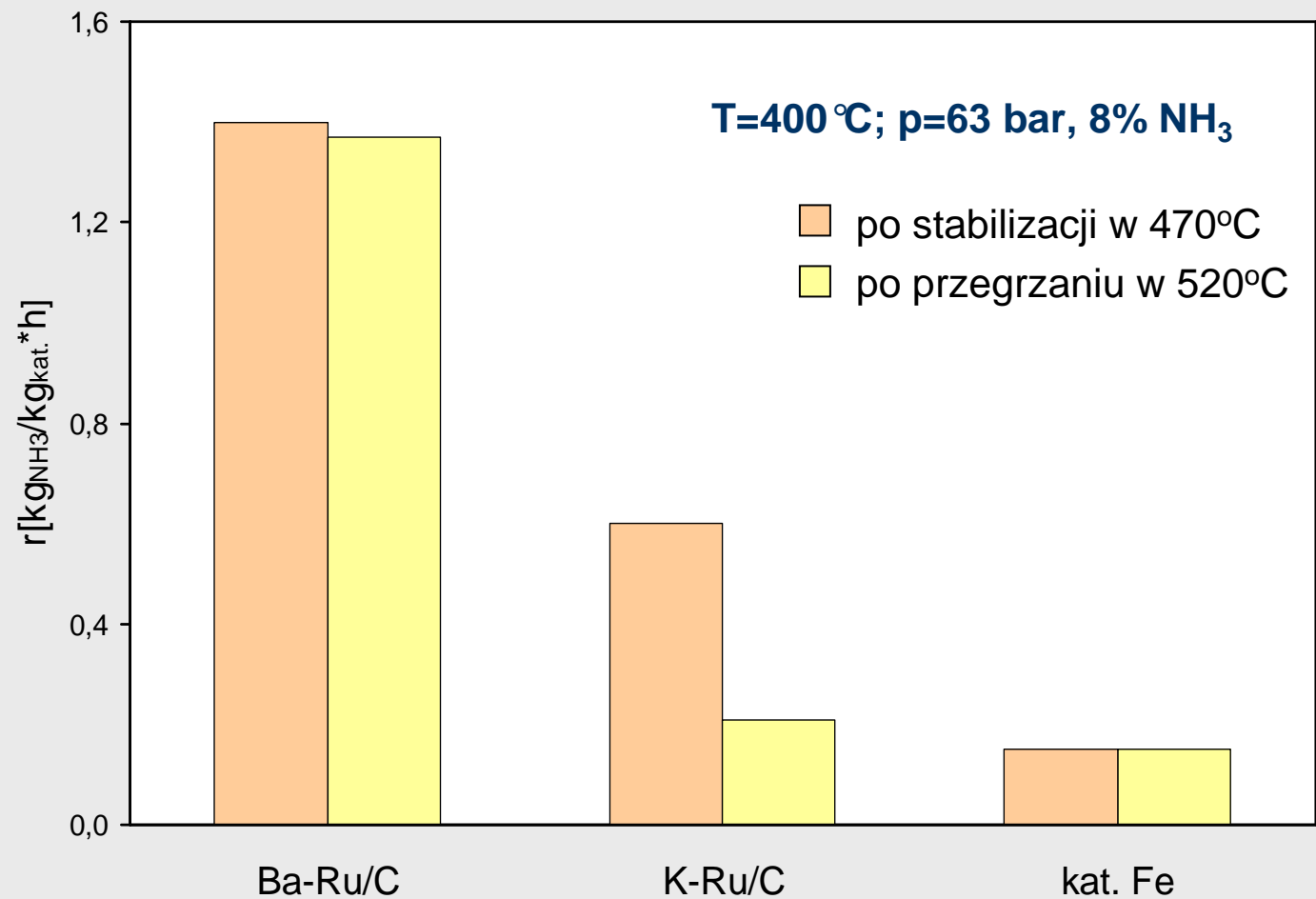
Katalizatory Ru/C. Aspekt aplikacyjny

Szybkość reakcji na wybranych katalizatorach rutenowych i na katalizatorze żelazowym



Katalizatory Ru/C. Aspekt aplikacyjny

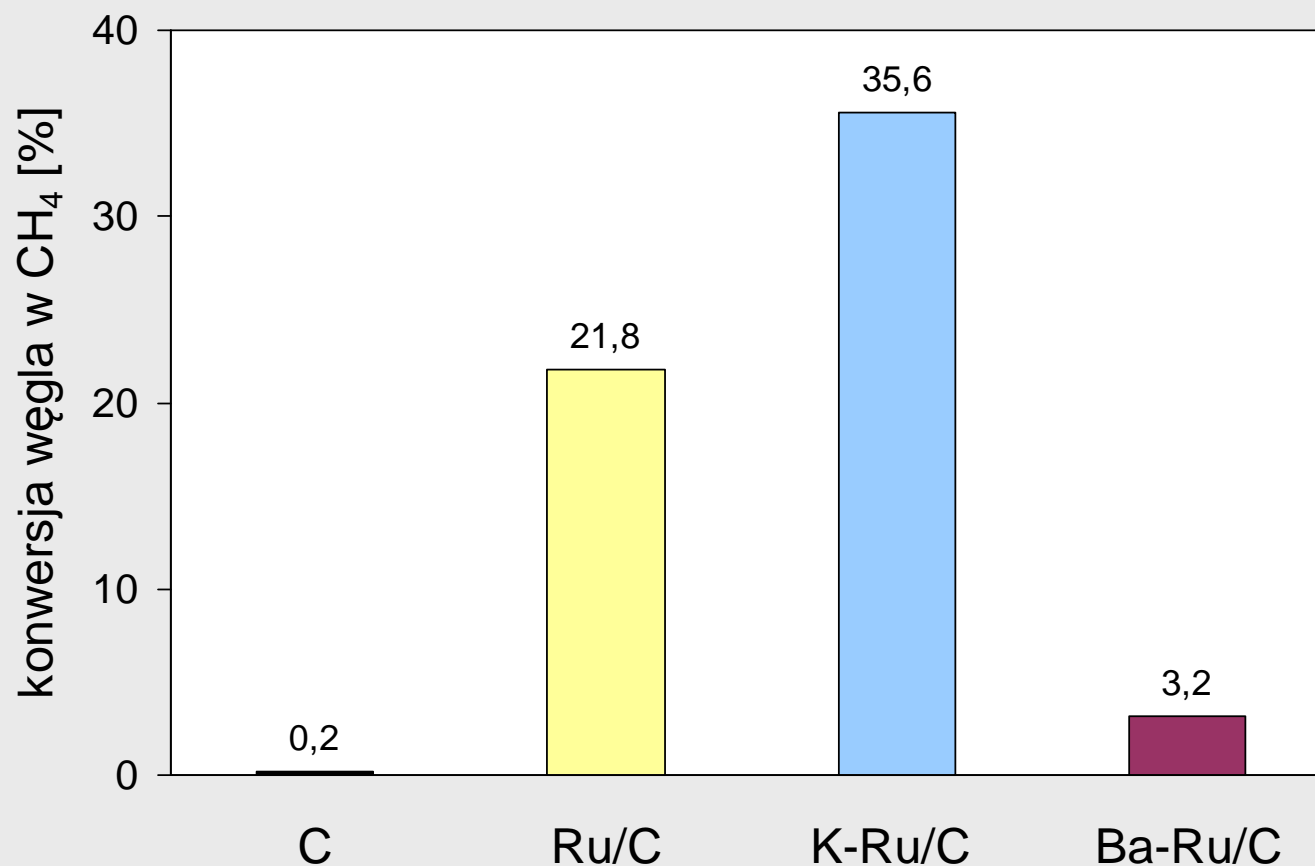
Stabilność termiczna kontaktów



Katalizatory Ru/C. Aspekt aplikacyjny

Odporność kontaktów na metanizację

Całkowity stopień przemiany węgla w metan
po 24-godzinnym przegrzaniu w strumieniu wodoru w 520°C





Zalety katalizatora Ru/C

- 20 x aktywniejszy od klasycznego katalizatora żelazowego
- Mniej wrażliwy kinetycznie na zmiany zawartości amoniaku

Wady katalizatora rutenowego

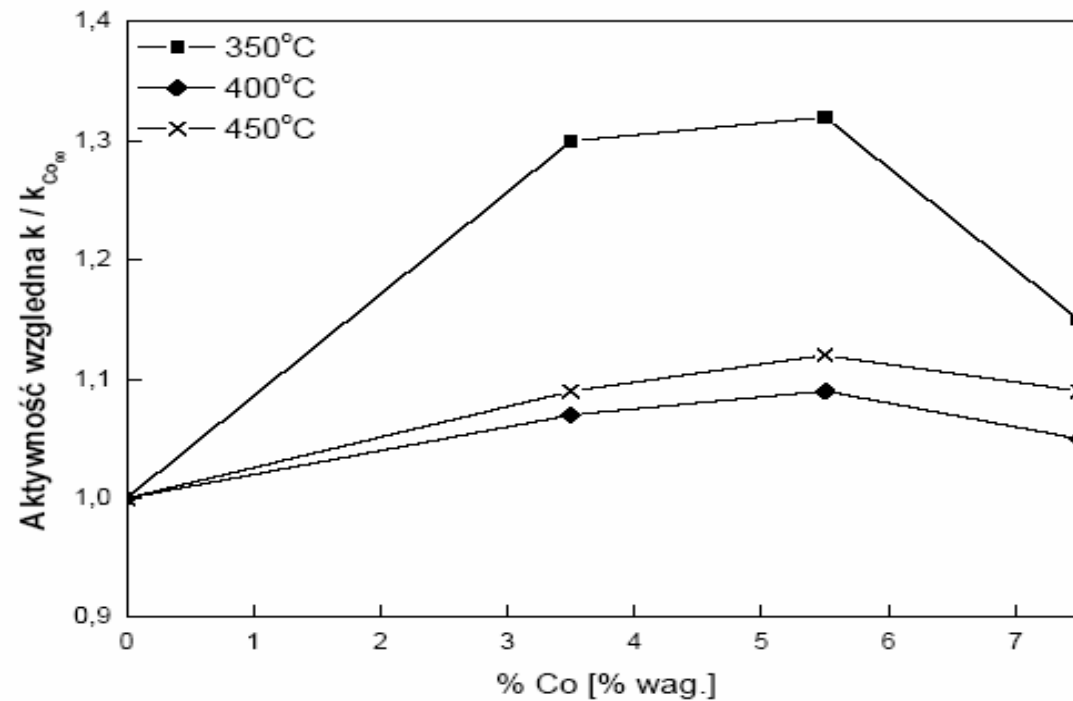
Ruten katalizuje reakcje węgla z podłoża z wodorem - proces metanizacji

Cena rutenu



Alternatywne katalizatory – znaczenie kobaltu

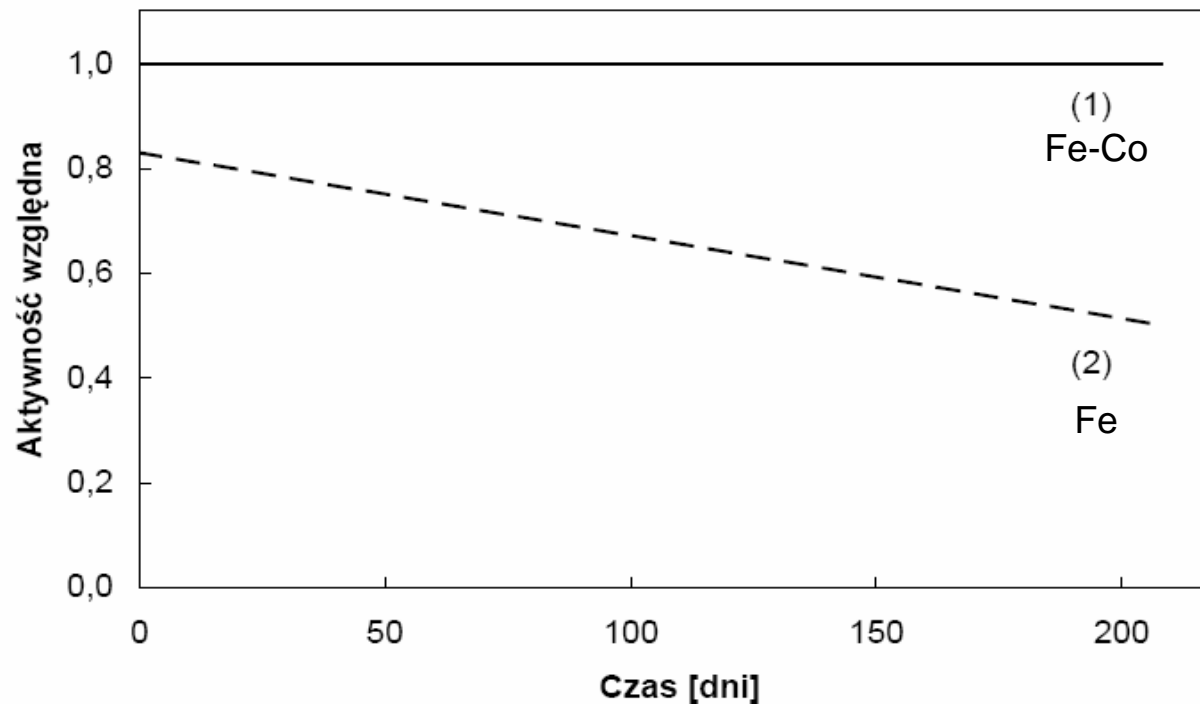
Stopowy katalizator żelazowo-kobaltowy



Alternatywne katalizatory – znaczenie kobaltu

Stopowy katalizator żelazowo-kobaltowy

Katalizator 74-1 firmy ICI (Imperial Chemical Industries) – Fe_3O_4 z dodatkiem 5,7% wag. CoO (koniec lat 70-tych XX wieku).



Alternatywne katalizatory – znaczenie kobaltu

Nośnikowe katalizatory żelazowe, kobaltowe i żelazowo-kobaltowe

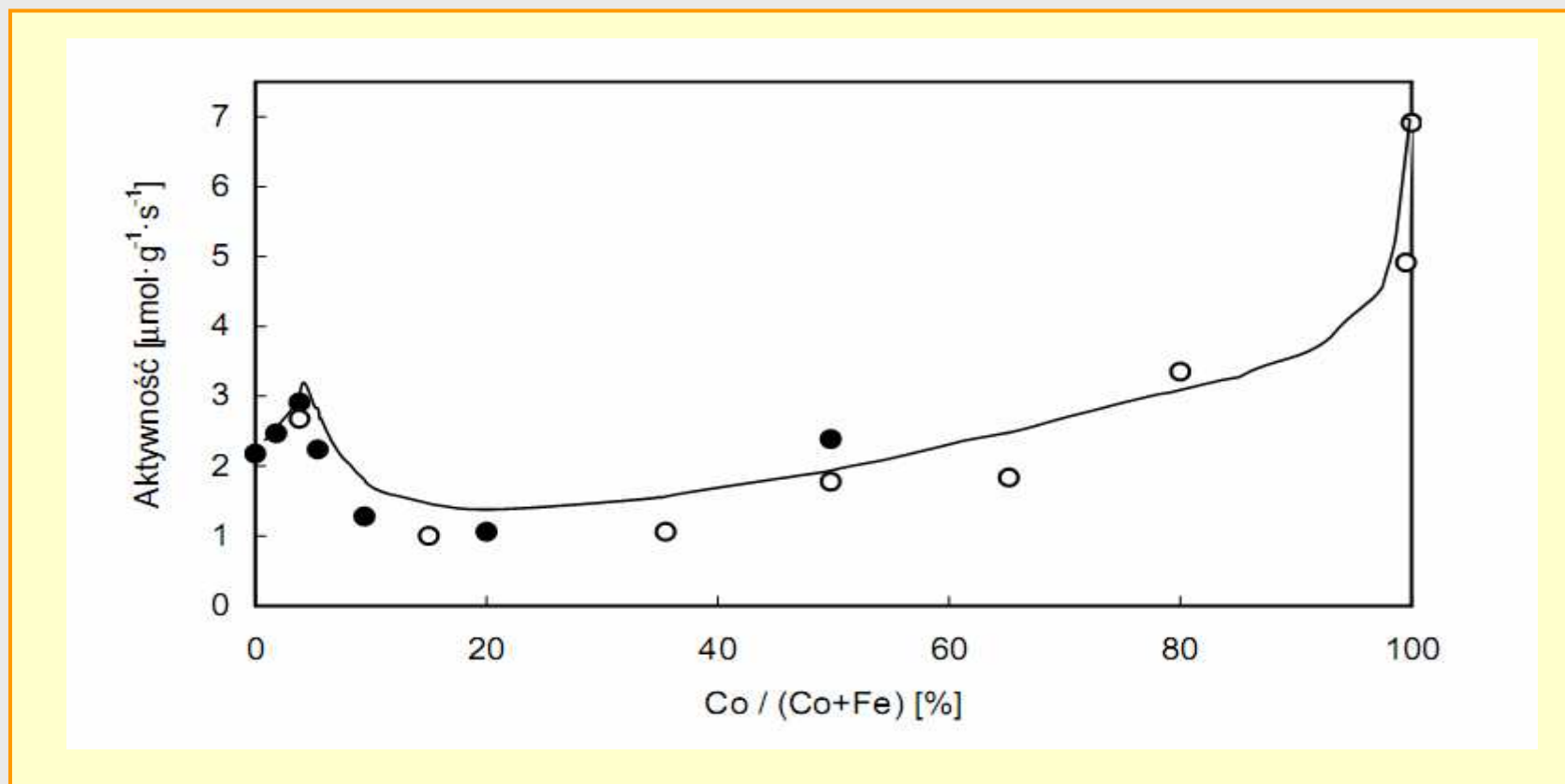
Aktywności katalityczne niepromowanych i promowanych układów Fe/C oraz Co/C

| Katalizator | r [$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] |
|--------------------------|---|
| Fe/C | 2,100 |
| Co/C | 0,022 |
| Ba _{0,35} -Fe/C | 4,000 |
| Ba _{0,35} -Co/C | 6,200 |

Alternatywne katalizatory – znaczenie kobaltu

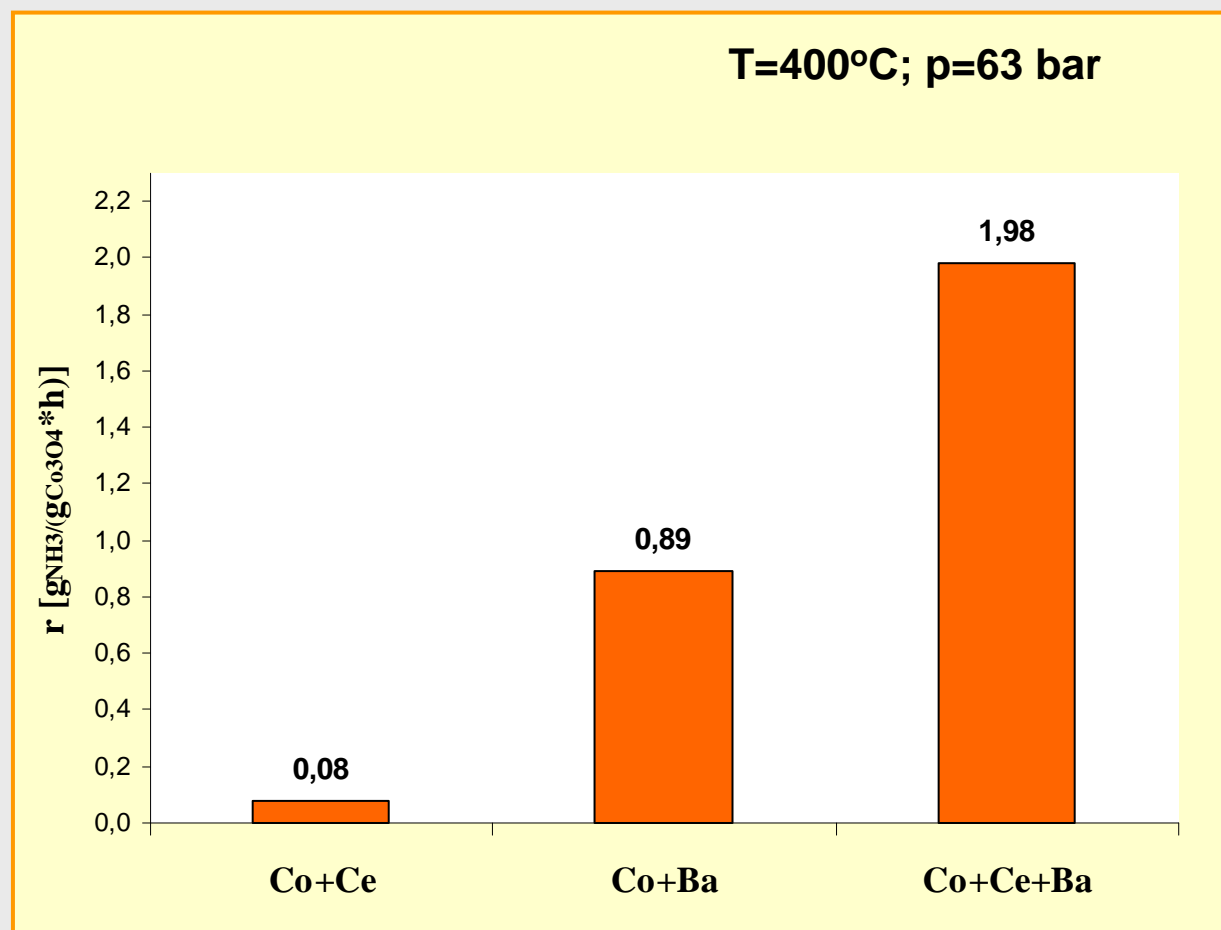
Nośnikowe katalizatory żelazowe, kobaltowe i żelazowo-kobaltowe

Aktywność katalizatorów bimetalicznych osadzonych na węglu aktywnym i promowanych barem (Ba-Co-Fe/C) w funkcji zawartości kobaltu (Co/(Co+Fe))



Alternatywne katalizatory – znaczenie kobaltu

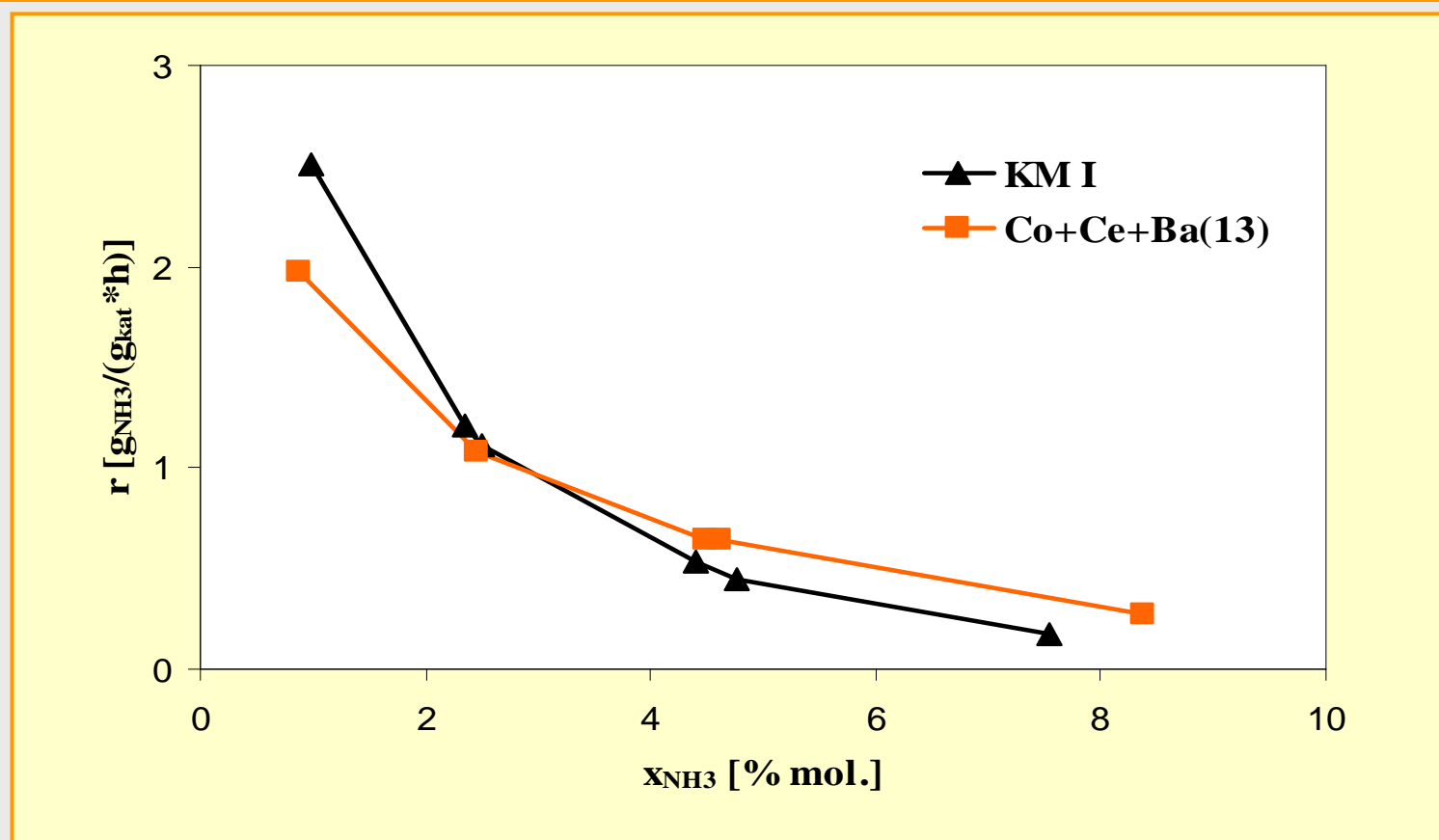
Aktywność beznośnikowych katalizatorów kobaltowych pojedynczo (Ba lub Ce) i podwójnie (Ba+Ce) promowanych



Alternatywne katalizatory – znaczenie kobaltu

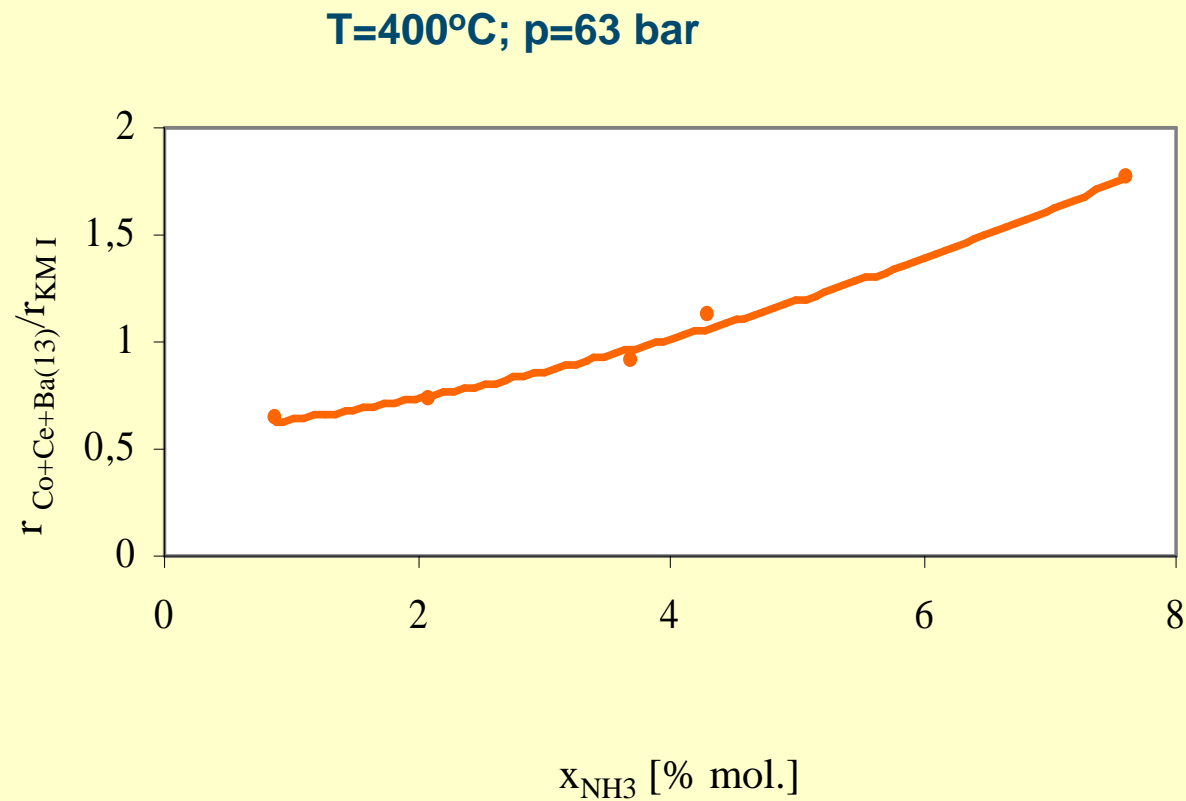
Aktywność beznosnikowych katalizatorów kobaltowych

Kinetyka syntezy amoniaku na katalizatorach: kobaltowym podwójnie promowanym Co+Ce+Ba(13) i przemysłowym katalizatorze KM I. Wpływ stężenia amoniaku na szybkość reakcji ($T=400^{\circ}\text{C}$, $p=6,3\text{ MPa}$, $N_2:H_2=3:1$)



Alternatywne katalizatory – znaczenie kobaltu

Aktywność beznośnikowych katalizatorów kobaltowych





Czy warto zajmować się wciąż katalizatorami do syntezy NH_3 ?

- W Polsce pracuje kilka wytwórni amoniaku, między innymi w Puławach, Tarnowie, Włocławku i Kędzierzynie. Opracowanie nowego, efektywnego katalizatora do reakcji syntezy amoniaku stwarza perspektywę jego wykorzystania w procesie technologicznym – **aspekt aplikacyjny**.
- Badania kinetyczne katalizatorów, wsparte pomiarami charakteryzującymi, mogą zaowocować nową wiedzą, o dużym znaczeniu w obszarze katalizy na metalach – **aspekt poznawczy**.

Reakcja $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ ma w rozwoju nauki o katalizie znaczenie szczególne. Wiążą się z nią dwie **Nagrody Nobla** oraz wiele spektakularnych osiągnięć naukowych. Wystarczy wspomnieć pionierskie prace Habera nad równowagą chemiczną, czy prace Emmeta nad zjawiskiem chemisorpcji gazów. Podstawowe dla współczesnej katalizy pojęcia, takie jak **promotory** czy **trucizny** katalizatorów, swój rodowód mają w syntezie amoniaku. Badaniom katalizatorów syntezy NH_3 zawdzięczamy niektóre nowoczesne koncepcje katalityczne, np. **koncepcję czułości strukturalnej reakcji**.



Czy warto zajmować się wciąż katalizatorami do syntezy NH_3 ?

Gerhard Ertl



- Otrzymał w 2007 roku nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za badania procesów chemicznych zachodzących na powierzchni ciał stałych.
- Jego najbardziej znane prace dotyczyły określenia szczegółowych mechanizmów molekularnych reakcji mających miejsce podczas katalizy heterogenicznej. Opisał m.in. mechanizmu katalitycznej syntezy amoniaku na powierzchni żelaza, zachodzącej podczas syntezy metodą Habera i Boscha oraz katalityczne utlenianie tlenku węgla na powierzchni palladu (reakcja zachodząca w tzw. katalizatorach samochodowych).

Dziękuję za uwagę



purification

CO conversion

methanation

ammonia synthesis