

Haldor Topsøe A/S



Katalysatorfabrikken i Frederikssund



<http://www.topsoe.dk>

Haldor Topsøe A/S

Haldor Topsøe A/S producerer katalysatorer til den kemiske industri. Desuden projekterer Haldor Topsøe A/S nøglefærdige kemiske produktionsanlæg; et større anlæg kan koste 1 milliard kr.! Virksomheden opererer i en branche præget af stærk konkurrence og en stor del af virksomhedens overskud fra produktion og projektering produktionsanlæg anvendes til forskning og udvikling i virksomhedens egen forskningsafdeling.

Haldor Topsøe A/S har datterselskaber og produktionsanlæg i Danmark, USA og Rusland, samt repræsentationskontorer i Ankara, Moskva, New Delhi, Beijing, Tokyo og Bahrain.

Virksomhedens grundlægger Haldor Topsøe er en af de store personligheder i dansk kemisk industri. Læs om hans virke i dansk industri på webadressen:

<http://www.ing.dk/arkiv/aaret99/haldor2.html> (aktiv 02-02-2001).

Topsøe katalysatorer anvendes indenfor

- Olieraffinering
- Naturgaskonvertering
- Gødningsfremstilling
- Polymerfremstilling
- Finkemi
- Farmaceutiske processer
- Miljøbeskyttelse



Produktionsafdelingen P1 i Frederikssund producerer *reforming katalysator*. Denne ”kat” som det hedder internt i virksomheden, anvendes ved produktion af dihydrogen ud fra vanddamp og naturgas. Den indtegnede person i Figur 1 giver et indtryk af størrelsesforholdene i et reforming anlæg.



Figur 1: Et reforming anlæg i en ammoniakfabrik er stort!

Fremstilling af bærer

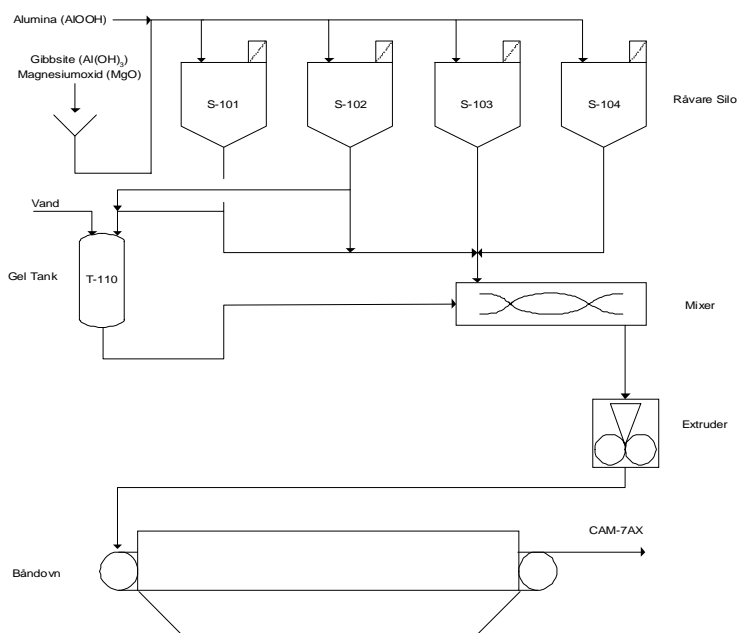
Det bærende materiale i reforming katalysatorerne er *Spinel*, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{s})$, og *Alumina*, Al_2O_3 . Disse stærke og hårde materialer kan holde til de høje tryk i reaktorerne. Bærmaterialet fremstilles, så det er fyldt med mikroskopiske huller, det har derfor et meget stort overfladeareal pr. gram katalysator. Det meste af overfladen er inden i tabletten (sammenlign med en svamp). På overfladen af bærmaterialet anbringes et tyndt lag af det aktive katalysatorstof, som i reforming katalysatorer er nikkelmetal.

Blanding, ekstrudering og kalcinering

Blanding ekstruderes (presses ud) som små fugtige hvide pølser. Efter kalcinering (tørring ved opvarmning) og knusning har man et hvidt pulver. Det iblandes nogle hjælpestoffer og går videre til tablettering.

Bærmaterialet fremstilles i følgende trin som er vist i Figur

- Blanding af pulver
- Extrudering
- Kalcinering
- Knusning
- Tablettering
- Brænding



Figur 2: →

Råmaterialerne til bærmaterialet CAM-7AX afvejes og blandes automatisk styret af computere.

Tablettering

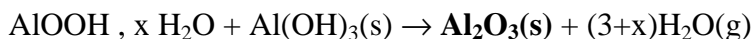
Det hvide pulver tilsættes cellulose samt lidt magnesiumstearat og presses til tabletter. Magnesiumstearat fungerer som smøremiddel ved presningen og giver de pressede tabletter en blank overflade. Der er endnu ikke sket nogen kemisk reaktion i blandingen. Det sker først ved brændingen.



Figur 3: Tablettering

Brænding

”Brænding” går ud på at opvarme de pressede tabletter til $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ i skaktovnen (se figur 4) hvorved der dannes alumina, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, og spinel, $\text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{s})$:

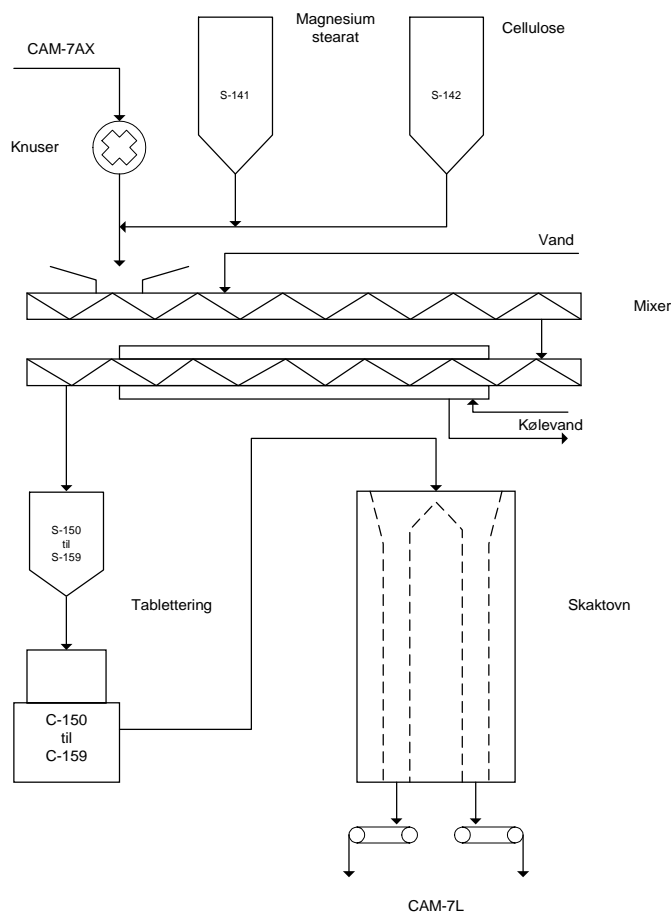


Der bruges *overskud* af $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. Derved sikres at alt $\text{MgO}(\text{s})$ reagerer og kommer til at indgå i spinel. Der må *ikke* være frit $\text{MgO}(\text{s})$ i den færdige katalysator.

Magnesium fra den tilsatte magnesiumstearat oxideres til $\text{MgO}(\text{s})$ og indgår i spineldannelsen. Stearat er brændbart og brænder bort ved en egentlig forbrænding.

Det tilsatte cellulosepulver brænder også bort og efterlader hulrum i spinelmaterialet. Det er disse huller som giver tabletten et stort overfladeareal pr. gram. Det er altafgørende for en heterogen katalysators virkning, at den har et stort overfladeareal. Det er nemlig kun på katalysatorens overflade de reagerende stoffer kan komme i kontakt med katalysatoren.

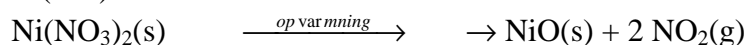
Tabletten skrumper ved brændingen, så den brændte tablet er mindre end den pressede tablet. Den brændte tablet er mat og, på grund af de mange mikroskopiske hulrum i den, er den vandsugende. Den vandsugende evne kaldes *kapillarrørs-virkning*.



Figur 4: Knusning og tilsætning af hjælpestoffer. Derefter tabletering og "brænding" i skaktovn.

Imprægnering og brænding

Tabletterne imprægneres med nikkelnitrat, dvs. de bades i to omgange i nikkelnitrat-opløsning. Efter badet bliver tabletterne kraftigt opvarmet. Ved opvarmningen spaltes nikkelnitrat (grønt) til nikkeloxid (sort):



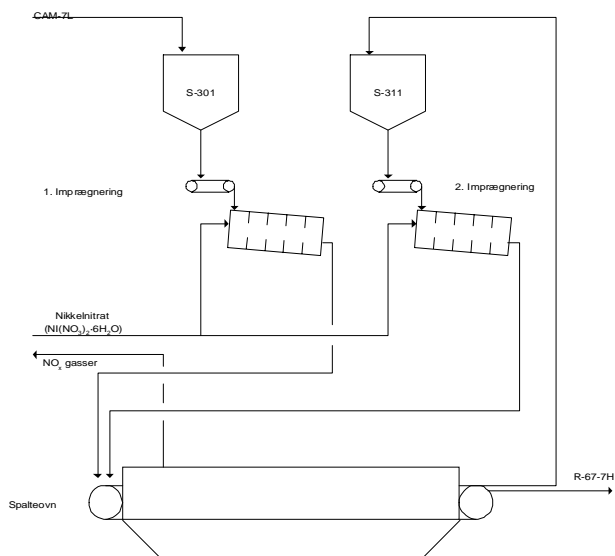
Den giftige NO_x ledes til tre vandtårne, hvor gassen absorberes i vand (se figur 5)

Tabletterne, som nu er sorte at se på, kommer igennem en sigte (D-321), som sorterer defekte nikkeltabletter fra. Det nikkelbelastede affald bliver genbrugt.

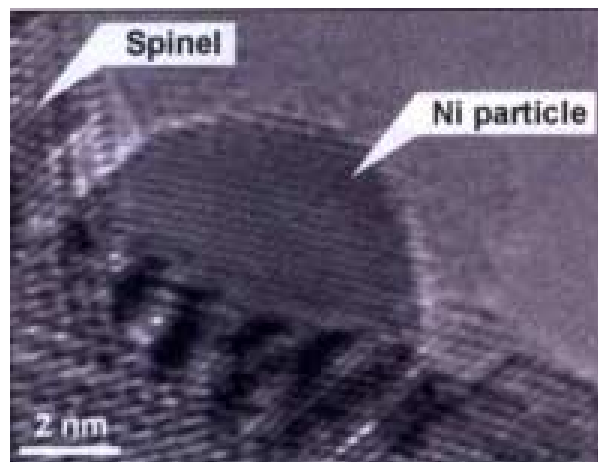
De færdige katalysatortabletter pakkes i tromler og fragtes fra fabrikken på lastbiler. I det fabriksanlæg, hvor katalysatoren skal bruges, gør man katalysatoren brugsklar ved at reducere nikkeloxid til nikkel ved hjælp af dihydrogen.



Figur 5: Tre vasketårne

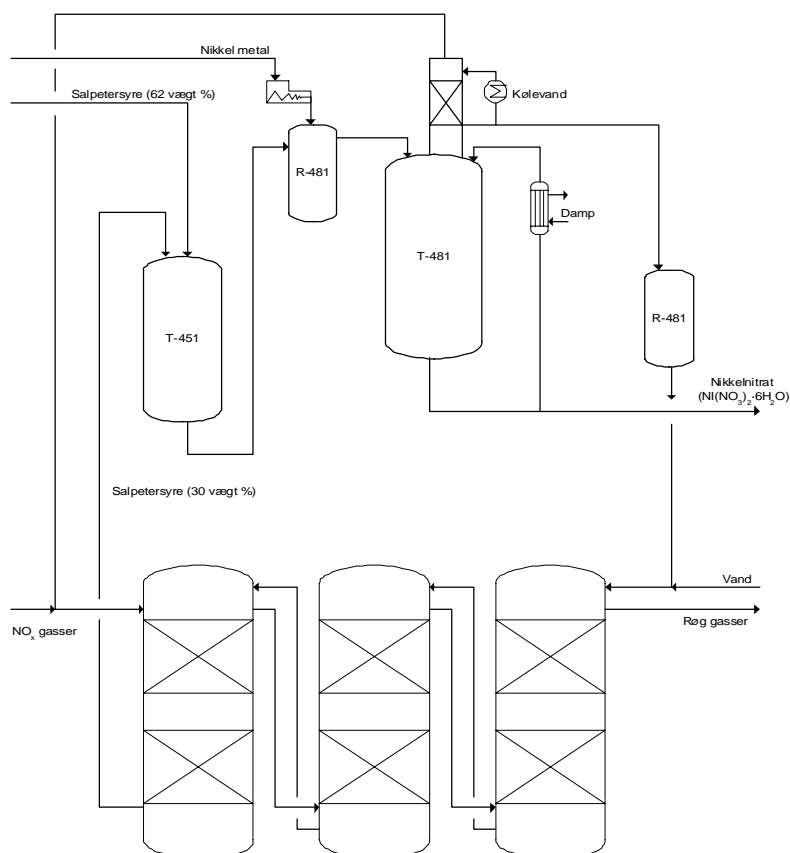


Figur 6: Imprægnering og brænding i "spalteovnen" hvor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ spaltes til NiO og NO_x .



Figur 7: Steam Reforming katalysator. Nikkelkrystal på magnesium-alumina bærer. Optagelse i 300 keV elektronmikroskop under tilstedeværelse af dihydrogen. 6.800.000 gange forstørrelse. Fra Dansk Kemi.

Nikkelnitrat

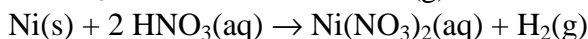


Figur 8: Blanding af salpetersyre og fremstilling af nikkelnitrat

Nikkelnitrat fremstilles på fabrikken ved at blande salpetersyre og nikkelmetal i reaktor R481 (se figur 8). Salpetersyre er $\text{HNO}_3(\text{aq})$. Det er nitrationen, NO_3^- , fra salpetersyre som oxiderer nikkel til nikkellion:



Det er meget vigtigt, at salpetersyren indeholder mindst 35% HNO_3 . Hvis salpetersyren indeholder for lidt HNO_3 kan der i stedet for NO(g) dannes dihydrogen:



Hydrogendannelse **skal** undgås, da dihydrogen udgør en eksplosionsfare.

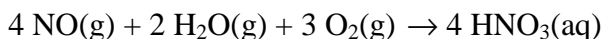
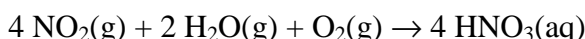
I fabriksenheden T481 fordampes vand hvilket medfører at nikkelnitrat-opløsningen koncentrerer. Vanddampen ledes til vasketårne hvor vandet bruges til at absorbere NO_x -gas dannet ved "brænding" af tabletterne (se figur 5)

Ved udvaskningen af udvaskningen af NO_x -gas dannes 10% salpetersyre. Den ledes tilbage til T-451. Her blandes den med indkøbt 68% salpetersyre, så man får ca. 40% salpetersyre til produktionen.

NO_x -emission

Vasketårne

NO_x er betegnelsen for den blanding af NO(g) og $\text{NO}_2(\text{g})$, som opstår ved produktionen. Først løber NO_x -gassen igennem vandtårne, hvor gasserne, sammen med vand og oxygen, bliver omdannet til salpetersyre ved følgende reaktioner:



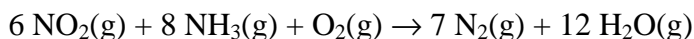
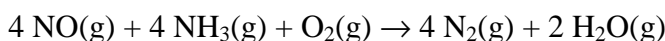
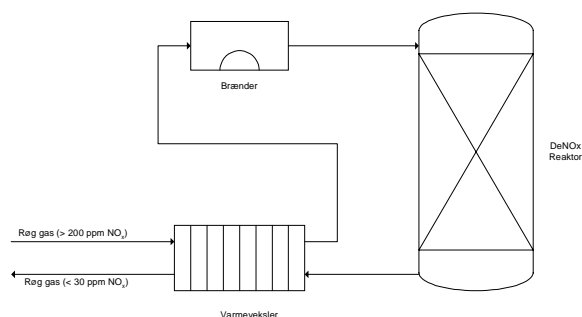
Der dannes fortyndet salpetersyre (10% HNO_3), som kan anvendes i produktionen (se figur 8). Efter vaskning i tårnene er der kun ca. **200 ppm NO_x** tilbage. Det er for meget at lede ud, derfor skal der endnu et rensningstrin til.

DENOX-proces

Princippet i DENOX processen er, at tilsætte ammoniak og oxygen til NO_x gasserne. Blandingen reagerer på overfladen af en DENOX-katalysator, som Topsøe selv har udviklet og producerer.

Det er en ideel rensningsmetode: De giftige NO_x -gasser omdannes til ufarlig dinitrogen. Det sker ved at NH_3 bliver oxideret (ammoniak-N's oxidationstal stiger) og NO_x gasserne bliver reducerede (NO_x -N's oxidationstal falder).

Ved DENOX-rensning kan man bringe emissionen (udslippet) ned under **30 ppm NO_x** . Den tilladte grænse i år 2001 er 200 ppm NO_x .





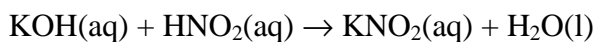
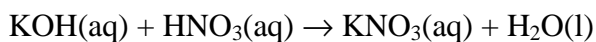
Figur 9: De lette og alligevel robuste DE-NOX-katalysatorer findes både som standard elementer og som byggemoduler.



Figur 10: Den ny flåde af "grønne skibe": To af verdens største krydstogtskibe, Silja-Line's M/S Silja Europa og M/S Silja Symphony, sejler med Topsøe DENOX produkter.

Rensning for NO_x før i tiden

Indtil 1999 brugte man i P1 en opløsning af kaliumhydroxid til at slutrense for NO_x. Processen udnytter at NO_x-gasserne sammen med vand danner enten salpetersyre HNO₃ eller salpetersyring HNO₂ (*salpetersyring* betyder "den lille salpetersyre"). En opløsning af kaliumhydroxid sprayes ind i NO_x-gassen og der dannes kaliumnitrat:



Opløsningen af kaliumnitrat blev inddampet med henblik på salg. Der dannedes ikke kun kaliumnitrat, men desværre også kaliumnitrit, KNO₂, som er en katalysatorgift.

Kvaliteten af kaliumnitraten er fortrinlig til fyrværkeri og Tivolis fyrværkerifabrik i Tune aftager mindre mængder kaliumnitrat til sin produktion af fyrværkeri.



Figur 11: Kaliumnitrat fra Topsøe er brugt i fyrværkeri

Nikkel og salpetersyre

Fremstilling af nikkel

Mere end en fjerdedel af verdensproduktionen (900.000 ton) af nikkel kommer fra Canada. Nikkelforekomsten i Canada stammer fra et nedslag af en kæmpeteorit for 2 milliarder år siden. Meteoritten og jordskorpen på nedslagsstedet blev pulveriseret og smeltede, og der blev dannet en fordybning, der i dag er 60 km lang og 30 km bred. Metallisk nikkel udvindes af nikkelmalm ved

1. Ristning i luft: $\text{NiS(s)} + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NiO(s)} + \text{SO}_2(\text{g})$
2. Reduktion med carbon til rånikkel: $\text{NiO(s)} + \text{C} \rightarrow \text{Ni(s)} + \text{CO(g)}$
3. Rensning af rånikkel ved elektrolyse

De store mængder SO₂(g), der fremkommer ved nikkelproduktion, er et alvorligt miljøproblem.

Man fremstiller også nikkel ved *Mondprocessen*: Her benyttes *vandgas*, som er en blanding af dihydrogen og carbonmonoxid (se steamreforming side 5). Dihydrogen reagerer med nikkeloxid og danner nikkel og vand. Nikkel forener sig ved ca. 100°C med vandgassens carbonmonoxid til det meget giftige nikkelcarbonyl, Ni(CO)_4 . Nikkelcarbonyl er flygtigt og på gasform spaltes det ved 150°C til CO(g) og rent nikkel.

Fremstilling af Salpetersyre

Salpetersyre fremstilles i dag næsten udelukkende ud fra ammoniak, $\text{NH}_3(\text{g})$, som oxideres til $\text{NO}_2(\text{g})$. Ved oxidation af ammoniak anvendes som katalysator et papirtyndt net vævet af en platin/rhodium legering. Et net koster mere end en million kroner. Når $\text{NO}_2(\text{g})$ som sidste produktions-trin absorberes i vand, dannes der salpetersyre.