

Warszawa, dnia 30 maja 1952 r.

BOI; 11/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34450

Kl. 12 g, 4/01

Ústav pro vědecký výzkum uhlí
(Praga, Czechosłowacja),

MKP BOI; 11/06

Bretislav Simek

(Praga, Czechosłowacja)

i Jaroslav Ludmila

(Praga, Czechosłowacja)

Sposób wytwarzania katalizatorów

Udzielono z mocą od dnia 21 lipca 1947 r.

Pierwszeństwo : 15 marca 1946 r. (Czechosłowacja)

Substancje posiadające zdolności katalicznego przyspieszania reakcji zachodzących między gazami, parami i niekiedy cieczami z jednej strony a gazami z drugiej, umieszcza się zazwyczaj na nośnikach z powodów następujących:

a) rozproszenie substancji działającej katalitycznie na dużej powierzchni nośnika powoduje, że substancja reagująca styka się z katalizatorami na zwiększonej powierzchni, dzięki czemu uzyskuje się możliwość stosowania mniejszej ilości katalizatora

b) katalizator umieszczony na odpowiednio przygotowanym nośniku, np. na nośniku porowatym, posiada lepsze właściwości mechaniczne dzięki czemu odpada możliwość zamknięcia przejścia gazów przez warstwy katalizatora.

Duże znaczenie posiada nadanie nośnikowi

odpowiedniej postaci i wymiarów, koniecznych do osiągnięcia porowatości katalizatora, oraz dokładne umieszczenie substancji czynnej na powierzchni nośnika. Obie te właściwości powinny być zachowane w warunkach, w jakich przeprowadza się reakcję. Tym wymaganiom nie można było uczynić zadość w dostatecznej mierze, stosując dotychczas znane urządzenia, w których prędzej czy później trzeba stosować wymianę nośnika katalizatora z uwagi na jego zużywanie się. Występuje to na przykład bardzo często przy użyciu katalizatorów stosowanych do konwersji gazu wodnego, ponieważ nośniki katalizatora, nawet z materiałów bardzo trwałych, np. z kamionki i porcelany, ulegają stosunkowo szybko rozkładowi.

Przy przeprowadzaniu reakcji egzotermicz-

nych słabe przewodnictwo ciepłe katalizatora lub nośnika powoduje bardzo niekorzystny skutek, wywołując miejscowe przegrzewanie substancji reagujących, a przez to niepożądane skutki, np. złą wydajność reakcji lub stratę sprawności katalitycznej. Próbowano już sporządzać nośniki katalizatorów przewodzące ciepło, np. sprasowując wypełnienia metalowe lub wyługowując glin i krzem z ich stopów z żelazem i niklem. Ogólnie biorąc próby te nie dały zadowalających wyników i katalizatory otrzymane w ten sposób nie miały praktycznego zastosowania w przemyśle.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatorów osadzonych na nośnikach o dobrym przewodnictwie cieplnym, przy czym nośniki te otrzymuje się przez konglomerację drobno sproszkowanych metali lub ich stopów, sposobem stosowanym przy wytwarzaniu polewanych materiałów ceramicznych. Zgodnie z wynalazkiem kształtki uformowane ze sproszkowanych metali lub ich stopów ogrzewa się do temperatury leżącej zasadniczo poniżej temperatury topnienia metalu. Jest rzeczą korzystną ogrzewać do temperatury leżącej o 100—500°C poniżej temperatury topnienia metalu. Stwierdzono, że katalizatory prażone w wyższej temperaturze i ogrzewane w ciągu dłuższego czasu są trwalsze, ale mniej porowate.

Przez dobór temperatury i okresu ogrzewania można zmieniać stopień porowatości, przy czym zgodnie z przeprowadzonymi pomiarami, różnica objętości katalizatorów może wynosić nawet do 40—50%.

Jest rzeczą korzystną otrzymywanie metali sproszkowanych przez redukcję sproszkowanych tlenków metali w stosunkowo niskiej temperaturze 200—500°C za pomocą strumienia wodoru lub gazu zawierającego wodór. Tym sposobem redukuje się różne tlenki metali, np. tlenki żelaza, niklu, kobaltu, miedzi, cyny, toru lub uranu. Ponieważ praca ze sproszkowanymi metalami zredukowanymi jest trudna głównie z uwagi na to, że po redukcji sproszkowane metale ponownie utleniają się łatwo na powietrzu i często może być spowodowane samozapalenie się, przeto jest rzeczą korzystną sprasowywanie tlenków tych metali w kształtki o odpowiednich wymiarach i redukovanie ich w tej postaci w strumieniu wodoru lub gazów zawierających wodór.

Korzyść polega na tym, że kształtki ze sproszkowanego metalu, otrzymywane po redukcji, można dalej ogrzewać systemem ciągłym, aż wytworzy się konglomerat niewrażliwy na utlenianie i samozapalenie się. W praktyce jest rzeczą

korzystną przeprowadzanie tego procesu w ten sposób, że tlenki metali, niekiedy z domieszką substancji wiążącej, np. cukru, sprasowuje się w odpowiedniej maszynie tabletkarskiej, nadając im postać tabletek, które następnie poddaje się wyżej opisanej obróbce. Jako substancję wiążącą stosuje się dowolne nadające się do tego celu środki, ale ogólnie biorąc nie powinny one zawierać dużych ilości popiołu, który mógłby wywierać ujemny wpływ na nośnik katalizatora, a zwłaszcza nie powinny zawierać substancji, które mogłyby zatruwać katalizator, np. fosforu lub siarki. Z tych względów czysty cukier okazał się najodpowiedniejszy do tego celu.

Jest rzeczą ważną również, by ani substancja wiążąca, ani gaz redukujący nie wytwarzały w czasie reakcji węgla stałego, który mógłby źle oddziaływać na trwałość nośnika katalizatora pod względem mechanicznym i chemicznym. Z tego też względu nie jest rzeczą wskazaną redukovanie kształtek z tlenków metali za pomocą gazu wodnego lub innego gazu zawierającego duże ilości tlenku węgla, gdyż gazy te często rozkładają się w czasie redukcji, pozostawiając swój węgiel w katalizatorach w postaci sadzy.

Ponieważ nośniki katalizatorów sporządzane z metali nieszlachetnych, np. z żelaza, są narażone na działanie chemiczne, zwłaszcza na utlenianie na powierzchni w czasie reakcji, przeto może być rzeczą celową wykorzystanie tej właściwości w przypadkach, gdy substancja czynna katalitycznie zawiera ten sam metal, z którego wykonany jest nośnik katalizatora. Wynika stąd również zasada przeciwna, że nośnik nie powinien być wykonany z takiego metalu, którego obecność w katalizatorze jest szkodliwa lub niepożądana. W większości przypadków jest rzeczą niepożądaną by katalizator zawierał żelazo lub tlenek żelazowy.

Sporządzanie nośników katalizatorów z droższych metali, np. z niklu, jest stosunkowo kosztowne. Z tej przyczyny opracowano sposób wytwarzania nośników katalizatorów ze stopów stali, zawierających około 90% żelaza taniego, a którego obecność nie jest jednak szkodliwa. Wytwarza się takie nośniki przez konglomerację mieszaniny zredukowanego żelaza i zredukowanego niklu otrzymywanej przez redukcję mieszaniny tlenków obu metali.

Stwierdzono, że mieszanina 90 części wagowych tlenku żelazowego i 10 części wagowych tlenku niklowego tworzą po redukcji i konglomeracji nośniki katalizatorów, które nawet przy reakcjach utleniania w obecności kwaśnych par i w temperaturze do 500°C nie utleniają się na tlenek żelazowy, co miaoby niepożądany, szkod-

liwy wpływ na przebieg reakcji. Sposób ten zapewnia więc oszczędność niklu.

Do niektórych reakcji jest rzeczą korzystniejszą stosowanie nośników katalizatorów wykonanych ze stopów stali z innymi metalami i chromem, lub tylko z chromem. Ponieważ jednak chromu metalicznego nie można otrzymać przez redukcję jego tlenku z wodorem w warunkach redukcji tlenku żelazowego lub niklawego, to też opracowano sposób sporządzania porowatych stopów z chromem przez platerowanie za pomocą elektryczności. Najpierw sporządza się nośnik katalizatora z porowatego żelaza lub jego stopu z niklem, poczym nośnik powleka się galwanicznie chromem i następnie ogrzewa w temperaturze koniecznej do spowodowania konglomeracji, aż do utworzenia się stopu wszystkich trzech metali, które w ten sposób tworzą teraz nośnik katalizatora.

W ogólności nośniki katalizatorów składające się ze stopów metali otrzymywać można z mieszaniny metali lub tlenków metali przez ogrzewanie ich w temperaturze powodującej konglomerację i ewentualne redukowanie wodorem. Na przykład porowaty nośnik katalizatora wytwarzany z brązu, można otrzymywać przez redukcję i konglomerację mieszaniny tlenku miedziowego i tlenku cynowego.

Wyniki nie są tak dobre w tych przypadkach, gdy tlenek jednego metalu ulega redukcji w temperaturze stosunkowo wyższej, zbliżonej lub nawet przewyższającej temperaturę topnienia stopu obu metali. Na przykład mosiądz porowaty nie może być łatwo otrzymywany przez redukcję mieszaniny tlenku miedziowego i tlenku cynowego, gdyż tlenek cynku ulega redukcji wodorem dopiero w temperaturze, w której cynk, a ewentualnie również mosiądz, zostają już stopione. W takich przypadkach należy zastosować inny sposób, a mianowicie ogrzewać do temperatury konglomeracji mieszaninę sproszkowanych metali, np. miedzi i cynku, otrzymanych przez oddzielną redukcję każdego z tych tlenków metali.

Stopy stosuje się głównie w tym celu, by otrzymywać nośniki katalizatorów nie wrażliwe na działanie chemiczne. Przeciwnie, gdy nośnik katalizatora ma ten sam skład co katalizator lub zawiera metal będący składnikiem katalizatora i gdy pożądane jest, by jego powierzchnia brała udział w reakcji katalitycznej wówczas ta powierzchnia porowatego nośnika katalizatora może być sztucznie uaktywniona przez chemiczne wytrawianie za pomocą kwaśnych par lub gazów, np. tlenkami azotu lub parami kwasu azotowego, albo przez działanie

ciekłych kwasów lub też roztworami zasad. Na przykład powierzchnia żelaznego nośnika katalizatora stosowanego przy konwersji gazu wodnego może być uaktywniona przez lekkie traktowanie kwasem azotowym lub jego parami, albo tlenkami azotu. Powierzchnia nośnika katalizatora zawierającego cynk, stosowanego przy syntezie metanolu, może być uaktywniona przez wytrawianie wodorotlenkiem sodowym lub amoniakiem.

Przykład I. Sporządzenie katalizatora do konwersji gazu wodnego. 1 kg tlenku żelazowego zmieszano z 200 cm³ 50%-owego roztworu cukru i mieszaninę wysuszone, zmielono, a następnie sprasowano w tabletkarce na kształtki pożądanej wielkości. Kształtki te ogrzewano w retorcie w strumieniu wodoru początkowo w temperaturze 400°C aż do ukończenia redukcji, a następnie podwyższono temperaturę do 900°C i utrzymywano w niej w ciągu godziny. Po ostudzeniu kształtek w środowisku redukującym nasycono je stężonym roztworem azotanu żelazowego i azotanu chromowego i prażono aż do przejścia azotanów w tlenki. Następnie katalizator impregnowano nasyconym roztworem węglanu potasowego, wysuszone i poddano ponownej redukcji za pomocą gazu wodnego nasyconego parą wodną w temperaturze nie przekraczającej temperatury konwersji gazu wodnego.

Przykład II. Sporządzanie katalizatora utleniającego. Mieszaninę 50 części tlenku żelazowego i 10 części tlenku niklawego sprasowano w kształtki, zredukowano i ogrzewano aż do konglomeracji sposobem według przykładu 1. Tak przygotowany nośnik impregnowano kilkakrotnie roztworem wanadynianu amonowego z domieszką odpowiednich substancji, np. 10%-owego roztworu wolframianu amonu, uaktywniających działanie katalizatora, prażąc lekko za każdym razem. Postępowano w ten sposób aż do chwili, gdy zawartość tlenku wanadu w katalizatorze wynosiła co najmniej 10%, po czym katalizator uaktywniono przez traktowanie mieszaniną dwutlenku siarki i powietrza w temperaturze około 400°C.

Przykład III. Sporządzanie katalizatora do syntezy węglowodorów z mieszaniny wodoru i tlenku węgla. Mieszaninę składającą się z 90% tlenku żelazowego i 10% tlenku kobaltowego traktowano sposobem według przykładu II. Przygotowany nośnik porowaty nasycono następnie mieszaniną azotanu kobaltu i łatwo dysocjującymi solami, np. octanami, pierwiastków takich jak tor i uran. Po lekkim wyprażeniu aż do rozłożenia azotanu katalizator przemyto roztwo-

rem węglanu potasu i poddano go redukcji gazem stosowanym w syntezie węglowodorów w warunkach tej reakcji, przez co usunięto tlen i ślady siarki lub innych substancji szkodliwych.

Przykład IV. Sporządzanie katalizatora do syntezy amoniaku. Nośnik katalizatora otrzymany w sposób opisany w przykładzie I utleniało działając parą w temperaturze powyżej 500°C. poczym umieszczono go w komorze reakcyjnej i poddano ponownej redukcji za pomocą mieszaniny wodoru i azotu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatorów, znamieny tym, że sproszkowane metale, np. sproszkowane żelazo, nikiel, mangan, miedź, cynę, kobalt, tor lub ich stopy, ogrzewa się w temperaturze powodującej konglomerację cząstek metalu, a następnie do tak wytworzonego nośnika porowatego wprowadza się substancję katalitycznie czynną.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że nośniki katalizatora wytwarza się przez sprasowanie tlenków metali lub mieszanin tych tlenków na pożądane kształtki, ewentualnie z domieszką substancji wiążącej, np. cukru, po czym przeprowadza się redukcję wodorem, a następnie ogrzewa w temperaturze powodującej konglomerację.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że po redukcji tlenków metali nośniki katalizatorów ogrzewa się w temperaturze powodującej konglomerację, leżącej o 100 - 500°C poniżej temperatury topnienia metali tworzących nośniki, w ciągu okresu czasu koniecznego do otrzymania żądanej porowatości.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że do wytwarzania nośników katalizatorów stosuje się te same metale, które są zawarte w substancji katalitycznie czynnej.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że nośniki katalizatorów wytwarza się przez redukcję tlenku niklawego lub mieszaniny tlenku żelazowego z dodatkiem tlenku niklawego, np. z mieszaniny 90 części tlenku żelazowego i 10 części tlenku niklawego.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że nośniki katalizatorów wytwarza się przez redukcję tlenku jednego z metali, np. tlenku żelazowego, a dodawanie drugiego metalu, np. chromu, przeprowadza się przez platerowanie za pomocą elektryczności pierwszego metalu, np. żelaza, po czym katalizator ogrzewa się w temperaturze konglomeracji tak długo, aż oba składniki, np. żelazo i chrom, utworzą stop.
7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tym, że powierzchnię nośników katalizatorów utworzonych z metali porowatych, tworzących substancje czynne katalitycznie lub zawartych w tych substancjach, uaktywnia się przez wytrawianie za pomocą gazów lub par nadżerających, lub przez traktowanie roztworami kwasów lub zasad.

Ustav pro vědecký výzkum uhlí

Bretislav Simek

Jaroslav Ludmila

Zastępca: inż. Jerzy Hanke
rzecznik patentowy