



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.07.74 (P. 172688)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1978

MKP B01j 11/26
B01j 11/06

Int. Cl.²
B01J 23/74
B01J 37/00

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej (Ludowej)

Twórcy wynalazku: Andrzej Gołębiowski, Stanisław Paluch, Zdzisław
Janecki, Alfred Polański, Wacław Hennel, Jerzy
Zieliński, Cezary Warzec, Wojciech Lisowski

Uprawniony z patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy; Polska
Akademia Nauk, Instytut Chemii Fizycznej, War-
szawa (Polska)

**Sposób wytwarzania rur katalitycznych z katalizatorem
naściennym zwłaszcza do parowego reformingu węglowodorów
i metanizacji**

1

Sposób wytwarzania rur katalitycznych według wynalazku ma zastosowanie przy budowie chemicznych reaktorów katalitycznych nowego rodzaju, w których katalizator tworzy cienką warstwę ściśle zespoloną ze ścianą reaktora. Katalizator taki nazwano „naściennym” a ścianę łącznie z nim „rurą katalityczną”.

Ten rodzaj reaktorów znany jest od niedawna z literatury patentowej, a zwłaszcza z opisów patentowych St. Zjedn. Ameryki Nr 3 271 326; 3 357 916; 3 499 797; 3 672 847 oraz opisu patentowego francuskiego Nr 1 465 414. Reaktory nowego rodzaju są bardzo korzystne w przypadku reakcji gazowych wymagających intensywnej wymiany ciepła, zwłaszcza reformingu węglowodorów z parą wodną i metanizacji. Wyższość tych reaktorów względem ogólnie stosowanych znanych reaktorów wypełnionych złożem ziarnistym katalizatora polega przede wszystkim na ułatwieniu ruchu ciepła. Niezależnie bowiem od tego czy ciepło ma być dostarczone do reakcji czy odebrane, jego ruch między otoczeniem a katalizatorem w reaktorach nowego rodzaju odbywa się tylko poprzez ścianę rury pokrytą warstwą katalizatorów. Natomiast w reaktorach ogólnie stosowanych ciepło to musi jeszcze być przeniesione od powierzchni ściany do katalizatora poprzez gaz, co związane jest ze znacznym spadkiem temperatury, zawsze niekorzystnym dla przebiegu procesu.

Dodatkową zaletą reaktorów katalitycznych no-

2

wego rodzaju jest ich znacznie mniejszy opór hydrauliczny w porównaniu z oporem znanych reaktorów wypełnionych katalizatorem ziarnistym.

Pomimo tych zalet reaktory z katalizatorem naściennym nie zostały jeszcze zastosowane w przemyśle. Przyczyną jest brak sposobu wytworzenia katalizatora o wysokiej jakości, a przy tym powiązanego ze ścianą dostatecznie trwale w wysokiej temperaturze. Trudność polega na tym, że dla reakcji, takich jak reforming parowy i metanizacja katalizator winien zawierać podłoże ceramiczne, a wszelkie tworzywa ceramiczne mogące służyć jako to podłoże nałożone na ścianę metalową, łatwo od niej odpadają przy zmianach temperatury na skutek bardzo różnej rozszerzalności cieplnej.

W cytowanej literaturze patentowej, która stanowi pierwsze źródło powszechnie dostępnych informacji o reaktorach chemicznych z katalizatorem naściennym, jedynie w trzech przypadkach podano koncepcję sposobów tworzenia katalizatora naściennego. W opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki Nr 3.271.326 oraz 3.499.797 proponowany jest katalizator całkowicie metaliczny, bez podłoża ceramicznego. Z ogólnej wiedzy o katalizatorach wiadomo, że katalizator taki byłby nietrwały na skutek rekryształizacji metalicznych substancji czynnych katalitycznie. Dopiero umieszczenie tych substancji na podłożu ceramicznym czyli na tak zwanym „nośniku” np. z porowatego Al_2O_3 lub MgO zapobiega rekryształizacjom dając trwałość.

W opisie patentowym francuskim Nr 1.465.414 wyrażono nadzieję, że porowate tworzywo ceramiczne katalizatora uda się dostatecznie mocno powiązać ze ścianą metalową gdy ją uprzednio wytrawić kwasem. Koncepcja ta nie sprawdziła się w próbach.

Przedstawione wyżej zadanie utworzenia rur katalitycznych spełniających omówione wymagania może być rozwiązane według wynalazku na zasadzie wytworzenia sposobem elektrolizy gąbki metalowej na powierzchni rury i następnie wprowadzenia do tej gąbki substancji ceramicznych i czynnych katalitycznie.

W procesie elektrolizy ściana, która ma być pokryta katalizatorem jest użyta jako elektroda ujemna. Przy pomocy odpowiedniego roztworu i odpowiednio wybranej elektrody dodatniej np. niklowej prowadzi się elektrolitycznie powlekanie ściany metalem przy takich parametrach procesu aby odkładająca się warstwa metalu była odpowiednio porowata, czyli tworzyła gąbkę. Stwierdzono, że struktura powstającej gąbki jest szczególnie uzależniona od temperatury elektrolitu. W przypadku stosowania niklu jako tworzywa gąbki, najlepszy rezultat uzyskuje się w zakresie temperatur od 20 do 60°C. Stwierdzono też, że dla uzyskania jednakowej grubości warstwy gąbki wzdłuż całej rury bardzo dobrze jest rurę wraz z drugą elektrodą ustawić pochyło lub pionowo, a poziom elektrolitu podnosić stopniowo podczas elektrolizy. Natomiast dla uzyskania specjalnie silnego powiązania gąbki ze ścianą rury należy wytworzyć bardziej zwartą gąbkę na powierzchni rury niż z dala od tej powierzchni. Zwartość gąbki można regulować gęstością prądu i temperaturą.

W rozwinięciu sposobu według wynalazku stwierdzono, że mechaniczną wytrzymałość katalizatora można dodatkowo zwiększyć wypróżniając rurę w temperaturze 900—1100°C po sporządzeniu gąbki metalowej, a przed nasyceniem jej opisanymi roztworami.

W celu wprowadzania do wytworzonej gąbki substancji ceramicznych i czynnych katalitycznie stosuje się według wynalazku nasycanie tej gąbki roztworami wodnymi odpowiednich soli. Po nasyceniu suszy się gąbkę i praży. Specjalnie korzystne jest wprowadzenie do gąbki najpierw takiej soli, która rozkładając się podczas prażenia daje tlenki nie podlegające redukcji podczas pracy reaktora, a następnie soli dającej ulegające redukcji tlenki tych metali, które katalizują daną reakcję. Zmiana tych ostatnich tlenków na krystalizy katalityczne czynnego metalu odbywa się przez redukcję już podczas działania reaktora. Stosując sposób według wynalazku można stosować dowolne metale katalizujące daną reakcję, np. w przypadku reformingu i metanizacji: Ru, Ir, Rh, Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd, Ag.

Chociaż elektroliza jest znanym działem fizyki i techniki, a zastosowany wg wynalazku sposób wprowadzania do ciała porowatego soli jest od dawna znany w preparatyce chemicznej i katalizie, zastosowanie obu tych znanych procesów do wytwarzania omawianych rur katalitycznych daje wytwór o nieznanej dotychczas jakości. Okazało się

bowiem, że uzyskane sposobem według wynalazku powiązanie gąbki metalowej ze ścianą rury i umieszczenie w tej gąbce substancji ceramicznych jest trwałe i wytrzymuje większe i gwałtowniejsze zmiany temperatury, niż te, które mogą zdarzyć się podczas pracy reaktora. Okazało się też, że tlenki nie redukujące się wprowadzone do metalowej gąbki elektrolitycznej chronią krystalizy katalityczne czynnego metalu przed rekrystalizacją podobnie jak w znanym katalizatorze. Otrzymywana przy tym powierzchnia katalityczna czynnego metalu była wystarczająca do ekonomicznej realizacji parowego reformingu węglowodorów. Tak więc jakoś rur katalitycznych uzyskanych sposobem według wynalazku umożliwia już wprowadzenie do przemysłu reaktorów nowego rodzaju, tj. reaktorów z katalizatorem naściennym.

Przykład I. Reaktor ma służyć do reformingu metanu z parą w celu uzyskania gazu bogatego w wodór. Rury, z których mają być sporządzone rury katalityczne wykonane są z austenitycznej stali chromo-niklowej i mają średnicę zewnętrzną 42 — i wewnętrzną 30 mm. Każdą z rur ustawiono pionowo, umieszczono w jej osi pręt niklowy o średnicy 6 mm i całość zanurzono płytko w elektrolicie o składzie:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	— 80 g/l
NH_4Cl	— 50 g/l
NaCl	— 200 g/l

Do pręta i rury jako elektrod podłączono prąd stały o napięciu 3,5 V. Stopniowo podnoszono poziom elektrolitu dostosowując szybkość podnoszenia do szybkości całkowitego rozpuszczania się pręta. Gęstość prądu na katodzie wynosiła około 20 A/dcm². Temperaturę elektrolitu utrzymywano około 37°C. Rury wyprażono w temperaturze 1050°C w atmosferze wodoru przez 2 godziny.

W rezultacie otrzymano bardzo równomierną na całej długości rury wytrzymałą warstwę metalicznej gąbki elektrolitycznej, ściśle przywartą do wewnętrznej powierzchni rur. Grubość warstwy wynosiła 0,6 mm, porowatość 55%, a współczynnik szorstkości 250. Następnie, po przepłukaniu wnętrza rury parokrotnie wypełniono ją roztworem azotan glinu i prażono przy temperaturach 500—1000°C. Podobne postępowanie powtórzono dwukrotnie, stosując azotan niklu. Analiza gotowego katalizatora naściennego wykazała, że udział masowy porowatego Al_2O_3 w całości katalizatora naściennego wynosi około 6%, porowatość katalizatora 41%, powierzchnia wewnętrzna 12 m²/g.

Przykład II. Rurę wykonaną z austenitycznej stali chromo-niklowej o średnicy zewnętrznej 42 mm i wewnętrznej 30 mm ustawiono pionowo, umieszczając w jej osi pręt niklowy o średnicy 6 mm w osłonie izolacyjnej. Całość połączono ze zbiornikiem zawierającym elektrolit o składzie jak w przykładzie I, zapewniając stałą cyrkulację roztworu pomiędzy zbiornikiem a rurą i stałą temperaturę elektrolitu na poziomie 80°C. Do pręta i rury podłączono prąd stały o gęstości na katodzie 10 A/dcm². Stopniowo podnoszono osłonę na anodzie celem naniesienia gąbki metalowej na dalsze odcinki rury. pH elektrolitu utrzymywano na stałym poziomie równym 2,2 przez cały czas trwa-

nia elektrolizy. Następnie rurę wyprażono w temperaturze 1050°C przez okres 2 godzin w atmosferze H_2 . W rezultacie otrzymano równomierną na całej długości metalową warstwę gąbki elektrolitycznej dobrze przywartą do wewnętrznej powierzchni gąbki rury. Grubość warstwy wynosiła 0,5 mm, porowatość 50%. Na tak przygotowaną rurę naniesiono substancję ceramiczną i aktywną według sposobu podanego w przykładzie I. Rura z naniesionym katalizatorem naściennym wykazała dobre własności katalityczne w procesie reformingu metanu z parą wodną.

Przykład III. Katalizator naścienny otrzymano według przykładu II niniejszego wynalazku ale w innych warunkach otrzymano gąbkę metalową, a mianowicie przy temperaturze elektrolitu 15°C, gęstość prądu 60 A/dcm² i pH elektrolitu 6,8. Uzyskany katalizator posiadał porowatość rzędu 70% i własności katalityczne niewiele się różniące od katalizatora uzyskanego według przykładu II.

Przykład IV. Gąbkę metalową naniesiono na rurę o średnicy zewnętrznej 42 mm i wewnętrznej 30 mm sposobem podanym w przykładzie II, przy czym temperaturę elektrolitu utrzymywano na poziomie 50°C, gęstość prądu 30 A/dcm² a pH elektrolitu 5,9. Następnie rurę wyprażono w temperaturze 1050°C przez okres 2 godzin w atmosferze redukcyjnej. Otrzymano warstwę gąbki o grubości około 0,5 mm, porowatości 65%. Na tak przygotowaną rurę naniesiono warstwę ceramiczną i aktywną według sposobu podanego w przykładzie I. Otrzymany katalizator naścienny wykazał dobrą aktywność w procesie otrzymywania wodoru z metanu i pary wodnej.

Przykład V. Rurę z naniesioną gąbką niklową otrzymano według przykładu I, wypełniono dwukrotnie roztworem azotanu glinu; prażono w temperaturze 1000°C i 500°C następnie po ostudzeniu napełniono 10% roztworem azotanu sodu a po usunięciu nadmiaru cieczy i wysuszeniu podano redukcji w temperaturze 800°C w czasie 1 godziny, po ostudzeniu do 100°C spawowywano w mieszaninie N_2 i O_2 .

Analiza gotowego katalizatora naściennego wykazała, że udział masowy porowatego Al_2O_3 w całości katalizatora naściennego wynosi około 6%, porowatość katalizatora około 40%, powierzchnia właściwa 15 m²/g.

Przykład VI. Rurę z naniesioną gąbką metalową otrzymaną według przykładu I, wyprażono w temperaturze 800°C przez okres 4 godzin, w atmosferze wodoru. Po ostudzeniu naniesiono substancję ceramiczną i aktywną według sposobu podanego w przykładzie I. Otrzymano katalizator naścienny o porowatości około 50% dobrze przywartą do rury o powierzchni właściwej około 13 m²/g.

Przykład VII. Rurę z naniesioną gąbką metalową otrzymaną według przykładu I, wyprażono w temperaturze 1200°C przez okres 1 godziny w atmosferze wodoru. Po ostudzeniu naniesiono substancję ceramiczną, a aktywną według sposobu podanego w przykładzie I.

Otrzymany katalizator posiadał porowatość rzędu 45% o powierzchni właściwej 10 m²/g.

Przykład VIII. Rurę z naniesioną gąbką metalową według przykładu IV, wyprażono w temperaturze 800°C przez okres 4 godzin w atmosferze redukcyjnej. Po ostudzeniu naniesiono substancję ceramiczną i aktywną metodą współstrącania azotanu glinu i azotanu niklu. Rura z tak wytworzonym katalizatorem została przebadana w procesie metanizacji dużych ilości tlenku węgla (stężenie wyjściowe do 15%). Stwierdzono, że aktywność tak uzyskanego katalizatora jest wysoka i odpowiada aktywności przemysłowych katalizatorów do metanizacji.

Przykład IX. Blachę z technicznie czystego żelaza (Armco) zwinęto w kształt rury o średnicy wewnętrznej 30 mm ustawiono pionowo, umieszczając w jej osi rurkę ϕ 10 (zwykła stal węglowa). Całość zanurzona w naczyniu wypełnionym elektrolitem o składzie:

$FeCl_2 \cdot 2H_2O$	— 40 g/l
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	— 100 g/l
NaCl	— 100 g/l
NH_4Cl	— 50 g/l

Do rurki ϕ 10 mm (katoda) i rury ϕ 30 mm (anoda) podłączono prąd stały o gęstości na katodzie 30A/dcm². Temperaturę elektrolitu (50°C) i pH — 1,8 utrzymywano na stałym poziomie równym przez cały czas trwania elektrolizy. W czasie trwania elektrolizy zapewniono ciągłe mieszanie elektrolitu. Czas trwania elektrolizy uzależniony jest od grubości nanoszonej warstwy. Po zakończeniu elektrolizy rurkę z naniesioną gąbką dokładnie przemywa się wodą, następnie wysusza, a po wysuszeniu spieka się w atmosferze redukcyjnej w temperaturze 1100°C w okresie 1 godziny. W rezultacie otrzymano na całej długości rury dobrze przywartą do zewnętrznej powierzchni metaliczną gąbkę elektrolityczną o grubości 1 mm i porowatości 45%. Na tak przygotowaną rurę naniesiono substancję ceramiczną i aktywną według przykładu I.

Przykład X. Odpowiednio przygotowaną rurę ze stali austenitycznej chromowo-niklowej o średnicy wewnętrznej 38 mm ustawiono pionowo — umieszczając w jej osi pręt ołowiowo-cynowy o średnicy 4 mm. Całość umieszczono w naczyniu wypełnionym elektrolitem o składzie:

CrO_3	— 200 g/l
H_2SO_4	— 1,5 g/l
Cr_2O_3	— 4 g/l
cukier	— 2 g/l
NaOH	— 40 g/l

W czasie elektrolizy zapewniono ciągłe mieszanie elektrolitu. Do pręta ołowiowo-cynowego i rury (na którą umieszczona będzie gąbka) podłączono prąd stały o gęstości 80A/dcm². Temperaturę elektrolitu utrzymywano w zakresie 50°C. Po zakończeniu elektrolizy rurkę z naniesioną warstwą dokładnie przemywa się wodą następnie wysusza a po wysuszeniu spieka się w atmosferze redukcyjnej w temperaturze 1100°C w okresie 1 godziny. W rezultacie otrzymano na całej długości rury dobrze przywartą do wewnętrznej powierzchni metaliczną gąbkę elektrolityczną o grubości 0,5 mm i porowa-

tości 30%. Na tak przygotowaną rurę naniesiono substancję ceramiczną i aktywną według przykładu I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rur katalitycznych z katalizatorem naściennym zwłaszcza do parowego reformingu węglowodorów i metanizacji, **znamienny tym**, że najpierw na powierzchnię rury nakłada się warstwę porowatą gąbki metalowej znanym sposobem elektrolizy a następnie do gąbki tej wprowadza się sole, które po prażeniu dają tlenki metali nie redukujące się w obecności wodoru oraz wprowadza się sole, dające tlenki metali ulegające redukcji, przy czym pokrywanie tej warstwy solami prowadzi się znanymi sposobami z użyciem wodnych roztworów soli a po pokryciu stosuje się prażenie.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że metalem tworzącym warstwę gąbki jest nikiel, a elektrolizę prowadzi się w zakresie temperatur 20 — 60°.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ru-

rę będącą podczas elektrolizy katodą i pręt metalowy anodą ustawia się pionowo lub pochyło, a poziom elektrolitu podnosi się stopniowo podczas elektrolizy, przy czym pręt metalowy umieszczony jest na osi rury.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas wytwarzania pierwszej części warstwy gąbki, przyległej bezpośrednio do ściany rury stosuje się warunki elektrolizy powodujące powstawanie bardziej zwartej gąbki aniżeli przy wytwarzaniu pozostałej części warstwy gąbki.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rurę praży się w temperaturze 800 — 1200°C po wykonaniu gąbki metalowej, a przed wprowadzeniem soli do tej gąbki.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do gąbki metalowej najpierw wprowadza się sole dające po prażeniu tlenki metali nie redukujące się wodorem, a później sole dające tlenki ulegające redukcji.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wprowadzanie odpowiedniej soli do gąbki metalowej prowadzi się przez zanurzenie warstwy gąbki w roztworze wodnym tej soli.