

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 g, 11/00

Zgłoszono: 19.XII.1967 (P 124 189)

Pierwszeństwo: _____

MPK B 01 j, 11/00

Opublikowano: 10.IX.1970

UKD

Współtwórcy wynalazku: Adam Grot, Tadeusz Romotowski, Tadeusz
Krajewski, Witold Janiczek, Zofia Żebracka,
Tadeusz Węgrzynowski, Feliks Roszkowski

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

**Sposób wytwarzania spinelowego nośnika dla katalizatorów
a zwłaszcza dla katalizatorów stosowanych do konwersji
węglowodorów na mieszaninę H_2 , CO , CO_2**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spinelowego nośnika dla katalizatorów niklowych, stosowanych do konwersji węglowodorów z parą wodną i powietrzem lub tlenem.

Katalizator niklowy do konwersji węglowodorów na mieszaninę gazów H_2 , CO_2 , CO uzyskuje się impregnując odpowiedni nośnik wodnym roztworem soli niklu, którą rozkłada się na tlenek i następnie redukuje do niklu metalicznego.

Z uwagi na to, że reakcja konwersji węglowodorów przebiega w wysokich temperaturach w granicach 700—1100°C, nośnik katalizatora musi charakteryzować się dużą ogniotrwałością. Aparaty do prowadzenia reakcji konwersji posiadają znaczną objętość — ładunek katalizatora wynosi kilkanaście ton. W związku z tym katalizator pracując pod dużym obciążeniem własnym musi również posiadać znaczną odporność na zgniatanie i ścieranie.

Znanym nośnikiem dla katalizatorów niklowych stosowanych w procesie konwersji węglowodorów jest spinel magnezowo-glinowy $MgAl_2O_4$. Znany sposób wytwarzania tego nośnika polega na sporządzeniu mieszaniny Al_2O_3 i MgO w stechiometrycznym stosunku, którą odpowiednio formuje się i następnie spieka.

Kształtki nośnika otrzymane w ten sposób charakteryzują się odpowiednio dużą ogniotrwałością, i wytrzymałością, posiadają jednak szereg wad. Posiadają one zdeformowaną powierzchnię oraz sieć

2

pęknięć poprzecznych i podłużnych w związku z czym po osadzeniu na nich niklu, katalizator ma niezbyt wysoką aktywność. Ten sposób wytwarzania kształtek spinelowego nośnika stwarza również trudności w jego uformowaniu, ponieważ spinel nie posiada własności wiążących.

Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć i otrzymać nośnik spinelowy charakteryzujący się wysoką i niezmienną w czasie aktywnością oraz dużą ogniotrwałością i wytrzymałością mechaniczną, jeśli wytwarza się go sposobem według wynalazku.

Istotą sposobu według wynalazku jest stosowanie do formowania nośnika zmielonego spieku spinelowego i mieszaniny tlenku glinowego i tlenku magnezu.

Sposób ten polega na tym, że zmielony spiek spinelu glinowo-magnezowego $MgAl_2O_4$ w ilości 50—80% wagowych miesza się z równocząsteczkową mieszaniną tlenku glinu i tlenku magnezu w ilości 20—50% wagowych i po dodaniu wody i grafitu z masy tej formuje się kształtki nośnika, suszy a następnie wypala się w temperaturze 1400—1600°C.

Otrzymane tym sposobem kształtki nośnika posiadają dobre własności mechaniczne, dużą ogniotrwałość oraz odpowiednio dużą porowatość, umożliwiającą osadzenie na nich niklu. Na nośnik wprowadza się w znany sposób niklowy katalizator. Nośnik impregnuje się wodnym roztworem

soli niklu i następnie rozkłada w temperaturze około 500°C na tlenek niklowy. Na nośnik otrzymany sposobem według wynalazku można wprowadzić katalizator niklowy jednoskładnikowy promotorowany również innymi związkami na przykład tlenkami Al_2O_3 , MgO , CuO , K_2O . Osadzenia promotorów można dokonać równocześnie z głównym składnikiem katalizującym, przez dodanie do roztworu impregnującego rozpuszczalnych w wodzie soli promotorów, lub oddzielnie — przez wielokrotną impregnację w odpowiednich roztworach.

Z uwagi na wysoką wytrzymałość mechaniczną, ogniotrwałość i stałość formy krystalicznej nośnika, katalizator może pracować długi okres czasu, rzędu kilku lat. W przypadku obniżenia aktywności spowodowanej spadkiem zawartości niklu katalizator może być poddany procesowi regeneracji przez ponowną impregnację, co obniża koszty jego eksploatacji.

Przykład. Zmieszano 1020 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oraz 414 g MgO o zawartości SiO_2 poniżej 0,1% wagowo. Do mieszaniny dodano wody i uformowano ją w brykiety. Brykiety wysuszono w temperaturze 150°C i spiekano w temperaturze 1500°C przez okres 6 godzin. Otrzymany spiek spinelowy rozdrobniono i roztarto na proszek przechodzący przez sito o średnicy oczek 0,063 mm. Następnie

750 g sproszkowanego spinelu i 250 g mieszaniny tlenku glinu i tlenku magnezu o stosunku molowym 1:1 zmieszano z wodą w ilości 100 g i grafitem w ilości 50 g. Nośnik uformowano w pierścienie Raschiga przez prasowanie w odpowiednich matrycach pod ciśnieniem 1000 atn, wysuszono w temperaturze 150°C i spiekano w temperaturze 1500°C przez 4 godziny. Otrzymany nośnik posiada wytrzymałość na zgniatanie ponad 250 kG/cm² oraz dużą odporność na ścieranie. Następnie kształtki nośnika poddano impregnacji w nasyconym wodnym roztworze azotanu niklowego i ogrzano do temperatury 500°C doprowadzając do rozkładu azotanu do tlenku niklowego. Uzyskano w ten sposób katalizator gotowy do zastosowania.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania spinelowego nośnika dla katalizatorów a zwłaszcza dla katalizatorów stosowanych do konwersji węglowodorów na mieszaninę H_2 , CO_2 , CO , **znamienny tym**, że zmielony spiek spinelu glinowo-magnezowego w ilości 50—80% wagowych miesza się z równocząsteczkową mieszaniną tlenku magnezu i tlenku glinu, w ilości 20—50% wagowych, a po dokładnym wymieszaniu i dodaniu wody oraz grafitu z masy tej formuje się kształtki, suszy i wypala w temperaturze 1400—1600°C.

Dokonano jednej poprawki

