

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51953

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 04.XII.1963 (P 103 147)

Pierwszeństwo: 12.XII.1962 Wielka
Brytania

Opublikowano: 15.IX.1966

Kl. 12g, 4/01

MKP B 01 j 11/06

UKD



Właściciel patentu: The British Petroleum Company Limited, Londyn
(Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania katalizatora niklowego osadzonego na nośniku w postaci sepiolitu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora niklowego osadzonego na nośniku w postaci sepiolitu.

Opis patentowy brytyjski nr 899.652 omawia katalizator wytworzony przez osadzenie niklu metalicznego lub związku niklu na nośniku, zasadniczo w postaci sepiolitu oraz jego zastosowanie do uwodorniania związków organicznych. Zastosowanie sepiolitu jako nośnika jest bardzo korzystne, ponieważ nie powoduje on reakcji ubocznych takich jak rozszczepianie i polimeryzacja, chociaż ostatnio stwierdzono, że nie jest on całkowicie nieaktywny. Wskazuje na to na przykład fakt, że sepiolit w umiarkowanej nawet temperaturze powoduje izomeryzację olefin.

Sposób według wynalazku ma na celu zmniejszenie aktywności sepiolitu i w tym celu na nośnik w postaci sepiolitu wprowadza się roztwór wodny wodorotlenku, soli nieorganicznej lub organicznej metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych w ilości stanowiącej co najmniej 0,1% ciężaru użytego sepiolitu w przeliczeniu na kation metalu, a następnie suszy się i praży i na tak przygotowany nośnik wprowadza nikiel przez nasycanie roztworem soli niklu, następnie suszy i redukuje. Sepiolit, zwany także pianką morską, znajduje się w przyrodzie jako glina, ale można go również otrzymać syntetycznie. Jego wzór chemiczny — $H_4Mg_5Si_{12}O_{30}/OH_{10} \cdot 6H_2O$.

Metal alkaliczny lub metal ziem alkalicznych

2

wprowadza się w ilości od 0,1 do 5% wagowych, a najlepiej 0,5%. Jednak sepiolit znajdujący się w sprzedaży może już zawierać do 1% wagowego metalu alkalicznych, wskutek czego całkowita zawartość metalu alkalicznych i ziem alkalicznych może przewyższać wymienioną granicę i może wynosić co najmniej 1,1%, ogólnie od 1,1 do 6% wagowych.

Katalizator według wynalazku zawiera zazwyczaj od 1 do 50% niklu metalicznego liczonego w stosunku do ciężaru całego katalizatora, a w szczególności od 5 do 25%.

Do nasycania sepiolitu korzystnie jest stosować związek metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych, który podczas prażenia ulega dysocjacji bez pozostawienia na sepiolicie innych pierwiastków. Najodpowiedniejszymi do tego celu związkami są: wodorotlenki, węglany, kwaśne węglany i sole kwasów organicznych, a w szczególności kwasów karboksylowych, takie jak mrówczany, octany i szczawiany. Przed dodaniem związku metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych można w razie potrzeby wyprażyć sepiolit w celu usunięcia z niego wilgoci lub lotnych ciał.

Nikiel wprowadza się na sepiolit w postaci soli niklu. W tym celu nasycza się sepiolit roztworem wodnym soli na przykład azotanu niklowego i suszy go, a następnie praży. Przy prażeniu sepiolitu azotan niklowy przechodzi w tlenek niklu, co w pewnych wypadkach może dawać katalizator o od-

powiedniej aktywności. W sposobie według wynalazku aktywny katalizator powinien zawierać głównie nikiel metaliczny. Redukcję tlenku niklu na nikiel metaliczny można osiągnąć przez ogrzewanie do temperatury od 150 do 600°C w strumieniu wodoru lub gazu zawierającego wodór.

W celu otrzymania aktywnego katalizatora zawierającego nikiel metaliczny stosuje się związek niklu w postaci mrówczanu niklawego, który miesza się z sepiolitem lub rozpuszcza w amoniaku i nasycza tym roztworem sepiolit. Zaletą użycia mrówczanu niklawego polega na tym, że redukuje się on bezpośrednio na nikiel metaliczny w atmosferze nieutleniającej, jak na przykład, w strumieniu gazu obojętnego o temperaturze powyżej 150°C. Górną granicą tej temperatury jest 300°C, ale w przypadku katalizatorów wytłaczanych może okazać się konieczne stosowanie wyższej temperatury dochodzącej do 600°C.

Katalizator może mieć postać ziaren, kuleczek lub wyprasek wytwarzanych w miarę możliwości jeszcze przed dodaniem do katalizatora związku metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych i związku niklu.

Wynalazek zilustrowany jest w poniższym przykładzie.

Przykład. Granulowany handlowy sepiolit przesiewa się przez sito $\frac{1}{4}$ —8 (według Tylera) i praży w temperaturze 550°C przez 2 godz, a po ochłodzeniu moczy przez 72 godz w 0,3 n roztworze wodnym kwaśnego węgla sodowego. Następnie granulki przemycza się wodą i suszy w temp. 110°C, a w końcu jeszcze raz praży przez 2 godz w temp. 550°C.

Tak otrzymany sepiolit, poddany był próbom na aktywność katalityczną. Próba polegała na zbadaniu aktywności izomeryzacyjnej olefin za pomocą 4-metylopentenu-1 jako materiału wyjściowego. Próba ta daje pomiar aktywności sepiolitu w wywoływaniu reakcji ubocznych. Przeprowadzono dwie próby w różnych warunkach. Wyniki podane w tablicy 1 wykazują, że sepiolit przerobiony w sposób wyżej podany jest znacznie mniej aktywny niż sepiolit świeży.

Sepiolit potraktowany roztworem wodnym NaHCO_3 nasycza się roztworem mrówczanu niklawego w amoniaku przez 2 godz. Następnie suszy się w temp. 110°C przez 12 godz i poddaje aktywowaniu przez ogrzewanie w wodorze w temperaturze 150—600°C.

Katalizator niklowy na świeżym sepiolicie był wytworzony w taki sam sposób. Zawartość niklu w obu tych katalizatorach wynosiła 10% ich wagi.

Nikiel na podłożu świeżego sepiolitu i sepiolitu potraktowanego roztworem wodnym związku sodu był badany na aktywność przez potraktowanie wodorem surowej benzyny otrzymanej przez kalking parowy w warunkach następujących:

temperatura 100°C
ciśnienie 14 kG/cm²
przepływ surowca (w stosunku do katalizatora) 2,0 obj./obj./godz
przepływ wodoru (w stosunku do surowca) 98 m³/m³

Tablica 1

Warunki próby				
Temperatura °C	400		190	
Przepływ substratu (w stosunku do katalizatora) obj./obj./godz	1,0		2,0	
Katalizator	sepiolit	sepiolit + NaHCO_3	sepiolit	sepiolit + NaHCO_3
Skład produktu nieprzereagowany surowiec % wagowe	6	88	60	100
Cis-itrans-4-metylopenten-2 „	20	6	31	0
2-metylopenten-1 „	16	2	3	0
2-metylopenten-2 „	34	4	6	0
Cis-itrans-3-metylopenten-2 „	22	0	0	0
2,3-dwumetylobuten-2 „	2	0	0	0
Węglowodory niższe „	0	0	0	0

Wyniki podane w tablicy 2 wskazują, że nośnik z sepiolitu potraktowany roztworem wodnym związku sodu nie wpływa w sposób widoczny na aktywność katalizatora w uwodornianiu wyrażającą się zużyciem wodoru w m³ na 1 m³ surowca uwodornianego.

Tablica 2

Katalizator	10% wagowych niklu, na świeżym sepiolicie	10% wagowych niklu na sepiolicie potraktowanym NaHCO_3
Okres przeprowadzenia próby w godz	8—14	8—14
Aktywność katalizatora m ³ /m ³	60	57

Połączenie próby polegającej na zbadaniu aktywności izomeryzacyjnej olefin z próbą na aktywność w uwodornieniu benzyny wykazało, że katalizator potraktowany roztworem wodnym związku sodu jest mniej aktywny w wywoływaniu reakcji ubocznych, lecz ma taką samą aktywność w uwodornianiu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora niklowego osadzonego na nośniku w postaci sepiolitu, **znamienny tym**, że sepiolit traktuje się roztworem wodnym wodorotlenku, soli nieorganicznej lub organicznej metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych, a następnie suszy się i praży i na tak przygotowany nośnik wprowadza się nikiel przez nasycenie roztworem soli niklu, po czym suszy i redukuje. 5 10 15
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek metalu alkalicznego lub metalu ziem 15

- alkalicznych stosuje się w ilości od 0,1 do 5% wagowych w przeliczeniu na metal.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że nikiel wprowadza się w ilości od 1 do 50%, a najkorzystniej 5—25% wagowych w stosunku do masy katalizatora.
 4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako związek metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych stosuje się związek, który podczas ogrzewania ulega dysocjacji bez pozostawiania na sepiolicie innych pierwiastków.
 5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że jako związek metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych stosuje się węglan lub kwaśny węglan.