

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

94013

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.04.74 (P. 170402)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP B01j 11/24
C01b 2/10

Int. Cl.² B01J 23/00
C01B 2/10

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Andrzej Majchrzak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Chemiczna Spółdzielnia Pracy „Synteza”,
Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora do wytwarzania atmosfer regulowanych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do wytwarzania endotermicznych atmosfer regulowanych, a także do innych procesów wytwarzania atmosfer regulowanych np. do wytwarzania atmosfery azotowo-wodorowej z amoniaku.

Niektóre dotychczas stosowane katalizatory do wytwarzania endotermicznych atmosfer regulowanych są otrzymywane metodą prasowania mas ceramicznych, zawierających od 14–28% tlenku niklu, co odpowiada w przybliżeniu zawartości 11 do 21% niklu. Mimo dużej zawartości niklu, zwarta struktura tych katalizatorów powoduje, że są one mało aktywne, ulegają szybkiemu zatruciu, kruszą się i spiekają. Ich trwałość nie przekracza 200–400 godzin pracy. Po tym okresie katalizatory te nie nadają się do regeneracji i są bezużyteczne.

Nowsze sposoby otrzymywania katalizatorów do wytwarzania endotermicznych atmosfer regulowanych polegają na osadzeniu niklu na ceramicznym materiale ogniotrwałym przez nasycenie solami niklu, a następnie przez prażenie i redukcję w podwyższonych temperaturach. Jednakże katalizatory te, w których brak dodatkowych substancji aktywniejszych, odznaczają się małą wydajnością i łatwo ulegają zatruciu wolnym węglem, skłonny do wytrącenia się w komorze generatora.

Ostatnio dość często stosuje się katalizatory oparte na niklu jako substancji czynnej oraz glinie jako aktywatorze. Katalizator ten wytwarza się przez nasycenie ceramicznego materiału ogniotrwałego wodnym roztworem azotanu niklu z dodatkiem tlenku glinu w zawiesinie, a następnie suszy w temperaturze 90°C, po czym praży się w temperaturze od 300–700°C i redukuje w temperaturze 600–1050°C za pomocą strumienia wodoru lub atmosfery endotermicznej. Szczegółowe badania wykazały, że tak otrzymywane katalizatory w różnych punktach swej powierzchni posiadają nierówną aktywność i odporność na zatrucie. Podzielona powierzchnia tego katalizatora na drobne wycinki wykazuje, że są miejsca aktywne i miejsca mniej aktywne. Równocześnie miejsca mniej aktywne ulegają prędzej zatruciu.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie powyższych wad i uzyskanie katalizatora o takiej strukturze i składzie chemicznym, który by był w sposób czynny i optymalny, wysoce aktywny na całej swej powierzchni,

pozwalając wytwarzać w procesie konwersji węglowodorów endotermiczną atmosferę regulowaną o składzie chemicznym odpowiadającym stanowi równowagi chemicznej bez wytrącania wolnego węgla.

Sposób według wynalazku polega na nasycaniu ceramicznego materiału ogniotrwałego wodnym roztworem azotanu niklu i azotanu glinu. Stężenie azotanu niklu i azotanu glinu w roztworze określa się doświadczalnie na podstawie nasiąkliwości użytego ceramicznego materiału ogniotrwałego tak, aby po jednorazowym nasyceniu a następnie wysuszeniu, wyprażeniu i redukcji w strumieniu wodoru lub atmosfery endotermicznej ilość niklu wynosiła 4–9% a ilość glinu 0,2–0,5%.

Stwierdzono, że użycie wodnych roztworów soli niklu i glinu likwiduje miejsca nie aktywne na powierzchni katalizatora, powodując wysoką aktywność równomierną na całej powierzchni. Zjawisko to należy tłumaczyć wyeliminowaniem dotychczas używanego glinu w zawieszinie. Użycie aktywatora w postaci rozpuszczalnej soli azotanu glinu powoduje, w trakcie nasycenia ceramicznego materiału ogniotrwałego, równomierne rozłożenie glinu i niklu na całej powierzchni nośnika. Tym należy tłumaczyć wysoką aktywność na całej powierzchni i długą żywotność katalizatora otrzymanego według wynalazku.

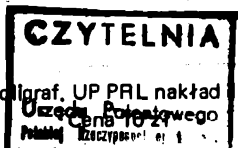
Katalizatory otrzymywane sposobem według wynalazku łączą w sobie zalety katalizatorów otrzymywanych znanymi sposobami i są pozbawione ich wad. Wynalazek zilustrowany jest w poniższym przykładzie.

Przykład Nośnik, którym jest handlowy wysokoglinowy porowaty materiał ogniotrwały gatunku LA-10 o następujących cechach – zawartość Al_2O_3 min. 40%, Fe_2O_3 max. 2,3%, S max. 0,2%, ciężar objętościowy 0,8–1,2 G/cm^3 , ogniotrwałość zwykła min. 173/175 sP – rozdrabnia się na dowolnego kształtu bryłki o objętości 8–24 cm^3 . Bryłki suszy się przez 2 godziny w temperaturze 120°C. Następnie, przez zanurzenie próbki nośnika w wodzie oznacza się nasiąkliwość bryłek, która wynosi 600 ml/kg. Znając nasiąkliwość bryłek nośnika i uwzględniając kontrakcję objętości roztworu przygotowuje się wodny roztwór azotanu niklu i azotanu glinu, rozpuszczając 580 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 80 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na 1 litr wody destylowanej. W tak przygotowanym roztworze zanurza się bryłki nośnika, nasycając je przez 5–10 minut. Po wyjęciu z roztworu bryłki odsączają się i suszy w temperaturze 70°C przez 3 godz., a następnie praży w temperaturze 380°C aż do zaniku wydzielania się tlenków azotu, po czym studzi do temperatury otoczenia. Tak przygotowane bryłki umieszcza się w reaktorze generatora atmosfery endotermicznej i nagrzewa do temperatury 1050°C. Nagrzany do tej temperatury katalizator redukuje się w strumieniu atmosfery endotermicznej aż do ustalenia się temperatury punktu rosy atmosfery. W tablicy podane są wyniki zastosowania katalizatora wytworzonego sposobem według wynalazku.

Atmosfera	Proces wytwarzania atmosfery	Warunki procesu		Skład chemiczny atmosfery
		temp. w °C	prędkość obj.	
Endotermiczna Azotowo-wodorowa	Konwersja propanu powietrzem w proporcji 1 : 7,8	1050	68 l/godz	23,1% CO , 30,9% H_2 , 0,2% CH_4 , 45,8% N_2 , temp.punktu rosy = +4°C N_2 i H_2 w prop. 1 : 3 + 0,04% niedysocjowany NH_3
	Dysocjacja amoniaku	950	274 l/godz	

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora do wytwarzania endotermicznych atmosfer regulowanych polegający na nasyceniu ceramicznego materiału ogniotrwałego roztworem substancji katalitycznie czynnych, wysuszeniu, wyprażeniu i redukcji w strumieniu wodoru lub atmosfery endotermicznej, z n a m i e n n y t y m, że do nasycenia ceramicznego materiału stosuje się wodne roztwory azotanu niklu i azotanu glinu o takim stężeniu, aby po jednorazowym nasyceniu a następnie wysuszeniu, wyprażeniu i redukcji zawartość niklu wynosiła 4–9% a glinu 0–2–0,5%.



Prac. Poligraf. UP PRL nakład 20+18

Urząd Poligraficzny
Polskiej Rzeczypospolitej