



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.³ B01J 23/74
B01J 37/04

Zgłoszono: 20.06.80 (P. 225110)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.12.81

Opis patentowy opublikowano: 14.09.1985

Twórcy wynalazku: Janusz Barcicki, Tadeusz Borowiecki, Andrzej Denis,
Wiesław Grzegorzczak, Dobiesław Nazimek, Marek Pielach

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Sposób otrzymywania wysokoaktywnej masy niklowej do wytwarzania katalizatorów

Przedmiotem wynalazu jest sposób otrzymywania wysokoaktywnej masy niklowo-glinowej, przeznaczonej do wytwarzania katalizatorów niklowych stosowanych w reakcjach katalitycznych przebiegających z udziałem takich reagentów jak tlenki węgla, wodór, woda, węglowodory, przydatny zwłaszcza przy produkcji katalizatorów metodą zarabiania czy mieszania.

Sposób otrzymywania mieszaniny niklowo-glinowej polegający na zmieszaniu składników w postaci tlenków lub łatwo rozkładających się soli tych metali stosowany w niektórych przypadkach przy produkcji niskopowierzchniowych kontaktów niklowo-glinowych, mimo wielkiej prostoty nie może być przydatny przy wytwarzaniu mas aktywnych z przeznaczeniem do produkcji katalizatorów o wysokiej dyspersji i termostabilności fazy aktywnej, ze względu na wysoką podatność do spiekania fazy tlenku metalu aktywnego lub/i krystalitów tego metalu po redukcji, oraz niską aktywność katalityczną.

Znane sposoby otrzymywania takich mas polegają na wytrąceniu składników, najczęściej z wodnych roztworów soli tych metali, bardzo często z roztworów azotanów niklu i glinu lub innych kwaśnych roztworów soli. Jako odczynniki wytrącające stosuje się tu roztwory wodorotlenków metali alkalicznych lub wodorotlenek amonowy, czy też roztwory ich soli o charakterze alkalicznym, na przykład węglany. Metody te, wymagają jednak stosowania azotanów lub innych kwaśnych roztworów soli glinu, które są znacznie droższymi i trudniej dostępnymi surowcami niż wodorotlenek czy tlenek glinu. Natomiast sposoby wytrącania osadu z kwaśnych roztworów soli niklu na zawiesinie wodorotlenku czy tlenku glinu nie prowadzą do wytworzenia produktu o wysokiej dyspersji fazy tlenku niklu po kalcynacji i wysokiej termostabilności fazy aktywnej po redukcji.

Znany jest również sposób wytrącania niklowo-glinowych mas aktywnych przeznaczonych do wytwarzania katalizatorów, polegający na osadzaniu niklu z kwaśnych roztworów jego soli za pomocą glinianu sodu. Osady otrzymywane w ten sposób, podobnie jak zawiesiny wytrącone z kwaśnych roztworów soli Ni^{++} i Al^{+++} za pomocą roztworu wodorotlenku sodu charakteryzującą się bardzo trudną odmywalnością od jonów sodowych, zaś po wysuszeniu i kalcynacji stanowi dość

zbite i twarde masy, co często sprawia kłopoty w osiągnięciu wysokiej homogeniczności układu podczas operacji zarabiania ich na katalizator z pozostałymi komponentami układu.

Postępowanie w procesie wytrącania mas katalitycznych z zastosowaniem wymienionych metod, ogólnie polega na doprowadzeniu roztworu soli strączanych metali do warunków osadzania przez wlewanie określonej ilości roztworu odczynnika wytrącającego. Taki sposób, w przypadku wytrącania osadu z roztworu soli dwu lub więcej metali, znacznie różniących się punktem strącania (pH) nie zapewnia jednak uzyskania wysokiego stopnia homogeniczności osadzonej zawiesiny. Przy powolnym podwyższaniu pH kwaśnego roztworu soli niklu i glinu może następować wytrącanie fazy stałej bogatej w glin, natomiast przy końcu wytrącania fazy bogatej w nikiel.

W praktyce częściej stosuje się postępowanie polegające na szybkiej zmianie środowiska roztworu soli wytrączanych metali, poprzez jednoczesne zlewanie ustalonych strumieni roztworu soli metali oraz roztworu odczynnika wytrącającego. Jak wykazało doświadczenie, ten sposób postępowania, zwłaszcza w przypadku jakichkolwiek zaburzeń w tempie dozowania strumieni reagentów, również nie gwarantuje otrzymania zawiesin o wymaganych właściwościach.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytrącania wysokodyspersgowanych niklowo-glinowych mas aktywnych z prostych i dostępnych surowców glinu, bez konieczności otrzymywania kwaśnych roztworów jego soli, lecz o korzystniejszych właściwościach niż dotychczasowe zawiesiny wytrącone z zastosowaniem roztworów glinianów.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że cel ten można osiągnąć przez jednoczesne kontaktowanie soli glinu w roztworze odczynnika wytrącającego, zwłaszcza w roztworze alkalicznych soli kwasu węglowego o stężeniu 10–20% wag. z roztworem soli niklu.

Istota sposobu według wynalazku polega na jednoczesnym dozowaniu podczas mieszania do naczynia reakcyjnego dwoma strumieniami wymienionych reagentów, w sposób zapewniający utrzymywanie przez okres do 15 minut, korzystnie przez 5–10 minut pH w granicach 7 do 8, zwłaszcza 7,5 i w temperaturze 50–90°C, korzystnie 70–75°C, po czym uzyskaną mieszaninę poddaje się dojrzewaniu przez okres minimum 15 minut lecz nie dłużej niż 2 godziny. Proces dojrzewania prowadzi się w temperaturze stałej, lecz po nie niższej niż 20°C od temperatury wytrącania. Wytrącony osad po odfiltrowaniu przemywa się kilkakrotnie, natomiast roztwory popłuczne, korzystnie kieruje się z powrotem do produkcji. Stwierdzono ponadto, że miejsce wprowadzenia strumieni reagentów do naczynia reakcyjnego ma również istotny wpływ na jakość wytrąconej zawiesiny. Korzystniej jest wprowadzać strumienie reagentów przewodami zanurzonymi bezpośrednio w wytrącaną zawiesinę zwłaszcza króćcami umieszczonymi w dnie lub w pobliżu dna tuż pod wiszącym mieszadłem, niż dozować je do reaktora na powierzchnię zawiesiny.

Wynalazek korzystnie jest realizować w sposób ciągły, dwustopniowy, polegający w pierwszym etapie na wprowadzeniu reagentów do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, płaszcz grzejny oraz układ przelewowy, o pojemności zapewniającej, przy określonym natężeniu strumieni, przebywanie porcji przez okres optymalny to jest do 15 minut, a następnie kierowaniu przelewającej się mieszaniny do drugiego naczynia zaopatrzonego w mieszadło wolnoobrotowe i płaszcz grzejny, gdzie następuje bardzo wolna zmiana środowiska.

Otrzymane według wynalazku zawiesiny charakteryzują się bardzo wysokim stopniem homogeniczności i stanowią po suszeniu, czy też kalcynacji wysokoporowatą masę, bardzo podatną do zarabiania z innymi składnikami na katalizator. Umożliwia to znaczne uproszczenie wytwarzania katalizatorów, między innymi przez pominięcie operacji mielenia jak również przez znaczne uproszczenie konstrukcji aparatów stosowanych przy operacjach zarabiania. Stosowanie opisanych mas katalitycznych znacznie skraca czas operacji wytwarzania katalizatorów. Ponadto osady te, po kalcynacji posiadają wysoki stopień dyspersji fazy tlenku metalu aktywnego, korzystny przebieg redukcji oraz stosunkowo wysoką odporność na spiekanie. Umożliwia to stosowanie ich do produkcji katalizatorów typu uwodornienia i odwodornienia, hydrogenolizy i izomeryzacji. Prowadzenie operacji wytrącania osadów aktywnych według wynalazku zapewnia wysoką jakość produktu jak również wysoką powtarzalność wytwarzanych porcji katalizatorów.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na przykładzie wykonania w oparciu o rysunki.

Przykład. Przygotowano 417 g roztworu azotanu niklu o stężeniu 12% wag. Ni (poprzez roztwarzanie 50 g metalicznego niklu o kwasie azotowym, krystalizację roztworu poreakcyjnego i

rozpuszczeniu kryształów $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ w 133 g wody popłucznej pochodzącej z II mycia wsześniej wytrąconego osadu niklowo-glinowej masy katalitycznej), oraz 1055,7 g odczynnika wytrącającego, zawierającego glin w ilości 0,675% wag. w przeliczeniu na Al_2O_3 oraz 13,5% wag. Na_2CO_3 . Przy przygotowaniu odczynnika wytrącającego przyjęto następujący sposób postępowania: rozpuszczono 6,7 g NaOH w 12 g wody demineralizowanej, roztwór podgrzano i wprowadzono do niego 12 g uwodnionego tlenku glinu o zawartości 59,4% wag. Al_2O_3 . Prowadząc proces rozpuszczania w temperaturze 100–115°C otrzymano 30,7 g roztworu glinianu sodu, który zalano 1025 g roztworu węglanu sodu o stężeniu 14% wag. Na_2CO_3 (który przygotowano rozpuszczając 143 g bezwodnego Na_2CO_3 w 882 g wody popłucznej pochodzącej z III-mycia wsześniej wytrąconego osadu masy katalitycznej), otrzymując po wymieszaniu 1055,7 g roztworu odczynnika wytrącającego.

Do reaktora 1, uwidocznionego na fig. 1, zaopatrzonego w płaszcz grzejny 4, mieszadło 5 i rurę przelewową 6 wprowadzano jednocześnie przewodem 2 roztwór azotanu niklu, natomiast przewodem 3 — roztwór odczynnika wytrącającego. Wyloty przewodów 2 i 3 wprowadzających reagenty umieszczone są w dolnej części reaktora. Operację wytrącania prowadzono utrzymując zawiesinę w reaktorze w warunkach: $\text{pH} = 7,5$, temperatura = 75°C. Przelewającą się zawiesinę kierowano do drugiego pojemnika 7, zaopatrzonego w płaszcz grzejny 8 i mieszadło wolnoobrotowe 9, w którym przez okres około 30 minut poddawano ją starzeniu w temperaturze wytrącania.

Otrzymano 1390 g zawiesiny, którą poddano filtracji i myciu w temperaturze 50–70°C, według schematu przedstawionego na rysunku fig. 2, stosując do tego celu:

- | | |
|-----------|------------------------------------|
| mycie I | — 342 g wody popłucznej z IV mycia |
| mycie II | — 125 g wody demineralizowanej |
| mycie III | — 863 g wody demineralizowanej |
| mycie IV | — 340 g wody demineralizowanej. |

Otrzymano 1300 g filtratu i wody popłucznej z I mycia, które odrzucono z procesu.

Wody popłuczne pochodzące z II, III i IV mycia zwracano do następnych cykli produkcyjnych w następujący sposób:

- | | |
|------------------|--|
| wody z II mycia | — 133 g — do sporządzania roztworu azotanu niklu |
| woda z III mycia | — 882 g — do sporządzania roztworu węglanu sodu |
| woda z IV mycia | — 342 g — do I mycia osadu. |

Osad po operacji filtracji i mycia suszono w temperaturze 100–120°C otrzymując 100 g masy aktywnej o zawartości metali w przeliczeniu na ich tlenku: 63,6% wag NiO i 7,1% wag. Al_2O_3 . Postępując dalej w znany sposób, z masy aktywnej otrzymano katalizator, w którym po procesie kalcynacji w temperaturze 400°C krystalizacja tlenku niklu wynosiła $d_{\text{NiO}} = 3,9 \text{ nm}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania wysokoaktywnej masy niklowej do wytwarzania katalizatorów niklowych, zwłaszcza do reakcji katalitycznych przebiegających z udziałem takich reagentów jak tlenki węgla, wodór, woda, węglowodory, poprzez wytrącanie niklu i glinu z roztworów ich soli, **znamienny tym**, że do naczynia reakcyjnego wprowadza się, podczas mieszania, dwoma strumieniami reagenty, to jest sól niklu oraz sól glinu w roztworze odczynnika wytrącającego, zwłaszcza w roztworze alkalicznych soli kwasu węglowego, o stężeniu 10–20% wagowych w sposób zapewniający utrzymanie przez okres do 15 minut, korzystnie 5–10 minut pH w granicach 7–8, zwłaszcza 7,5 i temperaturę 50–90°C, korzystnie 70–75°C, po czym uzyskaną mieszaninę poddaje się dojrzewaniu przez okres minimum 15 minut lecz nie dłużej niż 2 godziny, w temperaturze stałej lecz nie niższej niż 20°C od temperatury wytrącania, następnie osad odfiltrowuje się, kilkakrotnie przemywa, zaś roztwory popłuczne korzystnie zwraca się do następnych cykli produkcyjnych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w sposób dwuetapowy, **ciągły przez wprowadzenie wymienionych reagentów do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, płaszcz grzejny oraz układ przelewowy o pojemności zapewniającej, przy określonym natężeniu**

strumieni, przebywanie porcji mieszaniny przez okres optymalny, a następnie kierowanie przelewającej się mieszaniny do drugiego naczynia zaopatrzonego w mieszadło wolnoobrotowe i płaszcz grzejny, gdzie następuje bardzo wolna zmiana środowiska.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że reagenty wprowadza się do naczynia reakcyjnego bezpośrednio do objętości zawiesiny, zwłaszcza króćcami umieszczonymi w dnie lub w pobliżu dna naczynia tuż pod wirującym mieszadłem.

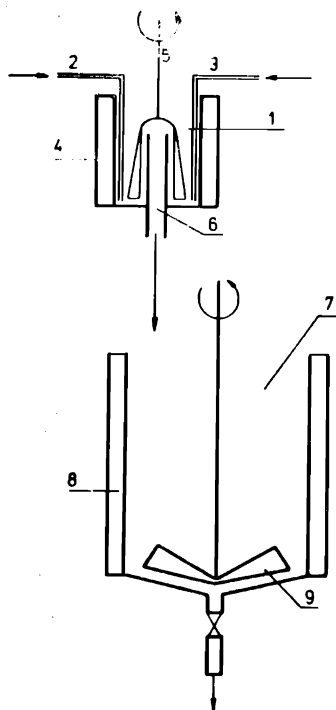


Fig. 1

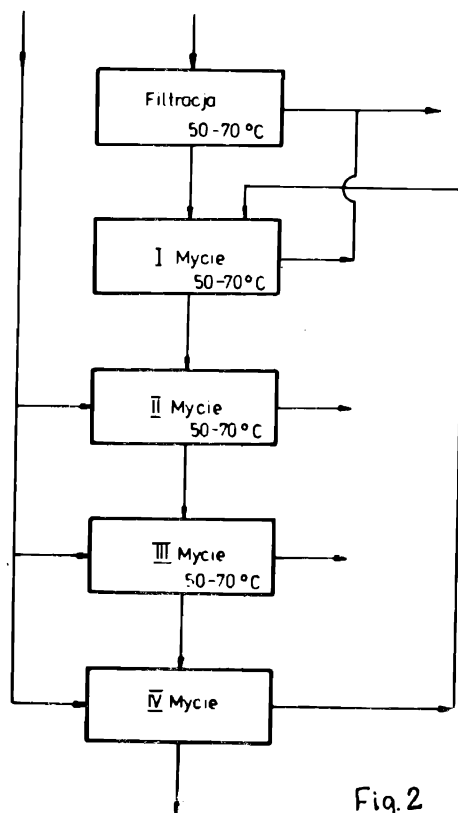


Fig. 2