

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69560

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.VI.1968. (P 127 478)

Pierwszeństwo: 12.VI.1967 Wielka
Brytania

Opublikowano: 15.I.1974

Kl. 12g,11/26

MKP B01j 11/26

UKD

Twórca wynalazku: Richard Jens Rostrup-Nielsen

Właściciel patentu: Haldor Frederik Axel Topse, Vedbaek (Dania)

Sposób wytwarzania katalizatora do reformingu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do reformingu gazowych lub lotnych i ciekłych węglowodorów przy użyciu pary wodnej, tlenków węgla, a w szczególności dwutlenku węgla, tlenu i/lub powietrza, zawierającego nikiel, żelazo, kobalt lub ich tlenki, które mogą być zredukowane do metali.

Katalizator w postaci niezredukowanej, tj. zawierający tlenek niklu, żelaza lub kobaltu, określony jest dalej jako prekursor katalizatora. W prekursorze użytym jako katalizator w procesie reformingu, tlenki redukują się całkowicie lub częściowo do wolnego metalu, który jest właściwym katalitycznie aktywnym czynnikiem, przy czym redukcję tę, nazywa się powszechnie aktywacją katalizatora.

W sposobie według wynalazku, jako czynny katalitycznie metal omówiony zostanie nikiel, jako najczęściej stosowany, jednak zarówno żelazo jak i kobalt mogą być użyte z podobnymi wynikami.

Znanych jest szereg wspólnie strącanych katalizatorów niklowych do reakcji reformingu, jak również szereg sposobów ich otrzymywania.

Brytyjski opis patentowy nr 1071510 podaje sposób otrzymywania wspólnie strącanego katalizatora reformingu zawierającego nikiel, w którym mieszanina tlenku niklu i tlenku magnezu jest formowana i spiekana w temperaturze powyżej 1200°C do postaci, w której całość lub przeważająca część tlenku niklu występuje w postaci mieszanych kry-

2

ształów tlenku niklu i tlenku magnezu. Tak wysoka temperatura spiekania prowadzi jednak do znacznej dezaktywacji tlenku, co jest niekorzystne z różnych względów. Prekursor utworzony bezpośrednio przez spiekanie i zawierający mieszane kryształy MgO i NiO daje się łatwiej zredukować do postaci aktywnego katalizatora, gdy temperatura spiekania jest niższa i nie przekracza 1100°C. Czynny tlenek magnezu w katalizatorze spiekany w temperaturze poniżej 1100°C jest także bardziej wydajny w zapobieganiu powstawania węgla.

Zgodnie z brytyjskim opisem patentowym nr 1071510 można podczas wytwarzania katalizatora dodawać inne substancje, takie jak aktywatory, rozcieńczalniki i nośniki, między innymi uwodniony tlenek glinu, dzięki czemu katalizator będzie zawierał tlenek glinu jako pewien rodzaj nośnika.

Prażenie tego katalizatora w temperaturze poniżej 1200°C powoduje w konsekwencji znacznie zmniejszenie konwersji węglowodoru. Jeżeli prażenie prowadzi się w temperaturze 1100°C, pozostałość metanu wynosi 9% objętościowych. Zachowując warunki opisane w patencie brytyjskim nr 1071510 stosując katalizator otrzymany sposobem według wynalazku i prowadząc prażenie w temperaturze 1000°C, pozostałość nieprzekonwertowanego metanu wynosi zaledwie 0,2%.

Ponadto katalizator wytworzony sposobem według wynalazku daje dużo większe korzyści niż metoda stosowana w opisie patentowym nr 1071510 ponie-

waż dopuszcza dużo niższą temperaturę spiekania a mianowicie poniżej 1100°C.

Katalizator według opisu brytyjskiego nr 1071510 otrzymuje się z 300 kg NiO, 645 kg kaustyfikowanego tlenku magnezu (92% MgO) a więc stosunek wagowy Ni:MgO:Al₂O₃ wynosi 228:593:234 (około 1:2,6:1), stosunek cząsteczkowy 4:15:3. Temperatura spiekania 1300°C.

Innym znanym katalizatorem otrzymanym przez współstrącanie jest katalizator opisany w brytyjskim opisie patentowym nr 1066456. Katalizator ten składa się z tych samych składników ale wytworzony jest w nieco odmienny sposób, gdyż nie wszystkie a tylko niektóre składniki podlegają współstrącaniu. Sposób według patentu brytyjskiego nr 1066456 polega na tym, że najpierw, do roztworu azotanu niklawego wprowadza się tlenek magnezu przy czym nikiel strąca się jako wodorotlenek niklu (prawdopodobnie z tlenkiem magnezu). Po reakcji zachodzącej w temperaturze 700°C, kiedy to wodorotlenek niklu ulega konwersji na tlenek niklu, do masy tej dodaje się następną porcję MgO i γ Al₂O₃, miesza się ją i spieka w temperaturze 1100°C. Następnie do mieszaniny dodaje się składnik glinowy przy czym nigdy nie otrzyma się tak jednorodnej mieszaniny jak w sposobie według wynalazku a ponadto pozostałość węglowa na katalizatorze otrzymanym tym sposobem jest dużo większa niż pozostałość na katalizatorze otrzymanym sposobem według wynalazku.

Katalizator ten zrobiony jest z 18,3 kg MgO, 50 kg azotanu niklowego (o zawartości 6,7 kg Ni) i 6,7 kg Al₂O₃ tzn. w przybliżeniu o stosunku 11 części MgO na 1 część Ni na 1 część Al₂O₃. 16,3 kg MgO jest najpierw strącane z azotanem niklawym (nikiel wytrąca się jako wodorotlenek niklu) a następnie wytrąconą masę suszy się w temperaturze około 80°C i praży w temperaturze 700°C po czym dodaje się w dalsze 2 kg MgO i Al₂O₃ (a więc nie są one wytrącane). Masę formuje się w pastylki i spieka w temperaturze 1100°C.

Inny wspólnie strącany katalizator niklowy do reakcji reformingu znany jest z brytyjskiego opisu patentowego nr 267535, który opisuje łączne wytrącanie związków glinu, niklu i magnezu.

Wadą jego jest to, że ma on bardzo dużą zawartość niklu, i dlatego jest bardzo drogi. Wspólnie strącane katalizatory niklowo-glinowe mają ponadto tę wadę, że zwykle nie wytrzymują one ogrzewania w wysokich temperaturach, np. powyżej 600—700°C i dlatego nie mogą być stosowane w wysokich temperaturach reformingu.

Zawartości tlenku magnezu i tlenku glinu w tym katalizatorze są bardzo małe; w materiałach wyjściowych zawartość ich wynosi 0,5% MgO i 3,3% Al₂O₃. Dlatego gotowy katalizator nie zawierając dostatecznej ilości związku glinowo-magnezowego nie posiada takich dobrych właściwości mechanicznych i termicznych jak katalizator otrzymany sposobem według wynalazku.

Katalizator według opisu brytyjskiego nr 267535 przygotowany jest do pracy w temperaturze 300—600°C podczas gdy katalizator otrzymany sposobem według wynalazku jest sprawny w temperaturze do 1000°C.

Katalizator według opisu brytyjskiego nr 267535 otrzymuje się z 1760 części azotanu niklawego, 113 części azotanu glinowego 17,6 części azotanu magnezowego i 110 części węglanu potasu oraz 47 części azotanu potasowego. Redukcję prowadzi się w temperaturze 350°C.

Z brytyjskiego opisu patentowego nr 914423 znany jest katalizator, składający się ze spinelu niklowego bogatego w tlenek niklu i 5—10% nadmiaru tlenku niklu; wysoka zawartość niklu sprawia, że katalizator ten jest bardzo drogi.

Katalizator znany z brytyjskiego opisu patentowego nr 1032756 zawiera wspólnie strącony tlenek glinu i tlenek chromu a ponadto hydrauliczny środek wiążący, który dodaje się po wspólnym strącaniu.

Katalizator znany z brytyjskiego opisu patentowego nr 1055909 otrzymuje się ze wspólnie wytrąconych związków glinu i niklu, które są spiekane w stosunkowo niskich temperaturach to znaczy około 500°C, przy czym zaleca się stosowanie go i w temperaturach reformingu najwyżej do około 500°C. Katalizator ten nie wytrzymuje działania znacznie wyższych temperatur, gdyż nie posiada wytrzymałości mechanicznej, jaką uzyskuje katalizator otrzymany sposobem według wynalazku a wynikającej z obecności tlenku magnezu i związanego z tym powstawania spinelu.

Bardzo podobny do katalizatora otrzymywanego sposobem według wynalazku, jest katalizator otrzymywany przez współstrącanie i opisany w brytyjskim opisie patentowym Nr 1066456, dotyczącym krakowania lotnych węglowodorów, w obecności katalizatora wytworzonego w następujący sposób (opisany w przykładzie I wspomnianego opisu patentowego): 16,3 kg tlenku magnezu wsypuje się do 50 kg roztworu azotanu niklu zawierającego 6,7 kg niklu i nikiel strąca się w postaci wodorotlenku. Ciastowatą masę suszy się w temperaturze około 80°C i dokładnie wypraża w temperaturze 700°C. Do prażonej masy dodaje się 2 kg tlenku magnezu i 6,7 kg gamma — Al₂O₃. Masę najpierw miesza się na sucho, a następnie dodaje się wody. Mieszana przez długi czas w mieszalniku masa konsoliduje się, a później zbryla. Otrzymane kulki kalcynuje się w temperaturze 1100°.

Według wynalazku sposób wytwarzania metodą współstrącania katalizatora, do reformowania gazowych lub lotnych ciekłych węglowodorów, przy użyciu pary wodnej, tlenku węgla, tlenu i/lub powietrza, zawierającego nikiel, żelazo lub kobalt lub ich tlenki, które ewentualnie redukuje się do tych metali i otrzymywanego z roztworu, korzystnie z roztworów wodnych, zawierających sól, niklu, żelaza lub kobaltu, sól magnezu i/lub dokładnie rozdrobniony aktywny tlenek magnezu i związek glinu, wytrąca się wodorotlenki glinu i niklu, żelaza lub kobaltu przemywa i suszy, a następnie odwadnia w temperaturze 300—750°C uzyskując jednorodną mieszaninę tlenków zawierających korzystnie 10—75% wagowych tlenku magnezu, 5—60% wagowych tlenku glinu i 5—50% wagowych tlenku niklu, tlenku żelaza lub tlenku kobaltu, przy czym mieszaninę tę formuje się do wymaganego kształtu i wielkości i w tej formie katalizator spieka się, po czym

tlenek niklu, tlenek żelaza lub tlenek kobaltu do odpowiedniego wolnego metalu charakteryzuje się tym, że jako związek glinu stosuje się glinian sodu lub glinian potasu, przy czym wszystkie składniki roz-
tworu strąca się jednocześnie w jednym etapie przez mieszanie roztworu soli niklu, żelaza lub kobaltu zawierającego także sól magnezu lub dokładnie zdyspergowany tlenek magnezu z roztworem glinianu sodu lub glinianu potasu, który może zawierać nadmiar zasady, a następnie płucze się osad
zawierający wodorotlenki w celu całkowitego usunięcia sodu lub potasu w dowolnej postaci, po czym prowadzi się spiekanie w temperaturze 850—1100°C.

Korzystnie jest kalcynację prowadzić w temperaturze 950—1050°C. Z podanych doświadczeń widać, że temperatura kalcynacji około 1000°C daje większą powierzchnię niklu niż temperatura kalcynacji 1100°C.

Korzystnie jest także gdy substancje wyjściowe stosuje się w takim stosunku, aby w mieszaninie tlenków przed kalcynacją zawartość NiO wynosiła 33—35%, MgO — 17—21% i Al₂O₃ — 45—50%, w stosunku wagowym do ciężaru wymienionych związków. Tak więc stosunek liczby atomów Ni : Mg : Al będzie wynosił w przybliżeniu 1 : 1 : 2, co jest korzystne, gdyż katalizator posiada wtedy dużą aktywność dzięki stosunkowo niskiej zawartości MgO, jednakże, nie będzie całkowicie zdolny co zapobieżenia osadzania się węgla, jeśli reformowane węglowodory lub mieszanina węglowodorów będą miały wyraźną tendencję do osadzania węgla na katalizatorze.

W jeszcze innym korzystnym przypadku substancje wyjściowe stosuje się w takim stosunku, aby w mieszaninie tlenków przed kalcynacją zawartość NiO wynosiła 28—32%, MgO — 55—75% i Al₂O₃ — 8—12% w stosunku wagowym do ciężaru wymienionych związków. Tak więc stosunek liczby atomów Ni : Mg : Al będzie wynosił około 2 : 7 : 1 i widać stąd, że katalizator będzie bogaty w magnez, który stanowiąc szczególnie bliskie alkaliczne otoczenie niklu gwarantuje przeciwdziałanie powstawania węgla nawet w przypadkach, gdy surowiec węglowodorowy ma wielką skłonność do osadzania węgla. Katalizator utworzony sposobem według wynalazku należy — jak już wyjaśniono — do grupy katalizatorów współstrąconych.

Na drodze takiego jednoczesnego współstrącania wszystkich składników gotowego katalizatora otrzymuje się katalizator, który w formie prekursora odznacza się większą wytrzymałością, ma większą powierzchnię właściwą i odpowiedniejszą budowę krystaliczną i ponadto może być szybciej zredukowany do gotowego katalizatora niż prekursor otrzymany znanymi metodami.

Z podanych doświadczeń wynika również, że gotowy (zredukowany) katalizator ma większą powierzchnię niklu i powoduje powstawanie mniejszej ilości węgla w procesie reformowania niż katalizator otrzymany znanymi metodami.

Katalizator wytwarzany sposobem według wynalazku z jednej strony jest wytrzymały mechanicznie i odporny chemicznie, a z drugiej strony ma i zachowuje przez długi czas wysoką aktywność, nawet w wypadku stosowania go do reformingu

węglowodorów zawierających wyższe węglowodory parafinowe, w szczególności zawierające ponad 3 atomy węgla w cząsteczce, węglowodory olefinowe, aromatyczne i inne węglowodory, powodujące trudności podczas reformingu, przede wszystkim z powodu osadzania się węgla na katalizatorze.

Katalizatory wytwarzane sposobem według wynalazku mogą być stosowane w szczególnie trudnych warunkach, takich jak wysokie ciśnienie, wysoka temperatura i niski stosunek pary wodnej do ilości atomów węgla w mieszaninie reakcyjnej przeznaczonej do reformowania.

Katalizator nie poddany redukcji, tj. występujący w postaci tlenku niklu, żelaza lub kobaltu, może być stosowany jako prekursor właściwego katalizatora, podczas gdy po redukcji, którą najczęściej przeprowadza się za pomocą wodoru otrzymuje się właściwy katalizator z niklem, żelazem lub kobaltem występującym co najmniej częściowo w postaci pierwiastkowej.

Prekursor zawiera dwie fazy stałe, utworzone w wyniku spiekania, dokładnie przenikające się w postaci subtelnie porowatej struktury. Fazami tymi są przede wszystkim faza spinelu magnezowo-glinowego, nadająca katalizatorowi pożądaną sztywność mechaniczną i wytrzymałość oraz faza mieszanina czynnego tlenku magnezu i tlenku niklu.

Katalizator w postaci ostatecznej tzn. po dokonaniu redukcji, zawiera trzy fazy, także przenikające się nawzajem w subtelnie porowatej strukturze, i stanowiące przede wszystkim tę samą fazę spinelu magnezowo-glinowego, fazę czynnego tlenku magnezu i fazę metalicznego niklu. Faza spinelu może ewentualnie zawierać nikiel.

Dzięki temu układowi uzyskuje się dokładnie przemieszanie katalitycznie aktywnego metalu w silnie alkalicznym środowisku czynnego tlenku magnezu, który skutecznie przeciwdziała osadzeniu się węgla na katalizatorze, nawet w reformingu trudnych mieszanin węglowodorów i w ciężkich lub skrajnych warunkach reakcji. Ponadto katalizator ma dużą wytrzymałość mechaniczną dzięki zawartości spinelu. Dokładne wzajemne wymieszanie się dwu lub trzech faz prekursora lub katalizatora wynika z zastosowania wspólnego strącania, wskutek czego najpierw tworzy się dokładna mieszanina wodorotlenków, w której wodorotlenek magnezu może być całkowicie lub częściowo zastąpiony czynnym tlenkiem magnezu, a następnie mieszanina ta w wyniku odwodnienia zostaje zamieniona na taką samą jednorodną mieszaninę tlenków w stanie subtelnie rozdrobnionym.

Szczególnie korzystne jest mieszanie dwóch roztworów przez jednoczesne doprowadzanie ich do zbiornika zasadniczo przy takiej samej szybkości równoważnikowej, wskutek czego wytrącania odbywa się w sposób różnicowy, tzn. zachodzi ono zarówno z alkalicznej jak i kwaśnej strony punktu izoelektrycznego. Dzięki temu zapewnia się bardzo równomierne rozpraszanie i wymieszanie wodorotlenków w zawiesinie i później tlenków w wysuszonej i odwodnionej mieszaninie tlenków w otrzymanych końcowych formach.

„Czynnym” tlenkiem magnezu nazwano w niniejszym opisie tlenek magnezu posiadający odpowied-

nio dużą reaktywność chemiczną i fizyczną. Nie ma jednoznacznej zasadniczej różnicy między czynnym i nieczynnym tlenkiem magnezu, gdyż między tymi dwoma formami zachodzi stopniowe przejście. Reaktywność czynnego tlenku magnezu jest funkcją sposobu wygrzewania, jakiemu poddano tlenek magnezu lub jakiś inny związek magnezu, np. wodorotlenek magnezu lub węglanu magnezu, podczas przygotowania tlenku magnezu. Zwykle wygrzewanie w wyższej temperaturze daje mniejszą aktywność fizyczną i chemiczną, niż wygrzewanie w niższej temperaturze, ponieważ wygrzewanie w wyższej temperaturze prowadzi do otrzymania cząstek większych o budowie krystalicznej zbliżonej do idealnej, bardziej stabilnej i jednorodnej. Wygrzewanie w wyższej temperaturze prowadzi do otrzymania cząstek o mniejszej powierzchni właściwej, niż powierzchnia cząstek tlenku magnezu, otrzymanych w niższej temperaturze. Tlenek magnezu może mieć małą gęstość pozorną, np. wskutek odpowiedniego przemiału, wobec czego określenie jego reaktywności jedynie na tej drodze może dawać fałszywy obraz wartości tlenku magnezu.

Z tych względów zdolność reaktywną tlenku magnezu ustala się na podstawie tak zwanej liczby jodowej. (Ind. and Eng. Chemistry, 1947, t. 39, s. 69), wskazującej ilość jodu zaadsorbowanego przez tlenek magnezu z roztworu jodu w czterochlorku węgla. Pomiar ten jest empiryczny, lecz istnieje pewna zależność między liczbą jodową a gęstością pozorną proszku. Jako czynny tlenek magnezu przyjęto tlenek magnezu o liczbie jodowej powyżej 10, co wyraża ilość milirównoważników jodu na 100 mg MgO. Podany poniżej przykład VI przedstawia znaczenie liczby jodowej dla katalizatora, przygotowanego sposobem według wynalazku, a także określa pozorną gęstość magnezu. Należy zaznaczyć, że preparat Nr 1 tlenku magnezu, podany w tablicy w przykładzie VI mógł być bardzo szybko uwodniony do $Mg(OH)_2$ w temperaturze pokojowej, podczas gdy preparat Nr 6 uwadniał się bardzo powoli w tych samych warunkach. Szybkość uwadniania może ewentualnie mieć znaczenie podczas opisanego przygotowania katalizatora.

Stwierdzono, że katalizator jest nieodpowiedni, jeśli spiekanie zachodzi w temperaturach powyżej $1100^\circ C$, gdyż wskutek tego tlenek magnezu staje się mniej czynnym. Dezaktywacja tlenku magnezu wynika z faktu, że cząstki jego stapiają się razem, co powoduje zmniejszenie ich powierzchni właściwej.

Podczas procesów reformingu następuje pewne spiekanie się katalitycznie czynnych cząstek metalicznego niklu, wskutek czego katalitycznie czynna powierzchnia niklu maleje oraz maleje aktywność katalizatora. Jeśli katalizator zawiera czynny tlenek magnezu, łatwiej jest ponownie otrzymać mieszaną fazę MgO i NiO , niż w przypadku, gdy tlenek magnezu został zdeaktywowany, ponieważ w wyniku utleniania można uzyskać tworzenie się pewnego rodzaju stałego roztworu tlenku niklu w czynnym tlenku magnezu, uzyskując przez to zmniejszenie wielkości cząstek niklu w wyniku ponownej redukcji odtworzonego w ten sposób prekursora. Ta własność katalizatora otrzymanego

sposobem według wynalazku jest bardzo ważna, ponieważ pozwala na proste przywrócenie aktywności katalizatora, gdy aktywność spadnie poniżej ustalonej w procesie wartości.

Zgodnie z wynalazkiem, glinowy związek katalizatora powinien być używany podczas jego wytwarzania w postaci rozpuszczalnego glinianu, dzięki czemu uzyskuje się równoczesne wytrącanie wodorotlenku glinu, czyli uwodnionego Al_2O_3 , z $Ni(OH)_2$ i ewentualnie z $Mg(OH)_2$, jeśli podczas strącania użyta była sól magnezu. W wyniku wspólnego strącania ułatwione jest powstawanie spinelu magnezowo-glinowego, $(MgAl_2O_4)$, podczas spiekania, co ma duże znaczenie dla wytrzymałości mechanicznej katalizatora, szczególnie z tego powodu, że maksymalnie stosowana temperatura, $1100^\circ C$, jest niższa od zwykle stosowanych przy przygotowaniu sztucznego spinelu magnezowo-glinowego.

Jak wspomniano, prekursor lub katalizator wytworzony sposobem według wynalazku składa się odpowiednio z dwu lub trzech faz stałych doskonale się przenikających. Mogą im towarzyszyć niewielkie ilości zanieczyszczeń, powstałych z nieprzereagowanych surowców, np. tlenku glinu lub glinianów, jednak zanieczyszczenia te nie zakłócają zasadniczej struktury. Ważne jest jednak, aby podczas etapu przemysłu związki i jony metalu alkalicznego zostały usunięte.

W prekursorze, mieszaną fazę z tlenku magnezu i tlenku niklu różni się od fazy $MgAl_2O_4$, ze względu na znany fakt niemieszalności tlenku magnezu ze spinelem magnezowo-glinowym. Gdy tlenek niklu zostanie zredukowany do metalicznego niklu, wtedy mikrocząsteczki niklu są rozdzielone od siebie mikrocząsteczkami tlenku magnezu, co przeciwdziała spiekaniu się niklu w aglomeraty.

Katalizator wytworzony w sposób według wynalazku ma dużą aktywność w procesie reformingu, co wynika w szczególności z dużej powierzchni katalitycznie czynnego niklu, wynikającej ze struktury prekursora. W prekursorze tlenek niklu występuje w postaci mieszanej fazy z tlenkiem magnezu a rozdrobnienie mieszaniny jest właściwie atomowe.

Duża powierzchnia niklu powoduje dużą aktywność katalityczną i przyczynia się do długowieczności katalizatora, czemu także sprzyja mała tendencja mikrocząstek niklu do spiekania się w takiej strukturze.

W alkalicznym środowisku tlenku magnezu nikiel jest bardzo subtelnie rozdrobniony, przy czym alkaliczne otoczenie wywiera taki sam selektywny wpływ, jak aktywator, katalizatora lub promotora, to znaczy tak jaki ma np. tlenek potasu, gdy jest on stosowany jako promotor w katalizatorach niklowych. Dzięki temu katalizator wytworzony sposobem według wynalazku ma w dużym stopniu zdolność przeciwdziałania reakcjom osadzania się węgla, nawet podczas reformingu „trudnych” węglowodorów lub przy stosowaniu skrajnych warunków procesu, takich jak wysoka temperatura, wysokie ciśnienie i niski stosunek $H_2O : C$ w mieszaninie reakcyjnej doprowadzonej do reaktora.

Jakkolwiek faza tlenku magnezu różni się od fazy spinelu magnezowo-glinowego, to te dwie fazy

przenikają się dokładnie i dlatego katalizator ma dużą wytrzymałość zarówno mechaniczną jak i fizyczną.

Ponieważ w katalizatorze nie występuje Si, a w najgorszym razie nieznaczne ilości Si, w wypadku użycia trochę zanieczyszczonych surowców, zawierających Si, nie istnieje niebezpieczeństwo uwolnienia krzemu.

Katalizator można wytwarzać o dowolnej pożądanej względnej zawartości niklu, pod warunkiem aby pozostało dość miejsca na fazę spinelu, w celu zapewnienia dostatecznej wytrzymałości mechanicznej katalizatora. W pewnych znanych prekursorach katalizatora, przed redukcją, nikiel występuje w postaci związanej chemicznie z innymi pierwiastkami, np. chromem, a wzór związku niklu określa zawartość niklu w prekursorze, a przez to i w katalizatorze.

Ponieważ tlenek niklu i tlenek magnezu są całkowicie mieszalne ze sobą w różnych stosunkach, można stosować dowolny stosunek $\text{NiO} : \text{MgO}$ i dlatego możliwe jest otrzymanie katalizatora o dużej, średniej lub małej zawartości niklu, zależnie od potrzeb i od przewidzianego zastosowania katalizatora.

Stosunek liczby atomów Ni, Mg i Al może zmieniać się, zależnie od przewidzianego zastosowania katalizatora. W dwu niezależnie zalecanych wersjach wynalazku, katalizator przygotowuje się w taki sposób aby otrzymać stosunek liczby atomów $\text{Ni} : \text{Mg} : \text{Al}$ równy odpowiednio około 1 : 1 : 2 lub około 2 : 7 : 1.

Katalizator o pierwszym z wymienionych stosunku liczby atomów jest stosunkowo tani i ma dużą aktywność, lecz wskutek stosunkowo małej zawartości MgO nie ma on pełnej zdolności zapobiegania osadzaniu się węgla podczas reformingu węglowodorów lub mieszanin węglowodorów, posiadających wyraźną tendencję do takiego osadzania węgla. Z tego powodu powinien on być stosowany w takich procesach reformingu, w których ryzyko osadzania się węgla jest małe, np. podczas reformingu gazu ziemnego. Katalizator o drugim z wymienionych stosunków liczby atomów, a mianowicie 2 : 7 : 1 może przeciwdziałać reakcji tworzenia się węgla nawet w wypadkach, gdy węglowodorowy materiał wyjściowy ma silną tendencję do osadzania węgla. Można także stosować inne stosunki ilościowe tych trzech pierwiastków w granicach podanych wyżej, jak i w innych proporcjach.

Aby udostępnić powierzchnię katalitycznie czynnego niklu reagującym gazom, bryłki lub cząstki katalizatora muszą być porowate. Korzystnie jest, jeśli pory są dwu rodzajów, a mianowicie stosunkowo mało porów szeroki o promieniu co najmniej 1000 Å oraz większa ilość porów wąskich o promieniu co najwyżej 300 Å. Pory wąskie powinny stanowić zasadniczą część całkowitej objętości porów, najlepiej około 50% tej objętości lub więcej.

Pory szersze, które mogą mieć promień znacznie powyżej wymienionej minimalnej wartości, np. 4000 lub nawet 10000 Å, służą jako przejścia lub „główne drogi” do wnętrza katalizatora, tj. do po-

rów węższych, lecz nie zwiększają one znacznie dużej powierzchni właściwej katalizatora. Dużą powierzchnię właściwą zapewniają w zasadzie powierzchnie wewnętrzne porów węższych. Pory węższe mogą być nawet tak wąskie, że ich promień może wynosić np. 100 lub nawet 50 Å.

Pory węższe, których pękaniu zapobiega silna siatka spinelu, przyczyniają się także do zapobiegania stapianiu się lub spiekaniu lub też wzrostowi podczas i po redukcji tlenku niklu, dzięki czemu krystality niklu w praktyce prawie nie mogą uzyskać większej średnicy, niż średnica węższych porów. Bardzo korzystny jest taki rozkład wielkości porów, w których pory węższe stanowią około 75% całkowitej objętości porów. Pory węższe tworzą się wskutek tego, że katalizator stanowią cząstki, składające się na wymienioną bardzo subtelną zawiesinę. Pory szersze mogą być uzyskane w różny sposób, najwygodniej w połączeniu z przeróbką wysuszonej i odwodnionej mieszaniny na formowane bryłki.

W związku z tym korzystna jest stosunkowo niska temperatura spiekania, ponieważ otwiera ona możliwość dodawania małych włókien celulozowych do wysuszonej i odwodnionej mieszaniny w celu utworzenia porów szerszych. Włókna te wypalają się podczas spiekania, pozostawiając wymienione szersze pory. Jeżeli jednak spiekanie odbywa się w zbyt wysokiej temperaturze, na przykład powyżej 1100°C. to występuje tendencja pęknięcia tych szerszych porów lub też następuje wzrost kryształów w tych porach.

Jako roztwór soli niklu i soli magnezu, który, jak wspomniano, może być zastąpiony roztworem soli niklu zawierającym subtelnie rozproszony czynny tlenek magnezu, oraz jako roztwór glinianu sodu lub potasu, zaleca się stosować roztwory wodne, a przy mieszaniu razem obydwu roztworów najlepiej doprowadzać je z osobnych przewodów lub zbiorników do wspólnego zbiornika, w którym następuje strącanie, w ten sposób aby strącanie stało się strącaniem różnicowym. Roztwory najlepiej jest dodawać w takich samych ilościach równoważnikowych w jednostce czasu, dzięki czemu ciecz kwaśna i alkaliczna występują zawsze w ilościach równoważnych. Najlepiej jest ciecz szybko mieszać, przy czym jeżeli strącanie jest różnicowe, to zapewnia to automatycznie powstawanie w zawiesinie cząsteczek o małych wymiarach.

Jeżeli w cieczach wyjściowych zamiast soli magnezu stosuje się czynny tlenek magnezu, to przez odpowiednie dobranie stopnia reaktywności tlenku magnezu wpływa się na wytrzymałość ostateczną katalizatora. Na przykład w celu otrzymania katalizatora o dużej wytrzymałości stosuje się czynny tlenek magnezu o wysokiej liczbie jodowej, a więc o małej gęstości pozornej.

Podczas odwadniania, wodorotlenki w zawiesinie ulegają przemianom w tlenki, przy czym powstaje stała mieszana faza z tlenku magnezu i tlenku niklu oraz stała faza z tlenku glinu. Podczas ogrzewania w celu spiekania na formowane bryłki, tlenek glinu reaguje z częścią tlenku magnezu w fazie mieszanej, tak, że powstaje MgAl_2O_4 . Reakcja ta

zachodzi na granicach ziaren, jako reakcja substancji stałych, i dlatego spinel magnezowo-glinowy jest nadzwyczaj równomiernie rozprowadzony w bryłkach, co z kolei nadaje dużą wytrzymałość mechaniczną prekursorowi lub katalizatorowi. Ponieważ mieszana faza stała NiO i MgO jest w zasadzie mieszaniną o atomowym rozdrobnieniu, nie ma niebezpieczeństwa przemieszczania się MgO i NiO względem siebie. Ponadto, po utworzeniu się spinelu, przemieszczanie to jest wykluczone wskutek niemieszalności MgO ze spinelem. Układ porów stabilizuje się podczas procesu ogrzewania.

Jak wspomniano, układ porów częściowo wynika ze struktury występującej w proszku powstałym przez odwadnianie, lecz może być dodatkowo rozwinięty podczas wspomnianych reakcji na granicy ziaren.

Jako sól niklu jak również magnezu najlepiej stosować siarczan lub azotan, a korzystnie azotan. Związki te są stosunkowo łatwo dostępne i reagują szybko z glinianem, a produkt ich reakcji podczas strącania, azotan lub siarczan sodu lub potasu, może być z łatwością usunięty przez przemywanie następujące po strączeniu.

Glinian sodu i potasu są substancjami silnie alkalicznymi, w wyniku czego dodane sole magnezu, glinu i niklu są strącane w postaci wodorotlenków, lecz mimo tego korzystnie jest stosować nadmiar zasady. Jako zasadę najlepiej jest stosować wodorotlenek tego samego metalu alkalicznego, jaki występuje w glinianie, tj. wodorotlenek sodu lub potasu.

Ponieważ strącanie jest różnicowe, tj. zarówno ze strony kwaśnej, jak i alkalicznej, zapewnia to bardzo dokładne wymieszanie wodorotlenku w zawieszynie i wodorotlenków z tlenkiem magnezu, gdy jest on stosowany zamiast soli magnezu.

Przez zwykle wspólne strącanie trzech soli, np. azotanów, za pomocą wodorotlenku sodu lub potasu, wodorotlenki nie są wytrącane jednocześnie; najpierw wytrąca się wodorotlenek glinu i dlatego nie uzyskuje się takiego samego dokładnego przemieszania wodorotlenków.

W praktyce zaleca się doprowadzenie obu roztworów z oddzielnych zbiorników do trzeciego zbiornika, wyposażonego w mieszadło, w którym następuje wytrącanie. Po wytrąceniu dogodnie jest zagęszczenie zawieszyny w odpowiednim aparacie, w którym można także przeprowadzić przemywanie, w szczególności w celu usunięcia utworzonej soli sodu lub potasu. Etap przemywania może obejmować sączenie, podczas którego wodorotlenki pozostają w postaci placka filtracyjnego a sól potasu lub sodu usunięta zostaje z przesączem.

Suszenie zawieszyny można wykonać w dowolny pożądan sposób, np. w suszarce, i w dowolnej temperaturze nie przekraczającej temperatury, w której mogłoby nastąpić przedwczesne tworzenie się spinelu. Suszenie może być przeprowadzane oddzielnie lub też może być przedłużane i połączone z odwadnianiem, które, przeprowadza się w temperaturze $300\text{--}750^\circ\text{C}$, a najlepiej w temperaturze $350\text{--}500^\circ\text{C}$.

Po zakończeniu odwadniania, wysuszony produkt można granulować a otrzymany w ten sposób ma-

teriał w postaci granulek może być przerobiony na pastylki lub tabletki o pożądanym kształcie i wielkości, odpowiadającym ostatecznemu kształtowi i wielkości prekursora i katalizatora. Podczas tej przeróbki można stosować zwykle substancje pomocnicze, takie jak środki smarne, np. grafit lub stearyniany. Odwodniona mieszanina może czasem zawierać małe ilości wody, która może ułatwić operację tabletkowania. W końcu przeprowadza się spiekanie przez ogrzewanie do wymienionego zakresu temperatur. Nawet jeśli przyjąć możliwość, że powstawanie spinelu może się zacząć w temperaturze poniżej 850°C , to nie może oczekiwać zadowalających wyników, o ile nie osiągnie się temperatury spiekania między 850 a 1100°C .

Szczególnie korzystne jest przeprowadzenie spiekania w temperaturze $950\text{--}1050^\circ\text{C}$, ponieważ wtedy z jednej strony zapewnia się powstawanie spinelu, gdy materiałem wyjściowym jest mieszanina tlenków utworzona z zawieszyny, a z drugiej strony nie ma żadnego niebezpieczeństwa dezaktywacji lub wzrostu kryształów tlenku magnezu. Po odwodnieniu zawiesziny można bezpośrednio przerobić na pastylki lub tabletki, lub też granulować może być wytłaczany i cięty na odpowiednie tabletki.

Otrzymany w ten sposób prekursor po zredukowaniu do katalizatora nadaje się do reformingu, a zwłaszcza do reformingu parą węglowodorów w fazie gazowej. Reforming przeprowadza się w taki sposób, że wyjściowa mieszanina węglowodorów razem z parą wodną lub innym gazem zawierającym tlen, takim jak np. dwutlenek węgla lub powietrza, jest przeprowadzana nad granulowanym katalizatorem, który najlepiej umieszczony jest w postaci złoża w odpowiednim reaktorze.

Reforming zwykle wykonywany jest w sposób ciągły.

Warunki reakcji, a mianowicie ciśnienie, temperatura, stosunek pary wodnej do węglowodorów oraz szybkość objętościowa mogą być warunkami normalnie stosowanymi w takich procesach; zależą one między innymi od pożądanego składu otrzymywanego gazu, ponieważ przy użyciu tak aktywnego katalizatora, jak katalizator otrzymany sposobem według wynalazku, mieszaninę reakcyjną dostosowuje się do termodynamicznej równowagi reakcji, którą można obliczyć w oparciu o wymienione parametry. Stosowana mieszanina węglowodorów zwykle posiada pewien przedział temperatur wrzenia, a górna temperatura wrzenia takiej mieszaniny dochodzi do 350°C .

W celu otrzymania gazu miejskiego, zawierającego znaczną ilość metanu, korzystne jest prowadzenie reformingu w temperaturze wyjścia w złożu katalizatora $350\text{--}750^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem $5\text{--}75$ atm i przy stosunku liczby atomów $\text{O}:\text{C}$ w mieszaninie wyjściowej para wodna-węglowodór równym $0,8\text{--}2,5$.

Szczególnie korzystne dla otrzymania gazu miejskiego o zawartości $25\text{--}40\%$ metanu, w przeliczeniu na suchy otrzymany gaz, jest stosowanie ciśnienia $25\text{--}40$ atm, temperatury w warstwie wyjściowej złoża katalizatora $650\text{--}700^\circ\text{C}$ oraz stosunku $\text{O}:\text{C}$ w mieszaninie wyjściowej para wodna — węglowo-

dór 1,5–2,5. Stwierdzono, że katalizator jest stabilny i przeciwdziała osadzaniu się z węgla, nawet przy tak małej zawartości pary wodnej, przynajmniej wtedy, gdy jest on bogaty w tlenek magnezu.

W celu przygotowania gazu syntezowanego bogatego w wodór, korzystne jest stosowanie temperatury w wyjściowej warstwie katalizatora 600–1000°C, ciśnienia w zakresie 1–300 atm oraz stosunku liczby atomów O : C w wyjściowej mieszaninie para wodna – węglowodór 1–10.

Ponieważ największe znaczenie ma wysoka wydajność katalizatora w pierwszej części, tj. w górnej części złoża katalizatora i ponieważ niebezpieczeństwo osadzania się jest także większe w tej części złoża katalizatora, to opisany tutaj katalizator można wprowadzić jedynie w pierwszej, górnej części złoża katalizatora, stanowiącej 40–60% całości, a pozostała część katalizatora może składać się z dowolnego innego katalizatora niklowego.

Sposób według wynalazku przedstawiają podane przykłady, nie ograniczające jego zakresu.

Przykład I. Prekursor o stosunku ilości atomów Ni : Mg : Al równym 2 : 7 : 1, nazywamy dalej katalizatorem II, otrzymano w następujący sposób: 241,4 kg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 745,2 kg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 1840 l demineralizowanej wody. 155,5 kg $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 975 l 27,7%-owego wodorotlenku sodu, otrzymując w ten sposób glinian sodu. Obydwa roztwory doprowadza się do zbiornika strącającego, w taki sposób, aby strącanie było różnicowe. Otrzymaną zawiesinę przemywano, zagęszczano i wysuszono. Po wygrzewaniu w temperaturze 400°C otrzymany proszek granulowano i tabletkowano w postaci walców o wymiarach 9×9 mm. Tabletki spiekano w temperaturze 1000°C. Prekursor zawierał poniżej 0,1% Na i miał gęstość 2,2 g/cm³, wytrzymałość na zgniecenie w kierunku osiowym 1700 kg/cm², objętość porów około 0,24 ml/g prekursora.

59 g powyższego prekursora rozdrobnionego na cząstki o wymiarach 2–4 mm umieszczono w laboratoryjnym reaktorze rurowym o wewnętrznej średnicy 20 mm. Reaktor umieszczono w piecu ogrzewanym elektrycznie i przygotowano złożo katalizatora o objętości 45,5 ml. Po zredukowaniu sprawdzono katalizator na wydajność wytwarzania gazu miejskiego w procesie reformingu, przy użyciu pary wodnej, nafty o końcowej temperaturze wrzenia 110°C, stosując następujące warunki procesu:

Stosunek liczby atomów O : C w mieszaninie wyjściowej 1,8, ciśnienie 31 atm.

Temperatura w wyjściowej warstwie katalizatora: 680°C, szybkość objętościowa: 4,3 objętości nafty na objętość katalizatora na godzinę.

Po doświadczeniu, które trwało 810 godzin w wyniku pomiarów otrzymano następujący skład suchego otrzymanego gazu, w procentach objętościowych:

	Czas po rozpoczęciu reakcji (godziny)			
	18	281	522	752
H ₂	42,71	41,71	42,81	41,21
CO	6,15	5,77	5,99	5,82
CO ₂	15,82	16,81	16,97	16,94
CH ₄	35,31	35,70	34,22	36,02
C ₂ H ₆	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Po doświadczeniu katalizator był nienaruszony i nie można było stwierdzić osadzania się węgla. Doświadczenie wykazuje, że katalizator ten może reformować na gaz miejski bez osadzania się węgla. Fakt, że nie stwierdzono dostrzegalnych ilości węglowodorów o zawartości dwu i więcej atomów węgla w cząsteczce w otrzymanym wskazuje, że katalizator ma dużą aktywność, co potwierdza ponadto bardzo stały skład otrzymanego gazu.

Przykład II. 126 g prekursora II przygotowano według przykładu I umieszczonego w reaktorze tego samego rodzaju, jak w przykładzie I. Po redukcji przy użyciu wodoru sprawdzono katalizator w krytycznych warunkach dla otrzymywania gazu bogatego w metan przez reforming przy użyciu pary wodnej i nafty o końcowej temperaturze wrzenia 162°C i o zawartości węglowodorów aromatycznych i naftenowych, odpowiednio, 9% wag. i 21% wag. Stosowano następujące warunki procesu:

Stosunek liczby atomów O : C w mieszaninie wyjściowej: 1,0, ciśnienie: 31 atm., temperatura w wyjściowej warstwie katalizatora 500°C, szybkość objętościowa 1,33 objętości nafty na objętość katalizatora na godzinę.

Podczas doświadczenia, które trwało 65 godzin, otrzymano następujący skład suchego otrzymanego gazu, w procentach objętościowych:

	Czas po rozpoczęciu reakcji (godziny)		
	4	28	64
H ₂	11,58	15,66	14,80
CO	0,45	0,49	0,43
CO ₂	20,93	20,83	21,35
CH ₄	67,03	62,99	63,39
C ₂ H ₆	<0,01	0,03	0,03

Po 65 godzinach stwierdzono słabe przechodzenie ciekłych węglowodorów. Po zakończeniu doświadczenia katalizator był nienaruszony i nie stwierdzono osadzania się węgla. Doświadczenie wykazało ponadto dużą aktywność katalizatora, ponieważ w ciągu około 3-dniowego prowadzenia reformingu przy stosunku niskiej temperaturze by on odporny na zatrucie przez węglowodory z nafty o dość dużej zawartości węglowodorów aromatycznych. Podczas tego doświadczenia otrzymano gaz,

który po usunięciu dwutlenku węgla miał w przybliżeniu taki sam skład, jak gaz ziemny.

Przykład III. Przykład ten nie jest wykonany zgodnie z wynalazkiem, lecz jedynie służy dla porównania.

200 g wałeczków o wymiarach 3×3 mm nośnika katalizatora składającego się ze spinelu magnezowo-glinowego, przygotowanego zgodnie z brytyjskim opisem patentowym Nr 1058757, nasycono w temperaturze 90°C stopem 142 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ z 500 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tj. o stosunku liczby atomów Ni : Mg w stopie, równym 1 : 4. Następnie nasycone kształtki poddawano spiekaniu w temperaturze 500°C a potem powtórzono w tych samych warunkach nasycanie i spiekanie. Analiza otrzymanego w ten sposób niezredukowanego katalizatora wykazała zawartość 5,1% wag. Ni i 11,9% wag. MgO rozpuszczalnego w kwasie.

24,6 g tego katalizatora umieszczono w postaci cylindrycznych tabletek w takim samym reaktorze, jak opisany w przykładzie I. Objętość złoża niezredukowanego katalizatora wynosiła 21 ml. Po zredukowaniu katalizator zbadano na jego zdolność wytwarzania gazu przez reforming, parą, nafty z węglowodorów parafinowych o końcowej temperaturze wrzenia 110°C w następujących warunkach prowadzenia procesu:

Stosunek liczby atomów O : C w mieszaninie wyjściowej 1,8 ciśnienie : 31 atm.

Temperatura w wyjściowej warstwie katalizatora: 650°C, szybkość objętościowa 9 objętości nafty na objętość katalizatora na godzinę.

Po doświadczeniu, które trwało 30 godzin, otrzymano następujący skład suchego otrzymanego gazu, w % objętościowych.

	Czas po rozpoczęciu reakcji (godziny)		
	4	18	30
H ₂	37,27	37,55	39,74
CO	4,61	4,02	3,68
CO ₂	17,02	16,75	17,22
CH ₄	40,88	41,33	39,10
C ₂ H ₆	0,22	0,22	0,26
C ₃ H ₈	0,00	0,13	0,00

Po doświadczeniu, górna warstwa złoża katalizatora była pokruszona i utworzyły się duże ilości osadzonego węgla. Doświadczenie wskazuje na znaczenie nadzwyczaj dokładnego przeplatania się stałych faz w prekursorze, tj. przygotowywania go z dwu faz tlenków i otrzymywania spinelu przez reakcję na granicach ziaren, jak to opisano. Katalizator przygotowany ze spinelu i azotanów niklu i magnezu, jak to opisano w niniejszym przykładzie, nie jest dokładną mieszaniną jonów niklu i magnezu, jak to jest w przypadku katalizatorów przygotowanych z mieszaniny tlenków, otrzymanej przez wspólne strącanie, dlatego tlenek magnezu nie był dostatecznie aktywny jako promotor reakcji.

Przykład IV. Prekursor katalizatora o stosunku liczby atomów Ni : Mg : Al równym odpowiednio 1 : 1 : 2, nazywany dalej prekursorem I, otrzymano w następujący sposób:

322 g (1,1 mola) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 1 l wody;

285 g (1,11 mola) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 1 l wody; 425 g NaOH (10,6 moli) rozpuszczono w 2,0 l wody; 861 g, (2,3 mola) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 1,5 l wody.

Strącanie i obróbkę prekursora wykonano w sposób opisany w przykładzie I. Gotowe cząstki prekursora w postaci wałeczków o wymiarach 9×9 mm, miały ciężar właściwy 2,1 g/cm³ oraz wytrzymałość na rozciąganie w kierunku osi 250 kg/cm².

65 g tego prekursora rozkruszono na cząstki o wymiarach 2—4 mm i umieszczono w reaktorze, jak to opisano w przykładzie I. Objętość wynosiła 50 ml. Po zredukowaniu wodorem sprawdzono katalizator na wytwarzanie gazu miejskiego, przez reforming parą nafty z węglowodorów parafinowych o końcowej temperaturze wrzenia 110°C. Zastosowano te same warunki reakcji, jak w przykładzie I i prowadzono doświadczenie w ciągu 300 godzin. W tym okresie w wyniku pomiarów otrzymywano następujący skład suchego otrzymanego gazu, w % objętościowych:

	Czas po rozpoczęciu reakcji (godziny)			
	17	111	204	300
H ₂	42,34	44,53	44,39	46,95
CO	5,00	4,86	5,12	4,89
CO ₂	17,02	16,15	15,20	12,99
CH ₄	35,63	34,45	35,28	35,16
C ₂ H ₆	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Po doświadczeniu katalizator był częściowo pokruszony i stwierdzono utworzenie znacznych ilości osadzonego węgla. Przykład wykazuje, że stosunek Ni : Mg decyduje o pożądanej aktywności MgO, jako promotora, a więc katalizator wykazywał bardzo dużą aktywność, ponieważ podczas 300 godzin doświadczenia nie stwierdzono wykrywalnych ilości węglowodorów o 2 lub więcej atomach węgla w cząsteczce. Katalizator ten może być z korzyścią stosowany w tych wypadkach, gdy nie ma niebezpieczeństwa osadzania się węgla, np. podczas reformingu gazu ziemnego, w celu otrzymania między innymi gazu syntezowego bogatego w wodór, lub reformingu różnych mieszanin zawierających tlenek węgla.

Przykład V. Katalizator (prekursor) o takim samym składzie, jak katalizator II (prekursor) otrzymano w następujący sposób:

241 Mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono a 117 kg MgO zawieszono w 1840 l demineralizowanej wody. 53,4 kg glinianu sodu, zawierającego 21% wag. Al, rozpuszczono w 137 l 27,7%-owego wodorotlenku potasu i 850 l demineralizowanej wody. Roztwór

i zawieszinę doprowadzono do wspólnego zbiornika strąceniowego, dzięki czemu uzyskano różnicowe strącenie, po czym dalszą obróbkę wykonano w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie I.

Ostateczny katalizator otrzymano w postaci pierścieni o średnicy zewnętrznej 13 mm, średnicy wewnętrznej 6 mm i wysokości 7 mm.

W rurowym doświadczalnym reaktorze umieszczono 20,9 kg powyższego prekursora na 10,0 kg katalizatora przygotowanego w sposób opisany w przykładzie III przez jedno nasycenie nośnika w stopie azotanu niklu z następnym spiekaniem. Całkowita warstwa katalizatora wypełniła 38 litrów Reaktor, który miał średnicę zewnętrzną 90 mm, umieszczono w piecu ogrzewanym palnikami na olej.

Po zredukowaniu sprawdzono katalizator na wytwarzanie gazu bogatego w wodór przez reforming parą wodną nafty. Proces kontrolowano w dwu okresach.

Okres 1: Czas trwania: 650 godzin, końcowa temperatura wrzenia nafty: 110°C, stosunek liczby atomów O : C w materiale wyjściowym: 6,5—7,5, ciśnienie: 31 atm. temperatura w wyjściowej warstwie katalizatora: 850°C,

szybkość objętościowa: 0,7 objętości nafty na objętość katalizatora na godzinę.

Podczas doświadczenia mierzono skład suchego otrzymanego gazu, wyniki podano w tablicy.

Okres 2: przeprowadzony przy użyciu tego samego złoża katalizatora: czas trwania: 580 godzin, końcowa temperatura wrzenia nafty: 170°C, zawartość węglowodorów w nafcie: 6,5%.

stosunek liczby atomów O : C w materiale wyjściowym: 4,5—4,8, ciśnienie: 26 atm.,

temperatura w wyjściowej warstwie katalizatora: 820°C,

szybkość objętościowa: 0,8 objętości nafty na objętość katalizatora na godzinę.

Podczas doświadczenia mierzono skład suchego otrzymanego gazu, wyniki podano w tablicy w % objętościowych.

	Czas po rozpoczęciu reakcji (godziny)			
	Okres 1		Okres 2	
	36	643	671	1211
H ₂	74,05	74,96	70,81	71,20
CO	8,97	8,67	11,59	11,64
CO ₂	16,35	15,96	15,14	14,88
CH ₄	0,62	0,40	2,45	2,27
C ₂ O ₆	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Po doświadczeniu katalizator był nienaruszony.

Przykład VI. Przygotowano na skalę laboratoryjną serię preparatów katalizatora II w sposób opisany w przykładzie V, przy użyciu różnych rodzajów tlenku magnezu. Preparaty tabletkowano na walce 9 mm o tym samym ciężarze właściwym dla wszystkich rodzajów i wszystkie preparaty spiekano w temperaturze 1000°C. Różne rodzaje stosowanego MgO opisano w tabeli 1 poniżej, podając ich liczbę jodową oraz pozorną gęstość proszku. Liczba jodowa wskazuje ilość jodu adsorbowanego przez preparat tlenku magnezu z roztworu w czterochlorku węgla w znormalizowanych warunkach i jest miarą reaktywności preparatu. Tabela 1 podaje także wytrzymałość na rozerwanie różnych katalizatorów, otrzymanych z różnych rodzajów tlenku magnezu.

Tabela 1

Nr próbki MgO	Liczba jodowa milirównoważników na 100 g MgO	Pozorna gęstość proszku MgO g/ml	Wytrzymałość na rozerwanie katalizatora kg/cm ²
1	23	0,15	404 użyt-
2	31	0,24	533 kowa
3	54	0,15	1289 prepa-
4	19	0,48	340 raty
5	18	0,11	405 nieuży-
6	1,0	0,98	12 kowa
7	1,3	1,50	12 prepa-
			raty

Tabela 1 pokazuje, że preparaty tlenku magnezu o małej liczbie jodowej i dużej pozornej gęstości proszku dają katalizatory nieużytkowe.

Przykład VII. W celu wykazania korzyści wynikających ze stosowania sposobu według wynalazku w stosunku do patentu brytyjskiego nr 1.066.456 przeprowadzono szereg doświadczeń. Sporządzono osiem prekursorów, które przebadano, zredukowano do katalizatorów aktywnych i powtórnie aktywnych i powtórnie badano.

Wyniki przeprowadzonych prób przedstawiono na załączonej tabeli 2. Jeśli jakieś wartości nie są na tabeli 2 wymienione, znaczy to, że ominięto tę próbę ponieważ wiadomo było, że rezultat pominiętych testów nie przyniosłby żadnych zmian istotnych przy porównywaniu.

Tabela 2

Nr katalizatora	Stosunek atomów	Rodzaj stosowanego MgO	Sposób	Temperatura spiekania °C	Własności spiekane go prekursora					Stopień redukcji % NiO/godz.	Zredukowany katalizator	
					Przekrój mm	Gęstość g/cm ³	Napężenie kg/cm ³	Krystaliczność	Powierzchnia m ² /g		Powierzchnia Ni	Warstwa węglowa mg./min.
1 a	1.6/6.5/1.9	Lekki	B	1100	7.9	2.2	490	10	3.03	3.5	1.1	0,91
1 b	"	"	"	1000	8.6	1.8	319	8	—	8.7	3.7	—
2 a	"	ciężki	"	1100	8.3	2.0	259	7	4.10	2.2	1.5	2.24
2 b	"	"	"	1000	8.7	1.8	261	6	—	5.1	3.0	—
3 a	2/7/1	lekki	"	1100	7.7	2.5	1000	10	1.02	0.9	0.4	0.94
3 b	"	"	"	1000	8.5	1.8	291	9	—	—	2.2	—
4 a	"	"	A	1100	7.0	2.7	1350	7	—	—	1.1	—
4 b	"	"	"	1000	7.9	2.0	582	4	23.5	18.9	4.2	0.005

Uwaga: Sposób A = Sposób według wynalazku

Sposób B = Sposób według przykładu 1 brytyjskiego patentu nr 1.066.456

Poniższe wyjaśnienia dotyczące załączonej tabeli 2 są ważne w celu zrozumienia doświadczeń porównawczych.

Pierwsze pięć kolumn w tabeli 2 pokazują żądane własności katalizatorów i sposoby przygotowania prekursorów.

Stosunek atomów Ni(Mg)Al obliczano w gotowym katalizatorze. W katalizatorach nr 1 i 2 stosunki te wynikają z przykładu I z patentu brytyjskiego nr 1.066.456 podczas gdy stosunki w katalizatorach 3 i 4 są takie jak „korzystne” w sposobie według wynalazku.

Patent brytyjski nr 1.066.456 nie podaje typu użytego MgO. Jest bardzo prawdopodobne, że został zastosowany ciężki typ MgO, ale w celu osiągnięcia wyników jak najbliższych prawdziwej katalizator sporządzony według cytowanego patentu brytyjskiego został wykonany i z lekkiego (Kat. 1) i z ciężkiego (Kat. 2) typu MgO. Lekki rodzaj MgO jest taki sam jak zastosowany w przykładach według wynalazku (np. MgO nr 1—5 w przykładzie VI), podczas gdy ciężki rodzaj jest taki sam jak w nr 6 lub 7 w przykładzie VI.

Temperatura spiekania stosowana w patencie brytyjskim nr 1.066.456 wynosi 1100°C, a w sposobie według wynalazku 1000°C i dlatego obie były stosowane dla każdego katalizatora w próbach porównawczych.

Mieszanki tlenków zostały obrobione do kształtu cylindrów o tym samym przekroju (9 mm), przed spiekaniem. Spiekanie spowodowało zmniejszenie przekroju. Prekursory-a mają mniejszy przekrój niż prekursor-b. Ponadto stwierdzono także, że prekursor 4b wykazuje większe zmniejszenie wielkości niż pozostałe prekursor-b. Większe zmniejszenie wielkości wynika z tego, że sposobem według wynalazku otrzymuje się materiał bardziej aktywny i/lub, że MgO jest dokładniej wymieszane z innymi składnikami.

Wartości gęstości wykazują dużą zgodność z ob-

licznym zmniejszaniem się objętości. Ale nie przynoszą nic nowego jeśli chodzi o inne dane.

Wartości naprężenia wykazują te same tendencje co wartości gęstości. Stwierdzono, że naprężenie (mierzone w kierunku osiowym) zwiększa się wydatnie, jeśli spiekanie prowadzi się w wyższej temperaturze w porównaniu z temperaturą niższą stosowaną w przypadku użycia lekkiego MgO, ale należy również podkreślić, że prekursor sporządzony sposobem według wynalazku ma znacznie wyższe naprężenie podczas spiekania w temperaturze 1000°C, niż jakikolwiek inny prekursor spiekany w temperaturze 1000°C. Prekursory sporządzone z ciężkiego MgO (2a i 2b) wykazują najmniejsze naprężenie.

Wartość krystaliczności otrzymuje się na podstawie badań przeprowadzonych przy użyciu promieni X. Dobrze skryształizowany materiał podczas takiej analizy daje bardzo ostrą linię, co pociąga za sobą bardzo wysoką wartość na skali, drobno skryształizowany materiał da szerszą, jakby rozmytą lub zamazaną linię — niższa wartość na skali, materiał bezpostaciowy nie da żadnej linii — zero na skali. Sposób współstrącania według wynalazku powoduje bardzo dokładne wymieszanie wszystkich składników. W wyniku tego faza spinelowa jest tak dokładnie wymieszana z fazą NiO/MgO (lub odwrotnie) że faza spinelowa zabezpiecza przed jakimkolwiek dodatkowym wzrostem wymieszanych kryształów (Ni, Mg/O. Jak przypuszczano, wzrost kryształów (Ni, Mg/O jest większy przy temperaturze spiekania 1100°C niż przy temperaturze 1000°C.

Fizyczna powierzchnia prekursora mierzona jest tak zwaną metodą BET wykorzystującą (wymagającą) absorpcję tlenu. Badania te przeprowadzono tylko na tych prekursorach, które uznano za najbardziej odpowiednie, tj. 1a, 2a, 3a i 4b. Powierzchnia 4b jest dużo większa (6 do 20 razy większa) niż powierzchnia pozostałych trzech badanych pre-

kursorów. Powierzchnia 4a powinna być taka sama jak 4b. Powierzchnia 4b jest większa mimo, że 4b wykazało jedną z największych redukcji objętości. To dowodzi, że 4b ma najbardziej otwartą siatkę spinelową.

Stopień redukcji jest stopniem w jakim prekursor jest zredukowany do gotowego katalizatora przy użyciu czystego, suchego H_2 w temperaturze $750^\circ C$. Stopień ten mierzy się metodą analizy termogravimetrycznej a liczby wskazują na procent zredukowanego NiO (w stosunku do całkowitej zawartości NiO w prekursorze) w ciągu jednej godziny.

Powierzchnia aktywnego Ni jest mierzona w całkowicie zredukowanym katalizatorze metodą chemisorpcji H_2S (Jens Rostrup-Nielsen, Journ. Catalyst Vol. 11, nr 3, Lipiec 1968, 220—227). Należy zwrócić uwagę na fakt, że powierzchnia Ni jest dużo większa gdy spiekanie przeprowadza się w temperaturze $1000^\circ C$ niż gdy w temperaturze $1100^\circ C$. Powierzchnia ta jest dużo większa w katalizatorze sporządzonym sposobem według wynalazku niż sposobem według opisu brytyjskiego nr 1.066.456. Stosunek atomów Ni nie jest ważny przy określaniu powierzchni Ni .

Analiza warstwy węglowej była przeprowadzona tylko na części katalizatorów, (prekursorów) na tych, które zostały poprzednio poddane próbie powierzchniowej. Katalizatory te były zastosowane w rurowych reaktorach laboratoryjnych w procesie reformingu przy użyciu mieszaniny heptanu i pary w temperaturze $500^\circ C$ i przy stosunku H_2O/C 1.75. W reaktorze, 1 ml badanego katalizatora został umieszczony w koszu zawieszonym na elektro-mikrobalansie (mikrowadze) a ilość osadzającego się węgla na minutę była mierzona w 16 minut po zakończeniu prób.

Sposób według wynalazku bardziej efektywny od sposobu według patentu brytyjskiego nr 1.066.456 co najmniej w następujących aspektach: prekursor katalizatora jest mocniejszy, prekursor ma większą powierzchnię, prekursor ma bardziej korzystną strukturę kryształów, prekursor może być dużo szybciej zredukowany, zredukowany katalizator ma dużo większą powierzchnię niklu, zredukowany katalizator powoduje tworzenie się mniejszej warstwy węglowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do reformingu gazowych lub lotnych ciekłych węglowodorów przy użyciu pary wodnej, tlenku węgla, tlenku i/lub powietrza, zawierającego nikiel, żelazo, kobalt lub ich tlenki, które ewentualnie redukuje się do metali, polegający na tym, że z roztworów, korzystnie z roztworów wodnych zawierających sole niklu, żelaza lub kobaltu, sole magnezu i/lub dokładnie rozdrobniony aktywny tlenek magnezu i związek glinu, wytrąca się wodorotlenki glinu i niklu oraz żelaza lub kobaltu, które przemywa się i suszy, a następnie odwadnia w temperaturze $300—750^\circ C$ uzyskując jednorodną mieszaninę tlenków zawierających korzystnie $10—75\%$ wagowo tlenku magnezu, $5—60\%$ wagowo tlenku glinu i $5—50\%$ wagowo tlenku niklu, tlenku żelaza lub tlenku kobaltu po czym mieszaninę tę formuje się do wymaganego kształtu i wielkości i w tej formie katalizator spieka się, po czym tlenek niklu, tlenek żelaza lub tlenek kobaltu ewentualnie redukuje się do odpowiedniego wolnego metalu, **znamienny tym**, że jako związek glinu stosuje się glinian sodu lub glinian potasu, przy czym wszystkie składniki roztworu strąca się jednocześnie w jednym etapie przez mieszanie roztworu soli niklu, żelaza lub kobaltu, zawierającego także sól magnezu lub dokładnie zdyspergowany tlenek magnezu z roztworem glinianu sodu lub potasu, który ewentualnie zawiera nadmiar zasady, a następnie płucze się osad zawierający wodorotlenki w celu całkowitego usunięcia sodu lub potasu w dowolnej postaci, po czym prowadzi się spiekanie w temperaturze $850—1100^\circ C$.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że spiekanie prowadzi się w temperaturze $950—1050^\circ C$.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że produkty wyjściowe stosuje się w takim stosunku, aby w mieszaninie tlenków przed spiekanem zawartość NiO wynosiła $33—35\%$, MgO — $17—21\%$ i Al_2O_3 — $45—50\%$ w stosunku wagowym do ciężaru wymienionych związków.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że produkty wyjściowe stosuje się w takim stosunku, aby w mieszaninie tlenków przed spiekanem zawartość NiO wynosiła $28—32\%$, MgO — $55—75\%$ i Al_2O_3 — $8—12\%$ w stosunku wagowym do ciężaru wymienionych związków.