

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

55020

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 g, ⁴10/01

Zgłoszono: 29.XII.1965 (P 112 252)

Pierwszeństwo: _____

MKP B 01 j 11/06

Opublikowano: 15.V.1968

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Stanisław Maciejczyk, mgr inż. Edward Mazur, Zdzisław Przybycień, mgr inż. Józef Szparski, inż. Zdzisław Gałara

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora niklowo-glinowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora niklowo-glinowego o dużej aktywności i wysokiej wytrzymałości mechanicznej służącego do uwodornienia fenolu i innych związków aromatycznych.

Znane sposoby wytwarzania katalizatora niklowo-glinowego polegają na przygotowaniu roztworu azotanu niklu i roztworu glinianu sodowego, wytrąceniu i odsączeniu wodorotlenków niklu i glinu, myciu ich, suszeniu, mieleniu, pastylkowaniu, redukcji i kilkutygodniowym przechowywaniu katalizatora w atmosferze dwutlenku węgla.

Roztwór azotanu niklu przygotowywano przez zmieszanie w stosunku 1:1 roztworu otrzymanego z roztwarzania w kwasie azotowym granulek niklu hutniczego z roztworem zużytego katalizatora niklowo-glinowego roztwarzanego również w kwasie azotowym. Roztwarzanie prowadzono w ten sposób, aby po jego zakończeniu otrzymać w roztworze niewielką ilość wolnego kwasu azotowego. Roztwór glinianu sodu przygotowywano rozpuszczając glin metaliczny lub wodorotlenek glinu w roztworze ługu sodowego.

Wytrącanie wodorotlenków niklu i glinu prowadzono w temperaturze 80°C, zlewając i jednocześnie mieszając roztwory azotanu niklu i glinianu sodu przy zachowaniu pH 7,5. Wytrącone wodorotlenki niklu i glinu odsączano, przemywano wodą destylowaną do zaniku jonów NO₃, a następnie suszono w temperaturze 120°C, mielono,

2

mieszano z dodatkiem 4% grafitu, pastylkowano, oraz poddawano redukcji. Zawartość azotu w produkcie przed redukcją wynosiła 2,5 do 3%. Redukcję katalizatora prowadzono początkowo mieszaną azotu i wodoru a następnie wodorem, tak by temperatura redukcji wynosiła 380°C. W wyniku redukcji, po ochłodzeniu i kilkugodzinnym przedmuchu katalizatora zredukowanego azotem zawierającym niewielką ilość tlenu, otrzymywano produkt pylisty lub w formie rozkruszonych pastylek o dużej aktywności, lecz o słabej wytrzymałości mechanicznej. Produkt ten więc poddawano zmieleniu i zmieszaniu z dodatkiem grafitu oraz ponownemu spastylkowaniu.

W ten sposób otrzymywano katalizator o dużej wytrzymałości mechanicznej lecz o niskiej aktywności i dużym ciężarze usypowym. Katalizator ten po okresie kilkutygodniowego przechowywania w atmosferze dwutlenku węgla stosowano w procesach uwodornienia związków aromatycznych w fazie gazowej.

Stwierdzono, że można otrzymać katalizator niklowo-glinowy o dużej aktywności i równocześnie dużej wytrzymałości mechanicznej, jeżeli wodorotlenki niklu i glinu strąca się z roztworu azotanów niklu i glinu, roztworem glinianu sodowego, a następnie 40%-owym roztworem ługu sodowego. Wytrącanie przeprowadza się przy pH powyżej 9 i temperaturze powyżej 80°C aż do momentu wytrącenia około 95% wodorotlenków. Następnie wy-

trącanie przerywa się, miesza roztwór kilka godzin i obniżając pH do 8—9 wytrąca resztę wodorotlenków.

Tak wytrącony osad wodorotlenków niklu i glinu przechowuje się zalany wodą w zbiornikach w okresie 10—40 dni i w czasie przechowywania przy zachowaniu pH 8—9 powtarza się kilkakrotnie następujące po sobie kolejno operacje mieszania osadu, dekantowania sklarowanego roztworu znad osadu i zalewania wodą destylowaną. Przygotowany tak osad poddaje się w sposób znany dalszym operacjom suszenia, mieszania z dodatkiem grafitu, pastylkowania, redukcji i przechowywania w atmosferze dwutlenku węgla, przy czym katalizator zredukowany posiada dużą aktywność i wytrzymałość mechaniczną bez konieczności stosowania dodatkowych zabiegów.

W sposobie według wynalazku korzystnie jest stosować 80—100% azotanu niklu pochodzącego z roztwarzania zużytego katalizatora niklowo-glinowego w kwasie azotowym, przy czym do roztwarzania stosuje się 46 części wagowych kwasu azotowego na 26 części wagowych katalizatora zużytego. Reszta azotanu niklu w roztworze pochodzi z roztwarzania niklu hutniczego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest uzyskanie aktywnego i równocześnie wytrzymałego mechanicznie katalizatora już po jednokrotnym pastylkowaniu i uniknięcie pogarszającego aktywność dodatkowego pastylkowania.

Przykład. 260 g wysuszonego katalizatora zużytego zawierającego 41% niklu, oraz 13% glinu dodawano w temperaturze 80—95°C do 520 ml kwasu azotowego o stężeniu 63% zmieszanego z 400 ml wody destylowanej i rozpuszczono w temperaturze 80—95°C. Następnie oddzielono niewielką pozostałość nierozpuszczonego katalizatora. Otrzymano 780 ml roztworu azotanów o stężeniu niklu 125 g/litr, oraz glinu 32 g/litr. Do roztworu tego dodano 17,1 g niklu w postaci roztworu azotanu niklu o stężeniu 125 g/l. Oba te roztwory wymieszano i rozcieńczono do stężenia niklu 120 g/l. Równocześnie przygotowano roztwór glinianu sodu o stężeniu Al_2O_3 200 g/l w ilości 130 ml.

Następnie mieszając wytrącono wodorotlenki niklu i glinu w temperaturze 100°C przy pH 10 równocześnie wprowadzając do mieszalnika roztwór azotanów niklu i glinu i roztwór glinianu sodu. Po wlaniu całej ilości glinianu sodu, nie przerywając wytrącania wprowadzono w dalszym ciągu roztwór

ługu sodowego 40%-owego, aż do wytrącenia około 95% wodorotlenków, po czym przerywano wytrącanie i nie zmieniając temperatury i pH mieszano roztwór przez 5 godzin.

Następnie dokończono wytrącania ustalając pH równe 8,5. Trzy wytrącone w ten sposób szarże przechowywano w naczyniu ze stali kwasoodpornej przez okres 4 tygodni. Co kilka dni dekantowano klarowną ciecz znad osadu zalewając go ponownie wodą destylowaną w kilkakrotnym nadmiarze pH roztworu utrzymywano około 9.

Po okresie wyżej wymienionym osad odsączono, przemyto wodą destylowaną i oznaczono zawartość azotu, która wynosiła 0,8%. Wysuszony osad wodorotlenków poddano zmieleniu, zmieszaniu z dodatkiem 3% grafitu, oraz spastylkowaniu. Pastylki zredukowano sposobem ogólnie stosowanym. Otrzymane pastylki katalizatora po redukcji były spoiście, bez pęknięć o dobrej wytrzymałości mechanicznej (wytrzymałość badanej pastylki na zgniatanie powyżej 6 kg) i równocześnie wysokiej aktywności rzędu 70—80, oraz o ciężarze usypowym 0,7 do 0,8 kg na litr, tak że nadawały się do zastosowania w procesie uwodornienia fenolu bez stosowania powtórnego mielenia i pastylkowania.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora niklowo-glinowego na drodze wytrącania wodorotlenków niklu i glinu z roztworów ich soli, wysuszenia wodorotlenków, zmieszania ich z grafitem i formowanie w pastylki, które po redukcji przechowuje się w atmosferze dwutlenku węgla, **znamienny tym**, że wodorotlenki niklu i glinu strąca się z roztworu ich azotanów roztworem glinianu sodowego, a następnie 40%-owym roztworem ługu sodowego, zachowując przy wytrącaniu początkowo pH powyżej 9 i temperaturę powyżej 80°C aż do wytrącania około 95% wodorotlenków, po czym przerywa się wytrącanie, miesza roztwór kilka godzin i następnie wytrąca dalej obniżając pH do wartości 8—9, wytrącony osad wodorotlenków niklu i glinu przechowuje się zalany wodą w zbiornikach w okresie 10 do 40 dni i w czasie przechowywania przy zachowaniu pH 8—9 powtarza się kilkakrotnie następujące po sobie kolejno operacje mieszania osadu, dekantowania sklarowanego roztworu znad osadu i zalewania wodą destylowaną, po czym z osadem postępuje się w znany sposób.