



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.VII.1969 (P 134 562)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5. V. 1972

Kl. 12g, 11/22

MKP B01j 11/22

UKD

Współtwórcy wynalazku: Janusz Barcicki, Wojciech Kogutowski, Bogusław Chmiel, Józef Zajdel, Jerzy Myrdzik, Idzi Urban

Właściciel patentu: Fabryka Samochodów Ciężarowych im. Bolesława Bieruta, Lublin (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora do otrzymywania atmosfer ochronnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do otrzymywania z mieszaniny powietrza z metanem lub gazem propanowo-butanowym lub z innymi węglowodorami, atmosfer ochronnych w piecach do termicznej obróbki metali, zwłaszcza do nawęglania, odwęglania, hartowania i tym podobnych operacji. Atmosfery ochronne wytwarza się przy temperaturze około 1100°C i składają się one przeważnie z CO, H₂, N₂ oraz niewielkich ilości CO₂ i pary wodnej. Typowa atmosfera ochronna zawiera: CO — 23,6%, H₂ — 31,5%, N₂ — 44,9%, CO₂ poniżej 0,4% i pary wodnej tyle, że punkt rosy wynosi —2°C.

Znane sposoby wytwarzania katalizatorów polegają na impregnacji nośnika w postaci kształtki z ogniotrwałego, porowatego szamotowego materiału wodnymi roztworami soli niklu takimi jak octan lub mrówczan niklawy i redukcji osadzonych w nośniku związków niklu do niklu metalicznego. Wadą tego sposobu wytwarzania jest to, że z powodu ograniczonej rozpuszczalności soli niklu w wodzie, która nie przekracza 250 g/litr nie można wprowadzić większych ilości niklu do nośnika.

Niska przenikalność tych roztworów w głąb nośnika powoduje gwałtowny spadek zawartości niklu w nośniku wraz ze wzrostem grubości impregnowanej warstwy. Powoduje to, że zawartość niklu w powierzchniowej warstwie katalizatora wynosi wagowo około 6,5% natomiast w warstwie odległej od powierzchni o 4—10 mm wynosi już tylko 0,5%.

2

Nierównomierny rozkład zawartości niklu w nośniku obniża średnią zawartość niklu w nośniku i ogranicza żywotność katalizatora, która jest proporcjonalna do zawartości niklu.

5 Innym znanym sposobem wytwarzania katalizatora jest impregnacja kształtki z porowatego, ogniotrwałego materiału wodnym roztworem azotanu niklawego. W porównaniu z poprzednim, sposób ten pozwala na osadzenie większych ilości niklu w nośniku, posiada jednak wadę, polegającą na tym, że przy redukcji azotanu niklu do niklu powstają tlenki azotu, które działają korodująco na urządzenia, w których formuje się katalizatory. Ponieważ formowanie katalizatorów odbywa się najczęściej w piecach do wytwarzania atmosfer ochronnych, usuwanie skutków korozji powoduje konieczność wyłączenia tych urządzeń i przynosi straty wynikające z ich przestoju i naprawy.

15 Celem wynalazku jest usunięcie wymienionych wad i niedogodności, a zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie sposobu wytwarzania katalizatora, który to sposób pozwalałby na osadzenie większych ilości niklu w nośniku bez niekorzystnego oddziaływania na urządzenia, w których formuje się katalizatory.

20 W sposobie według wynalazku cel ten osiągnięto przez impregnację kształtek z porowatego, ogniotrwałego materiału szamotowego, odpornego na działanie CO, H₂ i CH₄ roztworem kompleksowych soli amoniklawych niższych kwasów alifatycznych,

korzystnie mrówczanu lub octanu amoniklawego. Nasycone roztworem kostki suszy się w znany sposób i redukuje osadzone w nich związki niklu do niklu metalicznego. Jest oczywistym, że najkorzystniejsze efekty impregnacji otrzymuje się przy stosowaniu roztworów zawierających możliwie duże ilości soli niklu, dlatego najczęściej stosuje się roztwory o stężeniu bliskim stanu nasycenia.

Katalizatory otrzymane sposobem według wynalazku łączą w sobie zalety katalizatorów otrzymywanych znanymi sposobami i są pozbawione ich wad. Sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku przy jednokrotnej impregnacji pozwala na osadzenie w nośniku około 5% niklu, a powtórna impregnacja pozwala zwiększyć zawartość niklu do około 7%, przy czym uzyskuje się korzystny rozkład zawartości niklu w nośniku, a mianowicie w warstwie zewnętrznej uzyskuje się około 8% niklu, a w warstwach odległych od powierzchni kostki o 4 do 10 mm uzyskuje się około 4,5% niklu. Stanowi to wartość dwukrotnie większą niż uzyskiwane przez impregnację wodnymi roztworami niekompleksowych soli niklu i ma zdecydowany wpływ na żywotność katalizatora, która jest proporcjonalna do ilości zawartego w nim niklu. Zastosowanie nośników o dobrej wytrzymałości termicznej i mechanicznej oraz zwiększenie zawartości niklu spowodowało, że katalizatory otrzymane sposobem według wynalazku posiadają dwukrotnie wyższą żywotność niż stosowane dotychczas.

Sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku jest szczegółowo przedstawiony w przykładach.

Przykład 1. W odpowiednim naczyniu umieszcza się kostki nośnika o wymiarach $20 \times 20 \times 20$ mm, o uziarnieniu nie przekraczającym 1,5 mm zawierające wagowo 75% kaolinu i 25% szamotu i zalewa się roztworem zawierającym 28 części wagowych mrówczanu niklawego ($\text{Ni}/\text{HCOO}/2\text{H}_2\text{O}$) i 72 części wagowe 25% roztworu amoniaku o temperaturze około 70°C .

Po upływie kilkudziesięciu minut kształtki wyjmują się z roztworu, osącza na sicie i suszy do całkowitego odpędzenia wody i amoniaku. Następnie wysuszone kształtki umieszcza się w piecu do wytwarzania atmosfer ochronnych i ogrzewa przez kilkadziesiąt minut w temperaturze 350°C , następ-

nie ogrzewanie powtarza się w temperaturze 650°C . Następnie temperaturę podnosi się do około 1100°C i przez 1 godzinę przepuszcza się przez piec mieszaninę gazu węglowodorowego z powietrzem w stosunku objętościowym 1:10. Po tej operacji katalizator nadaje się do użycia przy wytwarzaniu atmosfery ochronnej.

Przykład 2. W odpowiednim naczyniu umieszcza się kostki porowatego nośnika o wymiarach $20 \times 20 \times 20$ mm, o uziarnieniu nie przekraczającym 1,5 mm, zawierające wagowo: 63 części kaolinu, 23 części szamotu, w tym 9 części szamotu wysokoporowatego i 14 części korundu lub elektrokorundu i zalewa roztworem o zawartości: 40 części wagowych octanu niklawego czterowodnego ($\text{Ni}/\text{CH}_3\text{COO}/2\text{H}_2\text{O}$) i 60 części wagowych 25% roztworu amoniaku, tak aby cała masa nośnika została pokryta roztworem.

Po upływie kilkudziesięciu minut kształtki wyjmują się z roztworu i suszy do całkowitego odpędzenia wody i amoniaku. Wysuszone kształtki umieszcza się w piecu do wytwarzania atmosfer ochronnych i wygrzewa w temperaturze 350°C przez kilkadziesiąt minut, następnie temperaturę podnosi się do 650°C i proces wygrzewania prowadzi się dalej, po czym temperaturę podnosi się do 1100°C i przez 1 godzinę przepuszcza się przez piec mieszaninę gazu węglowodorowego z powietrzem w stosunku objętościowym 1:10. Po tej operacji katalizator nadaje się do wytwarzania atmosfer ochronnych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora do otrzymywania atmosfer ochronnych w piecach do termicznej obróbki metali, polegający na tym, że nośnik w postaci kształtki z materiału porowatego i ogniotrwałego, niewrażliwego na działanie CO , H_2 i CH_4 w wysokich temperaturach, nasycy się roztworem zawierającym sole niklu, a nasycone roztworem kształtki suszy i redukuje osadzone w nich związki niklu do niklu metalicznego, **znamienny tym**, że do nasycania stosuje się roztwory kompleksowych soli amoniklawych niższych kwasów alifatycznych, korzystnie octanu lub mrówczanu amoniklawego.