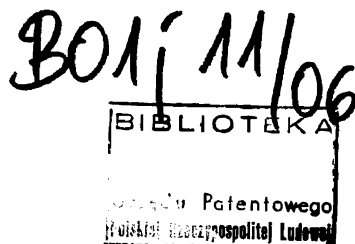


Opublikowano dnia 30 maja 1960 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43127

Kl. 12 g, 4/01

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“*)

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna.

MRP, BO 11/06

Sposób wytwarzania wysokoaktywnych mieszanych katalizatorów węglanowych

Patent trwa od dnia 11 grudnia 1958 r.

Pierwszeństwo: 5 czerwca 1958 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Wiadomo, że przez redukujący rozkład kryształów mieszanych otrzymuje się wysokoaktywne katalizatory. Katalizatory te zawierają jako składnik aktywny jeden albo kilka metali, oraz jeden albo kilka składników, które zasadniczo posiadają właściwości nośnika, przy czym korzystnie wchodzi tutaj w rachubę tlenki. Odpowiednimi kryształami mieszanymi do wytwarzania tych katalizatorów są np. sole kwasu szczawowego albo mrówkowego. Mieszane kryształy szczawianów wytwarza się najczęściej z roztworów azotanów, siarczanów, albo chlorków odpowiednich metali przez dodatek roztworu kwasu szczawowego. Mieszane kryształy szczawianów wytwarza się najczęściej z roztworów azotanów, siarczanów albo chlorków od-

powiednich metali przez dodatek roztworu kwasu szczawowego. Mieszane kryształy mrówczanów otrzymuje się na ogół przez wspólne wykrystalizowanie odpowiednich roztworów mrówczanów. Szczególne znaczenie posiadają mieszane kryształy węglanów. Nie można ich wprawdzie otrzymywać w tak prosty sposób jak kryształy mieszane szczawianów i mrówczanów, ponieważ w czasie reakcji odpowiednich roztworów soli z roztworem sody albo potażu otrzymuje się niedokładnie zdefiniowany węglan, który, jest mniej lub więcej zanieczyszczony przez wytworzone równocześnie wodorotlenki i w związku z tym ogólnie oznaczany jest jako węglan zasadowy. Te zasadowe węglany przy ich dalszej przeróbce, szczególnie przy sączeniu i przemycaniu następują znaczne trudności. Do tego dochodzi jeszcze to, że aktywność wytworzonych z nich katalizatorów nie jest w każdym przypadku całkowicie zadawalająca.

Stwierdzono, że można otrzymać czyste mie-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: Prof. dr Wolfgang Langenbeck, dr Hans Dreyer, dr Richard Mahrwald, dr Jürgens Welker, dr Dietwart Nehring.

szane kryształy węglanów łatwe do sączenia, które po redukującym rozkładzie dają katalizatory o nadzwyczaj wysokiej aktywności, jeżeli zawieszinę tlenku metalu nośnika w wodnym roztworze soli katalitycznie aktywnego metalu, ewentualnie katalitycznie aktywnych metali podda się w temperaturze podwyższonej obróbce ciśnieniowej za pomocą dwutlenku węgla. Pracuje się przy tym korzystnie w autoklawie wstrząsanym w temperaturach 100 — 200°C i pod ciśnieniem 10 — 100 atm. Przy tego rodzaju obróbce tworzą się, co stwierdzono za pomocą zdjęć rentgenowskich, czyste mieszane kryształy węglanów. Z powodu następującego podczas obróbki ciśnieniowej za pomocą CO_2 wzrostu kryształów, czyste węglany osadzają się bardzo szybko tak, że można je łatwo odsączyć albo dekantować i w związku z tym łatwo oczyścić.

Szczególnie wysoką aktywność wykazują katalizatory mieszane zawierające kobalt, wytworzone sposobem według wynalazku. Osiągają one prawie aktywność odpowiednich katalizatorów niklowych i w związku z tym przewyższają 5 — 10-krotnie aktywność zwykłych katalizatorów kobaltowych.

Wprawdzie proponowano już wytworzone w znany sposób mieszane kryształy węglanów zanieczyszczone wodorotlenkami poddać dodatkowej obróbce ciśnieniowej kwasem węglowym, przy czym także otrzymuje się czyste kryształy mieszane węglanów, które po redukującym rozkładzie dają katalizatory o dobrej aktywności. Stwierdzono jednak, że katalizatory otrzymywane sposobem według wynalazku przewyższają je około 100% pod względem aktywności. Również sposób według wynalazku stanowi w porównaniu do dotychczasowego znaczne uproszczenie i zmniejszenie kosztów.

W stosunku do znanych katalizatorów nośnikowych, wytwarzanych z tlenków metalicznych metalu nośnikowego i soli metali działających katalitycznie, przy czym wodorotlenek metalu katalitycznie aktywnego wydziela się na powierzchnię nośnika tlenkowego, mieszane katalizatory węglanowe wytworzone sposobem według wynalazku wykazują lepszą aktywność kalitczną, przeciętnie o 300 — 500%. Następnie oczyszczanie wytworzonych wodorotlenków już wspomnianych znanych katalizatorów następuje z trudności, ponieważ do usunięcia ostatnich resztek siarczynu i innych anionów działających szkodliwie na kontakt wymaga wielodniowego przemywania.

Przykład I. 42,5 g NiSO_4 i 24,0 g MgO roz-

puszczono ewentualnie zawieszono w 900 ml wody.

Mniej więcej połowę osadu odsączono po krótkim mieszaniu, przemyto do usunięcia jonów siarczanowych i wysuszono. Przemyty i wysuszony osad zawierał 20,1% niklu i 19,5% magnezu. Tak traktowany osad zawierający 100 mg niklu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 450°C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Otrzymano katalizator, który uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 36 minut.

Resztę osadu traktowano sposobem według wynalazku przez 15 godzin w temperaturze 150°C kwasem węglowym pod ciśnieniem 80 atm. Otrzymany produkt reakcji odsączono, przemyto i wysuszono. Zawierał on 17,4% niklu, 18,8 magnezu i 12,68% (teoretycznie 12,82%) węgla. Ilość tak otrzymanego węglanu mieszanego zawierającego 100 mg niklu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 400°C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Wytworzony w ten sposób katalizator uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 9 minut.

Przykład II. 23,7 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 10,0 g MgO rozpuszczono ewentualnie zawieszono w 600 ml wody. Mniej więcej połowę osadu odsączono po krótkim mieszaniu, przemyto aż do usunięcia jonów chlorkowych i wysuszono. Przemyty i wysuszony osad zawierał 37,5% niklu i 17,3% magnezu. Tak traktowany osad zawierający 100 mg niklu poddano redukującemu rozkładowi przez 2,5 godziny w temperaturze 450°C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Otrzymano katalizator, który uwodarniał 5 ml/cykloheksenu w ciągu 31 minut w temperaturze pokojowej.

Drugą połowę osadu poddano obróbce według wynalazku w ciągu 14 godzin w temperaturze 150°C za pomocą kwasu węglowego pod ciśnieniem 80 atm. Otrzymany produkt reakcji przesączono, przemyto i wysuszono. Zawierał on 25,0% niklu, 14,4% magnezu i 12,11% (teoretycznie: 12,21%) węgla. Tak otrzymany węglan mieszaný zawierający 100 mg niklu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 375°C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Katalizator wytworzony opisanym sposobem uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 9 minut.

Przykład III. 27,1 g $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 10,0 g MgO rozpuszczono ewentualnie zawieszono w 600 ml wody. Około połowę osadu odsączono po

krótkim mieszaniu, przemyto aż do zaniku jonów azotanowych i wysuszono. Przemyty i wysuszony osad zawierał 35,2% niklu i 18,1% magnezu. Tak traktowany osad zawierający 100 mg niklu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 450° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Katalizator wytworzony opisanym sposobem uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 9 minut.

Przykład IV. 27,1 g $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 10,0 g MgO rozpuszczono ewentualnie zawieszono w 600 ml wody. Około połowę osadu odsączono po krótkim mieszaniu, przemyto aż do zaniku jonów azotanowych i wysuszono. Przemyty i wysuszony osad zawierał 35,2% niklu i 18,1% magnezu. Tak traktowany osad zawierający 100 mg niklu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 450° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Otrzymano katalizator, który uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 16 minut.

Drugą połowę osadu traktowano według wynalazku w ciągu 14 godzin w temperaturze 150° C kwasem węglowym przy ciśnieniu 80 atm. Otrzymany produkt reakcji przesączono, przemyto i wysuszono. Zawierał on 22,9% niklu, 16,0% magnezu i 12,97% (teoretycznie: 13,19%) węgla. Tak otrzymany węgiel mieszany zawierający 100 mg niklu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godziny w temperaturze 375° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Katalizator wytworzony w ten sposób uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 8 minut.

Przykład V. Osad wytworzony tak jak w przykładzie III traktowano sposobem według wynalazku w ciągu 14 godzin w temperaturze 150° C kwasem węglowym pod ciśnieniem 50 atm. Otrzymany produkt reakcji odsączono, przemyto i wysuszono. Zawierał on 24,1% niklu, 14,2% magnezu i 11,8% (teoretycznie: 12,0%) węgla. Tak otrzymany węgiel mieszany zawierający 100 mg niklu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 400° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Katalizator wytworzony w ten sposób uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 9 minut.

Przykład VI. Osad wytworzony tak jak w przykładzie III traktowano sposobem według wynalazku w ciągu 14 godzin w temperaturze 350° C kwasem węglowym pod ciśnieniem 25 atm. Otrzymany produkt reakcji odsączono,

przemyto i wysuszono. Zawierał on 23,8% niklu, 15,3% magnezu i 12,05% (teoretycznie: 12,4% węgla. Tak otrzymany węgiel mieszany zawierający 100 mg niklu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 400° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Katalizator wytworzony w ten sposób uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 10,5 minut.

Przykład VII. Osad wytworzony tak jak w przykładzie III traktowano według wynalazku w ciągu 14 godzin w temperaturze 100° C kwasem węglowym pod ciśnieniem 70 atm. Otrzymany produkt reakcji odsączono, przemyto i wysuszono. Zawierał on 28,3% niklu, 11,1% magnezu, 9,27% (teoretycznie: 11,3%) węgla i 1,59% wodoru. Tak otrzymany węgiel mieszany zawierający 100 mg niklu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 375° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Katalizator wytworzony w ten sposób uwodarniał w 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 13 minut.

Przykład VIII. Osad wytworzony tak jak w przykładzie III traktowano według wynalazku w ciągu 14 godzin w temperaturze 200° C kwasem węglowym pod ciśnieniem 95 atm. Otrzymany produkt reakcji odsączono, przemyto i wysuszono. Zawierał on 25,1% niklu, 14,1% magnezu i 11,8% (teoretycznie: 12,1%) węgla.

Tak otrzymany węgiel mieszany zawierający 100 mg niklu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 375° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Katalizator wytworzony w ten sposób uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 8 minut.

Przykład IX. 28,1 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i 10,0 g MgO rozpuszczono ewentualnie zawieszono w 600 ml wody. Około połowę osadu odsączono po krótkim mieszaniu, przemyto aż do usunięcia jonów siarczanowych i wysuszono. Przemyty i wysuszony osad zawierał 35,1% kobaltu i 15,4% magnezu. Tak traktowany osad zawierający 100 mg kobaltu poddano redukującemu rozkładowi w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Otrzymano katalizator, który uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 260 minut.

Drugą połowę osadu traktowano sposobem według wynalazku w ciągu 14 godzin w temperaturze 150° C kwasem węglowym pod ciśnieniem 80 atm. Otrzymany produkt reakcji odsączono, przemyto i wysuszono. Zawierał on

27,9% kobaltu, 12,28% magnezu i 11,51% (teoretycznie: 11,75%) węgla. Tak otrzymany węglan mieszany zawierający 100 mg kobaltu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 450° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Katalizator wytworzony w opisany sposób uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 10 minut.

Przykład X. 24,2 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 22,4 g CaO rozpuszczono, ewentualnie zawieszono w 600 ml wody. Około połowę osadu odsączono po krótkim mieszaniu, przemyto do usunięcia jonów azotanowych i wysuszono. Przemyty i wysuszony osad zawierał 17,5% miedzi i 30,4% wapnia. Tak traktowany osad zawierający 200 mg miedzi poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2 godzin w temperaturze 280° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Otrzymano katalizator który w temperaturze 270° C uwodarniał 30 ml nitrobenzenu na godzinę do aniliny z wydajnością 27%.

Drugą połowę osadu traktowano sposobem według wynalazku w ciągu 14 godzin w temperaturze 150° C kwasem węglowym pod ciśnieniem 80 atm. Otrzymany produkt reakcji odsączono, przemyto i wysuszono. Zawierał on 17,7% miedzi, 18,4% wapnia i 10,81% (teoretycznie 11,10%) węgla. Tak otrzymany węglan mieszany zawierający 20 mg miedzi poddano rozkładowi redukującemu w ciągu 2 godzin w temperaturze 280° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Katalizator wytworzony w opisany sposób uwodarniał w temperaturze 270° C 30 ml nitrobenzenu na godzinę, do aniliny, z wydajnością 80%.

Przykład XI. 28,0 g $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 28,1 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 12,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 40,0 g MgO rozpuszczono ewentualnie zawieszono w 600 ml wody. Około połowę osadu odsączono po krótkim mieszaniu, przemyto aż do zaniku jonów siarczanowych i wysuszono. Przemyty i wysuszony osad zawierał 5,3% miedzi, 19,2% niklu

+ kobaltu i 28,6% magnezu. Tak traktowany osad zawierający 100 g aktywnego metalu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 450° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Otrzymano katalizator, który uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 97 minut.

Drugą połowę osadu traktowano sposobem według wynalazku w ciągu 14 godzin w temperaturze 150° C kwasem węglowym pod ciśnieniem 80 atm. Otrzymany produkt reakcji przesączono, przemyto i wysuszono. Zawierał on 3,7% miedzi, 16,5% kobaltu = niklu, 17,3% magnezu i 12,04% (teoretycznie: 12,60) węgla. Tak otrzymany węglan mieszany zawierający 100 mg aktywnego metalu poddano redukującemu rozkładowi w ciągu 2,5 godzin w temperaturze 500° C w strumieniu 20 litrów/godzinę wodoru. Katalizator wytworzony w opisany sposób uwodarniał 5 ml cykloheksenu w temperaturze pokojowej w ciągu 28 minut.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokoaktywnych mieszanych katalizatorów węglanowych z tlenków metalicznych o właściwościach nośnika i z soli metali aktywnych katalitycznie, znamienny tym, że zawiesinę tlenku metalu nośnika w wodnym roztworze soli katalitycznie aktywnego metalu, ewentualnie katalitycznie aktywnych metali poddaje się w temperaturze podwyższonej obróbce ciśnieniowej za pomocą dwutlenku węgla.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że obróbkę dwutlenkiem węgla prowadzi się w temperaturach 100 — 200° C i pod ciśnieniem od 10—100 atm.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“

Zastępca: Mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

