

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236249**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427312**

(22) Data zgłoszenia: **06.10.2018**

(51) Int.Cl.

B01J 27/12 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 23/04 (2006.01)

(54) **Katalizator niklowy i sposób jego otrzymywania oraz jego zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.04.2020 BUP 09/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.12.2020 WUP 21/20

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Mariusz Pietrowski, Promnice, PL
Michał Zieliński, Koziegłowy, PL
Agata Suchora, Luboń, PL
Emilia Alwin, Poznań, PL**

PL 236249 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy katalizator nikłowy oraz sposób jego otrzymywania a także zastosowanie do procesów uwodornień.

Katalizatory nikłowe wykorzystywane są na szeroką skalę w przemyśle chemicznym w wielu reakcjach syntezy organicznej, w tym uwodornieniu związków nitrowych, alkenów, alkinów, związków aromatycznych, związków karbonylowych, nityli a także w amonolizie alkoholi i w reakcjach metanizacji.

Tradycyjne, powszechnie stosowane katalizatory nikłowe, to nikiel Raneya oraz nikiel osadzony na nośniku.

Na szeroką skalę używany jest nikiel Raneya opracowany i opatentowany w 1926 roku przez Murray'a Raneya, jako katalizator do uwodornienia olejów roślinnych. Jest to katalizator szkieletowy otrzymywany przez wymywanie glinu za pomocą roztworów alkalicznych ze stopów Ni-Al zawierających najczęściej 50% wag. Ni. Typowy katalizator nikiel Raneya charakteryzuje się powierzchnią właściwą rzędu 100 m²/g. Stopy Ni-Al otrzymywane są w bardzo wysokich temperaturach 1200–1600°C. Wymywanie Al ze stopu Ni-Al jest pracochłonne i wymagające zachowania dużej ostrożności, jako że uzyskany nikiel Raneya jest piroforyczny, dlatego jest przechowywany w stanie mokrym. Nikiel Raneya jest stosunkowo drogi ze względu na wysokie koszty produkcji.

Drugą grupą katalizatorów nikłowych, stanowią układy, w których nikiel osadzony jest na nośniku. Sposób wprowadzenia niklu na powierzchnię nośnika oraz natura nośnika mają istotny wpływ na postać aktywnych katalitycznie cząstek metalu, ponieważ stabilizacja cząstek metalu zależy od siły oddziaływania z nośnikiem i charakteru jego powierzchni. W literaturze opisanych jest wiele nośników dla niklu: Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO, zeolity, sita molekularne, węgle aktywne i wiele innych. Zazwyczaj metal wprowadzany jest na nośnik metodą strącania-osadzania lub metodą impregnacji nośnika roztworem zawierającym rozpuszczony związek niklu i usunięciu rozpuszczalnika dowolną metodą np. przez odparowanie, odwirowania, przesączenie itp., a następnie redukcji. W polskim patencie nr PL177260 ujawniono sposób wytwarzania katalizatora nikłowego polegający na strąceniu mieszaniny soli niklu i soli magnezu za pomocą roztworu węglanu sodu i dodaniu nośnika np. ziemi okrzemkowej otrzymując tzw. zielony osad. Zielony osad przemywa się a następnie zawieszają w 1–3 krotnej ilości wody i miesza z roztworem wodorotlenku sodu lub węglanu sodu. Po oddzieleniu z roztworu, zielony katalizator suszy się i redukuje w temperaturze 350–450°C do uzyskania 42–83% wagowych metalicznego niklu. Metoda ta cechuje się dużą złożonością i wymaga użycia nośnika a ponadto nie można za jej pomocą uzyskać katalizatorów o zawartości niklu mniejszej niż 42%. Ponadto katalizator według opisanej metody zawiera 4–12% tlenku magnezu i 1–5% wag. tlenku sodu, co powoduje, że własności powierzchniowe będą miały charakter zasadowy a to może mieć niekorzystny wpływ na aktywność katalityczną.

Wojciechowska i wsp. (M. Wojciechowska, S. Lomnicki, M. Pietrowski, J. Fluorine Chem., 76 (1996) 133–137) opisali katalizator NiF₂-MgF₂ otrzymany przez działanie roztworem wodnym kwasu fluorowodorowego na mieszaninę węglanów niklu i magnezu. Otrzymano roztwór stały NiF₂-MgF₂ o zawartości NiF₂ od 5 do 75% molowych w mieszaninie z MgF₂ i o strukturze krystalicznej typu rutylu i powierzchni właściwej maksymalnie sięgającej 41 m²/g po kalcynacji w powietrzu w 500°C. Jego niska powierzchnia właściwa i brak metalicznego niklu ograniczają jego zastosowania w reakcjach uwodornienia.

Celem wynalazku było opracowanie taniego i łatwego do otrzymania katalizatora nikłowego Ni-NiF₂-MgF₂ o wysokiej odporności termicznej i wysokiej aktywności w reakcjach uwodornienia.

Przedmiotem wynalazku jest katalizator nikłowy zawierający stały roztwór NiF₂ i MgF₂ zawierający metaliczny nikiel w ilości od 5 do 50% korzystnie od 20 do 30% wagowych niklu metalicznego, resztę stanowi roztwór stały NiF₂-MgF₂ w ilości 50–95% wagowych. Katalizator według wynalazku zawiera od 20% do 85% wagowych NiF₂ oraz od 80% do 10% molowych MgF₂. Całkowita ilość niklu metalicznego wynosi 5–50% wagowych i wyznaczana jest z analizy fazowej rentgenogramów proszkowych (ang. X-Ray Diffraction) (dalej XRD). Powierzchnia metalicznego niklu wynosi 0,5 do 25,0 m²/g katalizatora, korzystnie 2,0 do 20,0 m²/g katalizatora i wyznaczana jest na podstawie chemisorpcji wodoru.

W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku polegający na tym, że roztwór stały NiF₂-MgF₂ poddaje się redukcji wodorem. Redukcję prowadzi się tak długo, aby co najmniej 5% całkowitej ilości niklu przeprowadzić w formę metaliczną, korzystnie powyżej 10%, najkorzystniej 20 do 30%. Następnie katalizator pasywuje się w przepływie mieszaniny 2% obj. tlenu w helu przez 30 min w temperaturze pokojowej. Procesowi redukcji można poddać katalizator w formie suszonej lub kalcynowanej w temperaturze poniżej 550°C, korzystnie w temperaturze

500°C. Według wynalazku metaliczny nikiel tworzy się w wyniku redukcji fluoru nikiel zawartego w roztworze stałym $\text{NiF}_2\text{-MgF}_2$. Zapewnia to dobre zdyspergowanie nikiel metalicznego w masie katalizatora i doskonałą stabilizację cząstek nikiel.

Sposób według wynalazku polega na strąceniu mieszanego fluoru nikiel-magnezowego z roztworu azotan(V) nikiel(II) i azotan(V) magnez przez dodanie roztworu fluoru amonowego w ilości nie mniejszej niż stechiometryczna. Stosunek molowy azotan(V) nikiel(II) do azotan(V) magnez wynosi od 1:9 do 9:1.

Wytrącony osad mieszanego fluoru nikiel-magnezowego przemywa się wodą bądź metanolem bądź etanolem bądź mieszaniną alkohol/woda w dowolnym stosunku w celu usunięcia nieprzereagowanych substratów, a następnie suszy. Wysuszony materiał $\text{NiF}_2\text{-MgF}_2$ poddaje się redukcji w przepływie wodoru, w temperaturze 350 do 550°C, korzystnie w temperaturze nie niższej niż 400°C przez czas nie krótszy niż 2 godziny i nie dłuższy niż 16 godzin. Zależność czasu redukcji od założonej powierzchni nikiel metalicznego w katalizatorze ustala się eksperymentalnie na podstawie krzywej wzorcowej. Przykładowo, jak pokazano na figurze 1 dla katalizatora 85% $\text{NiF}_2\text{-15% MgF}_2$ podczas redukcji w temperaturze 450°C optymalny czas redukcji wynosi 3 godz. Po tym czasie redukcji katalizator uzyskuje największą powierzchnię nikiel metalicznego wyznaczoną metodą chemisorpcji wodoru wynoszącą 17 m^2/g katalizatora. Podobnie postępujemy dla każdej temperatury redukcji badając zależność powierzchni metalicznego nikiel od czasu redukcji.

Nikiel w katalizatorze po redukcji występuje w postaci metalicznej oraz w postaci NiF_2 a magnez występuje w postaci MgF_2 . Ilość Ni metalicznego powinna być nie mniejsza niż 5%, przy czym całkowitą zawartość metalicznego nikiel oznacza się na podstawie badań XRD. Decydujący wpływ na aktywność katalityczną w reakcji uwodornienia np. toluenu ma nikiel występujący na powierzchni katalizatora. Jego powierzchnia, wyznaczona metodą chemisorpcji wodoru, powinna wynosić od 0,5 do 25,0 m^2/g katalizatora, korzystnie 2,0 do 20,0 m^2/g katalizatora. W badaniach aktywności katalitycznej w reakcji uwodornienia toluenu stwierdzono korelację pomiędzy konwersją toluenu a wielkością powierzchni metalicznego nikiel w katalizatorze – obserwowano wzrost konwersji toluenu wraz ze wzrostem powierzchni metalicznego nikiel. NiF_2 i MgF_2 tworzą roztwór stały, czyli jednorodny materiał o strukturze krystalicznej typu rutylu, co zostało potwierdzone badaniami XRD pokazanymi na figurach – gdzie figura 2 przedstawia rentgenogram proszkowy katalizatora 85% $\text{NiF}_2\text{-15% MgF}_2$ zaś figura 3 przedstawia rentgenogram proszkowy katalizatora 25% $\text{NiF}_2\text{-75% MgF}_2$ po redukcji przez 5 godz. w temperaturze 500°C.

W trzecim aspekcie przedmiotem wynalazku jest zastosowanie katalizatora według wynalazku w reakcjach uwodornienia związków zawierających pierścienie aromatyczne, co potwierdzają przeprowadzone reakcje uwodornienia toluenu do metylocykloheksanu w fazie gazowej, korzystnie w temperaturze 125 do 225°C. Zaletą katalizatora wg wynalazku jest wysoka stabilność długoterminowa w warunkach reakcji – podczas reakcji uwodornienia toluenu nie stwierdzono spadku aktywności nawet po 24 godzinach reakcji, co potwierdziły testy stabilności w reakcji uwodornienia toluenu na katalizatorze 85% $\text{NiF}_2\text{-15% MgF}_2$ zamieszczone na figurze 4, gdzie podano wartości konwersji toluenu na tej samej próbce katalizatora, po upływie kolejnych okresów prowadzonej reakcji.

Reakcję uwodornienia toluenu prowadzono w fazie gazowej w reaktorze przepływowym pod ciśnieniem atmosferycznym. Katalizator w ilości 50 mg o uziarnieniu 0,01–0,05 mm umieszczono w reaktorze szklanym na warstwie waty kwarcowej, na której utworzył złożę o wysokości 5 mm. Toluenu podawano metodą barbotażu w przepływie wodoru z szybkością 50 ml/min. Utrzymywano stężenie toluenu na poziomie 0,75 $\mu\text{mol}/\text{ml}$. Reakcję prowadzono w temperaturach 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 i 225°C po 20 min w każdej z temperatur. Analizę produktów reakcji prowadzono metodą chromatografii gazowej. Wyniki badań opisano w przykładach 6–19. Katalizator według wynalazku wykazywał 100% konwersji toluenu do metylocykloheksanu w temperaturze 175°C.

Badania niskotemperaturowej adsorpcji azotu wykazały, że katalizator według wynalazku 85% $\text{NiF}_2\text{-15% MgF}_2$ redukowany 5 godz. w wodorze w temperaturze 500°C charakteryzuje się powierzchnią właściwą wynoszącą 86,8 m^2/g a całkowita objętość porów wyznaczona metodą BJH wynosiła 0,6 cm^3/g . Całkowita ilość metalicznego nikiel wyznaczona metodą analizy XRD wynosiła 24% wagowych a powierzchnia metalicznego nikiel wyznaczona metodą chemisorpcji wodoru wynosiła 10,2 m^2/g katalizatora.

Sposób wytwarzania katalizatora, według wynalazku, jest znacznie prostszy do realizacji gdyż – nie wymaga użycia nośnika i pozwala na precyzyjną kontrolę ilości nikiel metalicznego, także w zakresie niższych jego zawartości niż znanymi metodami.

Katalizator nikielowy według wynalazku w przeciwieństwie do znanego katalizatora Ni Raneya nie jest piroforyczny i może być przechowywany na powietrzu bez utraty aktywności przez długi czas.

Przedstawiony w przykładach sposób otrzymywania katalizatora nie ogranicza zakresu wynalazku, jak również przykłady stosowania nie wyczerpują wszystkich możliwości stosowania katalizatora wg wynalazku.

Przykład 1

Otrzymywanie prekursora katalizatora Ni-NiF₂-MgF₂ zawierającego 85% molowych NiF₂ i 15% molowych MgF₂

Prekursor katalizatora o składzie: 85% molowych NiF₂ i 15% molowych MgF₂, otrzymano w procesie strącania prowadzonym w temperaturze pokojowej, a jako surowce zastosowano mieszaninę azotanów(V) niklu i magnezu oraz fluorek amonu.

W zlewce A rozpuszczono 3,85 g Mg(NO₃)₂*6H₂O oraz 24,72 g Ni(NO₃)₂*6H₂O w 100 ml wody. W zlewce B w 150 ml wody rozpuszczono 74,08 g NH₄F (10-krotny nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej). Intensywnie mieszając wlewano roztwór A do roztworu B. Następnie mieszano przez godzinę w temperaturze pokojowej. Po tym czasie zawartość zlewki odwirowano. Do otrzymanego osadu dodano 50 ml metanolu i mieszano przez 1 godzinę w celu przemycia osadu. Ponownie odwirowano. Osad ponownie zalano 50 ml metanolu i mieszano przez 20 godzin. Po tym czasie osad ponownie odwirowano i wysuszono w suszarce w temperaturze 120°C przez 24 godz.

Przykład 2

Otrzymywanie katalizatora Ni-NiF₂-MgF₂ poprzez bezpośrednią redukcję prekursora katalizatora otrzymanego jak w przykładzie 1.

Otrzymany prekursor katalizatora wg przykładu 1 redukowano w przepływie wodoru w piecu rurowym w temperaturze 500°C. Łódyczkę porcelanową napełnioną 2 g prekursora katalizatora wg przykładu 1 umieszczono w rurze pieca rurowego. Początkowo przepłukiwano rurę helem z szybkością 100 ml/min przez 15 min w temperaturze pokojowej. Następnie włączono przepływ wodoru z szybkością 100 ml/min i włączono ogrzewanie pieca z szybkością 10 K/min. Po osiągnięciu temperatury 500°C prowadzono dalej redukcję w przepływie wodoru przez 5 godz. Po tym czasie ochłodzono piec do temperatury pokojowej w przepływie wodoru a następnie, już w temperaturze pokojowej przepłukano helem przez 15 min a następnie pasywano w przepływie mieszaniny 2% obj. tlenu w helu przez 30 min w temperaturze pokojowej. Wyjęto katalizator z rury pieca a zawartość łódyczki porcelanowej przesypano do fiolki, w której go przechowywano. Na figurze 2 przedstawiono rentgenogram proszkowy otrzymanego katalizatora. Analiza potwierdza obecność refleksów przy ~27,1; 35,0; 40,2; 43,5; 53,3° kąta 2θ pochodzących od roztworu stałego założonego z NiF₂ i MgF₂ o strukturze typu rutylu oraz obecność metalicznego 160 niklu – refleksy przy 44,5; 51,8; 76,3° kąta 2θ. Badania niskotemperaturowej adsorpcji azotu wykazały powierzchnię właściwą katalizatora wynoszącą 86,8 m²/g. Badania chemisorpcji wodoru na tym katalizatorze wykazały, że jego pojemność chemisorpcyjna wynosi 2,9 cm³/g katalizatora, co odpowiada powierzchni metalicznego niklu 10,2 m²/g katalizatora. Z analizy XRD wynika, że całkowita ilość metalicznego niklu wynosi 24% wagowych.

Przykład 3

Otrzymywanie katalizatora Ni-NiF₂-MgF₂ poprzez redukcję uprzednio kalcynowanego prekursora katalizatora otrzymanego jak w przykładzie 1.

Otrzymany prekursor katalizatora wg przykładu 1 poddano kalcynacji w powietrzu w temperaturze 500°C, a następnie redukowano wodorem w temperaturze 500°C w sposób opisany w przykładzie 2.

W celu kalcynacji prekursora katalizatora otrzymanego jak w przykładzie 1, 2 g prekursora katalizatora umieszczono w tyglu porcelanowym i umieszczono w piecu oporowym przy dostępie powietrza. Piec ogrzewano z szybkością 10 K/min do temperatury 500°C a następnie prowadzono kalcynację przez okres 2 godz. w temperaturze 500°C. Po tym czasie piec ochłodzono do temperatury pokojowej. Tak otrzymany kalcynowany prekursor katalizatora redukowano wodorem w temperaturze 500°C według procedury opisanej w przykładzie 2. Uzyskany katalizator posiada strukturę zbliżoną do katalizatora z przykładu 2, co potwierdza rentgenogram proszkowy (analiza XRD) przedstawiona na fig. 5. Potwierdza on obecność refleksów 27,1; 35,0; 40,2; 43,5; 53,3° kąta 2θ pochodzących od roztworu stałego założonego z NiF₂ i MgF₂ o strukturze typu rutylu oraz obecność metalicznego niklu – refleksy przy 44,5; 51,8; 76,3° kąta 2θ.

Przykład 4

Otrzymywanie prekursora katalizatora Ni-NiF₂-MgF₂ zawierającego 25% molowych NiF₂ i 75% molowych MgF₂.

Prekursor katalizatora o składzie: 25% molowych NiF₂ i 75% molowych MgF₂, otrzymano w procesie strącania prowadzonym w temperaturze pokojowej, a jako surowce zastosowano mieszaninę azotanów(V) niklu i magnezu oraz fluorek amonu.

W zlewce A rozpuszczono 19,23 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ oraz 7,27 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w 100 ml wody. W zlewce B w 150 ml wody rozpuszczono 74,08 g NH_4F (10-krotny nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej). Intensywnie mieszając wlewano roztwór A do roztworu B. Następnie mieszano przez godzinę w temperaturze pokojowej. Po tym czasie zawartość zlewki odwirowano. Do otrzymanego osadu dodano 50 ml metanolu i mieszano przez 1 godzinę w celu przemycia osadu. Ponownie odwirowano. Osad ponownie zalano 50 ml metanolu i mieszano przez 20 godzin. Po tym czasie osad ponownie odwirowano i wysuszono w suszarce w temperaturze $120^\circ C$ przez 24 godz.

Przykład 5

Otrzymywanie katalizatora Ni-NiF₂-MgF₂ poprzez bezpośrednią redukcję prekursora katalizatora jak w przykładzie 4.

Otrzymany prekursor katalizatora wg przykładu 4 zredukowano w przepływie wodoru w piecu rurowym w temperaturze $500^\circ C$. Łódyczkę porcelanową napełnioną 2 g prekursora katalizatora wg przykładu 4 umieszczono w rurze pieca rurowego. Początkowo przepłukiwano rurę helem z szybkością 100 ml/min przez 15 min w temperaturze pokojowej. Następnie włączono przepływ wodoru z szybkością 100 ml/min i włączono ogrzewanie pieca z szybkością 10 K/min. Po osiągnięciu temperatury $500^\circ C$ prowadzono dalej redukcję w przepływie wodoru przez okres 5 godz. Po tym czasie ochłodzono piec do temperatury pokojowej w przepływie wodoru a następnie, już w temperaturze pokojowej przepłukano helem przez 15 min a następnie pasywowano w przepływie 2% obj. tlenu w helu przez 30 min w temperaturze pokojowej. Wyjęto katalizator z rury pieca a zawartość łódyczki porcelanowej przesypano do fiolki, w której go przechowywano. Na figurze 3 przedstawiono rentgenogram proszkowy otrzymanego katalizatora. Analiza potwierdza obecność refleksów przy $27,1; 35,0; 40,2; 43,5; 53,3^\circ$ kąta 2θ pochodzących od roztworu stałego założonego z NiF_2 i MgF_2 o strukturze typu rutyli oraz obecność metalicznego niklu – refleksy przy $44,5; 51,8; 76,3^\circ$ kąta 2θ . Badania niskotemperaturowej adsorpcji azotu wykazały powierzchnię właściwą katalizatora wynoszącą $69,8 m^2/g$. Badania chemisorpcji wodoru na tym katalizatorze wykazały, że jego pojemność chemisorpcyjna wynosi $0,26 cm^3/g$ katalizatora, co odpowiada powierzchni metalicznego niklu $0,9 m^2/g$ katalizatora. Z analizy XRD wynika, że całkowita ilość metalicznego niklu wynosi 5% wagowych.

Przykłady 6–12

Reakcja uwodornienia toluenu w fazie gazowej

Reakcję uwodornienia toluenu prowadzono w fazie gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorze przepływowym ze stałym złożem katalizatora. Katalizator otrzymany w przykładzie 2 (85% NiF_2 – 15% MgF_2) w ilości 50 mg umieszczono w reaktorze szklanym na warstwie waty kwarcowej. Katalizator utworzył na warstwie waty kwarcowej złożę stałe o wysokości 5 mm. Toluen podawano na katalizator metodą barbotażu w przepływie wodoru 50 ml/min. Utrzymywano stężenie toluenu na poziomie $0,75 \mu mol/ml$. W tabeli 1 podano warunki reakcji w poszczególnych przykładach. W każdym kolejnym przykładzie używano katalizatora z poprzedniego przykładu z wyjątkiem przykładu 6, w którym użyto świeżej próbki katalizatora.

Przed reakcją katalizator poddano aktywacji in-situ przez 1 godz. w przepływie wodoru w temp. $500^\circ C$.

Tabela 1

Przykład	Temperatura [$^\circ C$]	Czas [min]	Konwersja [%]
6	75	20	4,92
7	100	20	19,7
8	125	20	47,4
9	150	20	87,6
10	175	20	100,0
11	200	20	97,1
12	225	20	80,8

Analizę produktów reakcji prowadzono metodą chromatografii gazowej.

Na figurze 6 przedstawiono zależność konwersji toluenu od temperatury według przykładów 6–12.

Przykład 13–19

Reakcja uwodornienia toluenu w fazie gazowej na niklu Raneya

Nikiel Raneya otrzymano z komercyjnego stopu 50% Ni – 50% Al firmy Fluka. 5 g stopu zawieszono w 20 ml wody destylowanej i powoli dodano 50 ml 30%-owego wodnego roztworu NaOH a następnie mieszano na mieszadle magnetycznym przez 2 godz., po czym odwirowano. Do osadu dodano powtórnie 30 ml 30%-owego wodnego roztworu NaOH i mieszano przez 1 godz. Osad odwirowano i przepłukano wodą destylowaną w ilości 80 ml na mieszadle magnetycznym przez 1 godz. Następnie osad odwirowano i przepłukano etanolem w ilości 50 ml na mieszadle magnetycznym przez 15 min, po czym odwirowano i zalano 50 ml etanolu. W tym stanie osad niklu Raneya przechowywano pod warstwą etanolu. 2 ml zawiesiny tak przygotowanego Ni Raneya umieszczono w łódce porcelanowej i umieszczono w piecu rurowym. Następnie odparowano zawiesinę w przepływie helu 100 ml/min przez 2 godz. w temperaturze 120°C. Piec schłodzono do temperatury pokojowej i przepłukiwano mieszaniną 2% obj. tlenu w helu przez 30 min w celu pasywacji powierzchni niklu.

Reakcję uwodornienia toluenu na niklu Raneya prowadzono w fazie gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym w reaktorze przepływowym ze stałym złożem katalizatora. Tak przygotowany nikiel Raneya w ilości 50 mg umieszczono w reaktorze szklanym na warstwie waty kwarcowej. Katalizator utworzył na warstwie waty kwarcowej złożę stałe o wysokości 5 mm. Toluen podawano na katalizator metodą barbotażu w przepływie wodoru 50 ml/min. Utrzymywano stężenie toluenu na poziomie 0,75 $\mu\text{mol/ml}$. W tabeli 2 podano warunki reakcji w poszczególnych przykładach. W każdym kolejnym przykładzie używano katalizatora z poprzedniego przykładu z wyjątkiem przykładu 13, w którym użyto świeżej próbki katalizatora.

Przed reakcją katalizator poddano aktywacji in-situ przez 1 godz. w przepływie wodoru w temp. 400°C.

Tabela 2

Przykład	Temperatura [°C]	Czas [min]	Konwersja [%]
13	75	20	1,2
14	100	20	3,0
15	125	20	12,5
16	150	20	36,3
17	175	20	79,8
18	200	20	59,2
19	225	20	30,6

Na figurze 6 przedstawiono zależność konwersji toluenu od temperatury według przykładów 13–19. Najwyższą konwersję toluenu ~80% uzyskano w temperaturze 175°C, przy czym katalizator według wynalazku umożliwił w tych samych warunkach konwersję niemal 100%-ową. Katalizator według wynalazku charakteryzuje wyższa aktywność niż niklu Raneya w każdej z badanych temperatur. W temperaturze 100°C katalizator według wynalazku umożliwił 20% konwersji toluenu do metylocykloheksanu, podczas gdy aktywność niklu Raneya w tych warunkach jest bliska zeru. Zaletą katalizatora według wynalazku jest także to, że jego aktywność tylko nieznacznie zmienia się w zakresie temperatur 150–200°C, co wskazuje na jego dużą tolerancję na zmianę warunków reakcji. W tym samym czasie nikiel Raneya charakteryzują silne wahania aktywności w temperaturach 150 i 200°C w porównaniu z optymalną dla niego temperaturą 175°C.

Spis figur

- Figura 1. Zależność powierzchni niklu metalicznego wyznaczonej metodą chemisorpcji wodoru dla katalizatora 85% NiF₂ – 15% MgF₂ od czasu redukcji w temperaturze 450°C.
- Figura 2. Rentgenogram proszkowy katalizatora 85% NiF₂ – 15% MgF₂ po redukcji w wodrze przez 5 godz. w temperaturze 500°C.
- Figura 3. Rentgenogram proszkowy katalizatora 25% NiF₂ – 75% MgF₂ po redukcji w wodrze przez 5 godz. w temperaturze 500°C.
- Figura 4. Aktywność długoterminowa katalizatora 85% NiF₂ – 15% MgF₂ redukowanego w temperaturze 500°C przez 5 godz. w reakcji uwodornienia toluenu do metylocykloheksanu. Reakcję prowadzono w temperaturze 175°C.
- Figura 5. Rentgenogram proszkowy katalizatora 85% NiF₂ – 15% MgF₂ utlenionego w powietrzu przez 2 godz. w temperaturze 500°C a następnie redukowanego w wodrze przez 5 godz. w temperaturze 500°C.
- Figura 6. Zależność konwersji toluenu od temperatury dla katalizatorów 85% NiF₂ – 15% MgF₂ i niklu Raneya. Przed reakcją katalizator 85% NiF₂ – 15% MgF₂ redukowanego in situ przez 1 godz. w temperaturze 500°C a nikiel Raneya przez 1 godz. w temperaturze 400°C.

Na figurach 2, 3 i 5 symbolem ♦ oznaczono położenie refleksu pochodzącego od metalicznego niklu. (Wyckoff R.W.G. Crystal Structures 1 (1963) 7–83 Interscience Publishers, New York).

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator niklowy, **znamienny tym**, że zawiera roztwór stały NiF₂ i MgF₂ zawierający metaliczny nikiel w ilości od 5 do 50% korzystnie od 20 do 30% wagowych niklu metalicznego, resztę stanowi roztwór stały NiF₂-MgF₂ w ilości 50–95% wagowych.
2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera od 20% do 85% molowych NiF₂ oraz od 80% do 10% molowych MgF₂.
3. Katalizator według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że powierzchnia metalicznego niklu wynosi 0,5 do 25,0 m²/g katalizatora, korzystnie 2,0 do 20,0 m²/g katalizatora.
4. Sposób wytwarzania katalizatora niklowego według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że roztwór stały NiF₂-MgF₂ poddaje się redukcji wodorem.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że roztwór stały NiF₂-MgF₂ wytwarza się w procesie strącenia mieszanego fluorku niklowo-magnezowego z roztworu azotanu(V) niklu(II) i azotanu(V) magnezu poprzez dodanie roztworu fluorku amonowego w ilości nie mniejszej niż stechiometryczna, przy czym stosunek molowy azotanu(V) niklu(II) do azotanu(V) magnezu wynosi od 1:9 do 9:1.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się w temperaturze 350 do 550°C, korzystnie nie niższej niż 400°C.
7. Sposób według zastrz. 5 albo 6, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się tak długo, aby co najmniej 5% całkowitej ilości niklu przeprowadzić w formę metaliczną, korzystanie powyżej 10%, najkorzystniej 20 do 30% po czym katalizator pasywuje się w przepływie mieszaniny tlenu w helu w temperaturze pokojowej.
8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że do pasywacji stosuje się mieszaninę 2% tlenu w helu.
9. Zastosowanie katalizatora według zastrzeżenia 1 w reakcjach uwodornienia związków zawierających pierścienie aromatyczne.
10. Zastosowanie według zastrz. 9, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w reakcjach prowadzonych w fazie gazowej w temperaturze 125 do 225°C.

Rysunki

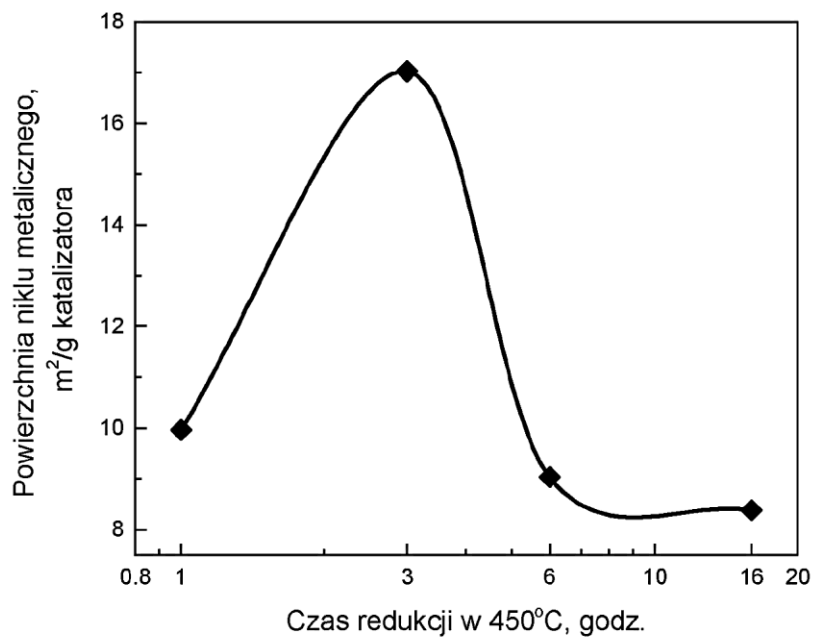


Fig. 1

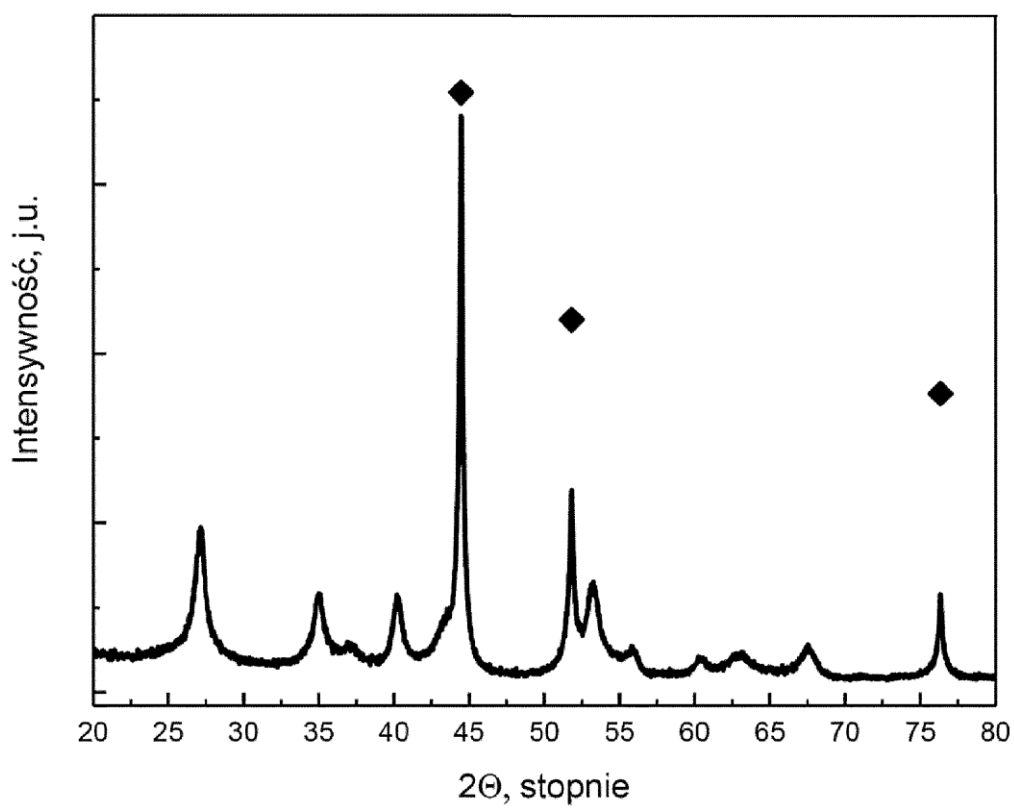
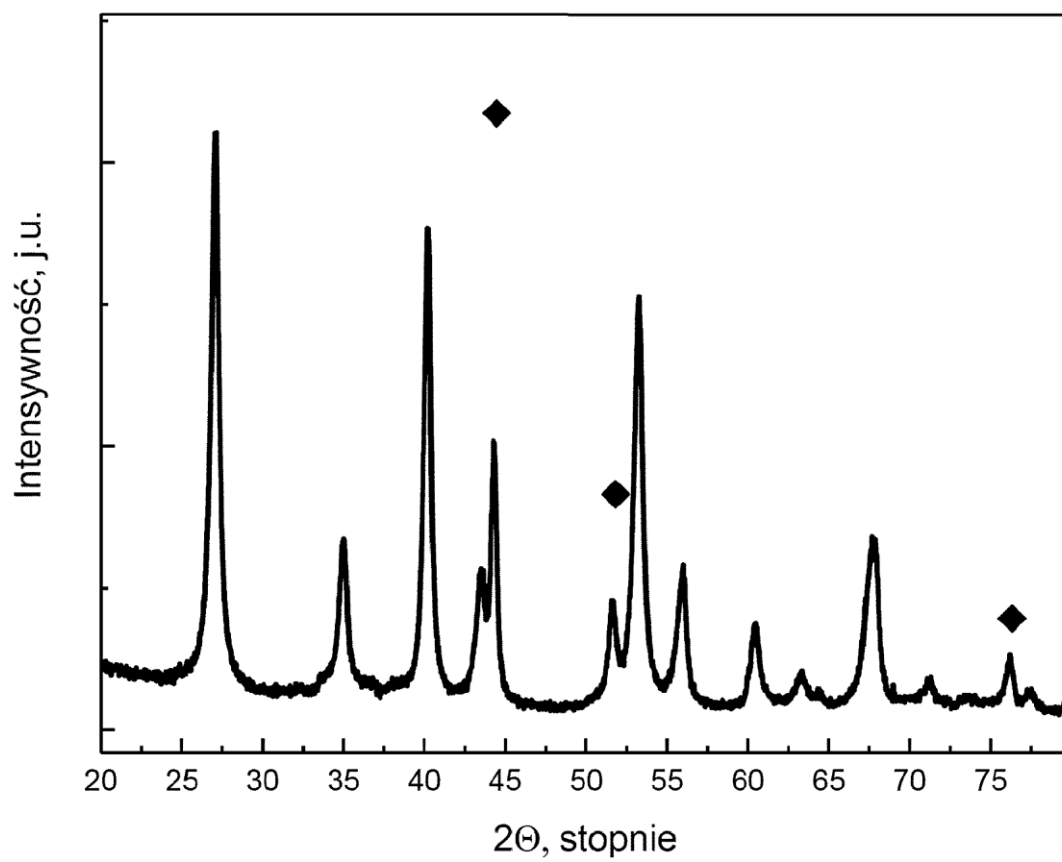
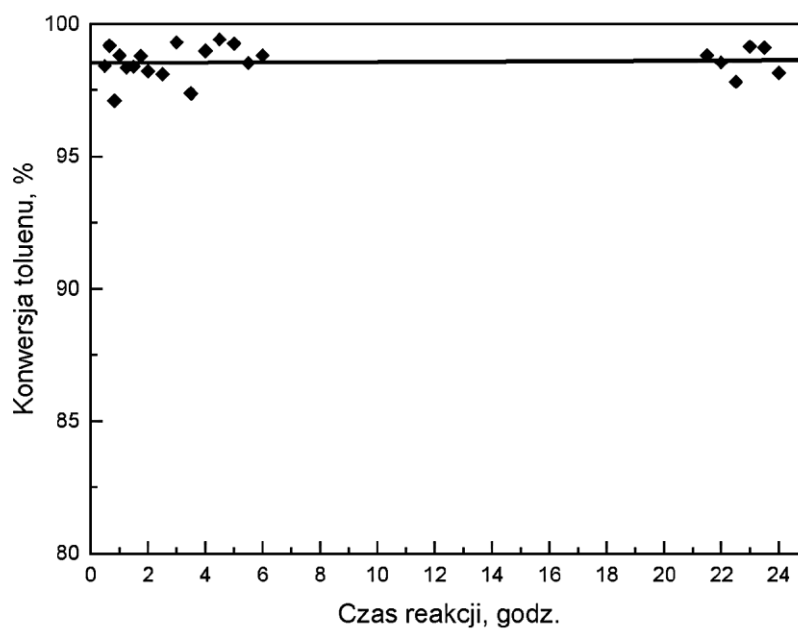
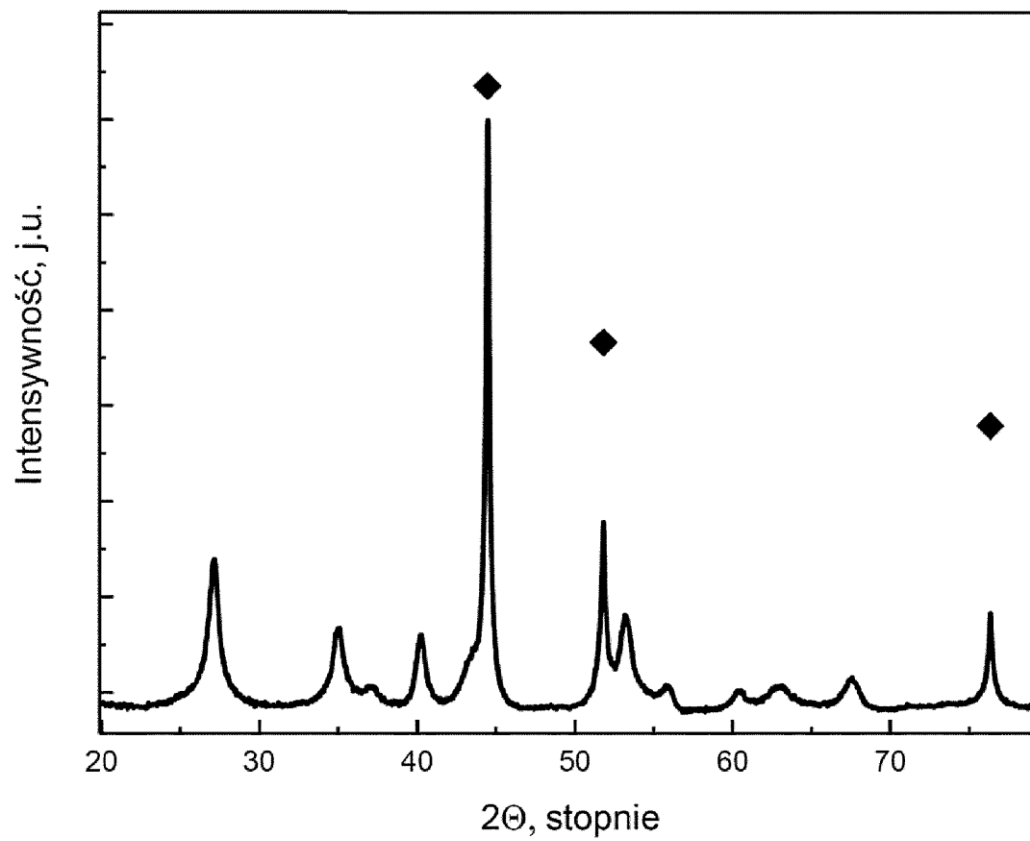
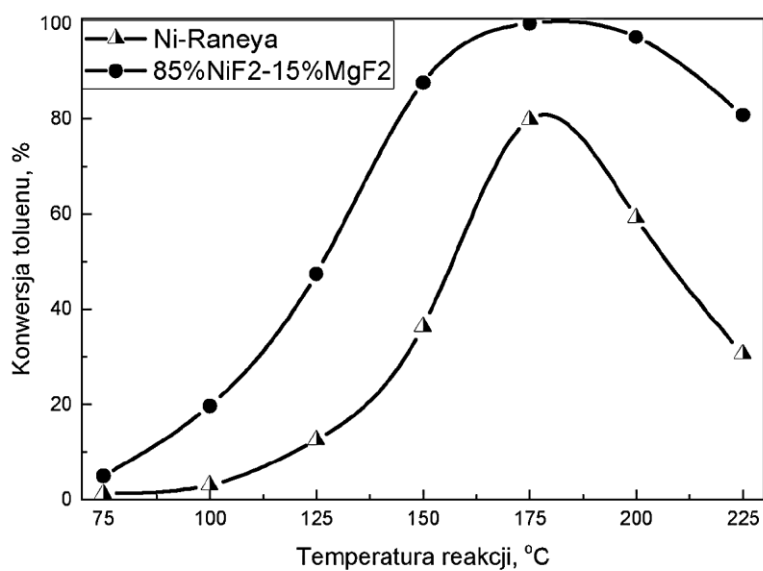


Fig. 2

**Fig. 3****Fig. 4**

**Fig. 5****Fig. 6**