



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 24.XII.1964 (P 106 770)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 22.II.1966

Kl. 12 g, 4/01

MKP B 01 j 11/58

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Zdzisław Tomasiak, dr inż. Józef Wrzyszczyk

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska (Zakład Technologii Nafty i Paliw Płynnych), Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora do reformowania benzyny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora stanowiącego głównie tlenek glinowy i zawierającego chlorowec oraz platynę służącego do reformowania benzyny czyli nadawania benzynie korzystniejszych właściwości w zastosowaniu do napędów silników spalinowych, które to właściwości wyraża się liczbą oktową. Reformowanie polega na poddawaniu benzyny reakcji katalitycznej w obecności wodoru lub gazu zawierającego wodór pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Jako katalizator do reformowania benzyny metodą zwaną platformowaniem, służy z reguły aktywny tlenek glinowy z dodatkiem chlorowca i platyny.

W wyniku badania właściwości katalizatorów nie różniących się w zasadzie składem chemicznym lecz otrzymywanych różnymi znanymi sposobami stwierdzono, że najlepsze wyniki daje katalizator otrzymany w następujący sposób. Do świeżo wytworzonego wodorotlenku glinowego wprowadza się kwas solny jako nośnik chloru, a następnie podczas dokładnego mieszania wprowadza się świeżo utworzony siarczek platyny, który uzyskuje się działaniem siarkowodoru na wodny roztwór kwasu chloroplatynowego. Następnie wprowadza się do mieszaniny wodę utlenioną w celu utlenienia siarczku. Po odparowaniu względnie odsączeniu lub odwirowaniu wody wilgotną masę formuje się, suszy i wypraża w atmosferze utleniającej, zwłaszcza w strumieniu po-

2

wietrza. Skład chemiczny takiego katalizatora wynosi na przykład 98% Al_2O_3 , 1,5% Cl, 0,5% Pt w przeliczeniu na suchą substancję. W katalizatorze tym po jego kalcynacji drogą chemisorpcji wodoru oznaczono stopień rozdrobnienia platyny, który wyraża się wielkością krystalitów 100—300 Å.

Wynalazek opiera się na stwierdzeniu, że jeżeli w katalizatorze nie różniącym się ogólnym składem chemicznym od znanych katalizatorów osiągnąć wielkość krystalitów platyny poniżej 50 Å, katalizator wykazuje znacznie większą aktywność. Istota wynalazku polega na znalezieniu sposobów uzyskania takiej dyspersji platyny w katalizatorze.

Według wynalazku wytrąca się siarczek platyny z wodnego roztworu kwasu chloroplatynowego, jednakże postępuje się w sposób następujący. Albo stosuje się roztwór kwasu chloroplatynowego o stężeniu poniżej 0,5% i wytrącanie prowadzi się na zimno, albo do kwasu chloroplatynowego o większym stężeniu dodaje się równocześnie koloidu ochronnego. Jako koloidu ochronny może być zastosowana skrobia rozpuszczalna, guma arabska, żelatyna, białko itp.

Ilość koloidu ochronnego w zależności od jego rodzaju może wynosić np. od 0,5 do 10% w przeliczeniu na kwas chloroplatynowy. Przy zastosowaniu koloidu ochronnego stężenie kwasu chloroplatynowego może wynosić w roztworze do 2%, a temperatura siarkowodorowania może być pod-

wyższona do 100°. Siarczek platyny otrzymany według jednej lub drugiej odmiany sposobu stanowi roztwór koloidalny o szczególnie wysokim stopniu zdyspersgowania.

Siarczek ten wprowadza się do wodnej zawiesiny wodorotlenku glinowego wytworzonego w znany sposób, a zwłaszcza otrzymanego przez hydrolizę izopropylanu glinu we wrzącej wodzie i przeprowadza dalsze operacje w celu uzyskania katalizatora. Katalizator otrzymany według wynalazku daje wyniki reformowania benzyny nieosiągalne przy zastosowaniu katalizatorów znanych. Badanie tego katalizatora za pomocą chemisorpcji wykazuje wielkość krystalitów platyny poniżej 50 Å.

Przykład 1. Do zawiesiny wodorotlenku glinowego otrzymanej przez hydrolizę 800 g destylowanego izopropylanu glinu w 3 litrach wrzącej wody dodano 10 ml 34%-owego kwasu solnego, co stanowi 2% Cl licząc na bezwodny tlenek glinowy. Do zawiesiny tej wprowadzono koloidalny roztwór siarczku platyny otrzymany jak następuje: do 42 ml 2%-owego roztworu wodnego kwasu chloroplatynowego dodano 0,02 g skrobi rozpuszczalnej, następnie wprowadzono siarkowodor w temperaturze 25° do stałego zabarwienia roztworu, co trwało około 1 godziny. Po wprowadzeniu i dokładnym wymieszaniu siarczku platyny wprowadzono następnie 20 ml 20%-owej wody utlenionej. Część wody z zawiesiny odparowano, aby uzyskać masę nadającą się do formowania. Uformowano pastylki o ϕ około 2 mm, które suszono przez 24 godziny w temperaturze podwyższonej od 60° do 150°, po czym wyprażono podnosząc temperaturę do 600° i utrzymując ją w ciągu 16 godzin. Otrzymano w ten sposób 200 g katalizatora zawierającego 0,2% platyny. Katalizator ten w dalszym ciągu opisu oznaczony jest literą A.

Przykład 2. Do wodnej zawiesiny wodorotlenku glinowego otrzymanej jak w przykładzie 1 wprowadzono koloidalny roztwór siarczku platyny jak następuje: do 420 ml 0,2%-owego roztworu kwasu chloroplatynowego wprowadzono siarkowodor w temperaturze pokojowej do stałego zabarwienia roztworu, co trwało około 1 godziny. Następnie przeprowadzono wszystkie dalsze zabiegi ściśle jak w przykładzie 1. Katalizator ten w dalszym ciągu opisu oznaczony jest literą B.

W celu porównania właściwości katalizatorów A i B otrzymanych przy zastosowaniu dwóch odmian sposobu według wynalazku z katalizatorem

otrzymanym w sposób znany przygotowano katalizator porównawczy.

Wytworzenie tego katalizatora różniło się od podanych powyżej przykładów jedynie tym, że siarczek platyny otrzymano jak następuje. Do 42 ml 2%-owego kwasu chloroplatynowego wprowadzono siarkowodor w temperaturze pokojowej do stałego zabarwienia roztworu, co trwało również 1 godzinę. Katalizator wytworzony przy zastosowaniu tego siarczku otrzymanego sposobem znanym oznaczony jest nazwą „znany”. Na wszystkich trzech katalizatorach przeprowadzono w identycznych warunkach reformowanie tego samego surowca. Poniższa tablica zawiera zestawienie wyników.

	Katalizator		
	A	B	„znany”
Wydajność niesfabilizowanego reformatu	90,0	90,5	92,6
Zawartość węglowodorów aromatycznych w reformacie w procentach wagowych	57,0	56,1	47,0
Liczba oktanowa reformatu bez czterotlenku ołowiu	74,8	75,0	68,0

Z tablicy wynika istotna przewaga katalizatorów A i B otrzymanych w sposobie według wynalazku nad katalizatorem otrzymanym w sposób znany.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora do reformowania benzyny przez wytwarzanie zawiesiny wodorotlenku glinowego i wprowadzenie do niej chlorowca, zwłaszcza pod postacią chlorowodoru, oraz siarczku platyny otrzymanego działaniem siarkowodoru na roztwór kwasu chloroplatynowego, odwadnianie zawiesiny, formowanie tabletek, suszenie i wyprażanie, **znamienny** tym, że do zawiesiny wodorotlenku glinowego otrzymanej przez hydrolizę izopropylanu glinu wprowadza się siarczek platyny pod postacią roztworu koloidalnego, który otrzymuje się działaniem siarkowodoru na zimno na roztwór kwasu chloroplatynowego o stężeniu poniżej 0,5% lub działaniem siarkowodoru na roztwór kwasu chloroplatynowego o temperaturze do 100° po uprzednim dodaniu do tego roztworu koloidu ochronnego.