

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49905

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 15.VII.1963 (P 102 554)

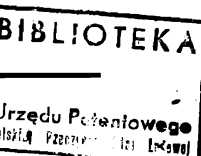
Pierwszeństwo:

Opublikowano: 5.X.1965

Kl. 23 b, 1/05

MKP C 10 g

UKD



Współtwórcy wynalazku: prof. dr Zdzisław Tomasik, dr inż. Jerzy Grzechowiak, mgr inż. Józef Lipman

Właściciel patentu: Zakłady Koksochemiczne „Blachownia”, Blachownia Śląska, (Polska)

Sposób katalicznego oczyszczania gazu zawierającego wodór, stosowanego do uwodarniającej rafinacji węglowodorów

1

W celu polepszenia właściwości różnych węglowodorów pochodzenia ropnego lub węglowego, stosuje się katalityczną rafinację uwodarniającą. Ze względu na wysoką cenę czystego wodoru, stosuje się do tego celu różne gazy zawierające wodór jak gaz koksowniczy, wytłewny, syntezowy, porafinacyjny, pirolityczny itp. Stosowaniu tych gazów w procesie katalitycznym towarzyszy wydzielanie się w aparaturze osadu o charakterze kokсовым. Stanowi to niepożądane zjawisko powodujące zaburzenia np. zanieczyszczanie katalizatora, zatykanie rurociągów itp. Znane jest wiele sposobów wstępnej obróbki tych gazów aby uniknąć powstawania osadu kokсового. Na przykład według opisu patentowego nr 41334 gaz zawierający wodór oczyszcza się przed rafinacją lub podczas rafinacji, przez przeprowadzanie go w odpowiedniej temperaturze przez katalizatory uwodarniające, zwłaszcza katalizatory zawierające głównie metale grupy VI i VIII układu periodycznego. Według opisu patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1.025.548 gaz koksowniczy oczyszcza się przez przeprowadzanie go przez rozżarzony koks w komorze pieca koksowniczego w końcowym okresie koksowania. W dziele W. Kröniga „Die katalytische Druckhydrierung von Kohlenteeren und Mineralölen” wyd. 1950, opisany jest sposób oczyszczania gazów zawierających wodór polegający na przepuszczaniu gazu w odpowiedniej temperaturze przez katalizator srebrowy lub miedziowy, bądź

2

katalizator z chromianu srebra osadzonego na pumeksie. Postępowanie to ma na celu usunięcie tlenu z gazu, gdyż nawet minimalne ilości tlenu wywołują wtórne utlenienie węglowodorów poddawanych rafinacji, a to z kolei jest przyczyną wytrącania się osadu.

Przeprowadzone badania wykazały, że przy rafinowaniu węglowodorów korzystnie jest stosować katalizator z chromianu srebra osadzony na bentonicie. W celu nadania mineralnemu bentonitowi dostatecznej chłodności wytrawia się go wstępnie kwasem siarkowym. Katalizator przygotowuje się przez nasycanie wytrawionego bentonitu wodnym roztworem chromianu potasowego i kwasu chromowego, przy czym po wysuszeniu i wyprażeniu, nasycza się go roztworem azotanu srebrowego, ponownie suszy i praży. Otrzymany katalizator o składzie 2% H₂O, 8% Cr₂O₃ i 2% Ag₂O stosuje się w postaci pastylek. Gaz koksowniczy przepuszczany przez ten katalizator w temperaturze około 300° pod ciśnieniem około 55 atm, kierowany następnie do katalitycznej uwodarniającej rafinacji surowego benzolu na katalizatorze molibdenowym przy temperaturze 350 — 400°, nie powoduje wydzielania osadu o charakterze koksu. Katalizator ten przyjęty jest za pewnego rodzaju wzorec, gdyż po przepuszczeniu przez niego gazu zawartość tlenu w tym gazie spada z pierwotnej zawartości 0,5 — 0,63% do 0,017% objętościowych i usunięty zostaje całkowicie acetylen, którego pierwotna za-

wartość wahała się w granicach 0,11 — 0,21% objętościowych.

Stwierdzono niespodziewanie, że do oczyszczania gazu zawierającego wodór można zastosować zamiast wyżej opisanego katalizatora bentonit należycie wytrawiony kwasem siarkowym. Działanie bentonitu jest tak samo skuteczne jak działanie katalizatora wzorcowego, natomiast jego cena jest bez porównania niższa. Ponadto bentonit nie wykazuje najmniejszej wrażliwości na siarkę zawartą w gazie. Jedyną trudnością napotkaną przy wytwarzaniu katalizatora bentonitowego bez jakichkolwiek dodatków aktywujących jest trudność pastylkowania bentonitu silnie wytrawionego kwasem. W związku z tym, okazało się konieczne stosowanie dodatków ułatwiających pastylkowanie i zwiększających mechaniczną wytrzymałość wyprażonych pastylek. Najkorzystniejszym dodatkiem polepszającym zdolność pastylkowania wytrawionego bentonitu, a zarazem nie mającym szkodliwego wpływu na właściwości katalityczne, okazał się niewielki dodatek surowego bentonitu.

Według wynalazku bentonit w postaci takiej w jakiej wy. obywa się go ze złoża suszy się w temperaturze około 110°, a następnie rozdrabnia i przesiewa. Tak przygotowany surowiec poddaje się aktywacji przez wytrawienie na gorąco kwasem siarkowym o stężeniu około 24%. Czas trwania aktywacji w zależności od właściwości danego minerału i wynosi około 4 godzin. Po ochłodzeniu odsącza się i przemywa wodą do uzyskania pH 6—7. Przemyty bentonit uciera się na jednorodną ciastowatą masę zarabiając go 10 — 30 częściami wagowymi kwasu siarkowego 20—30%-owego oraz dodając 5 — 50 części wagowych surowego tj. nie wytrawionego minerału na 100 części wagowych surowego minerału poddanego aktywacji. Masę formuje się dowolnym sposobem w ziarna o wymaganym kształcie i rozmiarze, a następnie suszy w temperaturze pokojowej i w temperaturze około 120°. Tak przygotowany katalizator po wyprażeniu

w temperaturze 450 — 600° przez okres conajmniej 1 godziny nadaje się do zastosowania.

Przykład. 150 kg minerału bentonitu pochodzącego z Chmielnika sproszkowano i przesiano przez sito o oczkach 0,06 mm. Proszek ten poddano wytrawianiu kwasem siarkowym około 24%-owym w ilości 300 litrów podczas gotowania pod chłodnicą zwrotną w ciągu czterech godzin. Po ukończeniu wytrawiania i odsączeniu, dodano około 45 kg surowego bentonitu sproszkowanego jak wyżej i 30 litrów tego samego kwasu. Zarobiono na jednorodną masę i uformowano pastylki. Pastylki najpierw suszono w temperaturze pokojowej, następnie w 120°, po czym prażono w temperaturze 500 — 550° w ciągu czterech godzin. Otrzymano katalizator o wytrzymałości mechanicznej powyżej 100 kg na 1 cm².

Przez tak otrzymany katalizator przepuszczano gaz koksowniczy w ciągu 6 tysięcy godzin, przy czym w gazie uchodzącym kontrolowano zawartość acetyleny i tlenu stosując w różnych 150 — 400°, przy ciśnieniu 55 atm i przy obciążeniu około 4 tys. Nm³/m³.h. Przez cały czas pracy katalizatora otrzymywano gaz praktycznie wolny od acetyleny i nie zawierający ponad 0,02% tlenu. Aktywność katalizatora nie obniżyła się więc w tym czasie.

Gaz w ten sposób wstępnie traktowany prowadzono do reaktora, w którym poddawano rafinacji uwodarniającej surowy benzol oraz inne węglowodory. W żadnym przypadku nie stwierdzono wydzielania się osadu o charakterze koksu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób katalitycznego oczyszczania gazu zawierającego wodór, stosowanego do uwodarniającej rafinacji węglowodorów, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się bentonit mineralny uprzednio wytrawiony kwasem siarkowym, około 24%-owym przemyty wodą oraz uformowany w postaci pastylek z dodatkiem surowego bentonitu mineralnego przy użyciu kwasu siarkowego, wysuszony oraz wyprażony.