



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.08.77 (P. 200039)

Pierwszeństwo: 06.08.76 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.78

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl.² B01J 21/00
C10G 1/08

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polski Związek Radziecki

Twórcy wynalazku: Donald Charles Cronauer, William Louis Kehl

Uprawniony z patentu: Gulf Research and Development Company,
Pittsburgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

Katalizator uwodorniania materiału węglowego

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator uwodorniania materiału węglowego zawierający metal uwodorniający naniesiony na spinel magnezowo-glinowy.

Zastosowanie glinianu magnezu ($MgAl_2O_4$) jako nośnika metali o właściwościach katalitycznych, a także stosowanie takiego katalizatora do uwodorniania węgla omówiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3728252. Ponieważ uwodornianiu węgla towarzyszy zwykle uboczne wydzielanie się pierwiastkowe węgla, który ma tendencję do pokrywania powierzchni katalizatora powodując jego dezaktywację, pożądane jest zmniejszenie jego odkładania się tak, aby zachować aktywność uwodorniającą katalizatora uwodorniania przez znaczny okres czasu.

Stwierdzono, że przy uwodornianiu stałego materiału węglowego, takiego jak węgiel kamienny, w obecności katalizatora uwodorniania naniesionego na spinel magnezowo-glinowy, ilość węgla odkładającą się na nośniku można znacznie zmniejszyć jeśli uwodornianie prowadzi się w obecności nowego katalizatora.

Katalizator uwodorniania według wynalazku zawiera spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu o wzorze $Mg_xAl_2O_{3+x}$, w którym x oznacza liczbę zawartą w granicach 0,10–0,40 korzystnie 0,20–0,30 oraz nałożony na niego co najmniej jeden metal mający właściwości uwodorniania.

Katalizator według wynalazku można wytwarzać znanyymi sposobami, które zapewniają obecność poszczególnych składników nośnika w podanych powyżej ilościach. Sposób konwencjonalny polega na rozpuszczaniu

2

w wodzie soli magnezu i soli glinu w stosunku molowym metalicznego magnezu do metalicznego glinu w zakresie około 0,10:2–0,40:2, korzystnie około 0,2:2–0,3:2. Przykładami soli magnezu, które można używać są chlorek magnezu, azotan magnezu, siarczan magnezu itp. Przykładami soli glinu są chlorek glinu, azotan glinu, siarczan glinu itp.

Następnie wytwarza się wolny od metali alkalicznych wodny roztwór zasady, przy użyciu na przykład wodorotlenku amonowego lub węgla amonowego, i posiadający pH około 9–14, korzystnie około 11–12.

Te dwa roztwory, wprowadza się oddzielnie w sposób ciągły do naczynia zawierającego wodę, stale mieszając. Oba strumienie wprowadza się do wody tak, aby utrzymywać pH wytwarzanej mieszaniny w zakresie około 8,5–10, korzystnie 9–9,5. Dodawanie tych roztworów do wody prowadzi się aż do całkowitego wyczerpania roztworu soli magnezu i glinu.

Następnie mieszaninę energicznie miesza się przez dalsze 15–30 minut, celem zapewnienia pełnego przebiegu pożądanej reakcji. Otrzymany produkt odsączają się, a placek filtracyjny przemywa wodą, celem usunięcia z niego soli amonowych. Placek filtracyjny suszy się w strumienia powietrza w temperaturze około 110°C–130°C w celu usunięcia wody, a następnie poddaje się kalcynacji w powietrzu w temperaturze około 500°C–550°C przez okres około 12–20 godzin. Otrzymany w ten sposób nośnik stanowi spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu.

Naniesienie metalu mającego właściwości uwodornia-

nia na spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu, otrzymany powyżej można przeprowadzić w dowolny znany sposób. Na przykład, jeśli pożądane jest naniesienie niklu, tytanu i molibdenu na nośnik spinelowy o deficycie magnezu, wówczas składniki te można kolejno nanosić na nośnik w następujący sposób: najpierw nośnik impregnuje się roztworem soli molibdenu, na przykład $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, suszy w temperaturze 121°C , a następnie kalcynuje w powietrzu w temperaturze 538°C w ciągu 10 godzin, tak otrzymany produkt impregnuje się solą niklu, na przykład $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, suszy w temperaturze 121°C , a następnie kalcynuje w powietrzu w temperaturze 538°C w ciągu 10 godzin, na koniec otrzymany produkt impregnuje się solą tytanu, na przykład TiCl_4 , w rozcieńczonym roztworze amoniaku, suszy w temperaturze 121°C , a następnie kalcynuje w powietrzu w ciągu 10 godzin.

Jeśli na przykład jako metal uwodorniający stosuje się nikiel, kobalt i molibden, wówczas spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu można impregnować solą molibdenu, na przykład w sposób opisany wyżej, suszyć w temperaturze 121°C , impregnować roztworem zawierającym azotan niklu lub azotan kobaltu, suszyć w temperaturze 121°C , a następnie kalcynować w temperaturze 538°C , w ciągu 10 godzin. Materiały otrzymane w każdym z tych przypadków będą stanowiły nowe katalizatory.

W katalizatorze można stosować dowolny znany składnik uwodorniający, lecz w korzystnym przypadku katalizator według wynalazku zawiera co najmniej jeden składnik uwodorniający, wybrany z grupy obejmującej metale, siarczki metali i/lub tlenki metali spośród kombinacji około 2–25% korzystnie około 4–16% wagowo molibdenu i co najmniej dwu metali z grupy żelaza, gdzie metale grupy żelaza występują w takich ilościach, aby stosunek atomowy każdego z tych metali do molibdenu wynosił poniżej około 0,4, lub kombinacji około 5–40% korzystnie około 10–25% wagowych niklu i wolframu, gdzie stosunek atomowy wolframu do niklu wynosi około 1:0,1–5, korzystnie około 1:0,3–4, przy czym składnik uwodorniający jest naniesiony na porowate podłoże.

Korzystnymi metalami uwodorniającymi są nikiel, kobalt, tytan, molibden i wolfram. Katalizatory zawierające molibden i metale grupy żelaza mogą zawierać molibden w ilości zwykle stosowanej, to jest około 2–25% molibdenu w przeliczeniu na całą ilość katalizatora, łącznie z porowatym nośnikiem. Można również stosować ilości molibdenu mniejsze od 2%, lecz zmniejsza to aktywność katalizatora. Ilości większe od 25% można również stosować, lecz nie zwiększa to aktywności katalizatora, a powoduje zbędne, dodatkowe koszty.

Korzystny katalizator zawiera około 4–16% wagowych molibdenu, najkorzystniej około 8%; około 2–10% wagowych niklu, najkorzystniej około 3% i około 1–5% wagowych kobaltu, najkorzystniej 1,5%, lub też około 2–10% wagowych tytanu, najkorzystniej około 5%. Wprawdzie trójskładnikowy katalizator zawierający molibden i metale grupy żelaza jest korzystniejszy, to jednak można również stosować katalizatory zawierające nikiel i wolfram.

W przypadku stosowania takiego katalizatora dwuskładnikowego korzystnie katalizator zawiera około 15–25% na przykład 19% wolframu i około 2–10% na przykład około 6% niklu naniesionych na nośnik. Stosu-

nek wagowy wolframu do niklu zawiera się korzystnie w granicach około 2:1 – 4:1. Ilości metali grupy żelaza w katalizatorach obydwu typów mogą być różne, o ile zachowane są wspomniane wyżej granice. Jednak w przypadku katalizatora zawierającego molibden i metale grupy żelaza korzystnie jest stosować jednak metal grupy żelaza w stosunku atomowym do molibdenu około 0,1–0,2 i stosować inny metal lub metale grupy żelaza w stosunku atomowym do molibdenu mniejszym od 0,1 a zwłaszcza około 0,05–0,1. W katalizatorze mogą występować wszystkie metale grupy żelaza, lecz korzystnie jest stosować jedynie dwa.

Ilość składnika uwodorniającego w przeliczeniu na czysty metal może wynosić odpowiednio około 0,5–60% wagowych na spinel magnezowo-glinowy, lecz zwykle wynosi ona w granicach około 5–45% wagowych katalizatora łącznie z nośnikiem. Wspomniane wyżej aktywne składniki uwodorniające mogą również występować w postaci mieszanin, z drugiej strony można również wykorzystać połączenie chemiczne tlenków i siarczków metali grupy żelaza z tlenkami i/lub siarczkami molibdenu.

Nośnik katalizatora posiada objętość porów około 0,25–0,8 cm^3/g , korzystnie około 0,45–0,8 cm^3/g , przy przeciętnej średnicy porów około 80–130 Å, korzystnie około 80–114 Å i powierzchni właściwej około 70–350 m^2/g , korzystnie około 250–300 m^2/g .

Jak już wspomniano wcześniej, stwierdzono, że jeśli stały materiał węglowy, taki jak węgiel kamienny, poddaje się uwodornianiu w obecności katalizatora uwodorniania naniesionego na nowy spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu, wówczas mniej węgla odkłada się na jednostkę powierzchni katalizatora, niż jeśli jako nośnik metalu katalizującego uwodorniania stosuje się normalny spinel magnezowo-glinowy (MgAl_2O_4).

Wynalazek jest bliżej zilustrowany w poniższych przykładach.

Przykład I. W 6 litrach wody destylowanej rozpuszczono 310 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i osobno w 20 litrach wody destylowanej rozpuszczono 9000 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Do mieszałnika zawierającego 10 litrów wody destylowanej dodano taką ilość NH_4OH , aby uzyskać pH 10,0. Roztwór soli magnezu i roztwór soli glinu starannie wymieszano i tak otrzymaną mieszaninę dodawano powoli do roztworu wodorotlenku amonowego, jednocześnie energicznie mieszając i dodając dodatkowe ilości NH_4OH w postaci oddzielnego strumienia, z szybkością tak dobraną, aby utrzymywać wartość pH na poziomie 10,0. Po zakończeniu dodawania mieszanie kontynuowano przez 45 minut, a następnie mieszanie przesączono.

Placek filtracyjny przemyto na filtrze 63 litrami wody i wysuszono w temperaturze 121°C . Suchy placek filtracyjny rozdrobniono do ziarn 14–30 mesh i kalcynowano w temperaturze 538°C w ciągu 10 godzin. Próbkę 68,55 g tak wytworzonego placzka filtracyjnego zaimpregnowano za pomocą 13,1 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, wysuszono w temperaturze 121°C i kalcynowano w temperaturze 538°C w ciągu 10 godzin. Nikiel wprowadzono na drodze impregnacji za pomocą 13,44 g $(\text{Ni}/\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, wysuszenia w temperaturze 121°C , a następnie kalcynacji w temperaturze 538°C w ciągu 10 godzin. Tytan dodano przez impregnację za pomocą 41,3 g TiCl_4 w rozcieńczonym roztworze NH_4OH i produkt wysuszono w temperaturze 121°C , a następnie kalcynowano w temperaturze 538°C . Końcowym produktem był spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu, mający wzór

$Mg_{0,1}Al_2O_{3,1}$, na który naniesiono nikiel w ilości 3% wagowych, tytan w ilości 5% wagowych i molibden w ilości 8% wagowych.

Przykład II. Powtórzono postępowanie według przykładu I, z tym, że użyto roztworu 1500 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ w 3,5 litrach wody destylowanej o 512 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w 4 litrach wody destylowanej. Otrzymano jako katalizator glinian magnezowy $MgAl_2O_4$, zawierający 3% wagowych niklu, 5% wagowych tytanu i 8% wagowych molibdenu.

Przykład III. W czasie energicznego mieszania połączono roztwory zawierające 1500 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ w 5 litrach wody destylowanej i 128 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w 1 litrze wody destylowanej. Następnie w 3 litrach wody destylowanej rozpuszczono 600 g węgla amonu i, po ogrzaniu do temperatury 75°C celem uzyskania klarownego roztworu i późniejszym ochłodzeniu, doprowadzono pH roztworu do wartości 10 przez dodanie NH_4OH . Do mieszalnika wprowadzono 3,5 litra wody i pH doprowadzono do wartości 9,0 dodając odpowiednią ilość NH_4OH . Roztwór soli glinowej i magnezowej oraz roztwór węglanu amonu dodano do mieszalnika przy energicznym mieszaniu utrzymując pH=9,0. Po przesączeniu płacek filtracyjnych poddano obróbce takiej jak w przykładzie I, a następnie wprowadzono nikiel, tytan i molibden. Kończącym produktem był spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu wyrażony wzorem $Mg_{0,25}Al_2O_{3,25}$ z naniesionymi 3% wagowymi niklu, 5% wagowymi tytanu i 8% wagowymi molibdenu.

Przykład IV. Postępowano tak jak w przykładzie III, stosując roztwór zawierający 1500 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ w 3,5 litrach wody destylowanej i roztwór zawierający 256 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ w 3 litrach wody. Jako końcowy produkt otrzymano spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu $Mg_{0,5}Al_2O_{3,5}$ z naniesionymi 3% wagowymi niklu, 5% wagowymi tytanu i 8% wagowymi molibdenu.

Przykład V. Postępowano według przykładu I, z tym, że otrzymanego produktu nie poddawano kalcynowaniu po impregnacji solą molibdenu, a jedynie suszono w temperaturze 121°C. Jednakże następnie podobnie jak w przykładzie I, prowadzono impregnację za pomocą soli niklu i tytanu. Otrzymany produkt końcowy stanowił spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu, mający wzór $Mg_{0,1}Al_2O_{3,1}$ z naniesionymi 3% wagowymi niklu, 5% wagowymi tytanu i 8% wagowymi molibdenu.

Przykład VI. Postępowano jak w przykładzie I, ale modyfikowano sposób impregnacji solą metali. 145,8 g próbkę wstępnie impregnowano za pomocą roztworu zawierającego 24,67 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, po czym impregnowany nośnik suszono w temperaturze 121°C. Następnie prowadzono impregnację za pomocą roztworu zawierającego 5,39 g azotanu niklu oraz 8,38 g azotanu kobaltu w proporcji jeden atom niklu na dwa atomy kobaltu, suszono w temperaturze 121°C i kalcynowano w powietrzu, w temperaturze 538°C przez 10 godzin. Otrzymany produkt końcowy stanowił spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu o wzorze $Mg_{0,1}Al_2O_{3,1}$ z naniesionymi 0,5% wagowymi niklu, 1% wagowym kobaltu i 8% wagowymi molibdenu.

Przykład VII. Do rurki termopary w dwulitrowym autoklawie o rachy wahadłowym przymocowano osiem pakietów z katalizatorem. Obudowę pakietów wykonano z siatki o oczkach 40 mesh, ze stali kwasoodpornej i tak uformowano, że w każdym pakiecie było 4 g katalizatora.

W każdym z sześciu takich pakietów umieszczono 4 g jednego z katalizatorów wytworzonych w opisanym powyżej sposób. W siódmym pakiecie umieszczono handlowy katalizator Al_2O_3 z naniesionymi 0,49% wagowego niklu, 0,1% wagowego kobaltu i 8,1% wagowego molibdenu. W ósmym pakiecie umieszczono handlowy katalizator Al_2O_3 z naniesionymi 3,6% wagowego niklu, 5,2% wagowego tytanu i 8,0% wagowego molibdenu. W jednej serii doświadczeń w autoklawie umieszczono zawieszinę zawierającą 225 g węgla z zagłębiami Big Horn rozdrobnionego do ziarn 40 mesh i wymieszanego z 450 g oleju antracenowego. Po zamknięciu autoklawu i sprawdzeniu jego szczelności za pomocą wodoru, przepłukiwano go wodorem o ciśnieniu 14 kG/cm².

Następnie autoklaw ogrzano do temperatury 427°C przez okres cztery i pół godziny, poczem wprowadzono odpowiednią ilość wodoru do uzyskania całkowitego ciśnienia 246 kG/cm². Autoklaw utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 20 minut, a następnie ochłodzono do temperatury 55°C w ciągu jednej godziny. Zawartość reaktora wyladowano i wyjęto katalizator, który przemyto nadmiarem octanu etylu, wysuszono w temperaturze 93°C w ciągu dwóch godzin w atmosferze azotu i przesiano celem usunięcia przywierających doń cząstek węgla. Określono zawartość węgla i wodoru w zakoksowanych katalizatorach metodą spalania, mierząc ilość dwutlenku węgla i wody. W czasie przebiegu procesu uwodorniania zasadniczo cały załadowany węgiel został upłynniowy.

W drugiej serii doświadczeń powtórzono w zasadzie pierwszą serię, z tym, że temperaturę autoklawu utrzymywano na poziomie 427°C przez okres 120 minut i po każdych 30 minutach dodawano odpowiednią ilość wodoru, aby ponownie zwiększyć ciśnienie do 246 kG/cm² nadciśnienia.

Trzecia seria doświadczeń była identyczna z pierwszą, lecz ciśnienie w czasie reakcji utrzymywane było na poziomie 141 kG/cm² nadciśnienia.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli.

Dane z tabeli przedstawiono również graficznie na fig. 1 i 2, gdzie wykreślono powierzchnię właściwą oraz stosunek zawartości węgla do powierzchni właściwej w funkcji zawartości magnezu w katalizatorach posiadających jako nośniki Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$ oraz spinele magnezowo-glinowe o deficycie magnezu. Należy zauważyć, że największe odkładanie się węgla zachodzi, gdy nośnik zbliża się do składu albo Al_2O_3 , albo $MgAl_2O_4$, lecz spada do minimum, gdy jako nośnik stosuje się spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu według wyznaczenia.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator uwodorniania materiału węglowego zawierający co najmniej jeden metal o zdolności uwodorniania naniesiony w ilości 0,5–60% wagowych na spinel magnezowo-glinowy, **znamienny tym**, że zawiera spinel magnezowo-glinowy o deficycie magnezu, o wzorze $Mg_xAl_2O_{3+x}$, w którym x oznacza liczbę zawartą w granicach 0,10–0,40.

2. Katalizator według zastr. 1, **znamienny tym**, że zawiera spinel o wzorze $Mg_xAl_2O_{3+x}$, w którym x oznacza liczbę zawartą w granicach 0,20–0,30.

3. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metal uwodorniający zawiera nikiel, kobalt, tytan, molibden lub wolfram.

4. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metal uwodorniający zawiera nikiel, kobalt i molibden.

5. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako metal uwodorniający zawiera nikiel, tytan i molibden.

6. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nośnik spinelowy ma objętość porów około 0,25–0,8 cm³/g, przeciętną średnicę porów około 80–130 Å i powierzchnię właściwą około 70–350 m²/g.

7. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nośnik spinelowy ma objętość porów około 0,45–0,8 cm³/g, przeciętną średnicę porów około 80–115 Å i powierzchnię właściwą około 250–300 m²/g.

Tabela

Katalizator	Objętość porów cm ³ /g	Przeciętna średnica porów	Powierzchnia m ² /g	Węgiel, % wagowego katalizatora				
				Seria pierwsza	Seria druga	Seria trzecia	Średnia ilość węgla g	Stosunek węgla do powierzchni
NiCoMo na Al ₂ O ₃	0,55	113,8	194,5	15,98	18,29	35,07	23,11	0,119
NiCoMo na Mg _{0,1} Al ₂ O _{3,1}	0,52	107,2	194,5	18,35	21,45	32,24	24,01	0,124
NiTiMo na Al ₂ O ₃	0,43	96,0	179,2	16,72	19,24	30,12	22,03	0,123
*NiTiMo na Mg _{0,1} Al ₂ O _{3,1}	0,43	106,6	163,0	17,68	17,61	28,93	21,40	0,131
**NiTiMo na Mg _{0,1} Al ₂ O _{3,1}	0,47	91,8	203,6	18,80	18,64	30,33	22,59	0,111
NiTiMo na Mg _{0,25} Al ₂ O _{3,25}	0,59	86,8	272,1	21,03	20,20	26,57	22,60	0,083
NiTiMo na Mg _{0,5} Al ₂ O _{3,5}	0,37	97,2	152,7	16,13	14,85	25,87	18,95	0,121
NiTiMo na MgAl ₂ O ₄	0,28	96,4	116,7	8,85	12,40	19,95	13,73	0,118

* – katalizator z przykładu V

** – katalizator z przykładu I

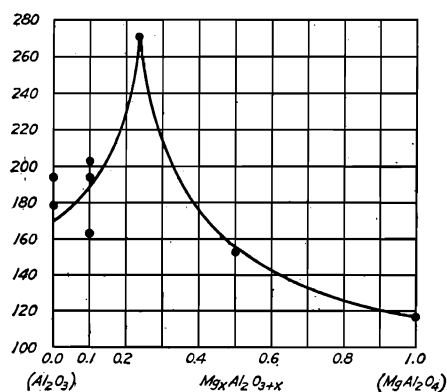


Fig. 1

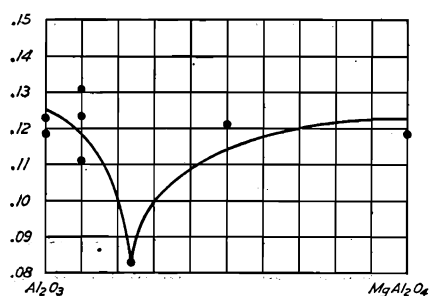


Fig. 2