



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.XII.1967 (P 124 295)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 6.V.1971

Kl. 12 g, 11/22

MKP B 01 j, 11/22

UKD

Współtwórcy wynalazku: Benedykt Kubica, Marian Taniewski, Ludwik Zalewski

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”, Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora do procesów odwodorniania łańcuchów bocznych związków alkiloaromatycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bezchromowego katalizatora dla procesów odwodorniania łańcuchów bocznych, na przykład etylowych, izopropylowych i innych, do połączeń alkenyloaromatycznych, takich jak styren, alfa-metylostyren i inne.

Pośród przemysłowych procesów odwodorniania związków alkiloaromatycznych szczególne znaczenie mają procesy odwodorniania etylobenzenu do styrenu i izopropylbenzenu do alfa-metylostyrenu.

Znane katalizatory dla produkcji alkenylobenzenu zawierają, jako składnik podstawowy, tlenek cynku, bądź też tlenki żelaza i magnezu. Przeważająca większość tych katalizatorów zawiera również w swoim składzie tlenki chromu i potasu a ponadto różnorodne dodatki innych aktywatorów, promotorów i stabilizatorów, w postaci związków metali alkalicznych, ziem alkalicznych oraz metali ciężkich. Katalizatory żelazowo-chromowe różnych typów, stopniowo wypierają katalizatory cynkowe z produkcji, dzięki ich nieco wyższej aktywności i selektywności oraz lepszej przydatności do pracy w warunkach procesu adiabaticznego odwodorniania.

Podstawowe wady katalizatorów żelazowo-chromowych, stosowanych powszechnie w produkcji styrenu, alfa-metylostyrenu i innych, wynikają głównie z ich niskiej wytrzymałości mechanicznej niezadawalającej aktywności, ograniczającej możliwość ich użycia przy wyższych obciążeniach (ponad około 0,6 l/1 katalizatora (godzinę) oraz niedostatecz-

2

nej selektywności przy wyższych stopniach prze-reagowania.

Na przykład przy konwersji powyżej 45% uzyskuje się selektywność tych katalizatorów nie przekraczającą 90%, co uniemożliwia podwyższanie konwersji, a tym samym wpływa na spadek wydajności produktu z jednostki objętości katalizatora. Wchodzące w skład katalizatorów związki chromu podwyższają koszty wytwarzania tych kontaktów, a równocześnie wykazują szkodliwe działanie dla zdrowia, zarówno w procesie ich wytwarzania, jak też podczas procesów odwodorniania.

Wszystkie niedogodności, połączone z wytwarzaniem i stosowaniem katalizatorów żelazowo-chromowych, stały się przyczyną poszukiwań nowych, bezchromowych katalizatorów odwodorniających.

Jeden z tego typu katalizatorów żelazowych bezchromowych, oparty na alfa-Fe₂O₃ naturalnego pochodzenia i zawierający szereg składników zapewniających mu wysoką aktywność i selektywność oraz wysoką wytrzymałość mechaniczną, przy niskich kosztach wytwarzania, jest przedmiotem polskiego patentu nr 54340.

Sposób wytwarzania katalizatora według tego patentu polega na zastosowaniu minerału zwanego śmietaną hematytową pylistą, zawierającego w swym składzie alfa-Fe₂O₃ z domieszkami aktywnych połączeń glinu, krzemu, magnezu i innych związków. Minerał ten, po wzbogaceniu, aktywuje się związkami potasu i wapnia a następnie formu-

je, suszy i poddaje się obróbce termicznej. Wadą tego sposobu jest fakt, że jako surowiec wyjściowy należy stosować występujący w ograniczonej ilości minerał „śmietaną hematytową”. Wpływa to niekorzystnie na ekonomikę procesu i ogranicza stosowalność procesu.

Stwierdzono, że stosując zamiast „śmietany hematytowej” syntetycznie otrzymywany wodorotlenek żelaza i wprowadzając do składu katalizatora krzemian potasu i sole glinu, uzyskuje się wysokoaktywny i wysokoselektywny katalizator.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wodorotlenek żelazowy lub żelazawy w ilości 60–90% wagowych licząc na Fe_2O_3 , otrzymany na przykład na drodze działania alkaliów na związki żelazowe lub żelazawe, jak siarczany, azotany, po ewentualnym wstępnym wyprażeniu w temperaturze około 200°C, miesza się z granulowanym wodorotlenkiem potasowym lub wodnym roztworem wodorotlenku potasowego w ilości 5–15% wagowych w przeliczeniu na suchą masę oraz z roztworem krzemianów metali alkalicznych, zwłaszcza potasu lub sodu w ilości 2–10% wagowych, licząc na suchą masę. Następnie do otrzymanej mieszaniny wprowadza się subtelną zawiesinę wodorotlenku metali ziem alkalicznych, zwłaszcza wapnia, w ilości 2–10% wagowych licząc na suchą masę. Następnie dodaje się stężonego roztworu soli glinu, korzystnie azotanu glinowego, w ilości 1–5% wagowych licząc na suchą masę. Całość miesza się w ciągu około 5 godzin w podwyższonej temperaturze, uzyskując jednolitą masę kontaktową o zawartości wody około 15 do 20%. Masę formuje się znanymi sposobami w pałeczki o wymiarach 15×4 mm a następnie suszy w strumieniu gorącego powietrza o temperaturze ponad 100°C przez ponad 5 godzin.

Otrzymany i uformowany katalizator aktywuje się przez raptowne ogrzanie w strumieniu gorącego powietrza, najpierw do temperatury 500–600°C a następnie, w końcowej fazie do 650–700°C i utrzymuje w tej temperaturze przez około 10 godzin. Ostatnim etapem procesu jest powolne oziębienie katalizatora.

Skład chemiczny katalizatora wytwarzanego tym sposobem jest następujący: Fe_2O_3 — 50 do 95%, K_2O — 5 do 20%, SiO_2 — 0,5 do 10%, CaO — 0,5 do 10%, Al_2O_3 — 0,5 do 10%. Katalizator ten nadaje się do procesów odwodornienia dowolnych alkilowych łańcuchów bocznych w związkach alkiloo aromatycznych oraz wykazuje dobrą aktywność przy wysokich obciążeniach reagentami. Cechy charakterystyczne katalizatora to: wyeliminowanie z jego składu wszelkich surowców pochodzenia naturalnego i zastąpienie ich przez surowce handlowe, brak soli chromu w jego składzie, co wpływa na obniżkę kosztów wytwarzania i poprawę warunków bezpieczeństwa i higieny pracy.

Obecność w katalizatorze związków krzemu, zwłaszcza krzemianu potasowego, metali ziem alkalicznych i glinu, zwłaszcza azotanu glinowego, wpływa na podwyższenie aktywności i stabilności katalizatora a wprowadzone związki potasu stanowią czynnik przedłużający żywotność katalizatora między regeneracjami.

Katalizator wytworzony sposobem według wy-

nalazku, zastosowany w procesie odwodornienia etylobenzenu do styrenu, wykazuje następujące własności:

temp. °C	Obciąż. reagentami 1/1 kat./godz.	Zawartość styrenu w kondens. w %	Selektywność procesu w %
578	0,3	40,1	95,5
595	0,3	59,1	94,5
590	0,6	41,1	95,8
600	0,6	53,5	94,8

Selektywność reakcji odwodornienia w odniesieniu do styrenu podana w tabeli, liczona jest według wzoru:

$$S = \frac{n \text{ moli styrenu}}{n \text{ moli styrenu} + n \text{ moli benzenu} + n \text{ moli toluenu}} \times 100$$

Z przytoczonego zestawienia wynika, że wytworzony katalizator cechuje zdolność do pracy w warunkach wysokich obciążeń, powyżej 0,5 1/1 katal./godz. oraz możliwość uzyskiwania wysokich konwersji, przy zachowaniu wysokiej aktywności i selektywności.

Katalizator posiada również dobre własności mechaniczne, przy dużej powierzchni katalitycznej.

Katalizator według wynalazku szczególnie nadaje się do przemysłowego wytwarzania styrenu metodą katalitycznego odwodornienia etylobenzenu, zarówno w reaktorach izotermicznych, jak i adiabacyjnych.

Przykład I. Z 1000 kg technicznego $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sporządza się 20%-owy wodny roztwór, do którego w temperaturze pokojowej wprowadza się powoli wodny roztwór amoniaku, aż do całkowitego wytrącenia wodorotlenku żelaza. Osad odfiltrowuje się i przemywa wodą do zawartości jonów siarczanych około 2%, po czym mokry osad wprowadza się do mieszalnika Werner-Pfleiderera. Dodając do zawartości mieszalnika 50 kg wodorotlenku potasowego w postaci granulek lub stężonego roztworu, przy równoczesnym mieszaniu i ogrzewaniu w ciągu 2 godzin, usuwa się część wody. Następnie wprowadza się 40 kg krzemianu potasowego w formie wodnego roztworu. Całość miesza się w ciągu około 1 godziny i wprowadza 20 kg wodorotlenku wapniowego w postaci subtelną zawiesiny.

Prowadząc dalej czynność mieszania i ogrzewania w ciągu około 1 godziny, dodaje się następnie 20 kg azotanu glinowego w postaci stężonego wodnego roztworu. W dalszym ciągu masę miesza się przez około 5 godzin w temperaturze około 100°C, uzyskując masę kontaktową o zawartości wody około 15 do 20%. W tej postaci masę poddaje się formowaniu. Po uformowaniu katalizator suszy się w temperaturze ponad 100°C przez ponad 5 godzin, do zawartości wilgoci poniżej 1%.

Wysuszony kontakt aktywuje się przez raptowne ogrzanie w strumieniu gorącego powietrza, najpierw do temperatury 500 do 600°C a następnie do 650°C i w tej temperaturze utrzymuje się przez

około 10 godzin. Po powolnym oziębieniu, kontakt rozdrabnia się do pożądaných wymiarów, przesiewa i pakuje.

Przykład II. Przygotowanie masy kontaktowej prowadzi się jak w przykładzie I, z tym, że zamiast krzemianu potasowego dodaje się tę samą ilość krzemianu sodowego. Katalizator wytworzony tym sposobem posiada nieco niższą selektywność.

Przykład III. Przygotowanie masy kontaktowej prowadzi się jak w przykładzie I, z tym, że zamiast krzemianu potasowego dodaje się tę samą ilość krzemianu wapniowego. Katalizator wytworzony tym sposobem posiada w przybliżeniu takie same własności katalityczne jak wytworzony według przykładu I, lecz wykazuje nieco niższą wytrzymałość mechaniczną.

Przykład IV. Przygotowanie masy kontaktowej prowadzi się jak w przykładzie I, z tym, że zamiast azotanu glinowego dodaje się taką samą ilość siarczanu glinowego. Otrzymany katalizator wykazuje nieco gorsze własności katalityczne i niższą wytrzymałość mechaniczną.

Przykład V. Odsączony i przemyty osad wodorotlenków żelaza poddaje się wstępnemu suszeniu w temperaturze 200°C przez około 8 godzin. Następnie podsuszoną masę wprowadza się do mieszalnika Werner-Pfleiderera i dalej postępuje jak

w przykładzie I. Wytworzony katalizator charakteryzuje się nieco wyższymi własnościami mechanicznymi niż sporządzony według przykładów I do IV, przy zachowaniu dobrych własności katalitycznych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora do procesów odwodorniania łańcuchów bocznych związków alkiloaromatycznych do połączeń alkenyloaromatycznych, **znamienny tym**, że wodorotlenek żelazowy lub żelazawy uzyskany ze związków żelaza, w ilości 60—90% wagowych licząc na Fe_2O_3 , miesza się, ewentualnie po wstępnym wyprażeniu w temperaturze około 200°C, z wodorotlenkiem potasowym w ilości 5—15% wagowych licząc na suchą masę, ze związkami krzemu, zwłaszcza z krzemianem potasowym w ilości 2—10% wagowych licząc na suchą masę, solami glinu, zwłaszcza azotanem glinowym w ilości 1—5% wagowych licząc na suchą masę oraz z wodorotlenkiem wapniowym w ilości 2—10% wagowych licząc na suchą masę, wprowadzonym pod postacią zawiesiny, a następnie tak przygotowaną mieszaninę po uformowaniu i wysuszeniu aktywuje się przez ogrzewanie w strumieniu gorącego powietrza o temperaturze 500—700°C.