

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

73940

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 12g,11/52

Zgłoszono: 23.09.1971 (P. 150 673)

Pierwszeństwo: _____

MKP B01j 11/52

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 09.12.1974

Twórcy wynalazku: Józef Lipman, Łucja Ostropolska, Izabella Gajewska, Jerzy Rozbicki
Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora hydrrafinacji benzyn, zwłaszcza pochodzących z procesów wtórnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora hydrrafinacji benzyn, zwłaszcza benzyn rozkładowych takich jak np. benzyna z pirolizy, benzyna z komorowego koksowania, visbreakingu itp. Benzyny te, obok dużej ilości żywic, zawierają także znaczne ilości żywicotwórczych związków dwuolefinowych, które powodują stosunkowo niewielką stabilność produktu. Wynika więc w praktyce konieczność dalszej przeróbki takich benzyn w kierunku prowadzącym, np. w przypadku benzyny popirolitycznej, do usunięcia związków żywicznych i żywicotwórczych, a także i częściowo siarki.

Znanych jest szereg katalizatorów stosowanych do rafinacji benzyn. Są to przede wszystkim katalizatory platynowe, wolframowo-niklowe, molibdenowo-kobaltowe, niklowo-palladowe, kobaltowo-palladowe w postaci tlenków lub siarczków lub w formie zredukowanej, osadzone przeważnie na aktywnym tlenku glinu lub syntetycznych glinokrzemianach. Katalizatory te wytwarza się głównie na drodze współstrącania lub wymiany jonowej lub impregnacji nośników.

Katalizatory osadzone na aktywnym tlenku glinu, sporządza się ogólnie znanymi metodami. Przygotowanie nośnika polega na przejściu z soli glinu przez wodorotlenek glinu do tlenku o odpowiednich parametrach, które uzyskuje się drogą kalcynacji. Syntetyczne glinokrzemiany najczęściej preparuje się z roztworu szkła wodnego i soli glinowych. Jednakże znane katalizatory nie wykazują selektywności w wystarczającym stopniu, a także działają w kierunku uwodornienia nie tylko związków dwuolefinowych lecz także związków monoolefinowych i aromatycznych, co w przypadku benzyn popirolitycznych wykorzystywanych jako paliwa silnikowe jest wysoce niekorzystne. Ponadto te katalizatory po pewnym, stosunkowo krótkim czasie, tracą swoją aktywność ze względu na szybkie pokrywanie się węglistym osadem. Dla otrzymania benzyn odpowiadających wymaganiom technicznym przede wszystkim pod względem zawartości żywic, okresu indukcyjnego, liczby dienowej i bromowej, znane katalizatory muszą być stosunkowo często regenerowane.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania takiego katalizatora hydrrafinacji benzyn, który zachowując aktywność przez długi okres czasu działałby w wysokim stopniu selektywnie w kierunku uwodorniania związków dwuolefinowych, a także związków z heteroatomem, np. związków siarki, azotu, itp., z zachowa-

niem związków aromatycznych, a w przypadku prowadzenia procesu w aspekcie otrzymywania benzyn silnikowych — związków monoolefinowych.

Cel ten został osiągnięty przez osadzenie na nośniku w postaci aktywnego tlenku glinu lub uprzednio aktywowanego naturalnego glinokrzemianu wodnych roztworów mieszaniny azotanu niklu i chlorków pierwiastków ziem rzadkich lub chlorku palladu i chlorków pierwiastków ziem rzadkich albo azotanu niklu, chlorku palladu i chlorków pierwiastków ziem rzadkich, wprowadzanych w takiej ilości aby po ich przeprowadzeniu na drodze kalcynacji w formę tlenkową w przypadku niklu oraz w formę metalu w przypadku palladu i pierwiastków ziem rzadkich tlenek niklu wynosił 5–20% wagowych, pallad wynosił 0,01–1% wagowych, a pierwiastki ziem rzadkich, zwłaszcza lantanu i/lub ceru i/lub praeodymu i/lub samaru i/lub itru wynosiły sumarycznie 0,1–1,5% wagowych.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. 1,5 kg naturalnego glinokrzemianu suszy się w temperaturze 110°C i ciągu 24 godzin, miele w młynku trybowym i przesiewa odbierając frakcję o średnicy ziaren 0,06 mm. Otrzymany proszek zadaje się 10% wodnym roztworem kwasu siarkowego, przy czym stosunek glinokrzemianu do roztworu kwasu wynosi 1 : 5. Aktywację prowadzi się w ciągu 3 godzin w temperaturze 80°C, po czym otrzymaną pulpę dekantuje się wodą destylowaną do zaniku jonów SO_4 i zawartości pH wodnej zawiesiny równej 5. Osad oddziela się na lejku Büchnera, a następnie suszy w temperaturze 110°C w ciągu 24 godzin. Wysuszony nośnik zarabia się wodnym roztworem mieszaniny azotanu niklu i chlorków pierwiastków ziem rzadkich, zawierającej w przeliczeniu 10% tlenku niklu oraz 0,1% lantanu, 0,1% ceru, 0,1% praeodymu, 0,1% samaru i 0,1% itru. Masę tę formuje się w cylinderki o wymiarach 3 x 3 mm i suszy najpierw w formach w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie po wyjęciu z form, w ciągu 24 godzin w temperaturze 120°C, po czym należy prażyć w ciągu 3 godzin w temperaturze 380°C. Otrzymany katalizator posiada ciężar usypowy 0,712 g/cm³, wytrzymałość na zgniatanie 471 kg/cm², powierzchnię właściwą 318 m²/g, gęstość rzeczywistą 2,54 g/cm³, a gęstość pozorną 1,291 g/cm³. Tak otrzymany katalizator umieszcza się w aparacie do rafinacji i przed obciążeniem go surowcem poddaje się redukcji wodorem, w wyniku czego obecne na katalizatorze tlenki metali przechodzą w formę metaliczną. Skuteczność tak użytego katalizatora sprawdzono w procesie uwadniającej rafinacji benzyny popirolitycznej przy temperaturze 180°C, ciśnieniu wodorowego gazu 50 atm, szybkości objętościowej podawanego surowca 2 l/1 godz. i stosunku wodoru do cieczy 1000 : 1 Ni/l. Otrzymany rafinat w porównaniu z surowcem charakteryzuje się spadkiem liczby dienowej z 3,7 g/100 ml do zera, obniżeniem liczby bromowej z 47 g/100 ml do 16 g/100 ml, zawartość żywic obecnych obniża się z 780 mg/100 ml do 4,6 mg/100 ml, a ilość żywic potencjalnych spada z 1700 mg/100 ml do 8,2 mg/100 ml. Okres indukcyjny wzrósł z 60 minut do 480 minut.

Przykład II. 2 kg aktywnego Al_2O_3 rozdrabnia się i odsiewa odbierając frakcję o wielkości ziarna 0,1 mm. Tak otrzymany nośnik traktuje się wodnym roztworem mieszaniny chlorku palladu i chlorków pierwiastków ziem rzadkich, zawierającej w przeliczeniu 0,7% wagowych palladu, 0,2% lantanu, 0,2% ceru, 0,2% praeodymu, 0,2% samaru i 0,2% itru. Masę tę formuje się w cylinderki o wymiarach 3x3 mm i suszy najpierw w formach w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie po wyjęciu z form w ciągu 24 godzin w temperaturze 110°C, po czym praży się w ciągu 3 godzin w temperaturze 450°C. Otrzymany katalizator posiada ciężar usypowy 0,72 g/cm³, wytrzymałość na zgniatanie 483 kg/cm², powierzchnię właściwą 524 m²/g, gęstość rzeczywistą 3,185 g/cm³ oraz gęstość pozorną 1,365 g/cm³. Tak otrzymany katalizator umieszcza się w aparacie do rafinacji i przed obciążeniem go surowcem poddaje się redukcji wodorem, w wyniku czego obecne na katalizatorze tlenki metali przechodzą w formę metaliczną. Na tym katalizatorze przeprowadzono hydrorafinację benzyny z komorowego koksowania w temperaturze 200°C, pod ciśnieniem wodoru 40 atm., przy szybkości objętościowej podawanego surowca 1,4 l/1 godz. i stosunku gazu do cieczy 2000 : 1 Ni/l. Porównując rafinat z surowcem stwierdzono obniżenie się liczby dienowej z 1,3 g/100 ml do zera, liczby bromowej z 62 g/100 ml do 20 g/100 ml, żywic obecnych z 1040 mg/100 ml do 2,1 g/100 ml i żywic potencjalnych z 1200 mg/100 ml do 8,0 mg/100 ml, a okres indukcyjny wzrósł ze 170 minut do ponad 480 minut.

Przykład III. 2 kg aktywnego Al_2O_3 rozdrabnia się i odsiewa odbierając frakcję o wielkości ziarna 0,1 mm. Tak otrzymany nośnik traktuje się wodnym roztworem mieszaniny azotanu niklu, chlorku palladu i chlorków pierwiastków ziem rzadkich, zawierającej w przeliczeniu 10% wagowych tlenku niklu, 0,08% palladu oraz 0,12% lantanu, 0,012% ceru, 0,12% praeodymu, 0,12% samaru i 0,12% itru. Masę tę formuje się w cylinderki o wymiarach 3 x 3 mm i suszy najpierw w formach w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej, a następnie po wyjęciu z form w ciągu 24 godzin w temperaturze 110°C, po czym praży się w ciągu 3 godzin w temperaturze 450°C. Otrzymany katalizator posiada ciężar usypowy 0,68 g/cm³, wytrzymałość na zgniatanie 390 kg/cm², powierzchnię właściwą 410 m²/g, gęstość rzeczywistą 3,06 g/cm³ oraz gęstość pozorną 1,24 g/cm³. Tak otrzymany katalizator umieszcza się w aparacie do rafinacji i przed obciążeniem go surowcem

poddaje się redukcji wodorem, w wyniku czego obecne na katalizatorze tlenki metali przechodzą w formę metaliczną. Na tym katalizatorze przeprowadzono hydrrafinację benzyny z komorowego koksowania w temperaturze 160°C, pod ciśnieniem wodoru 35 atn, przy szybkości objętościowej podawanego surowca 2 l/1 godz., i stosunku gazu do cieczy 2000 : 1 NI/l. Porównując rafinat z surowcem stwierdzono obniżenie się liczby dienowej z 4 g/100 ml do zera, liczby bromowej z 103 g/100 ml do 12 g/100 ml, żywic obecnych z 2300 mg/100 ml do 6,5 mg/100 ml i żywic potencjalnych z 4700 mg/100 ml do 8,6 mg/100 ml, a okres indukcyjny wzrósł z 95 minut do ponad 480 minut.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora hydrrafinacji benzyn, zwłaszcza pochodzących z procesów wtórnych, polegający na osadzaniu niklu i palladu na aktywnym tlenku glinu lub glinokrzemianach, **znamienny tym**, że na nośniku w postaci aktywnego tlenku glinu lub uprzednio aktywowanego naturalnego glinokrzemianu osadza się przez traktowanie roztworem, mieszaniny azotanu niklu i chlorków pierwiastków ziem rzadkich, lub chlorku palladu i chlorków pierwiastków ziem rzadkich, albo azotanu niklu, chlorku palladu i chlorków pierwiastków ziem rzadkich, wprowadzanych w takiej ilości aby po ich przeprowadzeniu na drodze kalcynacji w formę tlenkową w przypadku niklu oraz w formę metalu w przypadku palladu i pierwiastków ziem rzadkich tlenek niklu wynosił 5–20% wagowych, pallad wynosił 0,01–1% wagowych, a pierwiastki ziem rzadkich, zwłaszcza lantanu i/lub ceru i/lub prazeodymu i/lub samaru i/lub itru, wynosiły sumarycznie 0,1–1,5% wagowych.