

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55772

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 19/01

Zgłoszono: 19.III.1966 (P 113 599)

Pierwszeństwo:

MKP C 07 c

7/02

Opublikowano: 10.VIII.1968

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jerzy Wojciechowski, mgr inż. Zbigniew Gortel

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śl. (Polska)

Sposób usuwania acetyleny i jego pochodnych z mieszanin gazowych zawierających alfa-olefiny

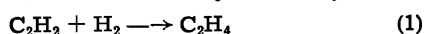
1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania acetyleny i jego pochodnych z mieszanin gazowych zawierających alfa-olefiny na drodze selektywnego uwodorniania acetyleny i jego pochodnych w obecności katalizatora miedziowo-cynkowego.

Znane procesy selektywnego uwodorniania acetyleny i jego pochodnych prowadzone są w obecności katalizatorów w skład których wchodzi pierwiastki grupy VI i VIII układu okresowego pierwiastków, w postaci na przykład siarczku molibdenu, molibdenianu kobaltu oraz katalizatorów niklowych, niklowo-kobaltowo-chromowych, paladowych i platynowych.

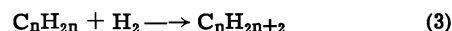
Konieczność selektywnego uwodorniania acetyleny występuje najczęściej przy usuwaniu małych ilości acetyleny z olefin. Olefiny uzyskiwane w wyniku krakowania węglowodorów gazowych i ciekłych pochodzenia petrochemicznego jak i olefiny z rozdziału gazu koksowniczego zawierają pewne ilości acetyleny.

Acetylen ten w szeregu katalitycznych procesów przerobu olefin jest zanieczyszczeniem szkodliwym i w warunkach przemysłowych usuwany jest wieloma sposobami. Najczęściej stosowanym sposobem jest usuwanie go przez selektywne katalityczne uwodornienie w myśl reakcji:



Mogą tu jednak zachodzić też inne reakcje jak

2



Reakcje 2 i 3 są niepożądane, gdyż obniżają wydajność ogólną procesu przez stratę cennych olefin.

Proces selektywnego uwodorniania w zależności od rodzaju stosowanego katalizatora przebiega w temperaturze 100—300°C. Dla procesów katalitycznego uwodorniania jak i redukcji do niedawna dominujące znaczenie miały katalizatory z grupy platynowców. Katalizatory te stosuje się przemysłowo również dla selektywnej redukcji acetyleny w węglowodorach nienasyconych. Szybki rozwój technologii chemicznej, a zwłaszcza procesów katalitycznych spowodował deficyt metali szlachetnych dla produkcji katalizatorów, w związku z tym poszukiwano możliwości zastąpienia metali szlachetnych w katalizatorach innymi metalami łatwiej dostępnymi.

Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr. 2, 426, 604 do selektywnego uwodorniania węglowodorów nienasyconych zaleca się stosowanie katalizatora zawierającego osadzoną na obojętnym nośniku miedź z dodatkiem innych metali których tlenki zdolne są do redukcji do metali w obecności wodoru i w podwyższonych temperaturach.

Użycie takiego katalizatora pozwala w określonych warunkach na selektywne uwodornienie alfa i beta olefin obok dwuolefin, które w warunkach

procesu tylko w minimalnym stopniu zostają uwodornione.

Stwierdzono, że można usuwać acetylen i jego pochodne z mieszanin gazowych zawierających alfa-olefiny na drodze selektywnego uwodorniania w obecności katalizatora miedziowo-cynkowego, przy czym uzyskuje się w prowadzonym procesie selektywność bardzo dużą i zbliżoną do 100%, i katalizator nie ulega zatrutowaniu przez zanieczyszczenie zawarte w olefinach. Alfa olefiny stanowiące główny składnik mieszaniny pozostają w sposób wedlug wynalazku niezmienione lub uwodornione do węglowodorów nasyconych w stopniu nie większym niż 1%.

Katalizator stosowany w sposobie wedlug wynalazku składa się z miedzi osadzonej w ilości 1 do 50% na nośniku obojętnym. Korzystnie z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aktywowanej cynkiem w ilości 0,1 do 50% w stosunku do sumy zawartości metali w katalizatorze. Sposób otrzymywania tego katalizatora znany jest z opisu patentowego nr 52 631 i polega na nasycaniu nośnika roztworami azotanu miedzi i azotanu cynku. Nasycony solami metali nośnik suszy się i praży do rozłożenia azotanów, a następnie redukuje w przepływie wodoru w temperaturze 300–500°C.

Przez tak przygotowany katalizator uformowany w postaci złoża stałego w piecu katalitycznym przepuszcza się w temperaturze 150–300°C, najkorzystniej 170–200°C alfa — olefiny gazowe, takie jak etylen lub propylen zawierając jako zanieczyszczenie acetylen lub jego pochodne.

Do strumienia gazu wprowadza się wodór w nadmiarze wynoszącym do 100% w stosunku do ilości stechiometrycznej, lub co najmniej w ilości stechiometrycznej obliczonej wedlug wyżej podanej reakcji 1 w stosunku do zawartości acetyleny i jego pochodnych oraz w stosunku do ewentualnej zawartości w gazie surowym tlenu, który w warunkach procesu reaguje z wodorem tworząc H_2O .

Przykład I. W typowym laboratoryjnym reaktorze rurowym o średnicy 32 mm umieszczono 300 g katalizatora miedziowo-cynkowego otrzymanego w wyżej opisany sposób osadzonego na nośniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ uformowanym w postaci granuliek kulistych o średnicy 3 mm. Przez reaktor przepuszczano gaz zawierający 99,2% etylenu, około 500 ppm acetyleny oraz około 0,2% objętościowo wodoru, utrzymując temperaturę w złożu katalitycznym 180°C. Szybkość przepływu mieszaniny gazów utrzymywano w zakresie 2000 litrów/litr katalizatora na godzinę. W gazie oczyszczonym, po przejściu przez reaktor zawartość acetyleny wynosiła nie więcej niż 3 ppm, zaś stężenie etylenu 99,1%. Proces prowadzono w sposób ciągły przez 1000 godzin bez dostrzegalnej zmiany aktywności katalizatora.

Przykład II. Przez reaktor rurowy jak w przykładzie I przepuszczano gaz zawierający około 99,4% propylenu, około 500 ppm acetyleny i 0,2% objętościowych/litr wodoru w temperaturze około 190°C z szybkością około 3000 litrów/litr katalizatora na godzinę. W gazie oczyszczonym po przejściu przez reaktor zawartość acetyleny wynosiła nie więcej niż 3 ppm, stężenie propylenu nie mniej niż 99,2%.

Zastrzeżenia patentowe

Sposób usuwania acetyleny i jego pochodnych z mieszanin zawierających alfa-olefiny, zwłaszcza etylen na drodze selektywnego uwodornienia w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że proces uwodorniania prowadzi się w temperaturze 100–300°C, w obecności katalizatora składającego się z miedzi osadzonej w ilości 1–50% wagowych na nośniku obojętnym zwłaszcza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aktywowanej cynkiem w ilości 0,1–50% wagowych w stosunku do sumy zawartości metali w katalizatorze.