

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54340

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 g, 4/01

Zgłoszono: 24.IX.1965 (P 110 974)

Pierwszeństwo:

MKP

B01 11/32
07

Opublikowano: 5. I. 1968

UKD

Współtwórcy wynalazku: doc. dr inż. Marian Taniewski, mgr inż. Benedykt Kubica, mgr inż. Stanisław Nowak, mgr inż. Lech Soroczyński

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

Sposób wytwarzania katalizatora do procesów odwodorniania alkilobenzenów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokoaktywnego katalizatora do wytwarzania alkenylobenzenów na przykład styrenu lub alfa-metylostyrenu przez odwodornienie alkilobenzenów, na przykład etylobenzenu, izopropylobenzenu.

Dotychczas proces odwodornienia etylobenzenu i innych alkilobenzenów prowadzi się w obecności katalizatorów zawierających tlenek cynku jako składnik główny, bądź też w obecności katalizatorów żelazowo-chromowych. Stosunkowo częściej stosuje się katalizatory żelazowo-chromowe, ze względu na ich wyższą aktywność i możliwość stosowania w procesach prowadzonych w reaktorach adiabacyjnych. Katalizatory te posiadają jednak szereg wad. Posiadają one niską wytrzymałość mechaniczną oraz niską aktywność i selektywność. Wytwarzanie katalizatorów żelazowo-chromowych jest bardzo kosztowne, ze względu na wysoką cenę związków chromu, których obecność w katalizatorze jest jednocześnie bardzo szkodliwa dla zdrowia pracowników.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie wysokoselektywnego i wysokoaktywnego katalizatora pozbawionego związków chromu i posiadającego wysoką wytrzymałość mechaniczną.

Sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku jest następujący. Minerai zawierający 65—95% Fe_2O_3 w postaci alfa i o strukturze heksagonalnej poddaje się procesowi wzbogacenia, a następnie miesza się w mieszalniku z odpowiednią

2

ilością granulowanego wodorotlenku potasowego i wody. Po upływie co najmniej 2 godzin do uzyskanej pasty dodaje się zawieszinę wodorotlenku metalu ziem alkalicznych zwłaszcza wodorotlenku wapniowego i ogrzewając miesza się przez 1—2 godziny. W tych warunkach odparowuje się nadmiar wody. Uzyskaną jednolitą masę formuje się znanyymi sposobami w pałeczki, suszy w suszarce w strumieniu powietrza w temperaturze 120 — 130°C do zawartości wody poniżej 1%. Wysuszony katalizator aktywuje się przez ogrzewanie w ciągu około 12 godzin w strumieniu powietrza o temperaturze 500 — 650°C, najkorzystniej w temperaturze 600°C. Do wytwarzania katalizatora sposobem według wynalazku stosuje się takie minerały zawierające alfa Fe_2O_3 jak: śmietaną hematytową, hematyt, występujące w strukturze heksagonalnej o wysokim zdyspergowaniu cząstek. Wprowadzony wodorotlenek metalu ziem alkalicznych spełnia rolę stabilizatora i aktywatora, zaś wodorotlenek potasowy rolę promotora.

Tak wytworzony katalizator posiada wysoką aktywność i selektywność.

W procesie wytwarzania styrenu przy użyciu katalizatora uzyskuje się wydajność 92 — 95% w porównaniu z 90 — 93%-wą wydajnością tego procesu prowadzoną w obecności katalizatora żelazowo-chromowego, zawierającego 5% tlenku chromu.

Katalizator wytworzony sposobem według wynalazku odznacza się wysoką wytrzymałością mecha-

niczną około 214 kG/cm² oraz niskim kosztem wytwarzania, kilkakrotnie mniejszym niż koszt wytwarzania katalizatorów żelazowo-chromowych.

Przykład: 1 tonę śmietany hematytowej zawierającej średnio około 85% alfa Fe₂O₃ o strukturze heksagonalnej poddano procesowi wzbogacenia.

Uzyskano 860 kg produktu, który zmieszano ze 100 kg granulowanego czystego wodorotlenku potasowego, dolano 20 l wody i dokładnie mieszano w mieszalniku typu Wernera-Pfleiderera w ciągu około 2,5 godziny. Następnie dodano zawiesinę 40 kg wodorotlenku wapniowego w około 10 l wody. Całość mieszano w ciągu dalszych 2 godzin, ogrzewając równocześnie do temperatury 100°C. W tych warunkach dzięki odparowaniu, zawartość wody spadła do 14 — 16%. Otrzymaną pastę katalizatora formowano znanymi sposobami w pałeczki o średnicy 3,5 mm. Tak uformowany katalizator suszono w temperaturze 130°C przez około 8 godzin w strumieniu gorącego powietrza do zawartości wilgoci poniżej 1%. Wyszuszony kontakt poddano procesowi aktywowania.

Proces prowadzono w strumieniu powietrza w temperaturze zmiennej w różnych fazach opera-

cji lecz nie przekraczającej 650°C. Czas trwania aktywowania około 12 godzin. Aktywowany kontakt rozdrabniano do pałeczek o długości 1 — 3 cm, przesiewano i pakowano.

- 5 Katalizator ten pracując w temperaturze 570 — 590°C przy obciążeniu 0,3 — 0,6 l etylobenzenu/l katalizatora x godzina zapewnia uzyskanie zawartości styrenu w ciekłym kondensacie 37 — 41% oraz wydajności styrenu 92 — 95% w przeliczeniu na przereagowany etylobenzen.

Zastrzeżenie patentowe

- 15 Sposób wytwarzania katalizatora do procesów odwodorniania alkilobenzenów, **znamienny tym**, że minerał zawierający 65 — 95% tlenku żelazowego w postaci alfa, po wzbogaceniu miesza się z granulowanym wodorotlenkiem potasowym i wodą
- 20 na pastę, a następnie aktywuje wprowadzając do pasty zawiesinę wodorotlenku metalu ziem alkalicznych zwłaszcza wodorotlenku wapniowego, formuje, suszy i ogrzewa w strumieniu powietrza w temperaturze 500 — 650°C.