

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65940

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.IX.1969 (P 136 026)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XII.1972

Kl. 12g,11/40

MKP B01j 11/40

UKD

Współtwórcy wynalazku: Edward Zienkiewicz, Bohdan Radomyski

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania stabilnego katalizatora z ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilnego katalizatora z ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 , nadającego się do hydrrafinacji olejów smarowych.

Dotychczas znane sposoby wytwarzania stabilnego katalizatora z ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 polegają na wprowadzeniu do tego tlenku dodatku, związków ołowiu lub związków azotu. Dodatek tych związków stabilizując sieć krystaliczną powoduje, że gamma Fe_2O_3 nie ulega przemianie na paramagnetyczną, nieaktywną odmianę alfa Fe_2O_3 w temperaturach dochodzących do 450°C . Jednakże katalizatory w trakcie preparatyki, eksploatacji i regeneracji są podgrzewane do temperatur przekraczających 500°C . Dotychczas katalizator stabilizowany tlenkiem ołowiu otrzymuje się w następujący sposób. 1 kg aktywnego tlenku glinu i 80 g ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 oraz 3,5 g tlenku ołowianego miesza się z 0,6 litra 1-procentowego kwasu azotowego i zarabia na jednorodną gęstą pastę. Następnie pastę formuje się w tabletki, suszy w temperaturze 110°C przez 24 godziny, po czym po podgrzaniu do temperatury 480°C praży się przez 6 godzin w temperaturze $480-500^\circ\text{C}$.

Otrzymany w ten sposób katalizator, zawierający 10 procent Fe_2O_3 i 0,4 procenta PbO , posiada gramowe namagnesowanie nasycenia 3 i temperaturę Curie 595°C . Po podgrzaniu do 600°C i ochłodzeniu do 18°C gramowe namagnesowanie nasycenia wynosi 1,9. Zdolność odbarwiająca katalizatora w pro-

2

cesie hydrrafinacji oleju smarowego z ropy romaszczyńskiej, prowadzonym w temperaturze 280°C , przy ciśnieniu 50 atn i szybkości objętościowej $0,7 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$, wynosi 89 procent w początkowym okresie pracy, a 74 procent po 1000 godzinach pracy.

Natomiast niestabilizowany katalizator, zawierający 10 procent gamma Fe_2O_3 na nośniku w postaci aktywnego Al_2O_3 , po ogrzaniu w trakcie preparatyki do temperatury 480°C posiada w temperaturze pokojowej gramowe namagnesowanie nasycenia 3,2 i temperaturę Curie 590°C , natomiast po ogrzaniu do temperatury 600°C i ochłodzeniu do 18°C posiada gramowe namagnesowanie nasycenia 0,9. Zdolność odbarwiająca tego katalizatora w procesie wykańczającej hydrrafinacji oleju smarowego z ropy romaszczyńskiej, prowadzonym w temperaturze 280°C , przy ciśnieniu 50 atn i szybkości objętościowej $0,7 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$, wynosi 91 procent w początkowym okresie pracy, a 56 procent po 1000 godzinach pracy.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania stabilnego katalizatora z ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 , odpornego na długotrwałe ogrzewanie w temperaturach powyżej 450°C .

Cel ten został osiągnięty w ten sposób, że jako stabilizator, spełniający również rolę nośnika zastosowano żel glinokrzemianowy lub żel krzemowy albo kwas metakrzemowy i ewentualnie zastosowano go w mieszaninie ze znanymi stabilizatorami takimi jak tlenek ołowiu i/lub kwaśny fluorek

amonu, przy czym żel glinokrzemianowy lub żel krzemowy lub kwas metakrzemowy stosuje się w takiej ilości, aby w gotowym katalizatorze ilość Fe_2O_3 wynosiła 2—40% wagowych, a ilość ewentualnych dodatków znanych stabilizatorów wynosi 0,4—5% wagowych tlenku ołowianego i 0,8—8% wagowych kwaśnego fluorku amonu w stosunku do całkowitej masy, którą poddaje się zarabianiu na pastę.

Zasadniczą korzyścią techniczną sposobu według wynalazku jest to, że otrzymany tym sposobem katalizator ogrzewany przez dłuższy okres czasu w temperaturze powyżej 450°C zachowuje swoją strukturę oraz nie traci własności ferromagnetycznych i katalitycznych.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania

Przykład I. Do 1 kg 25 procentowego roztworu glinianu sodu dodaje się 100 g dziewięciowodnego metakrzemianu sodowego, a po rozpuszczeniu prowadzi się wytrącenie żelu przez dodawanie 25 procentowego kwasu azotowego aż do uzyskania $\text{pH} = 6,5$. Otrzymany żel odsącza się i przemywa wodą destylowaną oraz suszy w temperaturze 105°C przez 24 godziny. Całą ilość tak otrzymanego żelu glinokrzemianowego rozdrabnia się do granulacji poniżej 0,5 mm i miesza się z 17 g ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 , po czym dodaje się 90 ml 0,5 procentowego kwasu azotowego dla zarobienia na pastę. Następnie pastę formuje się w tabletki, suszy, praży w temperaturze 520°C przez 6 godzin. Uzyskany w ten sposób katalizator, zawierający 9% SiO_2 , 10 procent Fe_2O_3 i resztę stanowiącą uwodniony tlenek glinu, posiada gramowe namagnesowanie nasycenia 7,2 i temperaturę Curie 585°C. Po podgrzaniu do 600°C i ochłodzeniu do 18°C gramowe namagnesowanie nasycenia wynosi 4. Katalizator ten zastosowany do wykańczającej hydrorefinacji olejów smarowych pochodzących z ropy romaszkinińskiej w temperaturze 280°C, przy ciśnieniu 50 atn i objętościowej szybkości 0,7 $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ posiada w początkowym okresie pracy zdolność odbarwiającą 91 procent, a po 1000 godzinach pracy w tych warunkach posiada zdolność odbarwiającą 88 procent.

Przykład II. Do 450 g technicznego szkła wodnego dodaje się 10 procentowy kwas azotowy aż do uzyskania $\text{pH} = 4$ a następnie osad odwirowuje się i przemywa 3-krotnie 0,5 l 1 procentowego HNO_3 . Całą ilość tak otrzymanego żelu krzemowego zarabia się z 90 g ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 na gęstą pastę, którą następnie miesza się z pastą otrzymaną przez zarobienie 900 g aktywnego tlenku glinu z 760 g 1 procentowego kwasu azotowego. Otrzymaną w ten sposób pastę formuje się w tabletki, suszy przez 24 godziny w temperaturze 110—120°C a następnie praży przez 6 godzin w temperaturze 560°C. Otrzymany w ten sposób katalizator, zawierający 11 procent SiO_2 , 10 procent Fe_2O_3 i resztę stanowiącą uwodniony tlenek glinu, posiada gramowe namagnesowanie nasycenia 8,8 i temperaturę Curie 585°C. Po podgrzaniu do 600°C i ochłodzeniu do 18°C gramowe namagnesowanie nasycenia wynosi 6,2. Zdolność odbarwiająca katalizatora w procesie hydrrafinacji wykańczającej

olejów smarowych pochodzących z ropy romaszkinińskiej, prowadzonym w temperaturze 280°C przy ciśnieniu 50 atn i objętościowej szybkości 0,7 $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ wynosi 82 procent w początkowym okresie pracy, a po 1000 godzinach pracy 78 procent.

Przykład III. 110 g kwasu metakrzemowego rozciera się w moździerzu z 90 g ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 a następnie miesza się z pastą otrzymaną przez zarobienie 1000 g aktywnego uwodnionego tlenku glinu z 780 g 1 procentowego HNO_3 . Z mieszaniny tej formuje się tabletki, które suszy się przez 24 godziny w temperaturze 100—120°C, a następnie praży przez 6 godzin w temperaturze 520°C. Otrzymany w ten sposób katalizator, zawierający 9 procent SiO_2 , 10 procent Fe_2O_3 i resztę stanowiącą uwodniony tlenek glinu, posiada gramowe namagnesowanie nasycenia 3,4 i temperaturę Curie 590°C. Po podgrzaniu do 600°C i ochłodzeniu do 18°C gramowe namagnesowanie nasycenia wynosi 2,2. Zdolność odbarwiająca katalizatora w procesie hydrrafinacji wykańczającej oleju smarowego z ropy romaszkinińskiej prowadzonym w temperaturze 280°C, przy ciśnieniu 50 atn i objętościowej szybkości 0,7 $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$, wynosi 85 procent w początkowym okresie pracy, a 75 procent po 1000 godzinach pracy.

Przykład IV. Do 200 g technicznego szkła wodnego dodaje się 10 procentowy kwas azotowy aż do uzyskania $\text{pH} = 4$, a następnie osad odwirowuje się i przemywa 3-krotnie 300 cm^3 1 procentowego HNO_3 . Całą ilość tak otrzymanego żelu krzemowego zarabia się z 80 g ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 na pastę, którą następnie miesza się z 1000 g wilgotnej gliny benzonitowej, formuje w tabletki, suszy przez 24 godziny w temperaturze 120°C i praży przez 6 godzin w temperaturze 480°C. Otrzymany w ten sposób katalizator zawierający 12 procent Fe_2O_3 , 69 procent SiO_2 i 19 procent Al_2O_3 , posiada gramowe namagnesowanie nasycenia 4,8 i temperaturę Curie 590°C. Po podgrzaniu do 600°C i ochłodzeniu do 18°C gramowe namagnesowanie nasycenia wynosi 2,8. Zdolność odbarwiająca katalizatora w procesie hydrrafinacji wykańczającej olejów smarowych pochodzących z ropy romaszkinińskiej, prowadzonym w temperaturze 280°C, przy ciśnieniu 50 atn i szybkości objętościowej 0,7 $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$, wynosi 79 procent w początkowym okresie pracy, a 75 procent po 1000 godzinach pracy.

Przykład V. Do 1 kg 25 procentowego roztworu glinianu sodu dodaje się 220 g dziewięciowodnego metakrzemianu sodowego, a po rozpuszczeniu prowadzi się wytrącenie żelu przez dodawanie 25 procentowego kwasu azotowego aż do uzyskania $\text{pH} = 6,5$. Otrzymany żel odsącza się, przemywa wodą destylowaną oraz suszy w temperaturze 105°C przez 24 godziny. Całą ilość tak otrzymanego żelu glinokrzemowego rozdrabnia się do granulacji poniżej 0,5 mm i miesza się z 4 g ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 , po czym dodaje się 94 ml 0,5 procentowego kwasu azotowego dla zarobienia na pastę. Następnie pastę formuje się w tabletki, suszy w temperaturze 110°C przez 25 godzin, oraz praży w temperaturze 520°C przez 6 godzin. Uzyskany w ten sposób katalizator, zawie-

rający 20 procent SiO_2 , 2 procent Fe_2O_3 i resztę stanowiącą uwodniony tlenek glinu, posiada gramowe namagnesowanie nasycenia 1,6 i temperaturę Curie 590°C . Po podgrzaniu do 600°C i ochłodzeniu do 18°C gramowe namagnesowanie nasycenia wynosi 1,3. Katalizator ten zastosowany do wykańczającej hydrrorafinacji olejów smarowych pochodzących z ropy romaszkńskiej, prowadzonej w temperaturze 280°C , przy ciśnieniu 50 atn i objętościowej szybkości $0,7 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ posiada w początkowym okresie pracy zdolność odbarwiająca 82 procent, a po 1000 godzinach pracy w tych samych warunkach posiada zdolność odbarwiająca 78 procent.

Przykład VI. Do 1 kg 25 procentowego roztworu glinianu sodowego dodaje się 70 g dziewięciowodnego metakrzemianu sodowego, a po rozpuszczeniu prowadzi się wytrącenie żelu przez dodawanie 25 procentowego kwasu azotowego aż do uzyskania $\text{pH} = 6,5$. Otrzymany żel odsącza się i przemycza wodą destylowaną oraz suszy w temperaturze 105°C przez 24 godziny. Całą ilość tak otrzymanego żelu glinokrzemowego rozdrabnia się do granulacji poniżej 0,5 mm i miesza z 109 g ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 , po czym dodaje się 140 ml 0,5 procentowego kwasu azotowego dla zarobienia na pastę. Następnie pastę formuje się w tabletki, suszy i praży w temperaturze 520°C przez 6 godzin. Uzyskany w ten sposób katalizator, zawierający 4 procent SiO_2 , 40 procent Fe_2O_3 i resztę stanowiącą uwodniony tlenek glinu, posiada gramowe namagnesowanie nasycenia 27,4 i temperaturę Curie 580°C . Po podgrzaniu do 600°C i ochłodzeniu do 18°C gramowe namagnesowanie nasycenia wynosi 14,2. Katalizator ten zastosowany do wykańczającej hydrrorafinacji olejów smarowych pochodzących z ropy romaszkńskiej prowadzonej w temperaturze 280°C przy ciśnieniu 50 atn i objętościowej szybkości $0,7 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$, posiada w początkowym okresie pracy zdolność odbarwiająca 92 procent, a po 1000 godzinach pracy w tych samych warunkach posiada zdolność odbarwiająca 89 procent.

Przykład VII. 1 kg żelu glinokrzemowego, otrzymanego sposobem jak w przykładzie I, miesza się z 80 g ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 , 3,5 g tlenku ołowiawego i 35 g kwaśnego fluorku amonu, po czym dodaje się 950 g 0,5 procentowego kwasu azotowego dla zarobienia na pastę. Następnie pastę formuje się w tabletki, suszy i praży w temperaturze 520°C przez 6 godzin. Otrzymany w ten sposób katalizator, zawierający 9 procent SiO_2 , 10 procent Fe_2O_3 , 0,4 procent PbO , 1,5 procent F i resztę stanowiącą uwodniony tlenek glinu, posiada gramowe namagnesowanie nasycenia 9,2 i temperaturę Curie 578°C . Po podgrzaniu do 600°C i ochłodzeniu do 18°C gramowe namagnesowanie nasycenia wynosi 9,1. Zdolność odbarwiająca katalizatora w procesie hydrrorafinacji, prowadzonym w temperaturze 280°C , przy ciśnieniu 50 atn i objętościowej szybkości $0,7 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$, wynosi 90 procent w początkowym okresie pracy, a 88 procent po 1000 godzinach pracy.

Przykład VIII. 1 kg żelu glinokrzemowego, otrzymanego sposobem jak w przykładzie I, miesza się z 85 g ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 , 42 g tlenku ołowiawego i 95 g kwaśnego fluorku amonu, po czym dodaje się 980 g 1 procentowego kwasu azotowego dla zarobienia na pastę. Następnie pastę formuje się w tabletki, suszy i praży w temperaturze 520°C przez 6 godzin. Otrzymany w ten sposób katalizator, zawierający 8,5 procent SiO_2 , 10 procent Fe_2O_3 , 5 procent PbO , 4 procent F i resztę stanowiącą uwodniony tlenek glinu, posiada gramowe namagnesowanie nasycenia 3,6 i temperaturę Curie 595°C . Po podgrzaniu do 600°C i ochłodzeniu do 18°C gramowe namagnesowanie nasycenia wynosi 2,6. Zdolność odbarwiająca katalizatora w procesie hydrrorafinacji, prowadzonym w temperaturze 280°C , przy ciśnieniu 50 atn i szybkości objętościowej $0,7 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$, wynosi 79 procent w początkowym okresie pracy, a 76 procent po 1000 godzinach pracy.

Przykład IX. 1 kg żelu glinokrzemowego, otrzymanego sposobem jak w przykładzie I, miesza się z 170 g ferromagnetycznego tlenku gamma Fe_2O_3 i 10 g kwaśnego fluorku amonu, po czym dodaje się 930 g 1 procentowego kwasu azotowego i zarabia na pastę. Następnie formuje się w tabletki oraz suszy i praży w temperaturze 500°C przez 6 godzin. Otrzymany w ten sposób katalizator, zawierający 9 procent SiO_2 , 14,2 procent Fe_2O_3 , 0,2 procent F i resztę stanowiącą uwodniony tlenek glinu posiada gramowe namagnesowanie nasycenia 10,5 i temperaturę Curie 590°C . Po podgrzaniu do 600°C i ochłodzeniu do 18°C gramowe namagnesowanie nasycenia wynosi 6,6. Zdolność odbarwiająca katalizatora w procesie wykańczającej hydrrorafinacji oleju smarowego pochodzącego z ropy romaszkńskiej, prowadzonym w temperaturze 280°C przy ciśnieniu 50 atn i szybkości objętościowej $0,7 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$, wynosi 90 procent w początkowym okresie pracy, a 88 procent po 1000 godzinach pracy.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania stabilnego katalizatora z ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 , polegający na tym, że do ferromagnetycznego gamma Fe_2O_3 zmieszanego ze stabilizatorami i nośnikiem dodaje się wodny roztwór HNO_3 , zarabia na pastę, tabletkuje, suszy i praży w temperaturze powyżej 450°C , **znamienny tym**, że jako stabilizator spełniający również rolę nośnika stosuje się żel glinokrzemianowy lub żel krzemowy lub kwas metakrzemowy i ewentualnie stosuje się go w mieszaninie ze znanymi stabilizatorami takimi jak tlenek ołowiawy i/lub kwaśny fluorek amonu, przy czym żel glinokrzemianowy lub żel krzemowy lub kwas metakrzemowy stosuje się w takiej ilości, aby w gotowym katalizatorze ilość Fe_2O_3 wynosiła 2—40% wagowych, a ilość ewentualnych dodatków znanych stabilizatorów wynosi 0,4—5% wagowych tlenku ołowiawego i 0,8—8% wagowych kwaśnego fluorku amonu, w stosunku do całkowitej masy, którą poddaje się zarabianiu na pastę.