

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49754

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 14. II. 1964 (P 103 732)

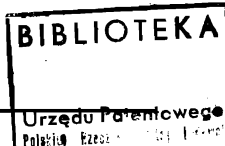
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 7. X. 1965

Kl. 12g, 4/01

MKP B 01 j M/58

UKD



Współtwórcy wynalazku: prof. dr Zdzisław Tomasik, dr inż. Jerzy Grzechowiak

Właściciel patentu: Zakłady Koksochemiczne „Blachownia”, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora do procesu hydro-rafinacji węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nośnika z tlenku glinowego oraz sposób aktywowania katalizatora molibdenowego, molibdenowo-kobaltowego lub molibdenowo-niklowego osadzonego na tym nośniku przeznaczonego do hydro-rafinacji węglowodorów.

Znany sposób przyrządzania nośnika z tlenku glinowego polega na rozpuszczaniu technicznego siarczanu glinowego w stężonym ługu sodowym. Po odsączeniu wytrąconych zanieczyszczeń, z otrzymanego roztworu glinianu sodowego wytrąca się kwasem azotowym wodorotlenek, który po wyprażeniu daje tlenek o właściwościach wymaganych od nośnika katalizatora.

Techniczny siarczan glinowy zawiera dużo zanieczyszczeń oraz znaczną ilość wody krystalizacyjnej na skutek czego wydajność wagowa tlenku glinowego z siarczanu wynosi około 12—14%. Tak mała wydajność wpływa niekorzystnie na cenę nośnika.

Przeprowadzono próby nad wykorzystaniem do wytwarzania nośnika taniego i stosunkowo bardziej czystego surowca, którym jest techniczny wodorotlenek glinowy służący do produkcji tlenku glinowego stosowanego w metalurgii.

Wodorotlenek ten przez wyprażenie daje tlenek o strukturze nieodpowiedniej dla nośnika, a ponadto zanieczyszczenia występujące w nim, mimo

2

że są w małej ilości, winny być usunięte. Wobec tego próbowano przeprowadzić ten wodorotlenek w tlenek o wyższej czystości i właściwej strukturze rozpuszczając go w stężonym ługu i wytrącając kwasem azotowym. Okazało się, że mimo zachowania tych samych warunków wytrącania, które z glinianem pochodzącym z siarczanu glinowego dają doskonałe wyniki, z glinianu wytworzonego z wodorotlenku otrzymuje się zawsze osad galaretowaty bardzo trudny do odsączenia i nie dający po wyprażeniu wymaganej struktury nośnika. Dalsze badania wykazały, że przyczyną tego niepowodzenia jest brak jonów kwasu siarkowego. Okazało się w dalszym ciągu, że wystarczy dodać do kwasu azotowego przeznaczonego do wytrącania niewielkie ilości kwasu siarkowego, aby otrzymać wodorotlenek łatwy do sączenia, który przechodzi po wyprażeniu w aktywny tlenek glinowy świetnie nadający się na nośnik katalizatora.

Znane jest polepszanie właściwości nośnika katalizatora utworzonego z tlenku glinowego przez tak zwaną peptyzację, polegającą na wprowadzaniu do wysuszonego wodorotlenku pewnych ilości kwasu azotowego. Obecnie okazało się, że lepsze wyniki osiąga się przy zastosowaniu do tego celu kwasu fluorowodorowego. Jak wykazały badania strukturalne, atomy fluoru, które pozostają w wyprażonym nośniku, powodują defekty w struk-

turze tlenku glinowego, wpływające korzystnie na właściwości nośnika.

Znane jest wprowadzanie na nośnik z tlenku glinowego soli molibdenu kobaltu i niklu lub ich mieszanin, a następnie aktywowanie otrzymanego katalizatora w samym procesie hydro-rafinacji węglowodorów, przy czym wiadome jest, że aktywacja ta wiąże się ze stopniowym przechodzeniem tlenków tych metali w siarczki na skutek wiązania siarki zawartej w surowcu poddanym hydro-rafinacji.

Okazało się niespodziewanie, że znacznie większą aktywność katalizatora oraz większą jego trwałość można osiągnąć jeśli zawczasu przed rozpoczęciem rafinacji przeprowadza się tlenki w siarczki działaniem węglowodoru zawierającego dodatkowo siarkę w postaci dwusiarczku węgla w ilości wielokrotnie przewyższającej zawartość siarki, która normalnie występuje w surowcu węglowodorowym poddanym hydro-rafinacji. W tym celu korzystne jest przeprowadzanie przez katalizator w temperaturze między 150—400 °C mieszaniny gotowego rafinatu z około 10%-owym dodatkiem dwusiarczku węgla pod ciśnieniem wodoru lub gazu zawierającego wodór jak w procesie hydro-rafinacji.

Przykład. 250 kg sody kaustycznej rozpuszczono w 250 litrach wody, a następnie podgrzano do około 115—120 °C. Do gorącego ługu wsypywano porcjami techniczny wodorotlenek glinowy w ilości 400 kg, zawierający około 100 kg wody, ostrożnie mieszając.

Po rozpuszczeniu otrzymany roztwór glinianu sodowego rozcieńczono do 3000 litrów. Po ostygnięciu do temperatury 70—75 °C odsączono osad, głównie wodorotlenek żelazowy.

W wyżej wymienionej temperaturze przeprowadzano wytrącanie wodorotlenku glinowego przez stopniowe mieszanie roztworu glinianu z kwasem stanowiącym mieszaninę 90-ciu objętości 25%-owego kwasu azotowego i 10 objętości 25%-owego kwasu siarkowego. Podczas wytrącania starano się utrzymać stale pH = 6,5. Wytrącony wodorotlenek odsączono i przemyto wodą destylowaną o temperaturze 70 °C, aż do zniknięcia reakcji na jony siarczanowe. Wodorotlenek wysuszone do stałej wagi przy 100 °C, zmielono i przetarto przez sito o średnicy oczek 0,1 mm.

Tak przygotowany wodorotlenek wymieszano z małą ilością 25%-owego kwasu fluorowodorowego.

Wodorotlenek po mechanicznym uformowaniu w wymaganej postaci suszono przez 24 godziny w temperaturze wzrastającej stopniowo od pokojowej do 180 °C, a następnie prażono przez 6 godzin w temperaturze 450—480 °C. Otrzymano około 200 kg nośnika. Na tak przygotowanym nośniku podzielonym na części osadzono sole molibdenu, molibdenu i kobaltu oraz molibdenu i niklu w znanych stężeniach i w znanych stosunkach otrzymując szereg użytecznych katalizatorów.

W celu zwiększenia aktywności tych katalizatorów, po wprowadzeniu ich do reaktorów przed rozpoczęciem hydro-rafinacji, przeprowadzono przez nie w temperaturze 200 °C pod ciśnieniem wodoru rafinowany benzen z dodatkiem 10% dwusiarczku węgla. Proces nasiarczania badano oznaczając zawartość siarkowodoru w gazach odłotowych. Gdy ilość siarkowodoru stopniowo wzrastająca osiągnęła stały poziom maksymalny, rozpoczęto normalną hydro-rafinację.

Katalizatory otrzymane w ten sposób wykazały większą aktywność i dłuższą żywotność niż katalizatory otrzymywane w sposób znany.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do procesu hydro-rafinacji węglowodorów złożony z przygotowania nośnika stanowiącego tlenek glinu, osadzania na tym nośniku tlenku metalu lub tlenków metali katalitycznych oraz aktywacji polegającej na przeprowadzeniu tlenków tych metali w siarczki, **znamienny tym**, że nośnik otrzymuje się z technicznego wodorotlenku glinowego, który rozpuszcza się w ługu sodowym, a z roztworu wytrąca się wodorotlenek glinowy kwasem azotowym z dodatkiem kwasu siarkowego, zaś aktywację przeprowadza się przez przepuszczanie przez katalizator węglowodoru z dodatkiem dwusiarczku węgla w warunkach stosowanych przy hydro-rafinacji.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy przygotowywaniu nośnika peptyzację wodorotlenku glinowego przeprowadza się kwasem fluorowodorowym.