



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.III.1965 (P 108 115)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 11.IX.1967

Kl. 26 d, 8/22

MKP C 10 k

1/34

CZYTELNIA

UKD

Urzędu Patentowego
Polskiej Republiki Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Tadeusz Wojtowicz, inż. Eugeniusz
Sługocki, mgr inż. Lubomir Horyl, mgr. inż.
Eustachy Sieja

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn” Kędzierzyn (Polska)

Sposób katalitycznego uwodornienia acetyleny w gazie koksowniczym

1

Gaz koksowniczy zawiera niewielkie ilości acetyleny, tlenków azotu i organicznych związków siarki, które utrudniają proces „zimnego rozfrakcjonowania”.

W większości sposobów zrealizowanych na skalę przemysłową, gaz koksowniczy przed „zimnym rozfrakcjonowaniem” poddawany jest oczyszczaniu od benzenu, tlenków azotu i związków siarki a następnie procesowi katalitycznego uwodornienia zawartego w nim acetyleny do etyleny. Uwodornienie acetyleny w gazie koksowniczym prowadzi się na ogół w obecności katalizatorów zawierających pierwiastki grupy platynowców, najczęściej pallad lub ruten osadzone na porowatych substancjach nośnikowych na przykład na alużelu, silikażelu lub glince kaolinowej. Katalizatory te odznaczają się dobrą aktywnością i selektywnością uwodornienia acetyleny, są jednak stosunkowo drogie.

Przedmiotem wynalazku jest sposób uwodornienia acetyleny w gazie koksowniczym zawartym w nim wodorem w temperaturze 200—400°C najlepiej 280—360°C pod zwiększonym ciśnieniem (10—15 atm) w obecności katalizatora, równie aktywnego i selektywnego lecz około 10-krotnie tańszego w porównaniu ze znanymi katalizatorami palladowymi lub rutenowymi.

W wyniku prowadzonych badań stwierdzono nieoczekiwane, że nasycając glinkę kaolinową lub silikażel o przeciętnej średniej porów powyżej 20 Å mieszaniną roztworów wodnych chlorku ko-

2

baltawego i molibdenianu amonu w takich ilościach, żeby stosunek molowy w przeliczeniu na CoCl_2 : MoO_3 wynosił 1 : 1 — 1 : 3, najlepiej 1 : 1,12, otrzymuje się po wyprażeniu w temperaturze 300—400°C katalizator nie ustępujący jakości znanym katalizatorom palladowym lub rutenowym.

Stwierdzono również, że największą skuteczność uwodornienia acetyleny wykazuje katalizator zawierający w stanie świeżym 10—25% wagowych (kobaltu i molibdeny w przeliczeniu na sumę $\text{CoCl}_2 + \text{MoO}_3$ oraz 75—90% wagowych silikażelu o powierzchni właściwej około 300 m²/g i średnim promieniu porów powyżej 20 Å (pomiaru przeprowadzono metodą B.E.T.).

Katalizator po wyprażeniu w temperaturze 300—400°C zawiera

2— 5 części wagowych kobaltu,	
2—12 " " molibdeny,	
0,01— 5 " " chlorku,	
70—94 " " silikażelu.	

Jakkolwiek katalizator można preparować znanymi powszechnie sposobami, najlepszą jakość pod względem aktywności i selektywności wykazuje katalizator otrzymany w sposób następujący.

Zmielony silikażel lub glinkę kaolinową o uziarnieniu poniżej 0,075 mm nasycy się mieszaniną 20%-owych roztworów wodnych otrzymaną przez rozpuszczenie odpowiednich ilości krystalicznych soli $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w wodzie

destylowanej w temperaturze 60–80°C tak żeby stosunek molowy w przeliczeniu na $\text{CoCl}_2 : \text{MoO}_3$ wynosił 1:1 — 1:3. Następnie dodaje się 1–4% wagowych grafitu licząc na ilość użytego silikażelu i miesza całość do uzyskania homogenicznej masy.

Pastę katalizatora suszy się w temperaturze 100–120°C do konsystencji nadającej się do pastylkowania. Pastylki katalizatora suszy się i poddaje prażeniu w temperaturze 300–400°C do uzyskania stałej wagi. Podgrzewanie pastylek do temperatury prażenia należy prowadzić z przyrostem temperatury o 5°C/godzinę. Katalizator otrzymany sposobem według wynalazku odznacza się dodatkową korzyścią w porównaniu ze znanymi katalizatorami.

Stwierdzono bowiem, że poza selektywnym uwodornieniem acetyleny do zawartości szczątkowej poniżej 1 ppm, katalizator według wynalazku pozwala równocześnie usunąć katalitycznie z gazu koksowniczego przed „zimnym rozfrakcjonowaniem” 50–80% tlenków azotu w przeliczeniu na NO i 30–60% siarki organicznej w postaci siarkowodoru.

Przykład

640 g silikażelu o uziarnieniu poniżej 0,075 mm nasycano w temperaturze 55–60°C mieszaniną roztworów wodnych chlorku kobaltowego i molibdenianu amonu otrzymaną przez rozтворzenie 80 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o specjalnej czystości w 320 ml wody destylowanej i 60 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ również o specjalnej czystości w 610 ml wody destylowanej w temperaturze 60–70°C. Następnie dodano 20 g grafitu i mieszało całość w ciągu 30 minut w celu zhomogenizowania.

Otrzymaną pastę katalizatora suszono w temperaturze 110°C, następnie pastylkowano. Pastylki katalizatora o wymiarach $\varnothing 5 \times 5$ podgrzewano o 5°C/godzinę do 350°C i w tej temperaturze prażono do uzyskania stałej wagi. Otrzymano około 550 g katalizatora w postaci pastylek $\varnothing 5 \times 5$ o ciężarze usypowym około 500 g/litr, zawierającego:

82,8	części	wagowych	silikażelu,
2,1	„	„	kobaltu,
3,7	„	„	molibdenu,
0,1	„	„	chloru

5 resztę stanowił tlen i woda.

Próbkę katalizatora w ilości 500 cm³ umieszczono w doświadczalnym reaktorze do katalizy i w ruchu ciągłym w ciągu 520 godz. w temperaturze 260–280°C pod ciśnieniem 11–13 atm prowadzono 10 proces uwodornienia acetyleny w gazie koksowniczym wodorem zawartym w tym gazie.

Przy obciążeniu katalizatora ilością 6–8 tysięcy Nm³ gazu koksowniczego na 1 m³ katalizatora na godzinę uzyskano uwodornienie acetyleny do wartości 15 szczątkowej poniżej 1 ppm, zmniejszenie zawartości tlenków azotu w przeliczeniu NO średnio o 60% w stosunku do zawartości początkowej.

Stwierdzono, że katalizator według wynalazku nie wykazuje właściwości uwodornienia zawartych 20 w gazie koksowniczym olefin. Na 100 oznaczeń analitycznych zawartości olefin w gazie koksowniczym przed i po procesie katalitycznym uzyskano: 67 wyników bez zmian, 12 wyników wykazało wzrost zawartości o 4% w stosunku do zawartości 25 początkowej, 5 wyników wzrost o 8%, 11 wyników spadek o 4% i 5 wyników spadek o 8%.

Notowane wahania zawartości olefin mieszczą się w granicach błędu stosowanej metody analitycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób katalitycznego uwodornienia acetyleny w gazie koksowniczym, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności katalizatora otrzymanego 35 przez nasycanie glinki kaolinowej lub silikażelu o przeciętnej średniej porów powyżej 20 Å roztworami wodnymi chlorku kobaltowego i molibdenianu amonu zmieszany tak, żeby stosunek molowy w przeliczeniu na $\text{CoCl}_2 : \text{MoO}_3$ wynosił 40 od 1:1 do 1:3 najlepiej 1:1,12 i wyprażenie w temperaturze 300° do 400°C.