



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.X.1962 (P 99 837)

Pierwszeństwo: 19.X.1961

Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Opublikowano: 2 4. KWIET 1965

Kl. 12 g, 4/01

MKP

UKD

Właściciel patentu: VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”. Leuna (Niemiecka Republika Demokratyczna)



Katalizator do selektywnego uwodorniania acetyleny

1

Podczas termicznego rozkładu węglowodorów, w celu otrzymania etylenu, otrzymuje się jako produkt rozszczepienia frakcje zawierające etylen, które zawierają jeszcze etan i acetylen. Ponieważ do całego szeregu syntez chemicznych potrzebny jest etylen całkowicie wolny od acetyleny, trzeba z tego gazu usuwać acetylen. Przeprowadza się to przeważnie na drodze katalitycznego uwodorniania.

Znane jest stosowanie do tego celu katalizatorów, które jako składniki czynne zawierają żelazo, kobalt, nikiel, platynę, rod lub miedź w postaci metalicznej lub w postaci tlenków. Poza tym znane są kombinacje jak nikiel — miedź, nikiel — chrom, nikiel — kobalt — chrom, które służą jako katalizator do selektywnego uwodorniania acetyleny. Selektywność tych wszystkich katalizatorów nie jest jednak dostateczna. Z tego względu stosuje się z reguły katalizatory na nośnikach, które jako składniki czynne zawierają pallad jak też pewne promotory, przy czym w porównaniu z innymi kombinacjami wykazują one lepszą selektywność. Tak więc znane jest wprowadzanie palladu na czynny katalitycznie nośnik, jak aktywowany tlenek glinu i dodawanie jako promotorów miedzi, srebra i złota albo też żelaza, roku i rutenu. Znane są także katalizatory, które zawierają pallad osadzony na nieaktywnym katalitycznie nośniku, jak na ziemi diatomitowej. Jako promotory palladu w katalizatorach zawierających obojętny nośnik wymienia się w literaturze miedź, srebro lub złoto.

2

Sumaryczna zawartość składników czynnych katalitycznie wynosi przy tym do 5% wagowych w odniesieniu do całkowitej ilości katalizatora, przy czym stosunek wagowy palladu do promotora leży między 99 : 1 i 60 : 40.

Jednak te znane katalizatory palladowe nie wykazują dostatecznej selektywności, co najmniej podczas pierwszych 4—6 miesięcy pracy.

Ażeby za pomocą tych katalizatorów osiągnąć praktycznie całkowite usunięcie acetyleny, konieczny jest stosunek objętościowy wodoru do acetyleny jak 3 : 1. Przy stosowaniu tego stosunku ilościowego okazało się jednak, że gaz po obróbce katalitycznej nie zawierał już wodoru. Wynika z tego, że etylen został równocześnie uwodorniony do etanu.

Przedmiotem wynalazku jest katalizator, który już po kilku dniach pracy wykazuje selektywność, którą w przypadku znanych katalizatorów do uwodorniania acetyleny osiąga się dopiero po kilku miesiącach pracy. Nie powoduje on ani wydzielania się produktów polimeryzacji ani tworzenia się węgla. Odnosnie żywności przewyższa on wszystkie dotychczas znane katalizatory do uwodorniania acetyleny.

Katalizator według wynalazku zawiera na obojętnym nośniku, jako czynny składnik, pallad i srebro w ilościach do 5%-wagowych w odniesieniu do całkowitej ilości katalizatora, przy czym ilość palladu w odniesieniu do obydwu metali szlachetnych

wynosi 60—99% wagowych, a poza tym według wynalazku zawiera on dodatkową ilość tlenku żelaza w ilości 20—80-krotnej ilości wagowej w odniesieniu do całkowitej zawartości palladu i srebra.

Jako obojętny nośnik stosuje się korzystnie α — Al_2O_3 . Katalizator według wynalazku w porównaniu ze znanymi katalizatorami do uwodarniania acetyleny, nie wymaga specjalnych warunków pracy. Zakres temperaturowy jego największej aktywności wynosi 100—140 °C, a więc jest około 60—100 °C niższy od optymalnych temperatur pracy znanych katalizatorów palladowych. Katalizator według wynalazku wymaga stosunku objętościowego wodoru do acetyleny wynoszącego tylko około 2 : 1. Gaz po obróbce katalitycznej wykazuje zawsze jeszcze małą zawartość wodoru, co pozwala wnioskować o dobrej selektywności katalizatora.

Wytwarzanie katalizatora prowadzi się w znany sposób. Tak na przykład uformowany α — Al_2O_3 nasycy się wodnym roztworem soli, żelaza, srebra i palladu a następnie poddaje obróbce temperaturowej. Korzystnie jest postępować tak, aby katalizatory zostały nasycone tylko jednym roztworem zawierającym równocześnie sole żelaza, srebra i palladu, przy czym jako sole korzystnie stosuje się odpowiednie azotany.

Przykład I.. 100 ml ziarnistego α — Al_2O_3 o wielkości ziarna 3—5 mm nasycy 30 ml wodnego roztworu azotanu żelaza, zawierającego 81,5 g Fe/1 l. Po wchłonięciu całego roztworu przez tlenek glinu, w ciągu 12 godzin w temperaturze 105 °C poddano go 4-godzinnej obróbce termicznej w temperaturze 450 °C. Otrzymany produkt nasycy 30 ml roztworu zawierającego w 1 litrze 2,34 g palladu i 0,117 g srebra, w postaci azotanów. Po powtórnym suszeniu i termicznej obróbce w tych samych temperaturach, katalizator zawierał 0,1% palladu, 0,005% srebra i 5% tlenku żelaza w przeliczeniu na Fe_2O_3 .

Przez ten katalizator przepuszczono w temperaturze 130 °C, pod ciśnieniem 30 atm 1000 l/h gazu (mierzonego pod normalnym ciśnieniem, w temperaturze pokojowej), który składał się z 77 części objętościowych etylenu, 22 części objętościowych

etanu i 1,15 części objętościowych acetyleny i do którego domieszano 2,30% objętościowych wodoru, tak ażeby stosunek objętościowy wodoru do acetyleny wynosił 2 : 1. Uwodorniony gaz zawierał mniej aniżeli 0,001% objętościowych acetyleny i 0,40% objętościowych wodoru.

Przykład II. 100 ml α — Al_2O_3 w postaci tabletek o wysokości i średnicy 5 mm nasycy 30 ml wodnego roztworu zawierającego w 1 l, w postaci azotanów 81,5 g żelaza, 2,34 g palladu i 0,117 g srebra. Po wchłonięciu całego roztworu przez tabletki z tlenku glinu, suszy je w ciągu 12 godzin w temperaturze 105 °C a następnie poddano 4-godzinnej obróbce termicznej w temperaturze 450 °C.

Nad tak otrzymanym katalizatorem, który zawierał 0,1% palladu, 0,005% srebra i 5% tlenku żelaza, licząc na Fe_2O_3 , przepuszczano w temperaturze 110 °C, pod ciśnieniem 30 atm, 600 l/h gazu opisanego w przykładzie I, do którego domieszano jeszcze 2,6 części objętościowych wodoru, tak ażeby stosunek objętościowy wodoru do acetyleny wynosił około 2,2 : 1. Uwodorniony gaz zawierał mniej aniżeli 0,001% objętościowych acetyleny i jeszcze 1,06% objętościowych acetyleny, praktycznie jednak nie zawierał wcale wodoru, z czego wynika, że równocześnie został uwodorniony również etylen.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do selektywnego uwodarniania acetyleny, zawierający na obojętnym nośniku jako substancję czynną pallad i srebro w ilościach do 5% wagowych, w odniesieniu do całkowitej zawartości katalizatora, przy czym ilość palladu w odniesieniu do ilości sumarycznej obydwu metali szlachetnych wynosi 60—99%-wagowych, **znamienny tym**, że zawiera dodatkową ilość tlenku żelaza w 20 do 80-krotnej ilości wagowej, w odniesieniu do sumarycznej ilości palladu i srebra.
2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że substancje katalitycznie czynne naniesione są na α — Al_2O_3 , jako nośnik.