

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48 422

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17. VI. 1963 (P 101 894)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. IX. 1964

Kl. 12 g 4/01

MKP B 01 j 11/60

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Wieńczysław Kuczyński,
dr Juliusz Wesołowski, mgr Zdzisław Kowalewski,
mgr Anna Bulińska

Właściciel patentu: Poznańskie Zakłady Nawozów Fosforowych
Przedsiębiorstwo Państwowe, Luboń k. Poznania
(Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora glinokrzemianowego stosowanego w procesie krakingu olejów mineralnych wytlewnych i innych oraz w procesach dehydratacji, izomeryzacji, alkilowania i podobnych

1

Katalizator naturalny do krakingu i innych reakcji jest otrzymywany zazwyczaj z gliniek bentonitowych zawierających dużo montmorylonitu.

Zasoby tego rodzaju gliniek są ograniczone, przeto zwrócono uwagę na skały osadowe, jak chude glinki lessowe, opalki lekkie, ziemie krzemionkowe, które występują w niektórych okolicach w znacznych ilościach. Okazało się, że krzemionka zawarta w tych skałach stanowi doskonały składnik glinokrzemianowego katalizatora półsyntetycznego wykazującego aktywność katalityczną przynajmniej równą lub w niektórych przypadkach wyższą od aktywności syntetycznych katalizatorów handlowych, jeżeli katalizator wytwarza się opisany niżej sposobem.

Według sposobu stanowiącego przedmiot wynalazku do produkcji katalizatora używa się jednego z wymienionych wyżej surowców o zawartości od 73 do 93% SiO_2 oraz od 2 do 9% Al_2O_3 . Surowiec w stanie naturalnym ogrzewa się w temperaturze około 300°C przez okres 3–4 godzin. Przetworzony surowiec rozdrabnia się następnie do wielkości ziarna poniżej 2 mm i gotuje w 20–30 procentowym roztworze kwasu azotowego lub innego kwasu przez okres 4–6 godzin. Po zdekantowaniu i odcisnięciu względnie odwirowaniu roztworu, wilgotną masę miesza się w ugniatańcu lub innym aparacie z obliczoną ilością azotanu glinu lub innej soli glinu rozpuszczonej w takiej ilości wody, by roztwór był w całości wchłonięty przez

2

ziemię i powstała masa posiadała konsystencję umożliwiającą formowanie katalizatora w kształcie granulek. Ilość soli glinu oblicza się biorąc pod uwagę żadaną zawartość Al_2O_3 w gotowym produkcie (10–30% Al_2O_3). Chcąc uzyskać katalizator o wysokiej wytrzymałości mechanicznej dodaje się do masy środka wiążącego np. kwasu fosforowego w ilości 50–200 g na 1 kg surowca w stanie suchym. Z otrzymanej w mieszalniku jednorodnej masy formuje się granulki katalizatora o żądanej postaci i wymiarach. Po 0,5–1 godz. od chwili uformowania poddaje się granulki suszeniu w strumieniu powietrza w temperaturze około 150°C przez 3 godziny, następnie aktywuje się termicznie w temperaturze 400–650°C w ciągu 4–6 godzin. Jeżeli granulki zawierają jony szkodliwe jak np. SO_4^{2-} przemywa się je już po zaktywowaniu termicznym. Następnie suszy się powtórnie w strumieniu powietrza w temperaturze 105°C przez około 4 godziny.

Katalizator może być przyrządzony też w formie ziarnistej (do procesów fluidalnych) przez rozdrobnienie i odsianie np. na sicie wibracyjnym.

Dla otrzymania katalizatora półsyntetycznego w formie sferoidalnej shomogenizowaną na ugniatańcu lepka masę przeprowadza się w stan suspensji wodnej, którą tłoczy się przez dyszę do suszarni, gdzie rozpylona masa jest suszona i aktywowana w strumieniu gorącego powietrza. O-

trzymuje się mikrosferoidalne cząstki o średnicy 50–150 μ . Dla całkowitego wyłapania cząstek ustawia się po suszarni kilka cyklonów.

Przykład:

Jeden kilogram kopalnej ziemi krzemionkowej ogrzewa się przez 3 godziny w temperaturze 300°C, potem rozdrabnia do wielkości ziarna poniżej 2 mm. Następnie dodaje się 1,5 kg 25%-owego kwasu azotowego i gotuje całość w naczyniu pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Po zdekantowaniu i odcisnięciu roztworu miesza się otrzymaną wilgotną masę z 0,5 kg azotanu glinu lub 0,125 kg wodorotlenku glinu. W trakcie mieszania dodaje się stopniowo 150 g stężonego kwasu fosforowego, po czym shomogenizowaną masę poddaje się formowaniu mechanicznemu. Masę w postaci uformowanych granulek suszy się w 105°C przez 3 godziny i aktywuje w temperaturze około 500°C przez 4 godziny.

Otrzymany katalizator o wielkości ziarna 1–2 mm (ciężar nasypowy = 0,50) wykazał w procesie krakingu oleju mineralnego (88% destyluje do 350°C) aktywność katalityczną równą aktywności glinokrzemianu syntetycznego o tej samej zawar-

tości Al_2O_3 , co katalizator badany. Warunki krakingu: temp. 425°C, szybkość objętościowa = 1,5 godz. $^{-1}$.

Twardość katalizatora jest w granicach twardości katalizatorów handlowych.

Otrzymany katalizator półsyntetyczny został również zbadany w reakcji dehydratacji etanolu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora glinokrzemianowego stosowanego w procesie krakingu olejów mineralnych wytłewnych i innych oraz w procesach dehydratacji, izomeryzacji, alkirowania i podobnych, znamieny tym, że chude glinki lessowe, opoki lekkie i naturalne ziemie krzemionkowe przepraża się w temperaturze 250–400°C, rozdrabnia i gotuje w 20–30%-owym kwasie azotowym, a następnie w urządzeniu homogenizującym poddaje stopniowej peptyzacji azotanem glinu lub innymi związkami glinu w obecności kwasu azotowego lub innego kwasu i do tak speptyzowanej masy dodaje się stężony kwas fosforowy w ilości 50–200 g na 1 kg surowca w stanie suchym.