

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56078

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 g, 11/36

Zgłoszono: 04.III.1967 (P 119 290)

Pierwszeństwo:

MKP B 01 j 11/36

Opublikowano: 10.X.1968

UKD

Współtwórcy wynalazku: Rajmund Chojnacki, Irena Petrykowska, Barbara Czerwińska, Jerzy Sznajder, Bernard Woszek, Władysław Grycza, Jan Bednarek, Wojciech Bąkowski

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska) Inowrocławskie Zakłady Sodowe, Mątwy (Polska)

Sposób wytwarzania sferoidalnych katalizatorów
glinokrzemianowych do procesów krakingowych i izomeryzacji

1 Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania sferoidalnych katalizatorów glinokrzemianowych w postaci kulek, stosowanych w procesach katalitycznego krakingu produktów ropy naftowej oraz procesach izomeryzacji.

Dotychczas katalizatory glinokrzemianowe w postaci kulek otrzymywano działając na roztwór wodny szkła wodnego wodnym roztworem siarczany glinu z dodatkiem kwasu siarkowego. Otrzymany w reakcji zol kwasu krzemowego i wodorotlenku glinu wtryskiwano do neutralnego oleju, w którym następowało żelowanie z utworzeniem kulek. Surowy katalizator następnie płukano wodą w temperaturze 20–45°C, suszono w temperaturze 100–120°C i poddawano kalcynacji. Ze względu na łatwą rozpuszczalność świeżo wytrąconego żelu Al_2O_3 zarówno w roztworach kwaśnych jak i alkalicznych, taki sposób wytwarzania nie pozwalała na otrzymanie katalizatora o większej zawartości Al_2O_3 , która jest wskazana ze względu na aktywność, stabilność i wytrzymałość katalizatora.

Znana jest zasada wprowadzania do roztworu masy katalitycznej dodatkowo substancji stałych. Na przykład w polskim opisie patentowym nr 44047, dotyczącym sposobu otrzymywania katalizatorów w postaci kulistej zawierających tlenek glinowy podano, że do wodnego roztworu zasadowej soli glinowej wprowadza się substancje stałe, po czym miele na mokro, zadaje się sześciometyle-

2 noczteroaminą i otrzymaną zawiesinę wkrapla się do gorącego oleju. Sposobem tym nie można dowolnie zmieniać składu katalizatora i wprowadzać np. większej ilości tlenu glinowego ze względu na wzajemne oddziaływanie wprowadzanych komponentów.

Niedogodności tej można uniknąć i wprowadzić do masy katalitycznej dowolne ilości tlenu glinowego jeśli poprowadzi się proces sposobem według 10 wynalazku. Polega on na tym, że bezpośrednio przed zmieszaniem roztworu szkła wodnego i siarczany glinowego do jednego z tych roztworów wprowadzi się suchy sproszkowany tlenek glinowy, względnie zmielony glinokrzemian syntetyczny lub naturalny w ilości do 50% wagowych w sto- 15 sunku do masy gotowego katalizatora. Następnie oba substraty miesza się w przepływie w odpowiednim urządzeniu, najkorzystniej w urządzeniu według patentu PRL nr 50048. Roztwory dobiera się w takim stosunku, aby pH tworzącego się zolu 20 było zawarte w granicach 6–8, po czym zol wprowadza się do oleju mineralnego, w którym następuje żelowanie lub rozpyła się go w strumieniu gorącego powietrza. Uformowane w ten sposób kul- 25 leczki żelu bądź płuczce, suszy i kalcynuje w znany sposób i uzyskuje gotowy katalizator, bądź też poddaje je dodatkowej aktywacji, np. działaniu roztworami siarczany amonowego, siarczany glinu lub chlorku amonowego.

30 Katalizatory przygotowane według wynalazku

wykazują większą aktywność w porównaniu z otrzymywanymi dotychczas, pozwalają ponadto zużytkować odpadowe glinokrzemiany powstające w produkcji katalizatorów przez zmielenie ich i wprowadzenie ponownie do składu katalizatora.

Przykład. 5%-owy roztwór siarczanu glinowego (w przeliczeniu na sól bezwodną) zakwasza się 10% kwasem siarkowym w ilości 45 części wagowych kwasu na 100 części wagowych siarczanu glinowego. Następnie roztwór ten miesza się z roztworem szkła wodnego o zawartości krzemionki około 11%, przy czym w roztworze szkła wodnego zawiesza się dodatkowo rozdrobniony wodorotlenek glinowy w ilości 30 g/l roztworu. Roztwory miesza się w takim stosunku, aby pH otrzymanego zolu wynosiło 7. W celu żelowania katalizatora wprowadza się go wąskim strumieniem do oleju mineralnego. Uzyskany w postaci kuleczek katalizator poddaje się aktywacji 3%-owym wodnym roztworem siarczanu amonowego w okresie 24 godzin w temperaturze około 20°C. Następnie wyodrębniony z kąpieli katalizator przemywa się wodą do zaniku jonów siarczano-

wych, suszy i kalcynuje w znanych warunkach.

Tak otrzymany katalizator użyty w procesie izomeryzacji o- i m-ksylenów pozwoli uzyskać 16,0—15,8% objętości p-ksylenu wykazując jednocześnie długotrwałe zachowanie aktywności w procesie izomeryzacji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania sferoidalnych katalizatorów glinokrzemianowych do procesów krakingowych i izomeryzacji przez współwytrącanie ich ze zmieszanych roztworów szkła wodnego i siarczanu glinowego zakwaszonego kwasem siarkowym i wprowadzanie do roztworu masy katalitycznej suchej substancji stałej **znamienny tym**, że bezpośrednio przed zmieszaniem do jednego z roztworów wprowadza się sproszkowany tlenek glinowy lub wodorotlenek glinowy, względnie zmielony glinokrzemian syntetyczny bądź naturalny w ilości do 50% wagowych w stosunku do masy gotowego katalizatora, następnie roztwory miesza się, żeluje i postępując dalej znanymi metodami uzyskuje gotowy produkt.