

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

130 403

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 09 23 /P.226896/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 03 29

Opis patentowy opublikowano: 1986 06 30

Int. Cl.³ B01J 23/84
C07C 15/46

Twórcy wynalazku: Jerzy Wójcik, Benedykt Kubica, Józef Grzesio,
Andrzej Pawłowski, Krzysztof Dulnik

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Kauczuków i Tworzyw Winiowych,
Oświęcim /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA KATALIZATORA DO PROCESU ODWODORNIENIA ETYLOBENZENU DO STYRENU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora żelazowego, przeznaczonego do procesu odwodornienia etylobenzenu do styrenu.

Proces odwodornienia etylobenzenu do styrenu w instalacjach przemysłowych prowadzi się najczęściej z zastosowaniem katalizatora zawierającego trzy podstawowe składniki: tlenki żelaza, tlenki chromu i związki potasu. Znane katalizatory, jak na przykład Shell 105, czy CCBC 97-1, składają się tylko z tych trzech składników, inne zawierają ponadto różne domieszki, mające poprawić stabilność lub selektywność.

Proces otrzymywania styrenu prowadzi się w temperaturze rzędu 900 K, w obecności dużych ilości pary wodnej. Tak drastyczne warunki pracy wymagają od katalizatora dużej wytrzymałości mechanicznej i doskonałej stabilności struktury, co warunkuje zachowanie jego własności w czasie wielomiesięcznej pracy. Liczne patenty, dotyczące katalizatorów żelazowych do procesu odwodornienia etylobenzenu, w różny sposób rozwiązują ten problem i zasługują na różne sposoby postępowania przy ich otrzymywaniu.

Katalizatory żelazowe na ogół sporządza się przez wytrącenie wodorotlenków żelaza, które poprzez termiczną obróbkę przeprowadza się w tlenki. Tlenki żelaza miesza się z pozostałymi składnikami i poddaje aktywacji termicznej. Zamiast syntetycznych tlenków żelaza można stosować minerały naturalne, takie jak hematyt, syderyt, limonit. Poprawę własności katalizatora uzyskuje się stosując specjalne warunki jego otrzymywania.

Według patentu amerykańskiego nr 2 940 940 wytrzymałość mechaniczną katalizatora można poprawić, podając kształtki katalizatora działaniu dwutlenku węgla.

Według patentu czeskosłowackiego nr 104 597 można uzyskać podwyższenie selektywności katalizatora, jeżeli wytrącone wodorotlenki żelaza utrzymuje się w ługach macierzystych w temperaturze rzędu 330 K przez jedną dobę i do otrzymanego tlenku dodaje się 5-15% syderytu lub limonitu.

Z patentu francuskiego nr 2 203 674 znany jest również sposób sporządzania masy katalizatora z mieszaniny bezwodnego i uwodnionego tlenku żelazowego.

W patencie amerykańskim nr 4 139 497 zaleca się suszyć rozpyłowo wodną zawiesinę składników i tabletkować otrzymany proszek.

W wyniku przeprowadzonych wielu prób i badań, nieoczekiwanie okazało się, że przepracowany katalizator żelazowo-chromowy o składzie 92-95% tlenków żelaza i 5-8% tlenków chromu, pochodzący z wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla, eksploatowany w okresie około 3 lat w temperaturze około 770 K i w atmosferze redukującej, wykazuje szczególnie stabilną strukturę, umożliwiającą, po odpowiednim spreparowaniu, dalszą jego eksploatację w procesie odwodornienia etylobenzenu do styrenu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że przepracowany katalizator żelazowo-chromowy, pochodzący z procesu wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla, rozdrabnia się na proszek, a następnie miesza się z ługiem potasowym i/lub węglanem potasowym, zachowując stosunek molowy potasu do żelaza jak 1-2:5. Mieszanie masy prowadzi się w temperaturze 350-375 K w czasie co najmniej 3 godzin, utrzymując wilgotność masy poprzez dodatek wody w granicach 10-20%. Uplastycznioną masę formuje się w odpowiednie kształtki, suszy i poddaje aktywacji termicznej w temperaturze 800-900 K.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach postępowania.

P r z y k ł a d I . Przepracowany katalizator żelazowo-chromowy składający się z tlenków żelaza i chromu, w którym zawartość chromu wynosiła 4,5%, rozdrabniano w młynie udarowym. 500 kg zmielonego katalizatora i 250 kg 20%-wego roztworu ługu potasowego wprowadzono do ogrzewanego mieszalnika typu zetowego. Przy ciągłym mieszaniu utrzymywano temperaturę urabianej masy na poziomie około 365 K. Okresowo uzupełniano zawartość wody. Po trzech godzinach mieszania, do urabianej masy wprowadzono 50 kg węglanu potasowego. Po kolejnej godzinie mieszania, masę sformowano w typowym urządzeniu na cylindryczne kształtki o średnicy 3 mm. Tak uformowany katalizator suszono przez 8 godzin w suszarce komorowej nastawionej na temperaturę 400 K. Wysuszony katalizator wprowadzono do retorty prażalniczej i aktywowano 12 godzin w temperaturze 800-900 K.

P r z y k ł a d II . Do mieszalnika wprowadzono 500 kg rozdrobnionego katalizatora żelazowo-chromowego jak w przykładzie I, 100 kg węglanu potasowego i 150 dm³ wody. Zawartość mieszano w temperaturze 350-375 K, utrzymując wilgotność masy poprzez uzupełnianie wody. Plastyczną masę uzyskano po ośmiu godzinach mieszania, którą następnie sformowano na kształtki, wysuszono i poddano aktywacji termicznej jak w przykładzie I.

Katalizator wytworzony według przykładu I i II, zastosowany w procesie odwodornienia etylobenzenu do styrenu, przewyższał stabilnością pracy dotychczas znane katalizatory. W ciągu wielu miesięcy zachowywał na niezmiennym poziomie wysoką aktywność działania i selektywność procesu. Przy wprowadzaniu etylobenzenu z szybkością 1 dm³/godz w przeliczeniu na 1 dm³ katalizatora i przy stosunku etylobenzenu do wody jak 1:2 uzyskiwano w temperaturze 825 K 45% przereagowanie i 95% selektywności, a w temperaturze 850 K odpowiednio 60% przereagowania i 94% selektywności.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania katalizatora do procesu odwodornienia etylobenzenu do styrenu, składającego się z tlenków żelaza, tlenków chromu i związków potasu, z n a m i e n n y t y m , że przepracowany katalizator żelazowo-chromowy o składzie 92-95% tlenków żelaza i 5-8% tlenków chromu, pochodzący z procesu wysokotemperaturowej konwersji tlenku węgla, rozdrabnia się na proszek, a następnie miesza z wodorotlenkiem potasowym i/lub węglanem potasowym w stosunku molowym potasu do żelaza jak 1-2 : 5, zarabia z wodą na gorąco na ciastowatą masę, którą formuje się znanymi sposobami na odpowiednie kształtki, suszy i poddaje aktywacji termicznej w temperaturze 800-900 K.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m , że urabianie masy prowadzi się w temperaturze 350-375 K w czasie co najmniej 3 godzin, utrzymując wilgotność masy w granicach 10-20%.