



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP B01j 11/74

Zgłoszono: 01.10.74 (P. 174494)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.³ B01J 23/90

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.76

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1978

Twórcy wynalazku: Jerzy Grzechowiak, Jolanta Grzechowiak, Włodzimierz Montewski, Barbara Pniak Bohdan Radomyski

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób aktywacji katalizatorów zawierających metale VI i VIII grupy układu okresowego oraz jony siarczanowe

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób aktywacji katalizatorów zawierających metale VI i VIII grupy układu okresowego oraz jony siarczanowe, stosowanych w procesach przeróbki frakcji ropy naftowej lub mieszanin węglowodorowych innego pochodzenia.

Znany sposób aktywacji katalizatorów zawierających metale VI i VIII grupy układu okresowego polega na przepuszczeniu przez złożę katalizatora mieszaniny wodoru i siarkowodoru, korzystnie w stosunku objętościowym wodoru do siarkowodoru 10 : 1, w temperaturze 200 do 350°C. W wyniku tego tlenki metali przechodzą w siarczki, formę bardziej aktywną.

Inny znany sposób aktywacji katalizatorów polega na przepuszczeniu przez złożę katalizatora mieszaniny węglowodorów, wodoru i związków siarki, takich jak na przykład dwusiarczki węgla, siarczki dwumetylu. Proces prowadzi się w temperaturze około 250°C i przy ciśnieniu 30 atm. Związki siarki rozkładają się do metanu i siarkowodoru. Siarkowódór reaguje z tlenkami metali, w wyniku czego powstają siarczki.

Stosowanie znanych sposobów aktywacji katalizatorów, ze względu na używanie związków siarki, wymaga stosowania specjalnych urządzeń. Ponadto związki siarki stwarzają zagrożenie dla zdrowia i życia personelu obsługującego aparaturę.

Istota sposobu według wynalazku polega na wykorzystaniu w procesie aktywacji jonów siarczano-

2

wych zawartych w katalizatorze. Przez złożę katalizatora przepuszcza się wodór, przy temperaturze 350—550°C, korzystnie 500°C, dzięki czemu wodór redukuje jony siarczanowe do siarkowodoru, a siarkowódór w wyniku reakcji z innymi związkami zawartymi w katalizatorze powoduje powstawanie form siarczkowych.

Sposób aktywacji katalizatorów według wynalazku eliminuje w wielu przypadkach stosowanie lotnych związków siarki, co wiąże się z wyeliminowaniem urządzeń specjalnej konstrukcji.

Sposób według wynalazku jest objaśniony w przykładach aktywacji katalizatorów molibdenowego, molibdeno-kobaltowego i niklowo-wolframowego.

Przykład I. 100 g katalizatora o składzie 10% wagowych MoO_3 , 15% wagowych $\text{SO}_4=$, 75% wagowych Al_2O_3 ogrzewano w reaktorze do temperatury 500°C w atmosferze wodoru pod ciśnieniem 30 atm. Szybkość przepływu wodoru przez złożę katalizatora wynosiła 100 dm^3/h . Wodór redukuje jony siarczanowe do siarkowodoru, który z kolei reaguje z trójtlenkiem molibdenu, w wyniku czego powstaje siarek molibdenu. Aktywację prowadzono do momentu pojawienia się siarkowodoru w gazach odlotowych.

Przykład II. 100 g katalizatora o składzie 15% wagowych MoO_3 , 5% wagowych $\text{SO}_4=$, 4% wagowych CoO i 76% wagowych Al_2O_3 ogrzewano w reaktorze do temperatury 520°C w atmosferze wodoru pod ciśnieniem 30 atm, przy szybkości przepływu

wodoru 100 dcm³/h. Następnie przeprowadzono uzupełniającą aktywację benzyną rafinowaną o zawartości 1,5% wagowych dwusiarczku węgla, przy temperaturze złoża katalizatora 250°C, ciśnieniu wodoru 30 atm, stosunku objętościowym benzyny do wodoru 1 : 200 m³/Nm³ i objętościowej szybkości przestrzennej 2,5 l/h.

Przykład III. 100 g katalizatora o składzie 16% wagowych WO₃, 4% wagowych NiO, 12% wagowych SO₄= i 68% wagowych Al₂O₃ ogrzewano w reaktorze do temperatury 380°C, podwyższając stopniowo temperaturę o 30°C w ciągu godziny, w atmosferze wodoru pod ciśnieniem 150 atmosfer. Szybkość przepływu wodoru przez złożo katalizatora wynosiła 200 dcm³/h. W temperaturze do 380°C

następuje redukcja tlenku niklu do siarczku niklu. Następnie podwyższano temperaturę stopniowo, z szybkością 5°C na godzinę, do 420°C. W tej temperaturze następuje redukcja trójtlenku wolframu do trójsiarczku wolframu.

Zastrzeżenie patentowe

- 10 Sposób aktywacji katalizatorów zawierających metale VI i VIII grupy układu okresowego oraz jony siarczanowe, **znamiennie tym**, że przez złożo katalizatora przepuszcza się wodór, przy czym proces ten prowadzi się w temperaturze od 350 do 550°C
- 15 korzystnie 500°C.