



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 43108

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

B01/1 11/60

Kl. 12 g, 4/01

Sposób wytwarzania kulistych katalizatorów odpornych na ścieranie

Patent trwa od dnia 7 marca 1959 r.

Pierwszeństwo: 13 października 1958 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Do przeprowadzania procesów katalitycznych stosuje się korzystnie katalizatory kuliste, bez względu na to czy chodzi o sposoby, w których stosuje się stałą czy też poruszającą się masę katalityczną.

Zaletą stosowania kulistych katalizatorów w sposobie ze stałym podłożem polega na równomiernym ułożeniu katalizatora w przestrzeni reakcyjnej, przez co unika się tworzenia się kanałów, powodujących różne szybkości przepływu, a w związku z tym obniżenie przemiany. W sposobie z poruszającym się katalizatorem, kulisty katalizator zapewnia równomierny przepływ masy katalitycznej i oprócz tego w porównaniu z inaczej ukształtowanymi katalizatorami wykazuje znacznie mniejszą ścieralność.

Znane są różne sposoby wytwarzania katalizatorów w postaci kulistej albo w przybliżeniu kulistej. Np. cylindryczne pasma wytworzone za pomocą pras pasmowych przeprowadza się na drodze mechanicznej np. za pomo-

cą urządzeń wałkujących w postaci kulistą. Wady tego sposobu polegają na tym, że uzyskanie ziarna poniżej 5 mm związane jest z wielkimi trudnościami i stratami substancji nie opłacalnymi ekonomicznie.

Według innych mechanicznych sposobów sproszkowane masy granulują się na kuliste kształtki, przy zastosowaniu odpowiednich środków wiążących, za pomocą różnych urządzeń np. mieszadeł do drażetkowania, bębnowych albo talerzy obrotowych. Nie można przy tym jednak osiągnąć jednakowej wielkości ziarna. Pożądaną wielkość trzeba dopiero oddzielać przez odsiewanie albo klasyfikowanie.

Za pomocą znanych sposobów nie można również otrzymać kształtek o gładkiej powierzchni tak, że katalizatory wytworzone w ten sposób wykazują ścieralność, która prowadzi do tworzenia niepożądanych drobnych ziarn. Zjawisko to występuje częściowo także

dzięki nie zawsze wystarczającej wytrzymałości wytwarzanych kształtek.

Ponadto znane są chemiczne sposoby wytwarzania kulistych katalizatorów. Tak np. substancje podstawowe prawie dowolnie ukształtowane miesza się z wodnym roztworem siarczanu sodowego, a mieszaninę przeprowadza w postać kulistą przez wkraplanie do odpowiedniego środowiska strącającego. Otrzymuje się przy tym galaretowate kule, które wymagają dodatkowego utwardzenia przez termiczną obróbkę, przy czym zawarte w nich jeszcze substancje organiczne należy usunąć. Wymaga to jednak nie zawsze wskazanego podwyższenia temperatury. Oprócz tego w gotowym produkcie pozostaje pewna ilość alkaliów, które w większości przypadków są niepożądane.

W innym sposobie, który ogranicza się tylko do wytwarzania kulek z tlenku glinowego do celów katalitycznych, miesza się ze sobą tlenek glinowy, hydrozol tlenku glinowego (zasadowa sól glinowa) i środek tworzący żel. Przez wkraplanie tej mieszaniny do cieczy nie mieszającej się z wodą otrzymuje się kule, które po dodatkowej obróbce w celu utrwalenia można stosować do celów katalitycznych.

Stwierdzono obecnie, że sposobem tym można wytwarzać nie tylko czyste kule z tlenku glinowego lecz również można go ogólnie stosować do wytwarzania katalizatorów kulistych o gładkiej powierzchni, wysokiej wytrzymałości i określonej wielkości ziarna. Można więc zmieszać roztwory zasadowych soli glinowych z jedną albo z kilkoma potrebnymi do danego procesu sproszkowanymi korzystnie tlenkowymi substancjami i (albo) wodorotlenkami, a otrzymane zawiesiny po dodaniu urotropiny albo innych zasad kształtować w kule przez wprowadzenie do ogrzanego oleju i ewentualnie nasycać roztworami dalszych składników katalizatora. Nasycenie może nastąpić po przemyciu albo już po wysuszeniu otrzymanych kul albo po poddaniu ich silniejszej obróbce termicznej.

Sposób według wynalazku dotyczy szczególnie wytwarzania katalizatorów o jednakowej średnicy kuli poniżej 5 mm.

Zasadową sól glinową stosuje się korzystnie w postaci zasadowego roztworu chlorku glinowego, który zawiera 20–400 g Al_2O_3 na litr, korzystnie 100–300 g Al_2O_3 na litr, jednak

można również stosować zasadowe sole innych kwasów, jak na przykład kwasu azotowego lub siarkowego. Ten roztwór w postaci zolu z dodatkiem jednej lub kilku substancji tlenkowych i (lub) wodorotlenków np. Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , NiO albo tlenków rzadkich metali ziem alkalicznych, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ itd. miesza się dokładnie przy dodaniu wody w ilości 0,1–90%, przy czym tlenek glinowy ewentualnie wodorotlenek glinowy same albo w mieszaninie ze sobą nie są pożądane.

Zmieszanie może nastąpić w taki sposób, że zmielone produkty miesza się z zasadowym roztworem soli glinowej. Szczególnie dokładne zmieszanie i trwałą zawiesinę otrzymuje się w ten sposób, że sproszkowane substancje wspólnie z roztworem soli glinowej poddaje się mieleniu na mokro. Do powstałej zawiesiny dodaje się roztworu reagującego zasadowo, np. nasycony roztwór urotropiny, korzystnie w takiej ilości, że na mol Al_2O_3 zawartego w zolu przypada 0,5 – 3,0 mola urotropiny.

Otrzymanemu produktowi nadaje się postać kulistą przez wprowadzenie do cieczy nie mieszającej się z wodą ogrzanej do temperatury 50 – 100°C, korzystnie 80°C, np. mieszaniny składającej się z 50 części objętościowych oleju smarnego o gęstości 0,847 w temperaturze 20°C i 50 części objętościowych oleju parafinowego. Pożądaną wielkość kul od 0,3 do 5 mm nastawia się przy tym za pomocą odpowiednio dobranej dyszy albo innych urządzeń wprowadzających. Czas przebywania wprowadzonych kul w oleju wynosi 1 – 500 minut, korzystnie 15 minut. W końcu kule oddziela się od oleju i poddaje procesowi starzenia w roztworze reagującym zasadowo np. w nasyconym roztworze urotropiny. W przypadku zastosowania urotropiny następuje on w temperaturze 50 – 100°C, korzystnie w temperaturze 80°C i trwa w zależności od zastosowanej substancji 10 – 200 godzin. Kule uwalnia się od resztek urotropiny przez następujący po tym proces mycia za pomocą amoniakalnego roztworu soli amonowej, np. 10%-wym amoniakalnym roztworem azotanu amonowego o wartości pH = 8.

Kule ostatecznie utrwala się w procesie suszenia np. przez stopniowe suszenie w temperaturze od 20 – 200°C, w ciągu 10 – 50 godzin, i jeżeli to jest konieczne, poddaje w końcu specjalnej obróbce cieplnej. Wydaj-

ność kul o gładkiej powierzchni, wysokiej wytrzymałości i pożądanej wielkości ziarna wynosi 95 — 97%.

Nadzwyczajne właściwości mechaniczne katalizatorów wytworzonych sposobem według wynalazku można wyjaśnić przez to, że dzięki dokładnemu wymieszaniu substancji stałej i zasadowej soli glinowej, zwłaszcza przez mienie na mokro następuje bardzo dobra homogenizacja zawiesiny, przy czym cząstki substancji stałej zostają zamknięte w gęstej osłonie roztworu soli glinowej. W czasie przekształcania soli glinowej w galaretowaty wodorotlenek glinowy tworzy on w gorącej warstwie olejowej substancję wiążącą, która dokładnie wiąże ze sobą czątki stałe zawarte w zawieszinie wyjściowej i nadaje wysuszonym i ewentualnie wyżarzonym kulom nadzwyczaj trwałą i stabilną strukturę. Ustalenie wielkości kropli zawiesiny wkraplanej do oleju, prowadzącej do otrzymania kul o pożądanej jednakowej wielkości, należy dobrać empirycznie. Udział ciekłej fazy w zawieszinie jak też zawartość wody w domieszanej substancji stałej mają decydujący wpływ na zakres procesu kurczenia się w czasie suszenia i ewentualnie przy żarzeniu kul.

Przykład I. 310 cm³ zasadowego roztworu chlorku glinowego zawierającego 307 g Al₂O₃/litr miele się w młynie kulowym z mieszaniną 344 g sproszkowanej glinki aktywnej otrzymanej z glinianu sodowego, o pozostałości z prażenia 64,2% z 19,7 g CeO₂ o pozostałości z prażenia 86,5% z dodatkiem 240 cm³ wody, w ciągu 15 godzin. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 500 cm³ roztworu urotropiny o zawartości 296 g urotropiny na litr i jeszcze raz miele w ciągu 30 minut. Następnie mieszaninę tę wkrapla się do mieszaniny 50 części objętościowych oleju smarnego o gęstości 0,847 i 50 części objętościowych oleju parafinowego ogrzanej do temperatury 80°C.

Po 15 minutach kule oddziela się od oleju i poddaje starzeniu w roztworze urotropiny w ciągu 120 godzin w temperaturze 80°C. Kule przemywa się amoniakalnym roztworem azotanu amonowego o zawartości 100 g NH₄NO₃ (litr i o wartości pH = 8, w temperaturze 80°C i poddaje stopniowemu suszeniu albo spiekaniu. Okresy czasu suszenia lub żarzenia wynoszą 12 godzin przy 20°C, 12 go-

dzin przy 80°C, 12 godzin przy 110°C, 8 godzin przy 180°C, 2 godziny przy 350°C i 4 godziny przy 500°C.

Otrzymane kule o średnicy 2 mm nagrywa się teraz z znany sposób roztworem soli platynowej i jeszcze raz suszy w temperaturze 110°C, a następnie praży w temperaturze 500°C. Straty w kulach o niewłaściwych wymiarach przez utworzenie ziarn za małych oraz złomu wynoszą 4%. Gotowy katalizator zawiera 94,5% Al₂O₃, 5% CeO₂ i 0,5% platyny w stosunku do substancji bezwodnej i służy do przemiany węglowodorów.

Przykład II. 500 cm³ zasadowego roztworu azotanu glinowego zawierającego 196 g Al₂O₃/litr miesza się w ciągu 15 godzin w młynie kulowym z 19,6 g wodorotlenku chromowego o pozostałości z prażenia 55,8%. Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 500 cm³ roztworu urotropiny o zawartości 296 g urotropiny na litr i postępuje dalej jak w przykładzie I, przy czym odpada dodatkowe nasycanie dalszymi składnikami katalizatora. Straty w kulach o niewłaściwych wymiarach na skutek tworzenia ziarna zbyt małego i złomu wynoszą 5%. Gotowy katalizator zawiera 90% Al₂O₃ i 10% Cr₂O₃ w stosunku do substancji bezwodnej i służy do odwodorniania węglowodorów.

Przykład III. 310 cm³ zasadowego roztworu chlorku glinowego zawierającego 307 g Al₂O₃/litr miele się w ciągu 15 godzin w młynie kulowym z 53,5 g sproszkowanego żelu krzemionkowego o pozostałości z prażenia 76,2% i ze 190 cm³ wody. Otrzymaną zawiesinę zadaje się roztworem 135 cm³ stężonego amoniaku, który został rozcieńczony do 500 cm³ za pomocą nasyconego roztworu octanu amonowego. Dalszą obróbkę prowadzi się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że roztwór platyny nanosi się już po suszeniu kul w temperaturze 110°C przez co odpada dwukrotne żarzenie. Straty w kulach o nieodpowiednich wymiarach na skutek zbyt małego ziarna i złomu wynoszą 3%. Gotowy katalizator zawiera 30% SiO₂, 69,5% Al₂O₃ i 0,5 platyny w stosunku do substancji bezwodnej i służy do izomerizacji węglowodorów.

Przykład IV. 200 cm³ zasadowego roztworu chlorku glinowego zawierającego 280 g Al₂O₃/litr miel się w młynie kulowym w ciągu

15 godzin z 56 g tlenku niklowego o pozostałości z prażenia 99,4% i ze 100 cm³ wody.

Do otrzymanej zawiesiny dodaje się 300 cm³ roztworu urotropiny o zawartości 296 g urotropiny na litr i postępuje dalej jak w przykładzie I, przy czym odpada dodatkowe nasycanie katalizatora dalszymi składnikami.

Straty w kulach o niewłaściwych wymiarach przez tworzenie ziarna zbyt małego i złomu wynoszą 4%. Gotowy katalizator, który przed zastosowaniem należy redukować wodorem zawiera 50% Al₂O₃ i 50% NiO w stosunku do substancji bezwodnej i służy do uwodorniania węglowodorów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatorów kulistych odpornych na ścieranie, przy czym postać kulistą otrzymuje się przez wprowadzenie zadanej urotropiny albo inną zasadą mieszaniny tlenku glinowego i (lub) wodorotlenku glinowego z zasadowym roztworem soli glinowej, do cieczy nie

mieszającej się z wodą, znamieny tym, że do mieszaniny tej jako dalsze składniki katalizatora dodaje się jeden albo kilka substancji tlenkowych i (lub) wodorotlenków, przy czym dalsze składniki katalizatora mogą również zastępować tlenek glinowy i (lub) wodorotlenek glinowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że substancje wprowadzone do zasadowego roztworu soli glinowej zawieszają się w nim przez mielenie na mokro.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że otrzymane kule po przemyciu, wysuszeniu albo silniejszej obróbce termicznej zaopatruje się w dalsze składniki katalizatora przez nasycanie odpowiednimi roztworami.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“

Zastępca: mg Józef Kamiński,
rzecznik patentowy