

Warszawa, dnia 5 stycznia 1952 r.



BOI; 11/58

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34465

Jerzy Kowalski

(Zabrze Polska)

i Błażej Roga

(Zabrze, Polska)

Kl. 12 g, 4/01

MKP BOI; 11/58

Sposób wytwarzania twardych kontaktów do uwodornienia tlenku węgla

Udzielono z mocą od dnia 8 sierpnia 1948 r.

Jest rzeczą znaną, że do wytwarzania kontaktów do syntezy Fischer Tropscha używa się jako nośnika ziemi krzemkowej. Tego rodzaju katalizator jest jednakże miękki i ziarno jego niszczy się przy wstrząsach mechanicznych. Przy transporcie, napełnianiu i wypróżnianiu pieców kontaktowych itd. znaczna część ziaren rozpada się na pył, co powoduje znaczne trudności i niskie wydajności. Gaz w piecach nierównomiernie napełnionych nie może się równomiernie rozdzielić. Obciążenie gazem w niektórych miejscach jest znacznie niższe, co powoduje przegrzanie tych miejsc i dalszy rozpad ziarna. Wypróżnianie tego rodzaju pieców jest niezwykle trudne.

Próbowano również stosować szkło wodne albo żel krzemionkowy jako nośnik. Tego rodzaju kontakty są twarde, tworzą łatwo krzemiany z katalitycznie skutecznym składnikiem i wydajność ich szybko spada.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania twardych kontaktów do syntezy Fischer-

Tropscha. W tym celu żel krzemionkowy należy gruntownie uwolnić od wszelkich soli i innych składników zanieczyszczających. Ponadto należy go w stanie świeżym, a więc w stanie wodnistym, zmieszać ze składnikami metalowymi kontaktu lub z ich tlenkami. Metale kontaktowe lub ich świeżo stracone tlenki muszą być uprzednio również uwolnione od zanieczyszczeń, soli itd. Następnie łączy się je z żelazem krzemionkowym przez intensywne mieszanie możliwie w stanie wilgotnym, np. przez mielenie.

Przykład I. Do 100 cm³ technicznego roztworu szkła wodnego o 380—400 Bè dodaje się 1100 cm³ wody oraz 5.5%—owego kwasu azotowego do wytrącenia żelaz krzemionkowego. Otrzymany żel zalewa się kilkakrotnie wodą i za każdym razem zagotowuje się, odsącza, wyciska, dopóki próbka nie przestanie wykazywać reakcji na azotan z dwufenyloaminą.

Azotany kobaltu, magnezu i toru rozpuszcza się w 400 cm³ wody tak, by roztwór ten zawierał,

w przeliczeniu na tlenki, kobaltu —15 g, magnezu —1,5 g i toru — 0,75 g. Wodorotlenki tych metali strąca się na gorąco roztworem 40 g sody w 400 cm³ wody, poczym płucze się dwoma litrami wody.

Otrzymany żel krzemionkowy oraz wodorotlenki metali miesza się z wodą na papkę i miele się w ciągu około 1 godziny w porcelanowym młynku. Po dokładnym wymieszaniu kontakt suszy się w temperaturze 110°C, ogrzewa przy dostępie powietrza do 500°C i redukuje wodorem w 380°C.

Przykład II. Do 38 cm³ roztworu szkła wodnego o 38⁰—40⁰ Bè dodaje się wody do 350 cm³ oraz kwasu azotowego do wytrącenia żelu krzemionkowego. Następnie oczyszcza się jak w przykładzie I. Żel sam miele się w stanie mokrym.

Do tej samej ilości azotanu kobaltu, magnezu i toru, jak w przykładzie I dodaje się 15 g ziemi okrzemkowej, wytrąca się wodorotlenki metali i oczyszcza odsączone tlenki, miesza się z 1 litrem wody i łączy z żelem krzemionkowym. Do uzyskania doskonałej trwałości produktu końcowego wskazanym jest by mieszaninę poddać ciśnieniu przy odsączaniu. Następnie katalizator suszy się przy temperaturze 110°C, rozdrabnia, ogrzewa do 500°C i redukuje wodorem przy 380°C.

Kontakty wyprodukowane tym sposobem wykazują po redukcji wodorem tę samą, a nawet jeszcze większą aktywność niż kontakty zwykłe stosowane w przemyśle i pracują równie dobrze

przy normalnym jak i podwyższonym ciśnieniu. Szczególną zaletą tych kontaktów jest, iż w przeciwieństwie do katalizatorów z ziemią okrzemkową jako nośnikiem, po redukcji są mniej samozapalne lub nie są nimi wcale. Katalizatory kobaltowe według wynalazku nie mają koloru granatowego, jak zwykle stosowane, lecz brunatno czarny. Okres aktywności jak i temperatura pracy katalizatorów według wynalazku jest taka sama, jaką posiadają znane katalizatory z ziemią okrzemkową.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania twardych kontaktów do uwodorniania tlenku węgla, znamienny tym, że jeszcze mokre strącone wodorotlenki metali, uwolnione od rozpuszczalnych soli i zanieczyszczeń, rozciera się dokładnie w młynkach ze świeżym wodnistym żelem krzemionkowym, również uprzednio uwolnionym od soli i zanieczyszczeń.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że moką jeszcze mieszaninę żelu krzemionkowego i wodorotlenków, korzystnie przy równoczesnym kształtowaniu, poddaje się ciśnieniu.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że oprócz żelu krzemionkowego, jako nośnika, stosuje się jeszcze i inne znane substancje nośne, zwłaszcza ziemię okrzemkową.

Jerzy Kowalski
Błażej Roga

