



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

199187
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 F 7/02

(22) Přihlášeno 10 10 78
(21) (PV 6577-78)

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 15 06 82

(75)
Autor vynálezu

SOKOL LUDVÍK ing. CSc., SCHÖNGUT JIŘÍ ing., BOŠKA JAN, ANTKOVICZ ERICH, LITVÍNOV a GROSSER VOJTĚCH, RUDOLICE

(54) Způsob přípravy oxidhydrátů kyslíčnicku hlinitého a/nebo aktivního kyslíčnicku jako pojidla nebo nosiče katalyzátoru

Vynález se týká způsobu přípravy oxidhydrátů kyslíčnicku hlinitého a/nebo aktivního kyslíčnicku.

Hydráty, oxidhydráty a kyslíčnický hliník v různých formách se připravují s cílem jejich použití jako adsorbentů, nosičů katalyzátorů nebo i pojidel katalyzátorové hmoty. V posledním případě použití je nutno většinou připravenou nosičovou hmotu peptizovat, aby po tváření zachovala dostatečnou mechanickou pevnost. Nyní bylo zjištěno, že volbou srážedla při přípravě alumin z roztoků aluminátů sodného lze ovlivnit povrchové vlastnosti vysrážených oxidhydrátů tak, že po vysušení lze tvářet připravený materiál do výtlaků bez nebo jen s velmi malou peptizací a navíc získat po vyžhání tvářeného materiálu nosič dostatečné pevnosti a s vysokou pórovitostí, která má význam pro přípravu sycených katalyzátorů a pro jejich vysokou efektivní katalytickou aktivitu. Podobně lze použít takových oxidhydrátů i jako pojidla inertní nebo jiné jinak netvarovatelné hmoty s tím, že přídavek pojidla dovolí potom připravit mechanickou pevností vyhovující katalyzátor, navíc opět s vysokou pórovitostí. Pro ovlivnění povrchových vlastností se při srážení využije skutečnosti, že organické kyseliny se sorbují na oxidhydráty OOH-skupinou a zbylá alkyl-skupina

hydrofobizuje povrch vysráženého oxidhydrátu. Stabilitu vzniklého porézního systému lze zvýšit i přídavkem povrchově aktivních látek při promývání sraženiny oxidhydrátů vodou pro odstranění cizích iontů. Čistotu vysráženého kyslíčnicku hlinitého se podařilo zvýšit filtrací roztoku aluminátu přes sušené hydráty nebo aktivní kyslíčnický hliník, kde vedle filtračního oddělování v roztoku suspendovaných příměsí SiO_2 a Fe-kyslíčnicků dochází i k iontvýměnnému zachycování rozpuštěných nečistot.

Kyslíčnick hlinitý a jeho oxidhydráty patří mezi nejčastěji používané nosiče a katalyzátory v chemickém průmyslu. V ČSSR, kde nejsou průmyslově k dispozici soli hliníku, které by byly vhodné pro přípravu vhodné aktivní hmoty hydrolýzou, je nutné využít zdrojů Al_2O_3 z hliníkárenského průmyslu a připravit rozpouštěním v louhu sodném aluminát sodný. Tento roztok se pro potřeby výroby aktivních kyslíčnicků hlinitých potom sráží vesměs anorganickými kyselinami nebo solemi, schopnými způsobit hydrolýzu aluminátu za vzniku oxidhydrátů, které lze oddělit filtrací a promýváním. Nejčastěji se používá kyseliny dusičné a pro usnadnění celého procesu se sráží většinou za pH 7, přičemž ve sraženině i po promytí zůstávají nejen všechny ne-

čistoty obsažené v původním aluminátovém roztoku, ale i zpravidla několik procent dusičnanových iontů, pro jejichž odstranění je nutné žíhat oxidhydráty za zvýšené teploty. Vyšší pH srážení navíc silně komplikuje promývání a stupeň vymytí alkálií, takže připravený nosič je použitelný jen pro omezený počet typů katalyzátorů a jeho použitelnost omezuje i obsah Fe a SiO_2 řádově 10^{-2} až 10^{-1} % hmot.

Srážení aluminátu sodného anorganickými kyselinami se běžně používá pro přípravu oxidhydrátů a bylo intenzivně studováno. Vznikají vesměs gély böhmické struktury s vysokým obsahem iontů NO_3 . Jeho stárnutím za vyšších teplot a promýváním amoniakálním roztokem se dosáhne zestárnutí a vytvoření dokonalejší böhmické struktury. Pro přípravu pojidla je třeba připravené hydráty po vysušení peptizovat kyselinou v poměrně vysokém množství. Dosáhne se tím sice vysoké pevnosti tvarovaných částic, ale téměř bez makropórů. Objem makropórů se změní jen málo. Dobře peptizovatelný hydrát a současně dobře dispergovatelný na vodnou suspenzi lze připravit hydrolýzou Al-alkoholátů. Představitelem aluminu tohoto druhu je např. jako vedlejší produkt vyráběná alkoholátová alumina, používaná pro přípravu nosičů obsahujících jako nečistotu jen TiO_2 . Objem pórů a jejich velikost se ovlivňuje buď přidávkou tekavých, nebo spalitelných látek, nebo např. i v průběhu promývání přidávkou čpavku do promývací vody.

Příprava snadno peptizovatelné aluminu, nejlépe samotnou vodou — hnětením s vodou za vzniku solu má proto mimořádný význam jak pro přípravu tvarovaných nosičů s bidisperzní porézni strukturou, tak i pro přípravu pojidel jiných, špatně tvarovatelných nosičů a katalyzátorů.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob přípravy oxidhydrátů kysličníku hlinitého a/nebo aktivního kysličníku hlinitého jako pojidla nebo nosiče katalyzátoru z roztoku aluminátu sodného podle vynálezu jehož podstata spočívá v tom, že se roztok aluminátu sodného s koncentrací 10 až 300 g Al_2O_3 /l, výhodně 100 až 250 g/l, po případné filtraci přes vrstvu aktivních oxidhydrátů kysličníku hlinitého nebo aktivního kysličníku hlinitého objemovou rychlostí 1 hod^{-1} sráží při 20 až 80°, výhodně 50 až 60 °C, a pH 6 až 9,5 výhodně 8 až 9, organickou kyselinou, výhodně kyselinou mravenčí o koncentraci 1 až 10 N, výhodně 4 až 8 N, a připravený hydrát se oddělí od matečních louhů filtrací a promýváním, výhodně za přidávku povrchově aktivních látek do filtrační vody a vysuší při teplotě do 180 °C, případně se dále zpracuje peptizací s vodou nebo organickou kyselinou nebo kyselinou dusičnou. Rozhodující pro získání oxidhydrátů kysličníku hlinitého s vyhovující chemickou čistotou je čistota výchozích surovin. Čistotu surovin pro přípravu aluminátu sodného nelze ovlivnit, a proto byla sledována možnost odstraňování rozpustných a suspendovaných

kysličníků Fe a Si filtrací roztoku aluminátu přes vrstvu aktivních kysličníků hlinitého nebo částečně vyžíhaných oxidhydrátů kysličníku hlinitého. Bylo zjištěno, že při průtoku 1 litr roztoku na 1 litr filtrační hmoty za hodinu snižuje obsah zmíněných nečistot z 10^{-1} až 10^{-2} na 10^{-3} až 10^{-2} , tj. na hodnoty vyhovující například i pro přípravu nízkokonzentračních katalyzátorů na nosičích typu kysličníku hlinitého. Takto připravený roztok aluminátu nebo podle potřeby i nefiltrovaný roztok se vysráží při pH 6 až 9,5 výhodně 8 až 9 a při teplotě 20 až 80 °C, výhodně 50 až 60 °C organickými kyselinami, které jsou schopné po adsorpci vytvořit na povrchu oxidhydrátů hydrofobní film. Z provozních důvodů se používá pro srážení roztok aluminátu obsahující 10 až 300 g Al_2O_3 /l roztoku a kyselina v koncentraci 2 až 10 N, výhodně 4 až 6 N. Vysrážené hydráty böhmické struktury se filtrují studenou vodou, popřípadě s přidávkou povrchově aktivních látek a vysuší se při teplotě do 180 °C.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že připravený hydrát má takovou sekundární strukturu, že jej lze rozdrtit jednoduchým mletím na velmi jemný prach s nízkou sypanou hmotou, který se snadno peptizuje. Peptizaci lze provádět jak kyselinou dusičnou, tak organickými kyselinami, což je opět výhodnější z hlediska slabšího ovlivnění makropórů.

Příklad

Vliv podmínek srážení aluminátu kyselinou mravenčí na složení připraveného oxidhydrátu při konstantním promývání sraženiny vodou je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1

Srážení nefiltrovaného aluminátu sodného kyselinou mravenčí.

pH srážení	hmot. %			
	C	Na_2O	Fe	SiO_2
9,5	0,1–0,2	0,15	0,01	nesta-noveno
6,5	0,3–0,5	0,01	0,008	nesta-noveno
8,5 (provozně, intenzivní promývání)	0,8	0,01	0,016	0,4

Výsledky potvrzují závislost adsorpce kyseliny na pH srážení a stejně i snadnost vymytí alkálií ze sraženiny. Obsah ostatních nečistot je vyhovující pro použití připraveného hydrátu jako nosiče katalyzátorů s vyšší koncentrací aktivních složek a jako pojidla. Proto v tabulce 2 uvádíme výsledky peptizace různě srážených oxidhydrátů.

Tabulka 2

Peptizace vysrážených oxidhydrátů.

postup peptizace kyseliny	množství hmot. % (vztaž. na Al_2O_3)	koncentrace hmot. %	nasáklivost %	pevnost		sytná hmotnost g/l
				břít.	tlak na bok	
hněteno pouze s vodou			87	1,3	4,0	569 1)
CH_3COOH	1	6	67	1,6	4,6	556 1)
HCOOH	1	6	65	1,3	4,9	600 1)
HNO_3	3	30	68	2,4	8,1	530 2)
HNO_3	3	30	105	0,5	1,6	390 3)

1) výchozí oxidhydrát připraven srážením aluminátu provozně při pH 8,5 kyselinou HCOOH ,

2) výchozí oxidhydrát připraven srážením v laboratoři kyselinou mravenčí při pH 8,5,
3) výchozí oxidhydrát připraven srážením aluminátu v laboratoři kyselinou dusičnou při pH 8,5.

Výsledky uvedené v tabulce 2 potvrzují pozitivní vliv srážení organickou kyselinou na pevnost a peptizovatelnost připravených oxidhydrátů. Dokonce výtlačky připravené pouhým hnětením vodou mají ještě vyhovující pevnost, kdežto stejné výtlačky připravené silnou peptizací oxidhydrátu připraveného srážením kyselinou dusičnou mají pevnost zcela nevyhovující. Podobné zkušenosti byly získány při použití zmíněných hydrátů jako pojidel pro přípravu katalyzátorů vodní parou. Nelze zanedbat ani tu skutečnost, že žiháním oxidhydrátů při přípravě aktivního kysličníku hlinitého se snáze odstraní adsorbované zbytky kyseliny mravenčí než zbytky kyseliny dusičné.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy oxidhydrátů kysličníku hlinitého a/nebo aktivního kysličníku hlinitého jako pojidla nebo nosiče katalyzátoru z roztoku aluminátu sodného, vyznačený tím, že se roztok aluminátu sodného s koncentrací 10 až 300 g Al_2O_3 /l, výhodně 100 až 250 g/l, po případné filtraci přes vrstvu aktivních oxidhydrátů kysličníku hlinitého nebo aktivního kysličníku hlinitého objemovou rychlostí

1 hod^{-1} sráží při 20 až 80 °C a pH 6 až 9,5, výhodně 8 až 9, organickou kyselinou, výhodně kyselinou mravenčí, o koncentraci 1 až 10 N, výhodně 4–8 N, a připravený hydrát se oddělí od matečních louhů filtrací a promýváním, výhodně za přídavku povrchově aktivních látek do filtrační vody a vysuší, případně se dále zpracuje peptizací s vodou nebo organickou kyselinou nebo kyselinou dusičnou.