



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

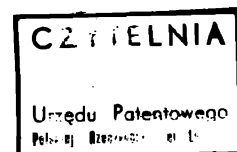
Int. Cl.³ B01J 21/00
B01J 20/30

Zgłoszono: 07.06.79 (P. 216200)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.80

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



Twórcy wynalazku: Marian Rutkowski, Edwarda Drąg

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania niskościeralnych zgranulowanych substancji porowatych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania niskościeralnych, zgranulowanych substancji porowatych, a zwłaszcza sorbentów, katalizatorów i nośników katalizatorów, zawierających glinokrzemiany, krzemionki lub tlenki glinu. Substancje te stosowane są w różnego rodzaju procesach chemicznych.

Zgranulowane substancje porowate, stosowane jako sorbenty, nośniki katalizatorów, i katalizatory, wytwarza się ze sproszkowanych substancji mineralnych lub syntetycznych, do których dodaje się lepiszczy glinokrzemianowych i zarabia wodą. Uzyskaną masę plastyczną formuje się w granulki różnego kształtu i poddaje procesowi kalcynacji. Tak wytworzone granulki, a zwłaszcza granulki w kształcie nieregularnych ziaren, charakteryzują się małą odpornością na ścieranie. Powoduje to występowanie zjawiska pylenia sorbentów i katalizatorów, co jest niezwykle uciążliwe podczas napełniania nimi urządzeń chemicznych oraz podczas procesu regeneracji sorbentów i katalizatorów. Ponadto pylenie powoduje straty masy i wymaga stosowania w instalacjach przemysłowych dodatkowych urządzeń takich jak cyklony, dmuchawy itp.

Z polskiego opisu patentowego nr 83850 znany jest sposób wytwarzania tlenku glinowego służącego jako nośnik do katalizatorów, w którym gotowy tlenek glinowy impregnuje się krzemianami ziem alkalicznych, w celu podwyższenia odporności termicznej nośnika. W sposobie tym krzemiany zalepiają pory nośnika, co wpływa niekorzystnie na jego własności sorpcyjne, porowatość i powierzchnię właściwą.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania niskościeralnych zgranulowanych substancji porowatych, w którym gotowe granulki porowate impregnuje się szkłem wodnym. Istota wynalazku polega na tym, że przed impregnacją granulki odwadnia się i nasycą substancją blokującą pory, a podczas impregnacji doprowadza się roztwór do pH = 3,5–4,5, po czym oddzielone od roztworu granulki suszy się i w razie potrzeby kalcynuje. Korzystne jest stosowanie jako substancji blokującej pory wody w postaci ciekłej lub gazowej albo metanolu. Nasycenie granulek substancją blokującą pory przed impregnacją powoduje, że jedynie zewnętrzna powierzchnia granulek jest pokrywana powłoką ochronną ze szkła wodnego. Substancja wypełniająca pory odparowuje z nich po procesie impregnowania, dzięki czemu porowatość granulek pozostaje bez zmian w stosunku do porowatości przed impregnacją, natomiast powłoka ochronna ze szkła wodnego utrudnia proces ścierania się ziarn. Zgranulowane substancje porowate, wytworzone sposobem według wynalazku mają dużą odporność na ścieranie i pylenie, a jednocześnie zachowują swoje własności sorpcyjne lub katalityczne.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w przykładach wytwarzania niskościeralnych sorbentów i katalizatora.

Przykład I. 100 g odwodnionego sorbentu mineralnego, zawierającego 33% wagowych SiO_2 , 26% wagowych Al_2O_3 , 21% wagowych Fe_2O_3 i 3% wagowych TiO_2 w postaci ziaren nieregularnych o frakcji 0,2–0,75 mm, umieszcza się w tyglu, w eksykatorze, nad wodą i klimatyzuje parą wodną w temperaturze pokojowej, do stanu nasycenia sorbentu. Następnie sorbent zadaje się 300 ml roztworu wodnego szkła sodowego, rozcieńczonego w stosunku objętościowym 30 : 1. Po 15 minutach do mieszaniny sorbentu i szkła wodnego miareczkuje się około 10 ml dwudziestoprocentowego kwasu siarkowego, doprowadzając roztwór do wartości $\text{pH} = 4,5$. Całość pozostawia się na okres 1 h, po czym na lejku Büchnera oddziela się sorbent od roztworu, następnie sorbent suszy się i kalcynuje w temperaturze 500°C , przez 3 h. Tak uzyskany sorbent charakteryzuje się większą o 4% wagowe odpornością na ścieranie w porównaniu z sorbentem wyjściowym.

Przykład II. 100 g sorbentu syntetycznego, uformowanego w postaci kulek o średnicy 1,5 mm, o składzie 44% wagowych SiO_2 , 33% wagowych Al_2O_3 i 21% wagowych Na_2O i mającego ścieralność 1% wagowy, zadaje się 100 ml wody destylowanej. Nadmiar niezaadsorbowanej wody odsąca się, a nasycony sorbent suszy się w temperaturze pokojowej przez 12 h. Następnie sorbent zadaje się 250 ml roztworu wodnego szkła sodowego, po czym miareczkuje się około 9 ml dwudziestoprocentowego kwasu siarkowego, do uzyskania roztworu o wartości $\text{pH} = 3,5$. Całość pozostawia się na okres 1 h, po czym oddziela się od roztworu sorbent i poddaje go suszeniu, a następnie kalcynacji w temperaturze 450°C . Tak wytworzony sorbent ma ścieralność 0,01% wagowego.

Przykład III. Katalizator w postaci proszku, zawierający 51% wagowych SiO_2 , 25% wagowych Al_2O_3 i 12% CaO , formuje się przy użyciu lepiszcza glinokrzemianowego do postaci nieregularnych ziaren o frakcji 1,7–2,4 mm. Tak uformowany katalizator ma ścieralność 10,2% wagowego. 100 g tego katalizatora umieszcza się w tyglu, w eksykatorze z metanolem, na okres 100 h. Następnie ziarna katalizatora zadaje się 300 ml roztworu wodnego szkła sodowego i roztwór nad katalizatorem miesza się przez 1 h. Za pomocą około 10 ml dwudziestoprocentowego kwasu siarkowego doprowadza się pH roztworu do wartości równej 4. Po 6 h dojrzewania mieszaniny roztworu i katalizatora, na lejku Büchnera oddziela się katalizator, który poddaje się suszeniu i kalcynowaniu w temperaturze 600°C . Wykalcynowany katalizator ma ścieralność 5,6% wagowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania niskościeralnych, zgranulowanych substancji porowatych, a zwłaszcza sorbentów, katalizatorów i nośników katalizatorów, polegający na impregnowaniu szkłem wodnym gotowych granulek porowatych, **znamienny tym**, że przed impregnacją granulki porowate odwadnia się i nasycą substancją blokującą pory, a podczas impregnacji doprowadza się roztwór do wartości $\text{pH} = 3,5\text{--}4,5$, po czym oddziela się granulki od roztworu, suszy i ewentualnie kalcynuje.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję blokującą pory stosuje się wodę w postaci ciekłej lub gazowej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję blokującą pory stosuje się metanol.