

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 100199

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24.11.76 (P. 193989)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.09.77

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1981

Int.Cl.² B01J 21/04
C01F 7/14

Int. Cl.³ B01J 21/04
C01F 7/14

Twórcy wynalazku: Jerzy Grzechowiak, Bohdan Radomyski, Jolanta Grzechowiak,
Barbara Ozimek, Józef Grzesło

Uprawniony z patentu: Politechnika Wrocławska,
Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania aktywnego tlenku glinu o dużej czystości i zróżnicowanej strukturze porowatej

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania aktywnego tlenku glinu o dużej czystości i zróżnicowanej strukturze porowatej, przeznaczonego do wytwarzania katalizatorów, sorbentów, nośników faz stacjonarnych dla chromatografii itp.

Znany z opisu polskiego patentu nr 49754 sposób otrzymywania aktywnego tlenku glinu polega na strącaniu wodorotlenku glinu mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego. Niedogodnością tego sposobu jest to, że otrzymany z wodorotlenku glinu po uformowaniu i kalcynacji tlenek glinu zawiera znaczne ilości jonów siarczanowych oraz powyżej 0,01% sodu. Zanieczyszczenia te są niekorzystne dla zastosowania takiego tlenku glinu jako nośnika katalizatora do reformowania i izomeryzacji frakcji węglowodorowych.

Znany jest również sposób otrzymywania aktywnego tlenku glinu polegający na hydrolizie alkoholanu glinu. Niedogodnością tego sposobu jest to, że otrzymany tym sposobem tlenek glinu charakteryzuje się niewielką ilością makroporów o średnicy powyżej 30 nm i ich udziałem wynoszącym poniżej 0,2 cm³/g, co jest niekorzystne dla zastosowania takiego tlenku glinu jako nośnika katalizatora dla procesu reformowania.

Istota wynalazku polega na tym, że strącanie wodorotlenku glinu z glinianu sodu za pomocą kwasów, najlepiej azotowego, prowadzi się w obecności soli amonowych, korzystnie chlorku amonu, w środowisku alkalicznym, korzystnie przy pH = 8–10, i w temperaturze 40–80°C.

Sole amonowe w środowisku alkalicznym rozkładają się z wydzielaniem gazowego amoniaku, którego obecność zapewnia otrzymanie wodorotlenku glinu o odpowiednich własnościach teksturowych. Pozostające w roztworze jony amonowe i chlorkowe ułatwiają odmycie jonów sodowych z wodorotlenku glinu, w wyniku czego zawartość sodu w wodorotlenku glinowym jest znacznie niższa od 0,01%. Otrzymany sposobem według wynalazku wodorotlenek glinu po przemyciu i wysuszeniu w temperaturze 100–110°C, w zależności od przeznaczenia, poddaje się odpowiednim zabiegom granulacyjnym i kalcynacji, w wyniku czego otrzymuje się tlenek glinu o dużej czystości i zróżnicowanej strukturze porowatej.

Zasadnicze korzyści wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku to otrzymywanie aktywnego tlenku glinu nie zawierającego jonów siarczanowych, zawierającego poniżej 0,01% sodu oraz charakteryzującego się makroporami o średnicy powyżej 30 nm, których udział wynosi powyżej 0,2 cm³/g. Dalszą korzyścią jest wyeliminowanie kwasu siarkowego z mieszaniny strącającej.

Przykład I. Do wytrącalnika ze stali kwasoodpornej wprowadza się roztwór składający się z 500 cm³ wody i 100 g chlorku amonu, a następnie podgrzewa się do temperatury 70°C. Przy ciągłym mieszaniu tego roztworu wprowadza się 3 dm³ glinianu sodu o stężeniu 70 g Al₂O₃/1 dm³ roztworu i równocześnie dozuje się 25% kwas azotowy tak, aby pH roztworu w wytrącalniku wynosiło 9 ± 0,5, przy czym w czasie procesu wytrącania utrzymuje się stałą temperaturę 70°C. Po zakończeniu dozowania glinianu sodu dodaje się taką ilość kwasu azotowego, aby pH roztworu wynosiło 7. Otrzymany wodorotlenek glinu odsącza się na lejku Büchnera, przemywa wodą destylowaną do zaniku reakcji na jony chlorkowe w przesączu, suszy w temperaturze 110°C w czasie 16 godzin, a następnie rozdrabnia się w młynie kulowym. 200 g rozdrobnionego wodorotlenku glinu zarabia się ze 180 cm³ 0,7% kwasu fluorowodorowego, po czym tak otrzymaną masę formuje się na wyciarczarce ślimakowej, suszy w temperaturze 110°C, a następnie kalcynuje w temperaturze 500–510°C przez 6 godzin. Tak otrzymany aktywny tlenek glinu zawiera 0,005% wagowego sodu, ma całkowitą objętość porów wynoszącą 0,75 cm³/g i udział makroporów o średnicy powyżej 30 nm wynoszący 0,225 cm³/g, zaś jonów siarczanowych nie zawiera.

Przykład II. Do wytrącalnika ze stali kwasoodpornej wprowadza się roztwór składający się z 500 cm³ wody i 120 g azotanu amonu, a następnie podgrzewa do temperatury 50°C. Przy ciągłym mieszaniu tego roztworu wprowadza się 3 dm³ glinianu sodu o stężeniu 70 g Al₂O₃/1 dm³ roztworu i równocześnie dozuje się mieszaninę 4 n kwasów azotowego i solnego, sporządzoną w stosunku objętościowym HNO₃ : HCl = 3 : 1 tak, aby pH roztworu w wytrącalniku wynosiło 8–9, przy czym w czasie wytrącania utrzymuje się stałą temperaturę 50°C. Po zakończeniu dozowania glinianu sodu dodaje się taką ilość kwasu azotowego, aby pH roztworu wynosiło 7. Otrzymany wodorotlenek glinu odsącza się na lejku Büchnera, przemywa 6 dm³ wody destylowanej podgrzanej do temperatury 70°C, suszy w temperaturze 110°C w czasie 16 godzin, a następnie rozdrabnia się w młynie kulowym. 200 g rozdrobnionego wodorotlenku glinu zarabia się z 190 cm³ 1% kwasu azotowego, po czym tak otrzymaną masę formuje się na wyciarczarce ślimakowej, suszy w temperaturze 110°C przez 16 godzin, a następnie kalcynuje w temperaturze 510°C przez 5 godzin. Tak otrzymany aktywny tlenek glinu zawiera 0,006% wagowego sodu, ma całkowitą objętość porów wynoszącą 0,88 cm³/g i udział makroporów o średnicy powyżej 30 nm wynoszący 0,31 cm³/g, zaś jonów siarczanowych nie zawiera.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania aktywnego tlenku glinu o dużej czystości i zróżnicowanej strukturze porowatej, polegający na strącaniu wodorotlenku glinu z glinianu sodu za pomocą kwasów, z n a m i e n n y t y m, że strącanie wodorotlenku glinu prowadzi się w obecności soli amonowych, korzystnie chlorku amonu, w środowisku alkalicznym, korzystnie przy pH = 8–10 i w temperaturze 40–80°C, po czym postępuje się w znany sposób.