



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.³ C01B 33/26
B01J 20/16

Zgłoszono: 82 12 14. (P. 239 531)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 10 24

Opis patentowy opublikowano: 1986 09 30

CZYTELNI
D G O T T

Twórcy wynalazku: Jolanta Grzechowiak, Jerzy Grzechowiak, Bohdan Radomyski,
Wiesław Niedźwiedź, Mirosław Marcinkowski

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

Sposób wytwarzania sferycznych glinokrzemianów jako sorbentów i nośników katalizatorów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sferycznych glinokrzemianów jako sorbentów i nośników katalizatorów.

Dotychczas znane sposoby wytwarzania glinokrzemianów pozwalają na otrzymywanie nośników w postaci wytlóczek, tabletek lub kulek.

Znany z opisu patentowego ZSRR nr 757 189 sposób wytwarzania sferycznych glinokrzemianów polega na mieszaniu roztworu szkła wodnego z zakwaszonym roztworem siarczanu glinu oraz uprzednio przygotowanym zolem glinokrzemianowym charakteryzującym się długim czasem żelowania. Otrzymany żol poddaje się formowaniu w mieszaninie węglowodorowej, w wyniku czego otrzymuje się uformowany w postaci kulek hydrożel glinokrzemianowy.

Niedogodnością tego sposobu jest konieczność przemywania produktu dużą ilością roztworu, w wyniku czego powstają szkodliwe dla środowiska ścieki zawierające chlorki i azotany.

Znany z opisu patentowego PRL nr 107 153 sposób otrzymywania sferycznych glinokrzemianów polega na mieszaniu soli glinu z żelem kwasu krzemowego wytworzonym ze szkła wodnego na drodze wymiany jonowej, w takiej ilości, aby końcowe preparaty zawierały w swym składzie od 3 do 10% wagowych tlenku glinu.

Niedogodnością tego sposobu jest stosowanie żelu kwasu krzemowego o dużej czystości, którą osiąga się na drodze wymiany jonowej. Stosowanie zaś wymienniczy jonowych wpływa na znaczne podwyższenie kosztów procesu.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania sferycznych glinokrzemianów jako sorbentów i nośników katalizatorów z mieszaniny roztworów soli glinu i związków krzemu, którą formuje się, suszy i kalcynuje. Istota wynalazku polega na tym, że do roztworu kwasów azotowego i solnego, zawierającego 70 do 80 g Al/dm³ wprowadza się od 0,1 do 5% masowych w stosunku do masy roztworu, soli amonowej, korzystnie węglanu amonowego lub azotanu amonowego, po czym dodaje się w temperaturze do 313 K, przy ciągłym mieszaniu, zakwaszony 25% kwasem azotowym w ilości od 1 do 10% masowych roztwór krzemionki, dobierając jej ilość pozwalającą na wprowadzenie 1 do 30% masowych dwutlenku krzemu w przeliczeniu na gotowy produkt, a następnie do powstałego zolu dodaje się czynnik sieciujący w postaci urotropiny w stosunku 1:1 do 1:5 w przeliczeniu na glin.

Zaletą sposobu według wynalazku jest otrzymywanie glinokrzemianów w postaci kulek o regularnej średnicy, przy wielokrotnie zmniejszonej ilości ścieków. Wytworzone sposobem według wynalazku sferyczne glinokrzemiany są pozbawione siarczanów, zawierają śladowe ilości żelaza i nie więcej niż 0,1% masowy sodu. Stanowią zatem produkt o wysokiej czystości. Uzyskany w podanych warunkach zol charakteryzuje się dużą stabilnością. Otrzymane w ten sposób glinokrzemiany znajdują zastosowanie jako adsorbenty lub nośniki katalizatorów do reformingu, hydrotorafinacji, hydroodsiarczania, uwodorniania czy też hydrokarkingu. Tak wytworzone glinokrzemiany mogą być użyte również jako matryce przy formowaniu innych substancji, np. zeolitów.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. 73 g metalicznego glinu rozpuszcza się w 1 dm³ kwasu azotowego i do tak otrzymanego roztworu o gęstości 1,162 kg/dm³ i pH 3,9 wprowadza się 20 g obojętnego węglanu amonowego. Następnie przygotowuje się roztwór złożony z 11,2 cm³ roztworu krzemionki i 11,2 cm³ 25% kwasu azotowego. Oba roztwory miesza się w temperaturze 293 K, po czym dodaje się 146,6 g urotropiny. Otrzymany roztwór wkrapla się do kolumny wypełnionej olejem o temperaturze 368 K, a uzyskany uformowany żel poddaje się starzeniu w oleju w temperaturze 383 K przez 20 godzin, a następnie w temperaturze 373 K przez 3 godziny w 10% wodzie amoniakalnej. Tak wytworzony nośnik suszy się w temperaturze 333 do 373 K przez 24 godziny i kalcynuje w temperaturze 823 K przez 6 godzin. Otrzymany nośnik charakteryzuje się następującymi własnościami:

skład	— SiO ₂ 3% i 97% Al ₂ O ₃
gęstość nasypowa	— 460 kg/dm ³
porowatość	— 1,13 cm ³ /g
wytrzymałość mechaniczna na ścieranie	— 0,1% wagowych

Przykład II. Do 1 dm³ kwaśnego roztworu glinu otrzymanego jak w przykładzie I wprowadza się 20 g azotanu amonowego. Następnie przygotowuje się roztwór złożony z 97,3 cm³ roztworu krzemionki i 29,3 cm³ 25% kwasu azotowego. Oba roztwory łączy się w temperaturze 293 K, dodaje się 46,6 g urotropiny i dalej postępuje jak w przykładzie I. Otrzymany nośnik charakteryzuje się następującymi własnościami:

skład:	— 20% SiO ₂ , 80% Al ₂ O ₃
gęstość nasypowa	— 560 kg/dm ³
porowatość	— 0,8 m cm ³ /g
wytrzymałość mechaniczna na ścieranie	— 0,1% wagowych

Przykład III. Do 1 dm³ kwaśnego roztworu glinu otrzymanego jak w przykładzie I wprowadza się 20 g obojętnego węglanu amonowego. Następnie przygotowuje się roztwór złożony z 164 cm³ roztworu krzemionki i 53,3 cm³ 25% kwasu azotowego. Oba roztwory łączy się w temperaturze 293 K, dodaje 146,6 g urotropiny i dalej postępuje jak w przykładzie I. Otrzymany nośnik charakteryzuje się następującymi własnościami:

skład	— 30% SiO ₂ , 70% Al ₂ O ₃
ciężar nasypowy	— 590 kg/dm ³
porowatość	— 0,78 cm ³ /g
wytrzymałość mechaniczna na ścieranie	— 0,1% wagowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania sferycznych glinokrzemianów jako sorbentów i nośników katalizatorów z mieszaniny roztworów soli glinu i związków krzemu, którą formuje się, suszy i kalcynuje, **znamienny tym**, że do roztworu kwasów azotowego i solnego, zawierającego 70 do 80 g Al/dm³ wprowadza się od 0,1 do 5% masowych w stosunku do masy roztworu, soli amonowej, korzystnie węglanu amonowego lub azotanu amonowego, po czym dodaje się w temperaturze do 313 K, przy ciągłym mieszaniu zakwaszony 25% kwasem azotowym w ilości od 1 do 10% masowych roztwór

krzemionki, dobierając jej ilość pozwalającą na wprowadzenie 1 do 30% masowych dwutlenku krzemu w przeliczeniu na gotowy produkt, a następnie do powstałego zolu dodaje się czynnik sieciujący w postaci urotropiny w stosunku 1:1 do 1:5 w przeliczeniu na glin.