

Warszawa, 7 października 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



B 01 j 11/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25313.

Kl. 12 g, 4/01.

Intermetal Corporation
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

MP B 01 j 11/06

Sposób wytwarzania katalizatora trawionego.

Zgłoszono 23 września 1933 r.

Udzielono 13 sierpnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 1 października 1932 r. dla zastrz. 2; 25 kwietnia 1933 r. dla zastrz. 1, 3
(Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu obróbki metali lub związków metalowych do celów katalitycznych. Katalizator według wynalazku nie różni się pod względem chemicznym od katalizatorów stosowanych obecnie, lecz pod względem fizycznym posiada strukturę nadżartą. Na przykład, dwutlenek manganu sporządzony według wynalazku nie różni się od dwutlenku o wzorze MnO_2 ; katalizatora niklowego lub miedziowego według wynalazku niepodobna odróżnić od zwykłego niklu lub miedzi, w obu jednak przypadkach materiał według wynalazku różni się od znanych materiałów pod względem fizycznym. Wyjątkowo wysoką aktywność nowego tego pro-

duktu należy przypisać jego budowie fizycznej.

Sposób według wynalazku polega na obróbce bryły jednolitej lub zawierającej obok materiału pożądanego, z jakiego ma się składać katalizator ostateczny, również jeden lub kilka materiałów niepożądanych oraz czynnik obojętny w stosunku do pożądanego materiału, lecz nadający się do pochłaniania i usuwania składników niepożądanych. Obróbkę uskutecznia się czynnikiem nadającym się do usuwania niepożądanego materiału, najwłaściwiej w postaci ciekłego rozpuszczalnika. Trawienie to daje produkt gąbczasty, składający się głównie ze składników pożądanых. Ten stan

niewątpliwie jest wywoływany oddziaływaniem rozpuszczalnika na rozpuszczalne części bryłek nie tylko na powierzchni, lecz również i we wnętrzu, o ile rozpuszczalnik znajduje dostęp do tego wnętrza. Jest przeto rzeczą możliwą, a nawet prawdopodobną, że niektóre z materiałów, niepożądanych do celów specjalnych, jakim katalizator ma służyć, mogą pozostawać w produkcie ostatecznym. W tym jednak przypadku składnik niepożądany jest umieszczony w masie cząsteczek katalizatora tak, że jest otoczony materiałem pożądanym, wskutek czego rozpuszczalnik nie może oddziaływać nań podczas obróbki.

Składnik niepożądany, zawarty w bryle, aczkolwiek niepożądany w katalizatorze, przeznaczonym do jakiegokolwiek celu określonego, może być czynnikiem pożądanym i należy go pozostawić w produkcie ostatecznym, stanowiącym katalizator do innych celów. Jeżeli zatem należy przygotować katalizator do innego celu, bryłę tę można obrabiać innym rozpuszczalnikiem lub czynnikiem innego typu, nadającym się do usuwania składników niepożądanych do danego celu, i usuwać je z produktu ostatecznego, aczkolwiek składniki te mogą być korzystne i zachowane w katalizatorze, sporządzonym z tej samej bryły, lecz do innego celu.

Według wynalazku niniejszego materiałem wyjściowym może być jeden albo mieszanina kilku pierwiastków lub związków, jak dwutlenek manganu, tlenek żelaza, tlenek niklu, tlenek glinu albo cały szereg innych związków metalowych lub metali, stanowiących bryłę materiału poddawanego przeróbce. Bryłę tę obrabia się następnie czynnikiem, nadającym się do usuwania składników, niepożądanych do tego celu, jakiemu katalizator ma służyć. Po obróbce ostateczny materiał katalityczny zawiera pożądaną składnik w postaci nadżartej. Może to być np. dwutlenek man-

ganu, tlenek żelaza, niklu, glinu lub inny związek metalowy. Przez dalszą obróbkę tlenek lub inny związek metalu w przypadku, gdy jest to rzeczą korzystną, można zredukować do stanu metalicznego nie niszcząc nadżartej budowy produktu. A więc aktywność katalityczna zależy w znacznej mierze od budowy fizycznej cząsteczek, wytwarzających katalizator, niezależnie od jego tworzywa.

Opisany powyżej materiał o małej spistości cząsteczek nie musi być koniecznie porowaty w codziennym znaczeniu tego słowa, gdyż nadżarta budowa katalizatora stanowi szkielec samych cząstek, wytwarzany przez wytrawianie przy obróbce powierzchni cząstek, przy czym materiał katalityczny pozostaje na ogół niezmieniony selekcyjnym oddziaływaniem odczynnika wytrawiającego. Całkowita powierzchnia, powstająca wskutek tego selekcyjnego nadżerania, składa się z powierzchni wielkiej liczby cząstek posiadających wysoki stopień aktywności. Faktem jest tylko, że trawiony gąbczasty katalizator według wynalazku niniejszego jest znacznie aktywniejszy od wszystkich znanych dotychczas katalizatorów gładkich czy porowatych.

Mniemano dawniej, że sprawność danego materiału katalitycznego zależy całkowicie od rozmiaru powierzchni cząstek materiału katalitycznego. Wprawdzie jest rzeczą niewątpliwą, że sprawność katalityczna określonego materiału jest tym większa, im większa jest jego powierzchnia, nie uznawano jednak dawniej, by struktura powierzchni odgrywała znaczniejszą rolę.

Dążono dawniej, aby cząstki katalizatora znajdowały się w stanie największego rozdrobienia, w celu powiększenia ich powierzchni, gdyż to potęguje ich aktywność. Niektórzy wynalazcy dążyli nawet do wyrobu katalizatorów koloidalnych lub półkoloidalnych, zazwyczaj strączanych na nośniku; inni znowu przypuszczali, że powięk-

szoną powierzchnię najłatwiej jest otrzymać przez nadanie katalizatorowi porowatości. Ani jednak tak miłątkie rozdrobnienie, ani porowatość materiału nie charakteryzują katalizatora według wynalazku niniejszego, którego cząstki są stosunkowo większe od cząstek katalizatorów znanych obecnie i nie posiadają porowatości takiego rodzaju.

Aczkolwiek cząstki nadżarte wskutek obróbki można w znaczeniu fizycznym nazwać porowatymi, jednak porowatość ta nie jest istotna w odniesieniu do wartości katalitycznej. Wyższa aktywność katalityczna pochodzi stąd, że czynnik, który usuwa materiały niepożądane, przenikając do masy cząstek wyzwala częściowo z masy lub atomów również na ściankach porów znaczną liczbę cząstek aktywnych.

Przykład I. W celu wytworzenia katalizatora niklowego do uwodorniania olejów glinianu niklu ($3\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), zmielony na ziarna przechodzące przez sito o oczkach kwadratowych o wymiarze boku 75 mikronów, ługuje się dostatecznie stężonym roztworem wodorotlenku sodu w celu usunięcia większych ilości tlenku glinu. Roztwór ten może posiadać stężenie zmienne, a okres obróbki bywa dłuższy lub krótszy, w zależności od stężenia roztworu. Jednakowoż bardzo stężony roztwór nie jest pożądanym, gdyż wykazuje on dążność do rozdrabiania i kruszenia cząstek katalizatora na drobny proszek, co obniża skuteczność nadżartej struktury. W przypadku glinianu niklu doskonałe wyniki uzyskuje się przez ługowanie 30%-owym roztworem NaOH w ciągu 1 godziny lub $1\frac{1}{2}$ godz. Wodorotlenek sodu o takim stężeniu rozpuszcza Al_2O_3 pozostawiając głównie tlenek niklu NiO . Tlenek glinu, pozostający w masie cząstek, znajduje się wewnątrz otaczającego go tlenku niklu, wskutek czego ługujący roztwór nie może w warunkach pracy doń uzyskać dostępu. NiO odsącza się, następ-

nie suszy, miazdzy i redukuje w temperaturze np. 450 — 500°C w atmosferze wodoru na nikiel metaliczny w postaci nadżartej.

Przykład II. Do wyrobu katalizatora niklowego do uwodorniania olejów używa się chromianu niklu (Ni Cr O_4), zawierającego cząstki przechodzące przez wskazane powyżej sito o oczkach kwadratowych o boku 75 mikronów, wytrawiając go wodorotlenkiem sodu. Roztwór NaOH powinien być nieco bardziej rozcieńczony, niż w przypadku glinianu niklu. Osiągnięto dobre rezultaty przy użyciu 15%-owego roztworu NaOH , działającego w ciągu kilku godzin w temperaturze podwyższonej, np. w 90°C. Związek chromowy następnie rozpuszcza się, a osad nikłowy odsącza, suszy i następnie redukuje w atmosferze wodoru w temperaturze około 300 — 350°C.

Przykład III. W celu wytworzenia katalizatora manganowego (np. dwutlenku manganu do utleniania tlenku węgla) tlenek manganowy Mn_2O_3 wytrawia się kolejno w rozcieńczonych roztworach kwasu siarkowego, najkorzystniej o wzrastającym stężeniu, i w temperaturach mniej więcej pokojowych w ciągu okresu czasu, wystarczającego do usunięcia znaczniejszej ilości rozpuszczalnej części związku. Należy tu zaznaczyć, że wzmiankowany tlenek manganowy zawiera zarówno dwuwartościowy, jak i czterowartościowy mangan.

Po opisanym wytrawianiu nierozpuszczalny produkt przesącza się, przemycza, stłacza, miazdzy, sortuje i powoli suszy, np. w temperaturze około 100°C, w ciągu 12 — 18 godzin, po czym poddaje się go intensywniejszemu suszeniu w ciągu 2 — 3 godzin w temperaturze wyższej, np. około 200°C. Otrzymany produkt posiada nadżartą strukturę gąbczastą i stanowi nadzwyczaj czynny katalizator, nadający się do utleniania tlenku węgla w temperaturze pokojowej i w temperaturze 0°C.

Należy zaznaczyć, że przy wytwarzaniu katalizatorów według wynalazku istnieje dużo czynników, które należy starannie uwzględnić i uregulować.

1. Stężenie roztworów wytrawiających stanowi doniosły czynnik, który należy uwzględnić przy wytwarzaniu katalizatora. Budowa fizyczna produktu, jak wskazano uprzednio, sprawia, że poszczególne cząstki zostają nadźarte z wydzieleniem z nich znacznych ilości rozpuszczalnego materiału bez wydatniejszego zmniejszenia wielkości cząstki. Tę nadźartą budowę należy zabezpieczyć. Okazało się, że energiczne reakcje chemiczne niszczą tę budowę. Wobec tego należy uważać, aby ługowanie lub wytrawianie było przeprowadzone z nadzwyczajną starannością i naogół stopniowe wzmacnianie reakcji chemicznej należy przełożyć nad gwałtowną i silną reakcję. W związku z tym, jak to wskazano w przykładzie III, związek manganu najkorzystniej jest obrać rozcieńczonym roztworem kwaśnym, np. 2%-owym kwasem siarkowym, po czym z kolei następuje obróbka intensywniejsza, np. 5%-owym kwasem siarkowym.

2. Temperaturę wytrawiania należy również regulować w celu zapobieżenia zbyt gwałtownej obróbki ługowanego związku i jednoczesnego rozdrabniania budowy fizycznej uzyskiwanego produktu. Na ogół zaleca się stosować temperatury stosunkowo niskie.

3. Czas obróbki zależy od stężenia roztworu i temperatury trawienia.

4. Budowa fizyczna pierwiastka lub związku przerabianego na katalizator według wynalazku niniejszego zależy od stosunku składników rozpuszczalnych do nierozpuszczalnych w materiale poddawany rozpuszczaniu. Na przykład w przypadku, przytoczonym w przykładzie III, związek Mn_2O_3 czyli $MnO \cdot MnO_2$ zawiera mangan rozpuszczalny dwuwartościowy oraz nierozpuszczalny mangan czterowar-

tościowy w stosunku molekularnym 1 : 1 i wytrawianie będzie miało na celu usunięcie mniej więcej połowy obrabianego materiału bez znaczniejszego zmniejszenia objętości nadźartej pozostałości katalitycznej. W przykładzie I molekularny stosunek rozpuszczalnego glinu do nierozpuszczalnego tlenku niklu wynosi 1 : 3, materiał wyjściowy wykazuje przeto mniejszy stosunek nierozpuszczalnej substancji, wobec czego natężenie wytrawiania należy obniżyć.

5. Suszenie w znacznym stopniu zależy od warunków, w jakich przygotowujemy materiał wyjściowy. Materiał ten można sporządzać w postaci zupełnie suchej i ziarnistej. W razie przygotowywania go przez strącanie otrzymuje się go na ogół w postaci mokrej. W tym przypadku bryła, stanowiąca materiał wyjściowy, ulega zbyt szybko następnemu wytrawianiu, wskutek czego otrzymuje się produkt nie posiadający budowy nadźartej. Na przykład, w przypadku strącania glinianu niklu, gdy materiał ten poddaje się bezpośrednio wytrawianiu, może się zdarzyć, że otrzymany produkt, aczkolwiek chemicznie ten sam, nie będzie posiadał wysokiej aktywności produktu według wynalazku niniejszego. Jeżeli jednak osad ten podda się suszeniu, uzyskuje się suchy materiał ziarnisty, który po wytrawieniu we wskazany powyżej sposób przybiera postać nadźartych cząstek, których tlenek glinu został w znacznej części rozpuszczony. W tym przypadku można prowadzić suszenie z doskonałym skutkiem w temperaturze $100^{\circ}C$ lub nieco wyższej. Skoro chodzi o chromian niklu, należy stosować temperaturę nieco wyższą.

6. Nierozpuszczalny produkt, pozostający po usunięciu rozpuszczalnego materiału obcego, nie koniecznie musi składać się z ziarn szczególnie drobnych; znaleziono, że w przypadku katalizatora nikłowego należy oddawać pierwszeństwo ziarnom

o rozmiarze około 75 mikronów lub drobniejszym, skoro stosuje się go do uwodorniania w fazie ciekłej. Istnieje jednak dolna granica wielkości ziarn zdolnych do użytku według wynalazku niniejszego, poza którą straty występujących atomów nie równoważy powiększona powierzchnia cząsteczek mniejszych. Punkt, w którym osiąga się najlepszą aktywność produktu, można niewątpliwie ustalić z całą ścisłością na drodze doświadczalnej, do celów jednak praktycznych wystarczy wskazówka, iż w odniesieniu do większości katalizatorów bardzo zadowalający jest wymiar cząsteczki równy około 75 mikronów.

7. Warunki redukcji w przypadku roztworów wytrawiających należy regulować w ten sposób, aby struktura cząsteczki nie ulegała uszkodzeniu. Wysokość temperatury redukcji należy niewątpliwie od struktury powierzchni cząsteczek zawierających materiał redukowany, co znowu, jak wskazano powyżej, zależy od stosunku składników rozpuszczalnych do nierozpuszczalnych. Tak więc materiał wyjściowy, zawierający stosunkowo znaczną ilość składnika rozpuszczalnego, wymaga redukcji mniej natężonej, materiał zaś zawierający stosunkowo niewielką ilość składników rozpuszczalnych należy poddawać obróbce bardziej intensywniej.

Powyżej podano główne zasady, stanowiące wytyczne wskazówki do urzeczywistnienia wynalazku, zaznacza się jednak, że dopuszczalne są tu rozmaite zmiany zależnie od okoliczności. Zamiast prostych związków, np. niklu z glinem lub niklu z chromem, można stosować mieszaninę związków, w której składniki nierozpuszczalne można redukować, w celu wytwarzania mieszaniny materiałów katalitycznych. Na przykład, mieszaninę glinianów niklu i miedzi można obrabiać według zasad wynalazku niniejszego uzyskując katalizator niklowo - miedziowy, znajdujący

liczne zastosowania. Katalizator z tlenku żelaza, stosowany np. do utleniania gazowego kwasu cyjanowodorowego, można wytwarzać przez suszenie osadu glinianu żelaza ($Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$) w temperaturze zleka podwyższonej, np. 110°C, i wylugowywanie glinu rozcieńczonym roztworem (około 10%-owym) wodorotlenku sodu w temperaturze mniej więcej pokojowej. Pozostałość przesącza się, przemywa, stłacza i poddaje dalszej obróbce w celu uzyskania czynnego katalizatora żelaznego.

Wynalazek nie ogranicza się do obróbki tlenków, lecz nadaje się i do obróbki siarczków lub innych związków, zawierających pożądaną pierwiastek lub związek, nadający się do przeróbki go na gąbczaste, nadzarte ciało katalityczne.

W celu uzyskania związku zawierającego składniki rozpuszczalne i nierozpuszczalne w należyтым stosunku, nadające się do usuwania znacznie większych ilości składnika niekatalitycznego, można niekiedy surowe rudy poddawać prostej obróbce redukcyjnej. Rudę manganową, np. w rodzaju piroluzytu, składającego się głównie z dwutlenku manganu MnO_2 , można z łatwością przetworzyć na półtoratlenek manganu (Mn_2O_3) przez redukcję metanolem, gazem węglowodorowym i t. d. Nawet niższe tlenki można wytwarzać w ten sposób pamiętając jednak, że stopień redukcji oddziałuje na skład uzyskiwanego materiału, co w zależności od stosunku składników rozpuszczalnych do nierozpuszczalnych należy uwzględnić przy określaniu szczególniejszych warunków następnej obróbki. Oczywiście można wskazać i inne materiały, nadające się do redukcji w postaci półtoratlenkową, dogodną do trawienia. Należy tu zaznaczyć, że wynalazek można stosować do obróbki Mn_2O_3 lub Mn_3O_4 bądź to sporządzonych sztucznie, bądź naturalnych. Na przykład, braunit lub hausmanit nadają się do obróbki, gdyż

mangan w nich znajduje się w stanie utlenienia niższym niż w MnO_2 i zawierają one znaczne ilości manganu w postaci dwuwartościowej. Jak wskazano wszelako powyżej, stosunek składników rozpuszczalnych do nierozpuszczalnych stanowi główny czynnik, który należy zbadać, skoro chodzi o stosowanie odpowiednich związków do procesu niniejszego.

Aczkolwiek we wskazanych powyżej przykładach stosowano wytrawianie w roztworze wodnym, pomyślne rezultaty osiąga się również przy użyciu rozpuszczalników organicznych. Można również posługiwać się czynnikami gazowymi, nadającymi się do nadżerania cząsteczek materiału wyjściowego w sposób wskazany powyżej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania katalizatora trawionego, obejmujący wytwarzanie cząstek z masy zawierającej składnik katalityczny oraz składnik o charakterze niekatalitycznym, znamienny tym, że związki zawierające tlen lub siarkę w połączeniu chemicznym oraz składniki metalowe o różnej wartościowości traktuje się rozcieńczonym rozpuszczalnikiem, przy czym

część składnika niekatalitycznego ulega stopniowo rozpuszczeniu i usunięciu, pozostają zaś pożądane cząstki nadżarte, w których przeważa nienaruszony materiał katalityczny.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako składniki metalowe o różnej wartościowości stosuje się masę zawierającą tlenek manganowy, z której wytwarza się cząstki zawierające dwu- i czterowartościowy mangan, a po wytrawieniu manganu dwuwartościowego otrzymuje się cząstki w postaci nadżartej, zawierającej przeważnie mangan czterowartościowy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się masę zawierającą chromian albo glinian niklu, z której wytwarza się cząstki zawierające tlenek niklu oraz składnik o charakterze niekatalitycznym, a pozostałość po usunięciu części składnika niekatalitycznego poddaje się redukcji, przy czym powstają cząstki w postaci nadżartej, złożone przeważnie z niklu.

Intermetal Corporation.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

