



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr —

Int. Cl.⁴ B01J 21/12

Zgłoszono: 86 07 18 (P. 260705)

Pierwszeństwo —

Zgłoszenie ogłoszono: 87 08 24

Opis patentowy opublikowano: 89 04 29



Twórcy wynalazku: Jolanta Grzechowiak, Jerzy Grzechowiak, Eugeniusz Myszk

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

Sposób wytwarzania aktywnego tlenku glinu modyfikowanego krzemionką

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aktywnego tlenku glinu modyfikowanego krzemionką przeznaczonego do otrzymywania nośników katalizatorów stosowanych zwłaszcza w procesach hydrrafinacji węglowodorów pochodzenia naftowego i węglowego.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 116 844 sposób wytwarzania nośnika zawierającego krzemionkę polega na mechanicznym zmieszaniu wodorotlenku glinu z glinokrzemianami. Wadą tak otrzymanego nośnika jest jego niejednorodna struktura.

Z opisu patentowego USA nr 3 496 116 znany sposób wytwarzania nośników polega na tym, że zakwaszone szkło wodne poddaje się starzeniu w roztworze kwaśnym, po czym alkalizuje się i poddaje dalszemu starzeniu a po uzyskaniu optymalnej struktury porowatej ponownie zakwasza się do pH 3,5 i impregnuje roztworem siarczanu glinu. Hydrolizę soli glinowej przeprowadza się roztworem NH_4OH . Omawianym sposobem można wytwarzać nośniki wysokokrzemowe zawierające około 80% masowych krzemionki. Natomiast w przypadku syntezy glinokrzemianów zawierających około 10% masowych krzemionki metoda ta jest nieskuteczna, gdy otrzymywana w pierwszym etapie preparatyki nośnika ilość hydrożelu kwasu krzemowego jest zbyt mała, aby można było w dalszym etapie impregnować go solami glinu.

Z polskiego opisu patentowego nr 123 441 znany sposób wytwarzania nośników katalizatorów polega na zakwaszeniu kwasem azotowym do $\text{pH} = 4,5$ wodnego roztworu azotanu amonu i następnie dodaniu kwasu azotowego oraz mieszaniny glinianu sodowego i szkła wodnego. Reagenty dozjuje się utrzymując cały czas pH mieszaniny reagującej na poziomie 4,5. Po zakończeniu dozowania wymienionych reagentów ponownie wprowadza się do procesu mieszaninę glinianu sodowego i szkła wodnego do uzyskania $\text{pH} = 7$. Otrzymany hydrożel glinokrzemianowy spełniający rolę lepiszcza miesza się następnie z wodorotlenkiem glinu lub glinokrzemianami a otrzymaną masę formuje się w kształtki w ogólnie znany sposób. Wytworzony nośnik charakteryzuje się powierzchnią właściwą poniżej $300 \text{ m}^2/\text{g}$ i porowatością nie przekraczającą $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, co ogranicza możliwości jego zastosowania w wielu procesach katalitycznych.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nośników katalizatorów modyfikowanych krzemionką polegającego na wytrącaniu wodorotlenku glinu z mieszaniny glinianu sodu i szkła wodnego lub z mieszaniny glinianu sodu z hydrożelem kwasu krzemowego przy pomocy kwasu

nieorganicznego lub mieszaniny tych kwasów, przy czym na 30–35 części masowych glinianu sodu stosuje się 1–2 części masowe szkła wodnego, zaś obróbkę termiczną otrzymanego wodorotlenku glinu prowadzi się w temperaturze 383 K.

Istota wynalazku polega na tym, że wytrącanie prowadzi się w sposób ciągły, utrzymując pH mieszaniny reagującej równe 9, po czym wprowadza się w dalszym ciągu kwas do uzyskania pH równe 7.

Proces formowania masy otrzymanej tym sposobem a następnie suszenie i kalcynacja prowadzi do uzyskania jednorodnego, aktywnego tlenku glinu modyfikowanego krzemionką. Zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość wprowadzenia krzemionki na etapie preparatyki wodorotlenku glinu, co zapewnia równomierny jej rozkład w całej masie nośnika i chemiczne związanie z tlenkiem glinu. Wytworzone produkty zawierają śladowe, wynoszące około 0,01% ilości sodu. Ich porowatość, oznaczona metodą miareczkowania wodą, wynosi 0,7–1,2 cm³/g, kwasowość 0,3–0,6 mmol/g, powierzchnia właściwa 250–360 m²/g.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. 3458 cm³ glinianu sodu miesza się z 115 cm³ szkła wodnego i otrzymaną mieszaninę wkrapla się do wytrącalnika równocześnie z 25% kwasem azotowym. Dla zapewnienia równomiernego mieszania reagentów do mieszalnika wprowadza się uprzednio sporządzony roztwór z azotanu amonu i 300 ml wody. Proces strącania prowadzi się w temperaturze 343 K przy pH 9. Po wytrąceniu nośnika, w końcowej fazie procesu, obniża się pH mieszaniny do 7. Ilość użytego kwasu na podaną ilość glinianu sodu i szkła wodnego wynosi 1230 cm³. Tak wytworzony nośnik filtruje się, przemywa i suszy w temperaturze 383 K 24 godziny. W rezultacie otrzymuje się aktywny tlenek glinu modyfikowany krzemionką, charakteryzujący się następującymi własnościami: gęstość nasypowa — 0,3 g/cm³, porowatość H₂O–1,0 cm³/g, powierzchnia właściwa — 347 m²/g, stosunek S do glinu po aktywacji katalizatora — 0,191.

Przykład II. Do 57 cm³ szkła wodnego dodaje się 20% kwas solny w ilości potrzebnej do uzyskania pH 6,6. Proces strącania hydrożelu krzemowego prowadzi się w temperaturze 318 K. Otrzymany hydrożel kwasu krzemowego miesza się w strącalniku z 1729 cm³ glinianu sodowego w temperaturze strącania szkła wodnego. Przy ciągłym mieszaniu tego roztworu wprowadza się mieszaninę 25% kwasu azotowego i kwasu siarkowego w stosunku objętościowym 3 : 1 w takiej ilości, aby końcowe pH mieszaniny reagującej wynosiło 7, to jest około 670 cm³. Otrzymany nośnik filtruje się, przemywa i suszy w sposób analogiczny jak w przykładzie I. Tak otrzymany aktywny tlenek glinu modyfikowany krzemionką charakteryzuje się następującymi własnościami: gęstość nasypowa — 0,25 g/cm³, porowatość — 0,8 cm³/g, powierzchnia właściwa — 315 m²/g, S/Al po aktywacji katalizatora — 0,127.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania aktywnego tlenku glinu modyfikowanego krzemionką polegający na wytrącaniu wodorotlenku glinu z mieszaniny glinianu sodu i szkła wodnego lub z mieszaniny glinianu sodu z hydrożelem kwasu krzemowego przy pomocy kwasu nieorganicznego lub mieszaniny tych kwasów, przy czym na 30–35 części masowych glinianu sodu stosuje się 1–2 części masowe szkła wodnego, zaś obróbkę termiczną otrzymanego wodorotlenku glinu prowadzi się w temperaturze 383 K, **znamienny tym**, że proces wytrącania prowadzi się w sposób ciągły, utrzymując pH mieszaniny reagującej równe 9, po czym wprowadza się w dalszym ciągu kwas do uzyskania pH równe 7.