

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65604

Patent dodatkowy
do patentu _____

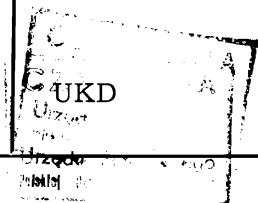
Zgłoszono: 06.V.1968 (P 126 825)

Pierwszeństwo: _____

Cpublikowano: 15.VIII.1972 r.

Kl. 12g,4/01

MKP B01j 4/01



Współtwórcy wynalazku: Jerzy Grzechowiak, Józef Wrzyszc

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania z syntetycznych zeolitów katalizatorów lub nośników katalizatorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania z syntetycznych zeolitów katalizatorów lub nośników katalizatorów o dużej wytrzymałości mechanicznej na zgniatanie i ścieranie.

Dotychczas do wytwarzania z syntetycznych zeolitów katalizatorów lub nośników katalizatorów stosowano różnego rodzaju substancje wiążące organiczne lub nieorganiczne. Spośród wielu substancji lepsze są nieorganiczne takie jak ziemie okrzemkowe, bentonity, gliny, wodorotlenki glinu, szkło wodne i tym podobne.

Zastosowanie syntetycznych zeolitów jako katalizatorów lub nośników katalizatorów wymaga, aby substancje wiążące były katalitycznie obojętne, nie powodowały uszkodzenia struktury zeolity i nie zawierały substancji mogących zatruć katalizator. Ponadto korzystne jest, aby nawet niewielki dodatek substancji wiążącej dał produkt o wysokiej wytrzymałości mechanicznej na zgniatanie i ścieranie nie tylko w temperaturze pokojowej lecz również w temperaturach eksploatacji katalizatora. Te wysokie wymagania eliminują wiele naturalnych substancji wiążących ze względu na zawarte w nich zanieczyszczenia, najczęściej w postaci żelaza, metali alkalicznych i tym podobnych.

Znany jest również sposób wytwarzania z syntetycznych zeolitów nośników katalizatorów, w którym to jako substancję wiążącą stosuje się syntetyczne wodorotlenki glinowe, otrzymane przez wytrącenie z różnych soli glinowych, jak na przy-

2

kład azotanu glinowego, siarczanu glinowego. Użycie syntetycznych wodorotlenków glinowych jako substancji wiążących gwarantuje lepszą powtarzalność i większą czystość nośników katalizatorów otrzymanych z syntetycznych zeolitów niż w przypadku użycia substancji pochodzenia naturalnego takich jak gliny, bentonity i inne. Wodorotlenki glinowe, otrzymane przez wytrącenie z wyżej wymienionych soli glinowych, zawierają jednak zawsze bardzo trudne do odmycia jony pochodzące z substancji wyjściowych. Jony te nawet w śladowych ilościach wywierają w wielu przypadkach bardzo niekorzystny wpływ na aktywność katalizatorów.

W znanych sposobach, do wytwarzania katalizatorów lub nośników katalizatorów z zeolitów stosuje się najczęściej wodorotlenek glinu otrzymany z azotanu glinowego lub chlorku glinowego przez wytrącenie amoniakiem. Otrzymane w ten sposób wodorotlenki glinowe zawierają, nawet po starannym odmyciu, znaczne ilości jonów azotanowych i amonowych, względnie chlorków. Ze względu na słabe zdolności wiążące wodorotlenków glinowych dodaje się pewne ilości kwasów mineralnych takich jak na przykład kwas azotowy, solny i octowy, które powodują peptyzację wodorotlenku glinowego, zwiększając jego własności lepiące. Dodatki te w wielu przypadkach są jednak szkodliwe, albowiem powodują częściowe zniszczenie struktury krystalicznej sita, względnie wy-

wierają niepożądany wpływ na aktywność katalityczną uformowanych za pomocą takiego lepiszcza zeolitów.

Stosowanie żelów wodorotlenków glinowych bez dodatku peptyzatów do wytwarzania nośników katalizatorów z syntetycznych zeolitów daje w efekcie nośniki o niewielkiej wytrzymałości mechanicznej na zgniatanie rzędu 20 kg/cm² i równocześnie bardzo nieodpornych na ścieranie. Oprócz tego przeprowadzenie wymiany jonowej nośników z syntetycznych zeolitów jest praktycznie niemożliwe, gdyż traktowanie ich roztworami wodnymi zawierającymi odpowiednie jony metali powoduje rozsypywanie się ziaren.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania katalizatorów lub nośników katalizatorów z syntetycznych zeolitów o dużej wytrzymałości mechanicznej na zgniatanie i ścieranie, w którym stosuje się substancję o wysokim stopniu czystości nie wpływającej na aktywność katalityczną.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do wytwarzania katalizatorów lub nośników katalizatorów z syntetycznych zeolitów, będących w stanie surowym, częściowo lub całkowicie wymienionym względnie zdekatonizowanym, jako substancję wiążącą stosuje się otrzymany przez hydrolizę alkoholanów glinowych zol wodorotlenku glinowego w ilości 7,5–80% wagowych w stosunku do masy zeolitu, przy czym w przypadku stosowania surowego zeolitu syntetycznego wymianę jonową lub dekatonizację przeprowadza się po suszeniu lub kalcynacji związanego zeolitu.

Sposób według wynalazku eliminuje możliwość wprowadzenia do katalizatorów lub nośników katalizatorów otrzymanych z zeolitu syntetycznego zanieczyszczeń i jonów obcych oraz eliminuje konieczność dodawania peptyzatów. Inne korzyści techniczne to otrzymywanie nośników o wytrzymałości mechanicznej na zgniatanie rzędu 200 kg/cm², wysokiej odporności na ścieranie oraz zwiększenie ich trwałości podczas prowadzenia wymiany jonowej roztworami wodnymi.

Przykład I. 204 g izopropanolu glinowego hydrolizuje się w 0,5 l wody o temperaturze 50–100°C i otrzymuje się zol wodorotlenku glinowego, który posiada specyficzną strukturę nitkową, szczególnie korzystną do wiązania zeolitów. Po odparowaniu alkoholu wprowadza się 200 g surowego zeolitu syntetycznego lub syntetycznego zeolitu poddanego uprzednio wymianie jonowej w dowolny sposób. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 100°C i odpędza wodę do momentu otrzymania gęstej masy, którą z kolei formuje się jednym ze znanych sposobów, jak na przykład przez granulowanie, tabletkowanie, wytłaczanie. Następnie produkt suszy się przez 16

godzin w temperaturze 60–150°C, najlepiej 110°C, po czym kalcynuje się przez 8 godzin w temperaturze do 900°C. W przypadku stosowania surowego zeolitu syntetycznego wymianę jonową przeprowadza się po suszeniu względnie kalcynowaniu sformowanego zeolitu. Gotowy produkt zawiera 79% syntetycznego zeolitu i 21% tlenku glinowego. Wytrzymałość mechaniczna tak otrzymanego nośnika z zeolitu wynosi 170 kg/cm², a ścieralność poniżej 1,6%.

Przykład II. Przy syntezie katalizatorów wielofunkcyjnych, w których konieczna jest funkcja kwasowa pochodząca od zmodyfikowanego zeolitu oraz znaczna powierzchnia właściwa służąca do dyspergowania fazy metalicznej, nie zachodzi potrzeba stosowania dużej zawartości zeolitu w ziarnie katalizatora. Tą dużą powierzchnią właściwą, niezbędną do dyspergowania metali, daje w tym przypadku katalitycznie obojętne lepiszcze jakim jest zol wodorotlenku glinowego. W związku z tym ilość dodawanego zolu wodorotlenku glinowego może się wahać w szerokich granicach. W takim przypadku wytwarza się nośnik lub katalizator z syntetycznego zeolitu w następujący sposób.

204 g izopropanolu glinowego hydrolizuje się w 0,5 l wody o temperaturze 50–100°C i otrzymuje zol wodorotlenku glinowego. Po odparowaniu alkoholu do zolu wodorotlenku glinowego wprowadza się roztwór azotanu palladowego (0,5 g w przeliczeniu na metaliczny pallad), a po dokładnym wymieszaniu dodaje się 200 g protonowej formy zeolitu 13X i zarabia w homogenizatorze, po czym wytłacza się w nitki. Po wysuszeniu i wyprażeniu w temperaturze 450°C otrzymuje się katalizator zawierający 27,25% zeolitu, 0,75% palladu oraz 72% zolu wodorotlenku glinowego. Powierzchnia właściwa katalizatora wynosi 370 m²/g, wytrzymałość mechaniczna na zgniatanie 220 kg/cm² ścieralność 1,3%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania z syntetycznych zeolitów katalizatorów lub nośników katalizatorów o dużej wytrzymałości na zgniatanie i ścieranie, **znamienny tym**, że syntetyczne zeolity, będące w stanie surowym, albo częściowo lub całkowicie wymienionym względnie zdekatonizowanym, formuje się stosując jako substancję wiążącą otrzymany przez hydrolizę alkoholanów glinowych zol wodorotlenku glinowego w ilości 7,5–80% wagowych w stosunku do masy zeolitu, następnie uformowane zeolity suszy się, kalcynuje, przy czym w przypadku stosowania surowego zeolitu syntetycznego wymianę jonową lub dekatonizację przeprowadza się po suszeniu lub kalcynacji związanego zeolitu.