

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 58558

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.X.1966 (P 116 941)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.X.1969

Kl. 12 g, 4/01

MKP B 01 j 11/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Ludwik Lipiński, doc. mgr inż. Kazimierz Hołowiecki, mgr inż. Edmund Tokarzewski, mgr inż. Józef Fica

Właściciel patentu: Główny Instytut Górnictwa, Katowice (Polska)

Sposób wytwarzania węglowego nośnika katalizatorów

1

Wynalazek dotyczy otrzymywania wysoko aktywnego, węglowego nośnika katalizatorów.

Spośród znanych wyodrębnić można dwa zasadnicze sposoby otrzymywania węglowego nośnika katalizatorów. Pierwszy z nich, sposób fizyko-chemiczny polega na działaniu aktywatorów w stanie gazowym w temperaturze 600—1000°C na materiał wyjściowy o różnym stopniu uwęglenia taki jak drewno, pestki owoców, torf węgiel brunatny, ksylił, węgiel kamienny, antracyt, półkoks. Jako aktywatory używa się przeważnie parę wodną, gazy spalinowe, dwutlenek węgla, powietrze, gazy zawierające tlen lub mieszaninę wymienionych aktywatorów. Surowiec wyjściowy aktywuje się bezpośrednio w postaci ziarn lub w postaci kształtek formowanych z pasty składającej się z pyłu materiału wyjściowego i lepiszcza, przeważnie smoły drzewnej, węglowej lub generatorowej.

Proces aktywacji prowadzi się w piecach retortowych, obrotowych lub fluidalnych. Temperatura aktywacji zależy od stopnia uwęglenia materiału wyjściowego i jego reaktywności w stosunku do aktywatora i jest tym wyższa im materiał wyjściowy jest bardziej uwęglony i mniej reaktywny. Reaktywność zależy natomiast przede wszystkim od wielkości powierzchni właściwej materiału wyjściowego, jego struktury kapilarnej oraz ilości i rodzaju zawartych w nim składników mineralnych.

Nośnik otrzymany sposobem fizykochemicznym

2

posiada wprawdzie bardzo zróżnicowaną strukturę kapilarną, lecz aktywator gazowy atakuje przede wszystkim powierzchnię zewnętrzną materiału aktywowanego, wskutek czego ulega on przede wszystkim zaktywowaniu powierzchniowemu, co jest wadą tego sposobu.

Drugi sposób otrzymywania nośnika węglowego to sposób chemiczny, który polega na nasycaniu materiału wyjściowego o niskim stopniu uwęglenia jak: drewno, torf, ksylił, pestki owoców, takimi aktywatorami jak roztwór chlorku cynku, kwas fosforowy, kwas siarkowy lub ich mieszanina. Nasycony materiał wyjściowy poddaje się następnie kalcynacji w temperaturze 400—800°C. Po kalcynacji, aktywator wymywa się wodą.

Aktywność katalizatora zależy nie tylko od wielkości powierzchni właściwej nośnika, lecz również od udziału w niej powierzchni przypadającej na mikrokapilary, kapilary przejściowe i makrokapilary. Aktywacja sposobem chemicznym przebiega jednolicie, gdyż aktywator rozmieszczony jest równomiernie w całej objętości materiału wyjściowego. Otrzymany tym sposobem nośnik, jest mało zróżnicowany pod względem struktury kapilarnej, co jest wadą tego sposobu.

Powierzchnia właściwa nośników otrzymanych omówionymi sposobami nie przekracza 1000 m²/g.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu, za pomocą którego otrzymać można nośnik o dużej powierzchni właściwej, około 2000 m²/g, o równo-

częśnie odpowiednio zróżnicowanej strukturze kapilarnej. Cel ten osiągnięto poddając słabo uwęglony materiał wyjściowy np. ksylit, dwukrotnej aktywacji, pierwszej przez nasycenie chlorkiem cynku i kalcynacji w temperaturze 450—750°C, a następnie aktywacji przegrzaną parą wodną w temperaturze 800—1000°C.

Jednorodna struktura kapilarna wytworzona w całej objętości materiału aktywowanego w czasie pierwszej aktywacji, sprzyja rozwinięciu jego powierzchni właściwej i zróżnicowaniu struktury kapilarnej w czasie aktywacji parowej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że słabo uwęglony materiał wyjściowy np. ksylit nasycy się roztworem chlorku cynku o stężeniu 1000 g/l, poddaje kalcynacji w temperaturze 450—750°C, następnie wydziela się z materiału ziarna o ciężarze nasypowym 320—370 g/l, które przemywa się 1%-owym roztworem wodorotlenku potasu po uprzednim wypłukaniu aktywatora wodą. Następnie materiał poddaje się aktywacji w stanie fluidalnym parą wodną w temperaturze 800—1000°C przez okres 15—20 minut.

Przykład: 10 kg ksylitu kruchego o rozdrobnieniu 5—10 mm, po wysuszeniu nasycy się roztworem chlorku cynku o stężeniu 1000 g/l w stosunku wagowym 1:2 i poddaje kalcynacji w temperaturze 750°C przez okres 3—4 godzin. Po ochłodzeniu, dowolnym sposobem wydziela się ziarna

o ciężarze litra 320—370 g/l, z których wypłukuje się wodą chlorek cynku, przemywa roztworem wodorotlenku potasu o stężeniu 10 g/l, a następnie poddaje aktywacji w stanie fluidalnym przy pomocy pary wodnej w temperaturze 800—1000°C przez okres 15—20 minut. Otrzymuje się 3 kg wysoko aktywnego nośnika o powierzchni właściwej około 2000 m²/g i ciężarze nasypowym 220—320 g/l. Całkowita wydajność procesu wynosi 30%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania węglowego nośnika katalizatorów ze słabo uwęglonych materiałów wyjściowych jak trociny drewna, torf lub ksylity, znamienny tym, że materiał wyjściowy po wysuszeniu nasycy się roztworem chlorku cynku o stężeniu 1000 g/l, poddaje kalcynacji w temperaturze 450—750°C, a następnie po wydzieleniu ziarn o ciężarze nasypowym 320—370 g/l, wodą wypłukuje się z nich chlorek cynku, przemywa roztworem wodorotlenku potasu i poddaje aktywacji w stanie fluidalnym w temperaturze 800—1000°C przez okres 15—20 minut przy użyciu pary wodnej jako aktywatora.