



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.05.73 (P. 162 641)

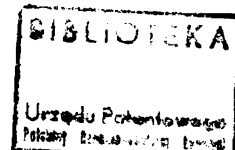
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.75

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

MKP B01j 11/00

Int. Cl.²
B01J 21/04



Twórcy wynalazku: Stanisław Janiak, Józef Wrzyszczy, Andrzej Kołacz-
kowski

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii Orga-
nicznej, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania termicznie stabilnego tlenku glinowego, służącego jako nośnik do katalizatorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania termicznie stabilnego tlenku glinowego, służącego jako nośnik do katalizatorów stosowanych w procesach hydrotorafinacji, uwodornienia i utlenienia.

Znane są sposoby otrzymywania modyfikowanych tlenków glinu, do których wprowadza się dodatki zwiększające powierzchnię właściwą, podwyższające stabilność termiczną, czy zmieniające ich aktywność katalityczną.

Dla podwyższenia odporności termicznej tlenków glinowych najczęściej stosuje się dodatek krzemionki, krzemianów metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Dodatki te utrudniają rekrystalizację — spiekanie się aktywnych tlenków glinowych określanych w literaturze jako odmiany γ , η , θ i inne. Utrudniają one powstawanie odmiany nieaktywnej określanej jako α tlenek glinu.

Według znanych sposobów dodatki wprowadza się albo w czasie wytrącania wodorotlenku glinu, a więc samej syntezy, względnie impregnuje się gotowy tlenek glinu odpowiednimi solami. W ten sposób uzyskiwano tlenek glinowy, stabilny termicznie w temperaturze do 1050°C. Takie postępowanie nie jest dogodne z wielu powodów. Wprowadzenie jonów metali ziem alkalicznych np. baru lub też krzemionki w czasie syntezy powoduje, że jony te znajdują się w całej masie nośnika. Aby uzyskać efekt stabilizujący, trzeba wprowadzić dużą ilość dodatków, mianowicie co najmniej 5%; praktycznie

2

10—15%, co niekorzystnie zmienia własności nośnika w sensie zmniejszenia jego powierzchni właściwej i również zmniejsza objętość i średnicę porów itp., a nawet jego aktywność katalityczną. Impregnacja tlenku glinu, różnymi solami metali ziem alkalicznych jest również niekorzystna — powoduje zalepanie porów i dodaje niejednorodne pokrycie nośnika substancją stabilizującą.

10 Znany jest z patentu Nr 51676, sposób wytwarzania katalizatorów molibdenowo-kobaltowych na bazie tlenku glinowego jako nośnika. Według tego sposobu, zmieszany wodorotlenek glinu peptyzuje się wprost roztworem kwasu azotowego, zawierającego dodatek soli metalu stanowiącego składnik 15 aktywny katalizatora, następnie masę formuje się, suszy i praży, otrzymując gotowy katalizator lub nośnik zawierający część aktywnego składnika katalizatora. Otrzymane tym sposobem nośniki, wykazując odporność w temperaturze tylko do 600°C, 20 nie spełniają jednakże wymagań stawianych w przypadku stosowania ich w warunkach wyższych temperatur, które występują np. w przypadku konwersji metanu na wodór lub dopalaniu spalin.

25 Celem wynalazku było znalezienie takiego sposobu wytwarzania nośnika do katalizatorów, który przy niewielkiej ilości jonów stabilizujących termicznie, pozwalałby na uzyskanie nośnika na bazie tlenku glinowego o wysokiej wytrzymałości na 30 temperaturę rzędu 1200°C.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że cel ten można osiągnąć, jeżeli peptyzacji roztworem kwasu azotowego podda się wodorotlenek glinowy po wprowadzeniu doń jonów baru, lecz przed kalcynacją.

Najkorzystniej peptyzację prowadzi się wodnym roztworem kwasu azotowego o stężeniu 0,2–10% wagowych. Wodorotlenek glinu, poddawany peptyzacji zgodnie z wynalazkiem może zawierać oprócz jonów baru inne domieszki, stanowiące w całości lub w części aktywne składniki katalizatora, takie jak metali lub związki metali IV, VI lub VIII grupy układu okresowego.

Jest oczywiste, że zastosowanie jako surowca wodorotlenku glinowego zawierającego jony baru eliminuje operację ich wprowadzania, co nie zmienia istoty niniejszego wynalazku.

Wprowadzenie jonów barowych do wodorotlenku glinu, połączone według wynalazku z późniejszą peptyzacją rozcieńczonym kwasem azotowym prowadzi do otrzymania tlenku glinu wykazującego bardzo wysoką stabilność termiczną, tj. do 1200°C przy wielokrotnie mniejszej ilości dodatku stabilizującego, w porównaniu ze znanymi sposobami (począwszy od 1%). Prawdopodobnie w czasie peptyzacji, jony baru sytuują się tylko w szczególnie korzystnych dla stabilizacji centrach tlenku glinu i w związku z tym już niewielki ich dodatek znacznie podwyższa stabilność. Wynika z tego, że jony barowe łącznie z peptyzacją dają niewątpliwie efekt synergetyczny. Wynalazek wykazuje także i tę zaletę, że eliminuje możliwość niekorzystnego zatykania się porów nośnika, o czym była mowa wyżej.

Wynalazek został poniżej zilustrowany na przykładach, z których pierwszy dotyczy otrzymywania nośnika jak i różnych katalizatorów na jego bazie.

Przykład I. Bardzo dokładnie odmyty, na gorąco od ługów macierzystych, wodorotlenek glinu do uzyskania przesącza o przewodnictwie elektrycznym poniżej 60 μ S, po wysuszeniu w temperaturze 110°C zarabia się roztworem soli barowej najkorzystniej azotanu. Podczas tej operacji można również wprowadzić do wodorotlenku glinu, wodorotlenek amonowy w postaci wody amoniakalnej. Wodorotlenek następnie suszy się i miele i w końcu poddaje peptyzacji, około 2% kwasem azotowym. Otrzymaną pastę formuje się w tabletki lub wytłoczki. Formować można również podsuchzoną masę. Uformowany nośnik suszy się w temperaturze 450 do 550°. Uzyskuje się nośnik o stabilności termicznej do 1200°C. Na wyprażony nośnik można nanosić odpowiednie metale przez impregnację roztworem związku lub związków metali, najkorzystniej azotanów. Zabieg impregnacji można powtarzać kilkakrotnie, za każdym razem susząc katalizator w temperaturze wzrastającej od 80 do 200°C, i na koniec prażąc w temperaturze 450 do 550°C.

Próbki otrzymanego jak wyżej stabilnego tlenku poddano treningowi termicznemu, polegającemu na 3 godzinnym prażeniu w następujących temperaturach 500, 700, 900, 1150 i 1250°C. Własności próbek po treningu przedstawiają się następująco:

Temperatura °C	Powierzchnia właściwa m ² /g	Sumaryczna objętość cm ³ /g	Skład fazowy
500	300	0,55	γ Al ₂ O ₃
700	180	0,65	γ Al ₂ O ₃
900	145	0,50	γ Al ₂ O ₃
1150	35	0,35	$\gamma + \delta +$ ślady Al ₂ O ₃
1250	25	0,30	$\delta +$ ślady α Al ₂ O ₃

Przykład II. W celu otrzymania katalizatora molibdenowego do hydroodsiarczania i hydorracji, 710 g rozdrobnionego technicznie siarczanu glinu rozpuszcza się w 715 g 48%-owego ługu sodowego w temperaturze 115°C. Po rozpuszczeniu rozcieńcza się, dolewając 1100 g gorącej wody i odstawia do ostygnięcia. Zimny roztwór glinu sodowego odsącza się od wytrąconych substancji. Następnie, przez doprowadzenie 580 g 25%-owego kwasu azotowego wytrąca się wodorotlenek glinu, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 70°C przy pH=6,5. Wytrącony wodorotlenek glinu odsącza się, przemywa gorącą wodą do przewodnictwa elektrycznego przesącza 30 μ S i wilgotny wodorotlenek glinowy zarabia się z 36 g 10%-owego azotanu barowego, dodaje się 7 g 25%-owego wodorotlenku amonowego i miesza. Odparowuje się nadmiar wody, susząc w wzrastającej od 80 do 100°C temperaturze przez 24 godziny i miele wysuszony wodorotlenek do granulacji poniżej 0,75 mm. Tak przygotowany wodorotlenek glinu zarabia się roztworem, otrzymanym przez rozpuszczenie 21,5 g molibdenianu amonu w 50 g 1%-owego kwasu azotowego stanowiącego peptyzator. Następnie masę suszy się w temperaturze 100°C przez 6 godzin, pastylkuje, suszy w temperaturze wzrastającej od 80 do 200°C przez 24 godziny, a następnie praży w temperaturze od 450 do 500°C przez 6 godzin. Tak przygotowany katalizator zawiera 16,5% MoO₃, 2,1% BaO i 81,4% uwodnionego tlenku glinu. Wykazuje termostabilność do 1200°C.

Przykład III. W celu otrzymania katalizatora do utleniania węglowodorów, 181 g technicznego wodorotlenku glinowego, o zawartości około 20% wilgoci, rozpuszcza się w 220 g 42%-owego ługu sodowego w temperaturze 115°C. Po rozpuszczeniu rozcieńcza się dolewając 1040 g gorącej wody i po ostygnięciu odsącza się zanieczyszczenia stałe. Z przesącza mieszaniną 413 g 25%-owego kwasu azotowego i 125 g 25%-owego kwasu siarkowego wytrąca się wodorotlenek glinu w temperaturze 72°C, przy pH = 6,8. Wytrącony wodorotlenek glinu odsącza się, przemywa gorącą wodą do przewodnictwa elektrycznego przesącza 40 μ S i wilgotny wodorotlenek zarabia z 34,5 g 10 procentowego azotanu barowego, dodaje 5 g 25%-owego wodorotlenku amonowego i miesza. Odparowuje się nadmiar wody, susząc we wzrastającej temperaturze od 80 do 100°C przez 24 godziny i miele wysuszony wodorotlenek do granulacji poniżej 0,75 mm. Tak przygotowany wodorotlenek glinu zarabia się roz-

tworem, otrzymanym przez rozpuszczenie 38 g azotanu manganowego w 45 g 2%-wego kwasu jako peptyzatora i formuje. Następnie granulki suszy się w temperaturze wzrastającej od 80 do 200°C przez 24 godziny, po czym praży w temperaturze od 450 do 520°C przez 5 godzin. Tak przygotowany katalizator zawiera 13% MnO_2 , 2,2% BaO i 84,8% uwodnionego tlenku glinu. Wykazuje termostabilność do 1200°C.

Przykład IV. W celu otrzymania katalizatora do utleniania węglowodorów lub dopalania spalin, wodorotlenek glinu taki jak według przykładu I o granulacji poniżej 0,75 mm zarabia się 5%-wym kwasem azotowym i formuje w wycieczki. Następnie suszy się w temperaturze od 80 do 200°C przez 24 godziny, po czym praży w temperaturze od 450 do 530°C przez 5 godzin. Wyprażony nośnik nasycza się 160 g 50%-wego azotanu miedzi, odsacza od niewchłoniętego roztworu, suszy we wzrastającej temperaturze od 80 do 130°C przez 9 godzin i nasycza pozostałą ilością roztworu azotanu miedziowego, ponownie suszy się w temperaturze wzrastającej od 80 do 200°C przez 24 godziny i praży w temperaturze od 450 do 530°C przez 4 godziny. Go-

towy katalizator zawiera 25,4% CuO , 1,9% BaO i 72,7% uwodnionego tlenku glinowego. Wykazuje termostabilność do 1200°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania termicznie stabilnego tlenku glinowego, zawierającego jony baru i stanowiącego nośnik katalizatorów, przez wprowadzenie jonów baru do wodorotlenku glinowego, wysuszenie masy jej kalcynacją, **znamienny tym**, że po wprowadzeniu jonów baru do wodorotlenku glinowego, lecz przed kalcynacją, masę peptyzuje się wodnym roztworem kwasu azotowego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że masę peptyzuje się wodnym roztworem kwasu azotowego o stężeniu 0,2—10% wagowych.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że peptyzuje się wodorotlenek glinu zawierający oprócz jonów baru, także inne domieszki stanowiące w całości lub części aktywne składniki katalizatora, takie jak metale lub związki metali IV, VI lub VIII grupy układu okresowego.

