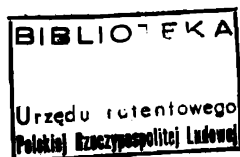




BOIj 11/44



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 44047

Kl. 12 g. 4/01

VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht“ MKP BOIj 11/44

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

**Sposób wytwarzania katalizatorów w postaci kulistej, odpornych na ścieranie,
zawierających tlenek glinowy lub z czystego tlenku glinowego**

Patent trwa od dnia 1 grudnia 1959 r.

Pierwszeństwo: 30 czerwca 1959 r.

(Niemiecka Republika Demokratyczna).

Wiadomo, że przy wytwarzaniu kulistych katalizatorów odpornych na ścieranie, zawierających tlenek glinowy albo z czystego tlenku glinowego, szczególnie korzystne są sposoby chemiczne. Tymi sposobami w porównaniu do mechanicznego kształtowania masy katalizatora na kule albo kształtki podobne do kul, osiąga się znacznie wyższą odporność na ścieranie i bardziej jednolitą wielkość ziarn. Czysto chemiczne sposoby wytwarzania opierają się na fakcie, że zasadowe sole glinowe tak zwane sole tlenku glinowego przechodzą w żel wodorotlenku glinowego w obecności sześciometylenoczworoaminy albo innych związków, które pod wpływem działania ciepła w obecności wody stają się silnie zasadowe na skutek hydrolizy. Praktycznie postępuje się w ten sposób, że mieszaninę wodnych roztworów zasadowych soli glinowych i sześciometylenoczworoaminy wkrapla się do gorącego oleju, przy czym wytrąca się żel wodoro-

tlenku glinowego, a krople zestalają się w postaci kulek. Początkowo jeszcze miękkie kulki poddaje się starzeniu w środowisku zasadowym, przemywa i w końcu stiszy. Twarde już kulki w zależności od późniejszego zastosowania można poddać dodatkowej obróbce termicznej. Powstają twarde, odporne na ścieranie kształtki jednakowej wielkości, które można stosować jako takie albo które dodatkowo nasycą się dodatkowymi substancjami katalitycznymi czynnymi.

Dalej proponowano przeprowadzić w postaci kulistej, w taki sam sposób, sproszkowaną masę katalizatora, zwłaszcza tlenki albo wodorotlenki przez dodanie zasadowych soli glinowych i sześciometylenoczworoaminy. W tym przypadku poddaje się wodny roztwór zasadowej soli glinowej i dodawane substancje stałe, mieleniu na mokro, dokładną zawiesinę zadaje sześciometylenoczworoaminą i mieszaninę tę wkrapla do gorącego oleju. Udaje się przez to np. w przypad-

ku wytwarzania kulek z czystego tlenku glinowego zastąpić znaczną część stosunkowo drogiej zasadowej soli glinowej, otrzymywanej przy zachowaniu szczególnych środków ostrożności, przez łatwiejsze do otrzymania tlenki albo wodorotlenki. W tym przypadku żel tlenku glinowego zawarty w zawieszynie, którą wkrapla się do gorącego oleju działa wiążąco w czasie przemiany w żel tlenku glinowego, dzięki czemu poszczególne cząstki stałe zawarte w zawieszynie wiążą się ze sobą trwale w czasie suszenia i ewentualnej dodatkowej obróbki termicznej, dzięki czemu powstają kulki twarde i odporne na ścieranie.

W znanych sposobach wytwarzania takich zoli z tlenku glinowego wychodzi się ze stężonych wodnych roztworów soli glinowych, korzystnie z chlorku glinowego. Do tych roztworów podczas ogrzewania wprowadza się porcjami sproszkowany glin. Początkowi rozpuszczania sproszkowanego glinu w kwaśnie reagującym roztworze soli glinowej towarzyszy często zjawisko zahamowania, po którym nagle zaczyna się gwałtownie reakcja. Mieszanina reakcyjna skłonna jest wtedy, przy silnym tworzeniu się piany, do przegrzania. Po rozpuszczeniu głównej ilości dodawanego proszku glinowego reakcja przebiega powoli tak, że potrzebny jest znaczny okres czasu do przygotowania roztworu zasadowej soli glinowej.

Znane są również możliwości wytwarzania zoli tlenku glinowego z glinu i kwasu solnego. Unika się przy tym niedogodności, które występują przy wytwarzaniu zolu tlenku glinowego z chlorku glinowego i sproszkowanego glinu. W porównaniu ze znanymi sposobami osiąga się w tym przypadku skrócenie czasu wytwarzania zoli tlenku glinowego. Proces rozpuszczania następuje znacznie szybciej i oprócz tego łatwiejszy jest do sterowania. Poza tym sposób ten daje znaczne korzyści ekonomiczne, ponieważ substancje wyjściowe są tańsze.

W przeciwieństwie do takiego zolu tlenku glinowego, który musi posiadać właściwości nie tylko przemiany w kulki żelu w obecności sześciometylenoczteroaminy i gorącego oleju, lecz również w przypadku domieszki stałych cząstek tlenku albo wodorotlenku musi działać wiążąco na te cząstki, stężenie kwasu solnego potrzebnego do rozpuszczenia glinu jest w szerokich granicach zmienne jak też ilość rozpuszczonego glinu może być bardzo różna.

Stwierdzono, że również przy przygotowywaniu

zoli tlenku glinowego o wymaganych specjalnych właściwościach potrzebnych do uzyskania katalizatorów kulistych z zawieszin tlenków i (lub) wodorotlenków w zolach tlenku glinowego przez dodawanie sześciometylenoczteroaminy i wkraplanie do gorącego oleju, można wyjść z kwasu solnego i glinu, jeżeli stężenie kwasu solnego wynosi 5 — 15% wagowych, a stosunek atomów glinu do atomów chloru w zolu wynosi 1,5:1 do 2:1. Jest przy tym obojętne czy glin wprowadzi się do kwasu solnego w postaci drobnego proszku, czy też zastosuje się grysik, wiórki albo ścinki aluminiowe, również takie jakie otrzymuje się z odpadów blachy z czystego aluminium. Tworząca się zasadowa sól glinu odpowiada przy stosunku atomów glinu do atomów chloru jak 2:1, wzorowi $Al_2(OH)_5Cl$. Ponieważ proces rozpuszczania glinu wprowadzonego do kwasu zaczyna się natychmiast, nie jest konieczne specjalne podgrzewanie mieszaniny reakcyjnej, co jest nieodzowne przy wytwarzaniu zolu z chlorku glinowego i sproszkowanego glinu. Uwalniające się ciepło reakcji wykorzystuje się do utrzymania roztworu w stanie wrzenia. Reakcję można dobrze opanować przez dodawanie porcjami glinu przy ciągłym mieszaniu, przy czym prowadzi ona w stosunkowo krótkim czasie do całkowitego rozpuszczenia dodatkowego metalu. Wyparowującą przy tym wodę trzeba odprowadzić z powrotem do roztworu, jeżeli nie pracuje się pod chłodnicą zwrotną. Czas trwania rozpuszczania dodawanego glinu zależy od jego czystości i wielkości ziarna i wynosi przy zastosowaniu grysiku glinowego około 3 — 6 godzin. Jeżeli stosuje się np. ścinki z odpadów blachy aluminiowej, wówczas przez zamalgamowanie ich roztworem chlorku rtęci ($HgCl_2$) okres wytwarzania zolu można skrócić.

Przykład. 650 g grysiku aluminiowego rozpuszcza się przez wprowadzenie porcjami mieszając do mieszaniny 1200 cm³ 38%-owego kwasu solnego i 3000 cm³ wody. Jako naczynie reakcyjne służy emaliowany zbiornik żelazny. Mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia dzięki wywiązującemu się ciepłu reakcji tak, że dopiero pod koniec reakcji potrzebne jest dodatkowe ogrzewanie w celu utrzymania temperatury wrzenia. Odparowującą wodę dodaje się z powrotem do roztworu. Czas rozpuszczania glinu wynosi około 4 godziny. Po odsączeniu roztworu zolu od śladów zanieczyszczeń rozpuszczonego metalu część roztworu zolu, którego całko-

węta objętość wynosi 3900 cm³ i który zawiera 316 g Al₂O₃ (litr i 128 g Cl/ litr odpowiednio do stosunku atomów Al : Cl jak 1 : 0,582, stosuje się do wytwarzania kuleczek zolu tlenku glinowego. W tym celu 948 cm³ wytworzonego roztworu zolu rozcieńczono 552 cm³ wody do stężenia 200 g Al₂O₃ /litr i po dodaniu 1026 g sproszkowanego bemitu dającego 68,7% pozostałości z prażenia poddaje przez wiele godzin mieleniu na mokro w młynie kulkowym. Do zawiesiny dodaje się jednakową objętość (1500 cm³) roztworu sześciometylenoczteroaminy, który zawiera 296 g sześciometylenoczteroaminy na litr. Po dalszym 15 minutowym okresie mielenia, tak otrzymaną zawiesinę kształtuje się w kulki w kolumnie z olejem ogrzanym do temperatury 25°C. Kulki oddzielone od oleju poddaje się starzeniu w 30%-owym roztworze sześciometylenoczteroaminy ogrzanym do temperatury 80°C w ciągu 20 godzin, a następnie przemywa wodą z amoniakiem, a w końcu wodą destylowaną. Następujące po tym stopniowe suszenie ewentualnie temperowanie przeprowadza się każdorazowo w ciągu 12 do 15 godzin w temperaturze 20°C i 110°C, następnie 1 godzinę w temperaturach 200°C, 300°C, 400°C i 4 godziny w temperaturze 500°C. W ten sposób otrzymuje się kulki odporne na ścieranie, zawierające 70% dodane-

go tlenku glinu, w odniesieniu do pozostałości z prażenia całkowitej zawartości substancji stałych w kulkach.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatorów w postaci kulistej, odpornych na ścieranie, zawierających tlenek glinowy lub z czystego tlenku glinowego przez wkraplanie mieszaniny zolu tlenku glinowego, który wytworzono przez rozpuszczenie metalicznego glinu w wodnym roztworze kwasu solnego i związków tlenkowych ewentualnie wodorotlenowych glinu i (lub) innych metali z dodatkiem środka tworzącego żel, do ogrzanej cieczy nie mieszającej się z wodą, poddawanie starzeniu kul utworzonych przez przemianę zolu tlenku glinowego w żel, następne przemycie, suszenie i temperowanie, znamienny tym, że stosuje się zol tlenku glinowego, który otrzymano przy zastosowaniu kwasu solnego o zawartości 5 — 15% wagowych HCl, do którego dodano glinu w takiej ilości, że stosunek atomów glinu do atomów chloru w zolu wynosi 1,5:1 do 2:1.

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy