

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 110 058

PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.10.78 (P. 210068)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.08.79

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1981

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.². C01F 7/34

Twórcy wynalazku: Barbara Ozimek, Jerzy Grzechowiak, Bohdan Radomyski

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

Sposób wytwarzania wysokoporowatego tlenku glinu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wysokoporowatego tlenku glinu o niskiej masie nasypowej i dużej powierzchni właściwej, przeznaczonego do wytwarzania nośników katalizatorów, katalizatorów i sorbentów.

Znane są ogólnie trzy grupy metod wytwarzania wodorotlenku glinu jako prekursora tlenku glinu, a mianowicie: przez działanie kwasów na gliniany, zasad na sole glinu i hydroliza organicznych związków glinu. W zależności od przeznaczenia tlenku glinu wodorotlenki poddawane są dalszej stosowanej obróbce.

Znane metody podwyższania porowatości tlenku glinu i jej kształtowanie stanowią na ogół oddzielny etap preparatyki. Operacja taka według starszych metod polega na wprowadzaniu związków organicznych, które następnie wypala się. Według nowszych metod polega na wprowadzaniu związków powierzchniowo czynnych lub wielkocząsteczkowych polimerów rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych w wodzie, albo na obróbce wodorotlenków glinu niższymi alkoholami alifatycznymi lub roztworami polimerów, które usuwa się w dalszym etapie przez ekstrakcję, a następnie regeneruje się.

Z opisu polskiego patentu tymczasowego nr 100199 znany jest sposób otrzymywania aktywnego tlenku glinu o dużej czystości i zróżnicowanej strukturze porowatej polegający na strącaniu wodorotlenku glinu z glinianu sodu za pomocą kwasów, najkorzystniej azotowego, w obecności chlorku amonowego w środowisku alkalicznym, przy pH od 8 do 10 w temperaturze od 40 do 80°C, a następnie odsączeniu wodorotlenku glinu i przemywaniu wodą, po czym formowaniu i kalcynacji. Wytworzony tym sposobem tlenek glinu charakteryzuje się ciężarem nasypowym 500–600 kg/m³, objętością porów od 0,75–0,88 cm³/g, udziałem porów o promieniu większym od 15 nm w granicach 30–35% oraz powierzchnią właściwą około 270 m²/g. Tlenek ten znajduje zastosowanie w procesie reformowania benzyn oraz hydroodsiarczaniu lekkich frakcji ropy naftowej, natomiast nie nadaje się jako nośnik katalizatorów do przeróbki wysokowrzących frakcji ropy naftowej, ze względu na zbyt małą porowatość ogólną i zbyt mały udział objętości porów o promieniu powyżej 5 nm.

Celem wynalazku jest znalezienie sposobu wytwarzania w jednym zasadniczym procesie tlenku glinu o jeszcze wyższej porowatości i zróżnicowaniu porów.

Cel ten osiągnięto sposobem według wynalazku, którego przedmiotem jest wytwarzanie wysokoporowatego tlenku glinu i który polega na strącaniu wodorotlenku glinu z soli glinu za pomocą zasad, przy pH w granicach 8 do 10 i temperaturze od 40 do 80°C po czym otrzymany wodorotlenek glinu poddaje się przemywaniu i suszeniu, a w końcowym etapie procesu — formowaniu i kalcynacji. Istotą wynalazku jest to, że strącanie prowadzi się za pomocą wodorotlenku sodu w obecności soli amonowych, zaś wysuszony wodorotlenek glinu zarabia się na pastę przy pomocy wody, roztworów soli amonowych, najkorzystniej chlorku amonowego lub roztworów kwasów, korzystnie kwasu solnego, azotowego bądź fluorowodorowego.

Nieoczekiwanie okazało się, że jeżeli podczas wytwarzania tlenku glinu z soli glinu strącanie prowadzi się wodorotlenkiem sodu wobec soli amonowych, peptyzację wodą bądź roztworami kwasów lub soli amonowych, to wówczas uzyskuje się wodorotlenek glinu o bardzo małym ciężarze nasypowym zanieczyszczony znaczną ilością jonów azotanowych, które podczas obróbki termicznej ulegają rozkładowi, dając w efekcie wysokoporowaty glenek glinu, bez potrzeby dodatkowych operacji mających na celu podniesienie porowatości. Takiego efektu nie można było uzyskać np. ogólnie znaną metodą strącania wodorotlenku glinu z soli glinu za pomocą amoniaku i peptyzacji za pomocą kwasów.

Uzyskane sposobem według wynalazku tlenki glinu charakteryzują się większą objętością porów, do 1,4 cm³/g, wyższym udziałem objętości porów o promieniu większym od 5 mm, w granicach od 60 do 70%, większą powierzchnią właściwą, zawierającą się w granicach 299–327 m²/g oraz znacznie niższym ciężarem nasypowym, w granicach 290–400 kg/m³, w porównaniu do tlenków glinu wytwarzanych znanymi sposobami. Dzięki temu uzyskuje się zmniejszenie masy ładunku reaktora i zdolność katalizatora do kumulowania większej ilości wysokocząsteczkowych połączeń co wpływa korzystnie na przedłużenie żywotności katalizatorów, nośników i sorbentów. Takie cechy tlenku glinu predestynują go szczególnie do przeróbki wysokowrzących frakcji ropy naftowej.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w trzech przykładach wykonania.

Przykład I. Do wytrącalnika ze stali kwasoodpornej wprowadza się roztwór składający się z 500 cm³ wody i 100 g chlorku amonu, a następnie podgrzewa się do temperatury 70°C. Przy ciągłym mieszaniu roztworu wprowadza się 3 dm³ azotanu glinu o stężeniu 70 g Al₂O₃/dm³ i równocześnie: dozuję 25% wodorotlenek sodu tak, aby pH roztworu w wytrącalniku wynosiło 9 ± 0,5. W czasie wytrącania utrzymuje się temperaturę 70°C. Otrzymany wodorotlenek glinu odsącza się na lejeku Buchnera i przemywa 6 dm³ wody. Tak otrzymaną masę suszy się w temperaturze 110°C i rozdrabnia w młynie kulowym. Wodorotlenek glinu zarabia się 0,159 n kwasem azotowym, formuje suszy i kalcynuje. Spreparowany tym sposobem nośnik ma następujące własności fizyko-chemiczne:

Masa nasypowa	405 kg/m ³
Średni promień porów	7,09 nm
Całkowita objętość porów	1,06 cm ³ /g
Udział porów o promieniu R > 5 nm	68,8%
Powierzchnia właściwa	299 m ² /g

Przykład II. Przy tym samym toku wytrącania co w przykładzie I i zastosowaniu jako peptyzatora 0,159 n roztworu chlorku amonowego własności fizyko-chemiczne uzyskanego nośnika są następujące:

Masa nasypowa	294 kg/m ³
Średni promień porów	8,62 nm
Całkowita objętość porów	1,41 cm ³ /g
Udział porów o promieniu R > 5 nm	69,2%
Powierzchnia właściwa	327 m ² /g

Przykład III. Przy tym samym toku wytrącania co w przykładzie I i zastosowaniu jako cieczy zarabiającej wody, własności fizyko-chemiczne uzyskanego nośnika są następujące:

Masa nasypowa	326 kg/m ³
Średni promień porów	8,29 nm
Całkowita objętość porów	1,19 cm ³ /g
Udział porów o promieniu R > 5 nm	76,9%
Powierzchnia właściwa	187 m ² /g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wysokoporowatego tlenku glinu, polegający na strącaniu wodorotlenku glinu z soli glinu za pomocą zasad, przy pH w granicach od 8 do 10 i temperaturze od 40 do 80°C, po czym otrzymany wodorotlenek glinu poddaje się przemywaniu i suszeniu, a w końcowym etapie procesu formowaniu i kalcynacji,

znamienny tym, że strącanie prowadzi się za pomocą wodorotlenku sodu w obecności soli amonowych, zaś wysuszony wodorotlenek glinu zarabia się na pastę przy pomocy wody.

2. Sposób wytwarzania wysokoporowatego tlenku glinu, polegający na strącaniu wodorotlenku glinu z soli glinu za pomocą zasad, przy pH w granicach od 8 do 10 i temperaturze od 40 do 80°C, po czym otrzymany wodorotlenek glinu poddaje się przemywaniu i suszeniu, a w końcowym etapie procesu formowaniu i kalcynacji, znamienny tym, że strącanie prowadzi się za pomocą wodorotlenku sodu w obecności soli amonowych, zaś wysuszony wodorotlenek glinu zarabia się na pastę przy pomocy roztworów soli amonowych, najkorzystniej chlorku amonowego.

3. Sposób wytwarzania wysokoporowatego tlenku glinu, polegający na strącaniu wodorotlenku glinu z soli glinu za pomocą zasad, przy pH w granicach od 8 do 10 i temperaturze od 40 do 80°C, po czym otrzymany wodorotlenek glinu poddaje się przemywaniu i suszeniu, a w końcowym etapie procesu formowaniu i kalcynacji, znamienny tym, że strącanie prowadzi się za pomocą wodorotlenku sodu w obecności soli amonowych, zaś wysuszony wodorotlenek glinu zarabia się na pastę przy pomocy roztworów kwasów, korzystnie kwasu solnego, azotowego lub fluorowodorowego.