



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 04.V.1968 (P 126 805)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.IX.1971

Kl. 12 g, 4/01

9/12
MKP B 01 j, 4/01

UKD

Współtwórcy wynalazku: Zdzisław Tomasik, Józef Wrzyszczyński, Stefan Kula, Ludwik Zalewski

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania porowatego tlenku glinu służącego jako nośnik katalizatorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania porowatego tlenku glinu o wysokiej powierzchni właściwej i odpowiedniej strukturze porowatej, służącego jako nośnik katalizatorów.

Tlenek glinu otrzymany różnymi sposobami jest powszechnie stosowany jako nośnik katalizatorów. Od tlenku glinu wymaga się odpowiedniej struktury porowatej. Mikro- i makropory kształtują się w czasie preparatyki tlenku glinu, w czasie suszenia wodorotlenku glinu i jego kalcynacji. Właściwości końcowego produktu zależą w szerokim zakresie od parametrów preparatyki, takich jak rodzaj związków wyjściowych, temperatura i sposób wytrącania, czas mycia, sposób formowania masy wodorotlenku glinu, czas i temperatura kalcynacji.

Znany jest sposób wytwarzania Al_2O_3 przez hydrolizę alkoholów glinu. Sposobem tym wytwarza się nośnik wówczas, gdy wymagana jest jego wysoka czystość, a szczególnie jeżeli nośnik nie może zawierać metali alkalicznych, żelaza i krzemu.

Sposób ten polega na tym, że alkohol glinu hydrolizuje się we wrzącej wodzie, powstały alkohol oddestylowuje się, a wodną zawiesinę otrzymanego wodorotlenku glinu albo zagęszcza przez odparowanie wody, albo odsącza. Tak otrzymaną masę formuje się w ziarna pastylki lub kulki o średnicy kilku milimetrów, suszy w temperaturach do 150°C, a potem poddaje kalcynacji w temperaturze 400 do 700°C. Na wytworzony w ten sposób nośnik

2

wprowadza się składniki aktywne, impregnując ziarna odpowiednimi solami metali i ponownie ogrzewa w atmosferze utleniającej lub redukującej. Otrzymany produkt jest gotowym katalizatorem.

5 W wyniku postępowania według znanego sposobu otrzymuje się nośniki, które w całej swojej masie mają jednorodną strukturę. Produkty takie mają stosunkowo niewielką ilość makroporów o średnicy 500 do 10000 Å, tworzących się w wyniku odwodnienia wodorotlenku glinowego. Dla zwiększenia ilości makroporów w znanych rozwiązaniach wprowadza się często do nośnika substancje porotwórcze, które jednak wnoszą szkodliwe dla katalizatora zanieczyszczenia i zmniejszają jego wytrzymałość mechaniczną. Z punktu widzenia skuteczności działania katalizatora w wielu wypadkach pożądanym jest, aby osadzony był na tlenku glinu o różnej, niejednorodnej strukturze.

20 Celem wynalazku jest uzyskanie nośnika o niejednorodnej strukturze, który posiada dużą ilość makroporów, powstających bez zastosowania substancji porotwórczych, przy jednoczesnej wysokiej wytrzymałości mechanicznej.

25 Cel ten został osiągnięty przez wprowadzenie do wodnej zawiesiny wodorotlenku glinu otrzymanego przez hydrolizę alkoholu glinu, rozdrobnionego tlenku glinu kalcynowanego w temperaturze od 500 do 900°C. Tlenek ten wprowadza się w ilości 20—30 80% wagowych w przeliczeniu na nośnik.

Kalcynowany tlenek glinowy, otrzymany korzystnie przez hydrolizę alkoholanu glinu, rozdrabnia się do ziaren poniżej 0,2 mm i zarabia mokrym wodorotlenkiem glinu, otrzymanym oddzielnie przez hydrolizę alkoholanu glinu. Powstała w wyniku zarabiania masę formuje się w odpowiednie kształtki, suszy i kalcynuje w zwykły sposób, korzystnie w temperaturach od 400 do 600°C. Tak otrzymany nośnik ma strukturę niejednorodną, składa się bowiem z ziaren tlenku glinowego kalcynowanego w temperaturze od 500—900°C oraz tlenku glinu kalcynowanego w temperaturze od 400 do 700°C. Taki nośnik posiada również niejednorodny system porów — mikropory w ziarnach tlenku glinu oraz makropory między ziarnami tlenku glinu. Stwierdzono, że wodorotlenek glinowy otrzymany przez hydrolizę alkoholatów glinu bardzo silnie wiąże kalcynowany w wysokich temperaturach tlenek glinu, co prowadzi do uzyskania nośnika posiadającego wysoką wytrzymałość mechaniczną.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że zamiast tlenku glinu kalcynowanego w określonej temperaturze mieszczącej się w zakresie temperatur od 500 do 900°C, wprowadza się mieszaninę tlenków, kalcynowanych w różnych temperaturach, mieszczących się w zakresie temperatur od 500 do 900°C. Taka kombinacja tlenków glinu pozwala otrzymać nośnik zawierający różnotemperaturowe odmiany Al_2O_3 , przez co uzyskuje się niejednorodną strukturę o bardzo korzystnych własnościach.

Składniki aktywne katalizatora jak sole metali lub kwasy mineralne, można wprowadzić do wodnej zawiesiny wodorotlenku glinowego, służącego do zarabiania ziaren tlenku glinu, można je wprowadzić na ziarna kalcynowanego tlenku glinowego, wreszcie aktywatory te mogą być wprowadzone w dowolny sposób (np. impregnacja, naparowanie itp.) do gotowych kształtek nośnika.

Wynalazek jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania nośników katalizatorów stosowanych do reformowania benzyn. Aktywność katalizatorów na nośnikach według wynalazku porównano z aktywnością katalizatora na nośniku otrzymanego według znanych sposobów.

Przykład. Nośnik I otrzymano według znanego sposobu, hydrolizując 200 g izopropanolanu glinu w 1 litrze wrzącej wody. Do zawiesiny wprowadzono 2,5 ml stężonego HCl, po czym dodano 0,3 g platyny w postaci wodnej zawiesiny koloidalnego siarczku platyny. Do masy dodano następnie 10 ml 10% wody utlenionej. Odparowano częściowo wodę, uzyskując wilgotną masę, którą formowano w nitki przez wytłaczanie. Produkt suszono 12 godzin w 150°C po czym kalcynowano w 6 godzin w temperaturze 600°C.

W celu otrzymania nośnika II sposobem według wynalazku 100 g izopropanolu glinu hydrolizowano w 0,5 l wrzącej wody, odparowano alkohol i wodę, a otrzymany wodorotlenek glinu kalcynowano 12 godzin w temperaturze 750°C. Otrzymany tlenek glinu zmielono w młynku kulowym i przesiano przez sito 0,2 mm. Następnie hydrolizowano dalsze 100 g izopropanolu glinu w 0,5 l wrzącej wody. Do

wodnej zawiesiny powstałego wodorotlenku glinu wprowadzono uprzednio otrzymany tlenek glinu. Dodano 2,5 ml stężonego HCl, 0,3 g platyny w postaci wodnej zawiesiny koloidalnego siarczku platyny i po dokładnym wymieszaniu dodano 10 ml 10% wody utlenionej. Otrzymaną masę zagęszczono, odparowując wodę, do konsystencji przydatnej do formowania przez wytłaczanie. Nitki katalizatora suszono 12 godzin w 150°C, po czym kalcynowano 6 godzin w temperaturze 550°C.

W celu otrzymania nośnika III, hydrolizowano 324 g etanolu glinu w 3 l wrzącej wody. Zawiesinę wodorotlenku glinu podzielono na trzy równe części — A, B, C. Część A wysuszono i kalcynowano 16 godzin w 600°C, część B wysuszono i kalcynowano 16 godzin w 750°C. Otrzymane tlenki glinu A i B zmielono w młynku kulowym i przesiano przez sito 0,1 mm. Do części C wprowadzono 5 ml stężonego HCl oraz 0,6 g platyny w postaci kompleksu Kellera $Pt(NH_3)_4Cl_2$. Następnie dodano tlenki A i B, masę wymieszano i formowano przez wytłaczanie. Nitki katalizatora suszono 12 godzin w 150°C i kalcynowano 6 godzin w temperaturze 550°C.

Aktywność katalizatorów badano w procesie reformowania benzyny z ropy romaszkińskiej. Surowa benzyna o liczbie oktanowej 44 metodą motorową była traktowana w laboratoryjnym aparacie kontaktowym, pracującym z obiegiem gazów, w obecności katalizatorów otrzymanych według przykładów 1—3. Ciśnienie we wszystkich doświadczeniach wynosiło 50 atm., stosunek gazu obiegowego do surowca 1200 Nl/l, temperatura 480°C. Otrzymane rezultaty wskazują na wyraźną przewagę katalizatorów otrzymanych z nośników II i III w porównaniu do katalizatora otrzymanego z nośnika I. Katalizator z nośnika I przy obciążeniu 75 ml surowca na 50 ml katalizatora na godzinę daje produkt o liczbie oktanowej 87,0 z wydajnością 81,9% wagowych. Katalizator z nośnika III przy dwukrotnie większym obciążeniu — 150 ml surowca na 50 ml katalizatora na godzinę daje produkt o liczbie oktanowej 82,7 z wydajnością 84,5% wagowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania porowatego tlenku glinu, służącego jako nośnik katalizatorów polegający na tym, że alkohol glinu hydrolizuje się w wodzie, z uzyskanej wodnej zawiesiny oddziela się wodorotlenek glinu, który formuje się w kształtki, suszy i kalcynuje w temperaturze od 400 do 700°C, **znamienny tym**, że do wodnej zawiesiny wodorotlenku glinu wprowadza się w ilości 20—80% wagowych rozdrobnionego tlenku glinu, kalcynowanego w temperaturze mieszczącej się w zakresie temperatur od 500 do 900°C.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zamiast tlenku glinu kalcynowanego w określonej temperaturze, do wodnej zawiesiny wodorotlenku glinu wprowadza się mieszaninę tlenków glinu, kalcynowanych w różnych temperaturach mieszczących się w zakresie temperatur od 500 do 900°C.