



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.03.68 (P. 126042)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1976

MKP B01j 11/00

Int. Cl.² B01J 21/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Adam Grot, Tadeusz Krajewski, Witold Janiczek,
Tadeusz Romotowski

Uprawniony z patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób wytwarzania nośnika katalizatorów z tlenku glinu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nośnika katalizatorów zawierającego tlenek glinu Al_2O_3 jako składnik główny, charakteryzującego się dobrymi własnościami mechanicznymi, ogniotrwałością i możliwością formowania kształtek o rozmaitych wymiarach. Nośnik ten jest odpowiedni do osadzenia substancji aktywnych przez impregnację w roztworach, albo pokrywanie metalami ciężkimi lub ich związkami i otrzymania tym sposobem katalizatorów różnych procesów chemicznych szczególnie wysokotemperaturowych.

Znane sposoby otrzymywania nośników na bazie tlenku glinu przewidują zastosowanie formy gamma Al_2O_3 . Nośniki otrzymywane z tej formy tlenku glinu nie nadają się do sporządzania katalizatorów procesów wysokotemperaturowych ponieważ w wyniku powolnego przechodzenia formy gamma Al_2O_3 w trwałą formę alfa Al_2O_3 katalizatory są niestabilne i wykazują słabe własności mechaniczne. Przeprowadzenie formy gamma Al_2O_3 w formę alfa Al_2O_3 w uformowanych nośnikach powoduje osłabienie własności mechanicznych i poważne odkształcenia, a poza tym forma gamma Al_2O_3 powoduje znaczne trudności przy odpowiednim kształtowaniu nośnika. Nośniki otrzymane na bazie gamma Al_2O_3 wykazują następujące właściwości: wytrzymałość na zgniatanie w kierunku równoległym do osi pierścienia 60—130 kG/cm², wytrzymałość na zgniatanie w kierunku poprzecznym do osi pierścienia 10—22 kG/

2

/cm², porowatość otwarta 50—60% objętościowych, ścieralność w postaci pozostałości po bębnowaniu poniżej 80% wagowych.

W przypadku zastosowania formy alfa Al_2O_3 do formowania nośnika wymienione niedogodności nie występują, lecz otrzymany nośnik wykazuje zwartą budowę o małej porowatości, która z kolei powoduje trudności przy osadzaniu pierwiastków aktywnych — wymaga stosowania wielokrotnych impregnacji i uniemożliwia otrzymanie katalizatorów o zawartości pierwiastka aktywnego rzędu kilkunastu procent. Właściwości nośników preparowanych na bazie alfa Al_2O_3 : wytrzymałość na zgniatanie w kierunku równoległym do osi pierścienia 370—500 kG/cm², wytrzymałość na zgniatanie w kierunku prostopadłym do osi pierścienia powyżej 100 kG/cm², porowatość otwarta poniżej 35% objętościowych, ścieralność nie niższa niż 95% wagowych.

Sposób otrzymywania nośnika katalizatorów według wynalazku usuwa wymienione niedogodności i pozwala na uzyskanie nośników o odpowiednio dużej porowatości, dobrych własnościach mechanicznych. Katalizatory otrzymane z tych nośników mają wysoką aktywność i trwałość.

Sposób według wynalazku polega na stosowaniu jako surowca wyjściowego do otrzymywania nośników mieszaniny form alfa i gamma Al_2O_3 o składzie ilościowym 5—50% gamma Al_2O_3 i 95—50% alfa Al_2O_3 . Formę alfa Al_2O_3 otrzymuje

się z gamma Al_2O_3 przez jej spiekanie w temperaturze 1400°—1600°C przez okres 1—3 godzin. Jako czynniki wiążące i ułatwiające formowanie stosuje się dodatki nieorganiczne jak: tlenek wapnia lub tlenek magnezu albo dowolne ich kombinacje, w ilości 6—10% w stosunku do Al_2O_3 , lub organiczne jak guma arabska, skrobia, żelatyna, metyloceluloza itp., w ilościach 2—5% w stosunku do Al_2O_3 . Masa składająca się z mieszaniny form alfa i gamma Al_2O_3 oraz środków wiążących daje się łatwo formować w odpowiednie kształtki nośnika.

Uformowany nośnik poddaje się suszeniu i następnie spiekaniu w temperaturze 1400—1600°C w czasie 1—3 godz. otrzymując wytrzymałe i nieścieralne kształtki o minimalnym i równomiernym skurczu oraz wysokiej porowatości.

Skomplikowane procesy zachodzące w czasie spiekania w podanym zakresie składu pozwalają uzyskać odpowiednie właściwości, gdyż postać alfa stanowi w procesie obróbki cieplnej szkielec i ośrodki krystalizacji i rekrytalizacji a postać gamma Al_2O_3 ułatwia spojenie ziarn przez utworzenie mostków, przy czym w tym przypadku nie powstają zamknięte pory ani nie dochodzi do obniżenia średnic porów. W wyniku tego postać gamma przechodzi w postać alfa i następuje stabilizacja nośnika.

Nośniki otrzymane sposobem według wynalazku wykazują: wytrzymałość na zgniatanie w kierunku równoległym do osi pierścienia 200—430 kg/cm^2 , wytrzymałość na zgniatanie w kierunku poprzecznym do osi pierścienia 35—80 kg/cm^2 , porowatość otwartą 35—45% objętościowych, ścieralność powyżej 80% wagowych.

Otrzymane opisanym sposobem nośniki są odpowiednie do sporządzania na ich bazie różnych katalizatorów jak: katalizatorów do konwersji węglowodorów i parę wodną na mieszaninę gazów H_2 , CO , CO_2 , redukcji odpadkowych tlenków azotu przy produkcji kwasu azotowego, utleniania tlenku węgla w spalinach itp.

Przykład I. 1000 g gamma Al_2O_3 o zawartości 98% Al_2O_3 i SiO_2 poniżej 0,1% spiekano w temperaturze 1500°C przez okres 3 godz. Otrzymany alfa Al_2O_3 rozdrobniono w moździerzu i odsiano frakcję o wielkości ziarn poniżej 63 mikronów. Sporządzono masę o składzie: 800 g alfa

Al_2O_3 , 200 g gamma Al_2O_3 , 30 g MgO i 30 g CaO i 500 g H_2O . Masę poddano zgranulowaniu i suszeniu do zawartości wody około 15%, a następnie uformowano w pierścienie Raschiga przy nacisku 1000 kg/cm^2 . Po wysuszeniu nośnika spiekano w temperaturze 1500—1600°C przez okres 1 godz.

Otrzymany nośnik nasycono roztworem azotanu niklawego i w temperaturze 500°C rozłożył azotan na tlenek niklawy, otrzymując tym sposobem katalizator do konwersji węglowodorów z parą wodną na mieszaninę gazów H_2 , CO , CO_2 .

Przykład II. 1000 g gamma Al_2O_3 o zawartości 98% Al_2O_3 i SiO_2 poniżej 0,1% spiekano w temp. 1500°C przez okres 3 godzin.

Otrzymany alfa Al_2O_3 rozdrobniono w moździerzu i odsiano frakcję o wielkości ziarn poniżej 63 mikronów. Sporządzono masę o składzie: 900 g alfa Al_2O_3 , 100 g gamma Al_2O_3 oraz 30 g skrobi w roztworze wodnym.

Z masy uformowano blok w kształcie prostopadłościanu o wymiarach $40 \times 40 \times 150$ przetykany równoległe biegnącymi kanalikami o szerokości 2 mm, który po wysuszeniu poddano spiekaniu w temperaturze 1500—1600°C w utleniającej atmosferze pieca gazowego. Blok po wypaleniu nie wykazuje prawie żadnych deformacji w stosunku do pierwotnego kształtu. Po nasyceniu bloku solami palladu otrzymuje się katalizator do redukcji paliwem gazowym wylotowych tlenków azotu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nośnika z tlenku glinu Al_2O_3 , nadającego się do przygotowania katalizatorów wysokotemperaturowych reakcji gazowych, **znamienny tym**, że nośnik formuje się z mieszaniny gamma i alfa Al_2O_3 o składzie 5—50% gamma Al_2O_3 i 95—50% alfa Al_2O_3 oraz substancji ułatwiających formowanie jak MgO i/lub CaO w ilości 6—10% lub dodatków organicznych jak guma arabska, skrobia, żelatyna, metyloceluloza w ilości 2—5% w stosunku do Al_2O_3 , a po wysuszeniu i uformowaniu, nośnik wypala się w temperaturze 1400—1600°C w czasie 1—3 godzin, przy czym jako alfa Al_2O_3 stosuje się alfa Al_2O_3 otrzymany z gamma Al_2O_3 przez spiekanie go w temperaturze 1400—1600°C przez 1—3 godzin i rozdrobnienie.