



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.10.74 (P. 175248)

Pierwszeństwo: 31.10.73 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 16.10.1978

MKP C01f 7/02
B01j 11/58

Int. Cl.² C01F 7/02
B01J 21/12

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Snamprogetti S.p.A Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania stabilizowanego tlenku glinu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilizowanego tlenku glinu o wysokiej trwałości mechanicznej i cieplnej w zasadzie nie zawierającego tlenków krzemu, zwłaszcza stosowanego jako katalizator lub nośnik katalizatorów reakcji chemicznych prowadzonych w fazie niejednorodnej.

Wiadomo, że gdy procesy chemiczne oparte są na reakcjach chemicznych, prowadzonych przy użyciu katalizatorów w fazie niejednorodnej, katalizator ulega nieodwracalnym przemianom, obniżającym jego skuteczność i wymaga częstej wymiany. Łatwiej jest prowadzić proces, gdy zmniejsza się prędkość tych przemian, co przedłuża okres skutecznego stosowania katalizatora.

Na ogół aktywność katalizatorów fazy niejednorodnej wzrasta ze wzrostem powierzchni katalizatora, stykającej się z reagentami. W tym celu stosuje się katalizatory o dużej porowatości i powierzchni, bądź też osadzone na nośnikach o takiej charakterystyce. Jednakże wzrost porowatości i powierzchni nośników i/lub katalizatorów uzyskuje się zwykle kosztem ich właściwości fizycznych i, w konsekwencji, takie katalizatory lub nośniki ulegają szybkiemu uszkodzeniu przy dłuższym stosowaniu, co powoduje stopniowe zmniejszanie skuteczności katalizatora.

Problem ten występuje szczególnie wyraźnie w przypadku reakcji, prowadzonych w obecności katalizatora w tak zwanym złożu fluidalnym i w re-

2

akcjach chemicznych, zachodzących w katalitycznych tłumikach samochodów, w których katalizator podlega w większym lub mniejszym stopniu rozpadowi, powodowanemu także ścieraniem powstającym przy uderzaniu granulek jedna o drugą i o ścianki, co jest spowodowane ruchem samochodu.

Gdy materiały te poddaje się działaniu wysokiej temperatury, wspomniane poprzednio zjawiska nasilają się. Zwiększenie wytrzymałości mechanicznej oraz odporności termicznej powoduje wyższą ścieralność i mechaniczne pęknięcia, a z drugiej strony zmniejszenie powierzchni na skutek spiekania. Dzieje się to zwłaszcza w przypadku materiałów, będących nośnikami katalizatorów w tłumikach samochodowych stosowanych do usuwania szkodliwych składników z gazów spalinowych. W rzeczywistości, temperatury panujące w katalitycznych tłumikach samochodów są bardzo różne i niekiedy w czasie pracy temperatura może wynosić 1000°C. W takich przypadkach zwykle materiały, stosowane jako nośniki, ulegają przemianom termicznym, obniżającym znacznie ich właściwości fizyczne i stają się bardzo czułe na bodźce mechaniczne. Ponadto obserwuje się ich objętościowy skurcz wywołany spiekaniem co wpływa na czynną objętość zbiornika i w dalszym ciągu powoduje trudności związane ze ścieraniem i ścisaniem.

Znane są sposoby ulepszenia właściwości po-

wierzchni np. tlenku glinu przez obróbkę alkali-
mi, związkami metali ziem alkalicznych, kwasem
krzemowym lub krzemionką koloidalną, jednak
otrzymywane wyniki nie są zadowalające.

Celem wynalazku jest opracowanie prostego
i taniego sposobu poprawiania właściwości mecha-
nicznych tlenku glinu, w zasadzie nie zawierają-
cego tlenków krzemu i uzyskanie zmodyfikowa-
nego tlenku glinu o wysokiej trwałości cieplnej
i mechanicznej nadającego się do zastosowania
jako katalizator lub nośnik katalizatorów reakcji,
prowadzonych w fazie niejednorodnej.

Celem wynalazku jest zwłaszcza sposób wytwa-
rzenia granulek tlenku glinu o wysokich właści-
wościach mechanicznych i cieplnych, nadających
się do zastosowania w katalitycznych tłumikach
samochodów, służących do usuwania szkodliwych
składników z gazów spalinowych.

Wymieniony cel osiąga się w prostym i tanim
procesie, polegającym na poddawaniu tlenku gli-
nu, w zasadzie nie zawierającego tlenku krzemu,
którego właściwości mechaniczne mają ulec pod-
wyższeniu, obróbce związkami krzemu, wysusze-
niu otrzymanego produktu i jego regulowanym
utlenieniu.

Sposobem według wynalazku proces prowadzi
się najczęściej w fazie ciekłej, pod ciśnieniem at-
mosferycznym lub podwyższonym.

Proces prowadzony w fazie ciekłej, i pod ciś-
nieniem atmosferycznym według wynalazku po-
lega na tym, że stały tlenek glinu impregnuje się
w temperaturze pokojowej związkami krzemu ja-
ko takim lub rozpuszczonym w innym związku
organicznym, korzystnie o temperaturze wrzenia
niższej niż temperatura wrzenia stosowanego
związku krzemu i zgodnego z nim pod względem
chemicznym (węglowodory, alkohole itd.) a na-
stępnie otrzymaną mieszaninę ogrzewa się w tem-
peraturze 50—500°C.

Rozcieńczanie stosuje się zwłaszcza wówczas,
gdy na tlenku glinu poddawany obróbce należy
nałożyć określoną, większą lub mniejszą ilość
związku krzemu.

Proces prowadzi się w fazie parowej i pod ciś-
nieniem atmosferycznym, wprowadzając wybrany
związek krzemu do strumienia gazu i doprowa-
dzając otrzymaną mieszaninę do stałego tlenku
glinu w temperaturze od temperatury wrzenia
związku krzemu, do temperatury 500°C, korzyst-
nie 100—400°C.

Gdy należy nałożyć większą ilość związku krze-
mu, proces korzystnie prowadzi się w fazie pa-
rowociekłej i pod zwiększonym ciśnieniem, w au-
toklawie pod ciśnieniem od ciśnienia atmosferycz-
nego do 50 kG/cm², korzystnie 10—30 kG/cm²
i w temperaturze od temperatury pokojowej do
500°C, korzystnie 100—400°C, w ciągu 1—20 go-
dzin.

Tlenek glinu, poddany opisanej poprzednio ob-
róbce, poddaje się następnie obróbce cieplnej w
strumieniu obojętnego gazu o temperaturze od tem-
peratury wrzenia związku krzemu do 500°C w
ciągu 1—5 godzin i wreszcie obróbce powierzchni
w temperaturze 300—600°C w ciągu 2—10 godzin.

Obróbka cieplna w atmosferze obojętnego gazu

pozwala usunąć przez karbonizację lub pirolizę
większość substancji organicznych, które pozo-
stają związane z nośnikiem i dlatego dalsza ob-
róbka powietrzem nie powoduje miejscowych prze-
grzań wywołujących szkodliwe zmiany otrzyma-
nego produktu. Stosowane powietrze w celu regu-
lowania temperatury utlenienia korzystnie mie-
sza się z obojętnym gazem, takim jak azot.

Obróbkę azotem ewentualnie zastępuje się przez
powolne utlenianie powietrzem, bardzo rozcień-
czonym obojętnym gazem.

Otrzymany sposobem według wynalazku stabi-
lizowany tlenek glinu ma wysokie właściwości
mechaniczne i cieplne, a koszt jego wytwarzania
nie jest wyższy od kosztów wytwarzania mate-
riałów, nie poddanych obróbce związkami krze-
mu.

Związek krzemu, stosowany w sposobie według
wynalazku ma ogólny wzór przedstawiony na ry-
sunku w którym X, Y, Z i W oznaczają R, OR,
Cl, Br, F, SiH₃, COOR, SiH_nCl_m, (OSi(OR)₂)_p,
OSi(OR)₃, przy czym R oznacza atom wodoru,
grupę alkilową, cykloalkilową, aryłową, alkiloary-
łową lub alkilocykloalkilową, zawierającą 1—30
atomów węgla, np. CH₃, C₂H₅, izopropylową, n-
propylową, n-butylową, cykloheksylową, cyklo-
pentylową, fenyłową, fenylocykloheksylową, lub
alkilofenyłową, a n, m i p oznaczają liczbę całko-
witą 1, 2 lub 3.

Spółród wymienionych poprzednio związków ko-
rzystnie stosuje się estry kwasu ortokrzemowego,
takie jak ortokrzemiany metylu, propylu, izopro-
pylu, izobutyłu i n-butyłu.

Materiały, poddawane obróbce sposobem we-
dług wynalazku stanowią tlenki glinu ewentualnie
zmieszane z tlenkiem tytanu, magnezu, chromu,
żelaza lub z innymi składnikami.

Stabilizowany tlenek glinu otrzymany sposo-
bem według wynalazku ma znacznie wyższe właś-
ciwości mechaniczne i cieplne niż produkty wyjś-
ciowe, a analiza chemiczna i fizykochemiczna wy-
kazuje, że struktura jego powierzchni i skład są
w istotny sposób różne niż w produktach wyjś-
ciowych. Widmo w podczerwieni ulega zmianie
i przeważają pasma, charakterystyczne dla wią-
zania krzem-grupa wodorotlenowa. Złwłaszcza nie
obserwuje się więcej pasm 3795 i 3737 cm⁻¹ od-
powiadających różnym grupom wodorotlenowym,
występującym na powierzchni tlenku glinu, obser-
wuje się natomiast pasmo 3745 cm⁻¹ charaktery-
styczne dla grupy wodorotlenowej, związanej z
krzemem.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśnio-
ny w poniższych przykładach wykonania, które
jednak nie ograniczają go do materiałów, utwo-
rzonych z tlenku glinu. Przykłady odnoszą się
złwłaszcza do sposobu stabilizacji γ-tlenku glinu,
stosowanego jako nośnik katalizatorów wielu re-
akcji chemicznych, prowadzonych na skalę prze-
mysłową a także do wytworzonych w ten sposób
stabilizowanych tlenków glinu, które po ogrze-
waniu w ciągu 24 godzin w temperaturze 1200°C
przechodzą tylko z odmiany γ w odmianę δ. Te
tlenki glinu, stabilizowane przez obróbkę cieplną
w ciągu 40 godzin w temperaturze 250°C pod ciś-

nieniem pary wodnej 15 atmosfer, zachowują niezmienną strukturę krystaliczną, wyjątkowe właściwości mechaniczne i cieplne oraz powierzchniowe. Ponadto tlenek glinu stabilizowany sposobem według wynalazku po ogrzewaniu w ciągu 24 godzin w temperaturze 1000°C wykazuje skurcz objętościowy poniżej 2%.

Przykład I. Sposobem ujawnionym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 416 888, sporządza się kulki γ - Al_2O_3 (a). Sposób ten polega na wkraplaniu do oleju mineralnego, o temperaturze 90°C mieszaniny octanu amonowego, chlorowodorotlenku glinu i odpowiedniego środka żelującego. Z dna kolumny odbiera się małe kulki żel, które poddane odpowiedniej obróbce NH_3 i przemyte H_2O krystalizują w postaci α -wodzianu. Kulki te, wysuszone i następnie wyprażone przechodzą w γ - Al_2O_3 . Otrzymany w ten sposób tlenek glinu bada się pod kątem odporności na ścieranie przed i po obróbce cieplnej w temperaturze 1000 i 1100°C w ciągu 24 godzin, skurczu objętościowego i zmian powierzchni po takiej obróbce.

Badanie odporności na ścieranie prowadzi się, używając stalowego pojemnika o objętości 18 cm^3 , który w 80% wypełnia się badanym materiałem. W ciągu 30 sekund pojemnik ten przy pomocy odpowiedniego urządzenia poddaje się drganiom o wysokiej częstotliwości. Przed rozpoczęciem prób próbkę badanego materiału przetrzymuje się w ciągu 2 godzin w suszarce w temperaturze 150°C, chłodzi w bezwodnej atmosferze do temperatury pokojowej i następnie bardzo dokładnie waży.

Po zakończeniu próby ścierania, wyjętą z pojemnika próbkę przesiewa się przez sito, na którym oddziela się frakcję, utworzoną przez granule, przedmucha się ją powietrzem aby usunąć proszek, przylegający do małych kuleczek, suszy ponownie w ciągu 20 godzin w temperaturze 150°C i waży. Odporność na ścieranie (K) wyraża się jako stratę ciężaru próbki w % wagowych. Wyniki, otrzymane z różnych oznaczeń, podano w tablicy I.

Przykład II. Postępując jak w przykładzie I, wytwarza się kulki γ - Al_2O_3 , zawierające 3% SiO_2 (b), dodając do mieszaniny octanu amonowego, chlorowodorotlenku glinu i środka żelującego

krzemionkę koloidalną o nazwie handlowej Ludox SA (produkcji firmy Du Pont). Bada się powierzchnię otrzymanych w ten sposób próbek, ich skurcz objętościowy i ścieralność po obróbce cieplnej w temperaturze 1000 i 1100°C.

Wyniki oznaczeń podano w tablicy I.

Przykład III. Do próbki γ - Al_2O_3 , stosowanej w przykładzie I wprowadza się bar w następujący sposób: 100 g tlenku glinu impregnuje się roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 9,8 g $(\text{Ba}/\text{NO}_3)_2$ w 80 cm^3 H_2O . Po wysuszeniu w ciągu 12 godzin w temperaturze 120°C i prażeniu w ciągu 2 godzin w temperaturze 500°C, otrzymuje się γ - Al_2O_3 , zawierający 5,2% Ba (c).

Wyniki badań tej próbki również podano w tablicy I.

Przykład IV. Stosując tlenek glinu przygotowany jak w przykładzie I, zanurza się 100 g Al_2O_3 w 200 cm^3 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ i pozostawia w zetknięciu z tą cieczą w ciągu 4 godzin, po czym oddziela się ciało stałe od nadmiaru cieczy, przenosi je do rury kwarcowej umieszczonej w suszarce elektrycznej, przepuszcza się przez piec strumień azotu i całość ogrzewa się powoli do temperatury wrzenia ortokrzemianu etylu (160—170°C) tak, aby całkowicie oddestylować nieprzereagowany produkt. Następnie prowadzi się obróbkę termiczną w temperaturze do 500°C, kiedy to przerywa się dopływ azotu i doprowadza powietrze. Czas trwania obróbki końcowej wynosi 2 godziny. Otrzymany produkt zawiera 6,1% SiO_2 (d). Wyniki obróbki cieplnej oraz innych badań, przeprowadzonych na otrzymanej próbce podano w tablicy I. W tablicy tej podano także wyniki badania próbek otrzymanych w przykładach 1, 3 i 4 promieniami rentgena w temperaturze 1100°C i 1200°C.

Przez porównanie danych, przytoczonych w tablicy I można wyciągnąć wniosek, że obróbka γ - Al_2O_3 przy użyciu $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ wywiera znacznie większy wpływ stabilizujący, niż którykolwiek ze znanych sposobów

Przykład V. Przy pomocy obrotowego talerza paletyzującego sporządza się próbkę kulek γ -tlenku glinu, postępując następująco: γ - Al_2O_3 , rozdrobiony na bardzo drobny proszek, umieszcza się

Tabela I

Próbka	Powierzchnia początkowa m^2/g	Powierzchnia w m^2/g po obróbce w temperaturze		ΔV % po obróbce w temperaturze		K % po obróbce w temperaturze			Badania promieniami rentgena po obróbce w temperaturze	
		1000°C	1100°C							
				1000°C	1100°C				1100°C	1200°C
a	196	80	68	9	14	3,2	6,1	9,3	THETA+	ALPHA
b	208	88	65	6	12	1,7	6,9	6,9	bez zmian	bez zmian
c	190	100	71	7	12	3,2	6,4	10,5	THETA+	bez zmian
d	200	140	136	1	4	0,9	2,1	2,3	+DELTA	DELTA

K oznacza odporność na ścieranie wyrażoną w % startego materiału.
 ΔV oznacza skurcz objętościowy w %.

na talerzu obrotowym. Podczas obracania się talerza, na znajdujący się na nim proszek rozpyla się wodny roztwór, zawierający 0,1% uwodnionej metylocelulozy (Methocel). Powstają kulki, których wielkość reguluje się czasem przebywania na talerzu i ilością znajdującego się na nim tlenku glinu.

Po osiągnięciu żądanych rozmiarów, kulki tlenku glinu suszy się w ciągu 24 godzin w temperaturze 120°C, a następnie praży przy dostępie powietrza podwyższając temperaturę do 500°C (e). Właściwości tak otrzymanych kulek przedstawiono w tablicy II. Próbkę tak otrzymanego tlenku glinu zanurza się w nadmiarze $(C_2H_5O)_4Si$ i postępując jak w przykładzie III, otrzymuje się $\gamma-Al_2O_3$, zawierający 6,3% SiO_2 . (f). Próbkę tę również poddaje się próbom spiekania a otrzymane wyniki podano w tablicy II.

Przykład VI. Próbkę 100 g tlenku glinu sporządzonego jak w przykładzie V umieszcza się w samoogrzewalnym autoklawie wraz z 40 g $(C_2H_5O)_4Si$. Autoklaw opróżnia się z gazów i przepłukuje coraz większymi ilościami N_2 w celu usunięcia wszystkich śladów O_2 , a następnie napełnia się azotem pod ciśnieniem 5 kG/cm². Autoklaw ogrzewa się do temperatury 200°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 4 godzin, po czym chłodzi się go, redukuje ciśnienie i odzyskuje z niego tlenek glinu, który poddaje się dalszej obróbce cieplnej w azocie w ciągu 2 godzin w temperaturze 200°C, a następnie praży przy dostępie powietrza w ciągu 4 godzin w temperaturze 500°C. Małe kulki $\gamma-Al_2O_3$, po takiej obróbce, poddane analizie, wykazują zawartość SiO_2 wynoszącą 10,2% (g).

Wyniki prób spiekania podano w tablicy II.

Przykład VII. Próbkę tlenku glinu sporządzonego jak w przykładzie V poddaje się następującej obróbce przy użyciu $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ w fazie parowej i pod ciśnieniem atmosferycznym. 100 g tlenku glinu umieszcza się w rurze kwarcowej w ogrzewanym piecu. Dno rury łączy się z kolbą dwuszyjną, zawierającą 30 cm³ metylokrzemianu trójetylowego i zanurzonej w kąpeli termostatującej.

Tlenek glinu ogrzewa się w strumieniu azotu do temperatury 400°C. Po osiągnięciu tej temperatury w złożu tlenku glinu, podwyższa się temperaturę kąpeli termostatującej do 120°C i przez kolbę, zawierającą $CH_3Si(OC_2H_5)_3$, przepuszcza się azot aż do całkowitego odparowania związku krzemu organicznego. Obróbkę w temperaturze 400°C prowadzi się w ciągu 4 godzin przy dostępie powietrza, po czym całość chłodzi się. Zawartość SiO_2 w tlenku glinu, poddanym takiej obróbce, wynosi 8,5% (h). Wyniki uzyskane z prób spiekania podano w tablicy II.

Przykład VIII. 100 g tlenku glinu sporządzonego jak w przykładzie V impregnuje się wodnym roztworem kwasu ortokrzemowego, sporządzonego w następujący sposób: 25 cm³ krzemianu sodu (40 Be) rozpuszcza się w 70 cm³ wody, roztwór ten w celu całkowitego usunięcia jonów Na^+ styka się z żywicą jonowymienną (Amberlite IRC-50 H⁺). Po wymienieniu kationów otrzyma-

nym roztworem impregnuje się tlenek glinu, który wysuszony następnie w temperaturze 120°C i wyprażony w ciągu 4 godzin w temperaturze 400°C przy dostępie powietrza zawiera 6,5% SiO_2 (i).

Wyniki uzyskane w próbach spiekania, którym poddaje się otrzymaną próbkę, podano w tablicy II.

Przykład IX. Inną próbkę tlenku glinu sporządzonego jak w przykładzie V impregnuje się krzemionką koloidalną Ludox SM, produkcji firmy Du Pont, w ten sposób, że 7 g krzemionki koloidalnej o stężeniu 30% rozpuszcza się w 80 cm³ wody i otrzymanym roztworem impregnuje się 100 g tlenku glinu. Po wysuszeniu w ciągu 12 godzin w temperaturze 120°C i wyprażeniu w ciągu 4 godzin w temperaturze 500°C przy dostępie powietrza otrzymuje się tlenek glinu zawierający 1,6% SiO_2 (l).

Wyniki badań tak sporządzonej próbki podano w tablicy II.

Przykład X. Próbkę tlenku glinu sporządzonego jak w przykładzie V poddaje się obróbce przy użyciu $SiCl_4$ w fazie parowej w ten sposób, że 100 g Al_2O_3 umieszcza się w rurze kwarcowej, umieszczonej w piecu elektrycznym i przepuszcza się przez nią strumień azotu, poddając próbkę takiej obróbce aż do osiągnięcia przez nią temperatury 400°C. Wówczas rurę łączy się z naczyniem nasycającym, zawierającym $SiCl_4$ i utrzymywany w temperaturze pokojowej, przez które przepuszcza się strumień bezwodnego azotu, wprowadzany następnie nad próbkę tlenku glinu. Po 4 godzinach takiej obróbki przerywa się przepływ azotu przez naczynie nasycające, zawierające $SiCl_4$ i doprowadza się do próbki powietrze. Po jednej godzinie obróbki powietrzem próbkę chłodzi się, otrzymując tlenek glinu o zawartości SiO_2 wynoszącej 7,3% (m). Tak otrzymaną próbkę poddaje się próbom spiekania.

Otrzymane wyniki podano w tablicy II.

Przykład XI. Próbkę tlenku glinu sporządzonego jak w przykładzie V poddaje się obróbce przy użyciu $(CH_3O)_2SiCl_2$ w ten sposób, że 100 g Al_2O_3 umieszcza się w rurze kwarcowej, znajdującej się w piecu elektrycznym i przepuszcza się przez nią strumień azotu aż do osiągnięcia temperatury 200°C, po czym po upływie dwóch godzin rurę kwarcową łączy się z naczyniem nasycającym, zawierającym $(CH_3O)_2SiCl_2$ i utrzymywany w temperaturze 60°C, przepuszczając przez nie strumień bezwodnego azotu.

Po czterech godzinach takiej obróbki przerywa się przepływ par związku krzemooorganicznego i do rury doprowadza się powietrze, podnosi się temperaturę do 500°C i prowadzi obróbkę powietrzem w ciągu 4 godzin, po czym całość chłodzi się i odzyskuje otrzymany materiał (n), który, w celu oceny jego stabilności cieplnej i właściwości mechanicznych, poddaje się różnym badaniom.

Wyniki tych badań podano w tablicy II.

Przykład XII. Używając $\gamma-Al_2O_3$, sporządzonego jak w przykładzie I, przygotowuje się dwie tabletki do badania widma w podczerwieni.

Tablica II

Próbka	Powierzchnia początkowa m ² /g	Powierzchnia w m ² /g po obróbce w temperaturze		ΔV% po obróbce w temperaturze		K % początkowa	K % po obróbce w temperaturze	
		1000°	1100°C	1000°	1100°C		1000°C	1100°C
e	269	124	50	13	26	23,2	37,2	42,5
f	272	220	180	1	7	3,8	6,3	6,4
g	290	238	203	1	8	0,9	0,5	1,4
h	300	211	200	2	6	1,8	1,7	2,8
i	300	111	95	8	14	8,4	9,0	19,7
l	295	105	69	11	20	6,5	23,2	39,9
m	305	209	158	4	10	3,0	5,3	15,3
n	275	198	170	2	9	1,5	2,3	2,8

Pierwszą z tabletek poddaje się obróbce ortokrzemianem etylu w takich samych warunkach jak w przykładzie VI, a drugą obróbce krzemionką koloidalną Ludox S.M. (Du Pont) jak w przykładzie IX. Bada się widmo tych próbek w podczerwieni, po odwodnieniu ich pod próżnią w temperaturze 450°C, a widma przedstawione na fig. 1 i fig. 2, w postaci wykresów, na których na osi odciętych podano częstotliwość promieniowania podczerwonego w cm⁻¹ a na osi rzędnych procentową przepuszczalność promieniowania przez próbkę.

W pierwszym przypadku (fig. 1) otrzymuje się widmo absorpcyjne typowe dla krzemu, w którym obserwuje się bardzo wyraźny prążek 3745 cm⁻¹, przypisywany wiązaniu SiOH przy zaniku prążków 3737 cm⁻¹ i 3795 cm⁻¹ oraz silne osłabienie prążków 3698 cm⁻¹ przypisywanych wiązaniu Al-OH.

W drugim przypadku (fig. 2) otrzymuje się zachodzące na siebie widma absorpcyjne, typowe dla mieszaniny krzemionki i tlenku glinu, z przewagą tego ostatniego.

Przykłady XIII—XVIII. 100 g tlenku glinu otrzymanego jak w przykładzie V, umieszcza się w samoogrzewającym autoklawie. Autoklaw opróżnia się z gazów i przepłukuje coraz większą ilością azotu w celu usunięcia wszelkich śladów tlenu. Wreszcie, co jakiś czas, wprowadza się następujące ilości związku krzemowego.

Przykład

XIII 30 g dwuetylochlorosilanu (C₂H₅)₂SiCl₂

XIV 17 g czterometylosilanu (CH₃)₄Si

XV 17 g acetoksylsilanu H₃Si(OCOCH₃)₃

XVI 18 g metoksydwusilanu CH₃OSiH₂(SiH₃)₂

XVII 22 g trójetylosilanu (C₂H₅)₃SiH

XVIII 45 g polimetylosiloksanu (CH₃)₃SiO(CH₃)SiOSi(CH₃)₃

Zwiększa się ciśnienie azotu w autoklawie do 5 kG/cm² i ogrzewa autoklaw w ciągu 8 godzin w temperaturze 200°C po czym ochładza się go, redukuje ciśnienie do ciśnienia atmosferycznego i odzyskuje tlenek glinu, który następnie ogrzewa się w rurze kwarcowej w ciągu 4 godzin w temperaturze 200°C w strumieniu azotu, i wreszcie praży w ciągu 4 godzin w temperaturze 500°C przy dostępie powietrza. Właściwości modyfikowanych tlenków glinu podano w tablicy III, w

której zgromadzono wyniki pomiarów, uzyskane po obróbce cieplnej próbek w ciągu 24 godzin w temperaturze 1100°C.

Dla porównania, w tablicy podano także wyniki uzyskane dla próbki sporządzonej jak w przykładzie I (a).

Przykład XIX. 100 g tlenku glinu jak stosowany w przykładzie I zanurza się w 200 cm³ (C₂H₅O)₄Si i pozostawia w zetknięciu z cieczą w ciągu jednej godziny, po czym oddziela się ciało stałe od nadmiaru cieczy i przenosi do rury kwarcowej umieszczonej w piecu elektrycznym, przepuszcza się przez tę rurę azot i całość ogrzewa się do temperatury wrzenia ortokrzemianu etylu tak, aby całkowicie oddestylować nieprzereagowany produkt.

Po zakończeniu oddestylowywania ortokrzemianu etylu przerywa się przepływ azotu, do rury doprowadza się powietrze i kontynuuje ogrzewanie, stopniowo podwyższając temperaturę. Gdy temperatura osiągnie 350°C, w zależności od tlenku glinu, rozpoczyna się reakcja spalania organicznych grup, związanych z powierzchnią tlenku glinu i produktów ich kondensacji, co powoduje szybki wzrost temperatury do 900—1000°C. Gwałtowne spalanie wywiera ujemny wpływ na właściwości fizyczne i mechaniczne końcowego produktu, jak to można wywnioskować z danych przytoczonych w tablicy III.

Przykład XX. Dwie próbki γ-tlenku glinu, otrzymanego jak w przykładzie I i poddanego dalszej obróbce jak w przykładzie IV poddaje się obróbce cieplnej, we wzrastających okresach czasu, w temperaturze 250, 300 i 350°C. Po 15 g każdej z dwóch próbek wprowadza się do dwóch probówek, które umieszcza się w autoklawie o pojemności 0,5 l, zawierającym 10 cm³ wody. Doprowadza się temperaturę autoklawu do założonej temperatury badania (250, 300 i 350°C) i doprowadza ciśnienie pary do 15 atmosfer przy pomocy odpowiednio podłączonego do autoklawu manometru ewentualnie przez zmniejszenie zbyt wysokiego ciśnienia przy pomocy odpowiedniego zaworu.

Powierzchnię próbek, poddanych takiej obróbce w ciągu 4—64 godzin przedstawiono na fig. 3, na wykresie, na którym na osi odciętych oznaczono

Tablica III

Próbka	Powierzchnia początkowa m ² /g	K % próbki	Po obróbce w temperaturze 1100°C		
			powierzchnia w m ² /g	K %	ΔV %
XIII	193	1,9	110	4,5	7
XIV	190	2,3	112	5,2	5
XV	205	1,4	108	3,6	5
XVI	203	3,1	131	4,3	5
XVII	198	2,8	119	4,8	6
XVIII	195	2,3	121	4,7	6
XIX	192	1,8	102	7,8	10
a	196	3,2	68	9,3	14

czas obróbki, a na osi rzędnych wielkość powierzchni w m²/g.

Stwierdzono, że stabilizowany tlenek glinu (krzywa 1) nie ulega żadnym zmianom, podczas gdy tlenek glinu jako taki (krzywa 2 i 3) stopniowo zmniejsza swoją powierzchnię, co oznacza, jak potwierdzają to badania promieniami rentgena, przemianę w coraz większym stopniu γ-tlenku glinu w jednowodziały glinu.

Krzywa 1 odnosi się do trzech wartości temperatury, podczas gdy krzywa 2 — do temperatury 350°C, krzywa 3 — do temperatury 300°C, a krzywa 4 — do temperatury 250°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stabilizowanego tlenku glinu o wysokiej trwałości mechanicznej i cieplnej, **znamienny tym**, że tlenek glinu poddaje się obróbce związkami krzemu o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym X, Y, Z i W oznaczają -R, -OR, -Cl, -Br, -F, -SiH₃, -COOR, -SiH_nCl_m, (OSi(OR)₂)_pOSi(OR)₃, przy czym R oznacza atom wodoru, grupę alkilową, cykloalkilową, aryłową, alkiloaryłową lub alkilocykloalkilową, zawierającą 1—30 atomów węgla, taką jak -CH₃, -C₂H₅, grupa izopropylowa, n-propylowa, n-buty-

20 lowa, izobutyłowa, cykloheksylowa, cyklopentylowa, fenyłowa, fenylcykloheksylowa, alkilofenyłowa, a n, m i p oznaczają liczby całkowite 1, 2 lub 3 i otrzymany produkt suszy się i poddaje regulowanemu utlenianiu.

25 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek krzemu stosuje się ortokrzemian alkilu.

30 3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę związkami krzemu prowadzi się w fazie ciekłej pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 50—500°C.

35 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę związkami krzemu prowadzi się w fazie parowej pod ciśnieniem atmosferycznym, wprowadzając związek krzemu do strumienia obojętnego gazu przepływającego przez materiał, poddawany obróbce.

40 5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że materiał poddawany obróbce i związek krzemu stykają się pod ciśnieniem od ciśnienia atmosferycznego do 50 kG/cm² i w temperaturze od temperatury pokojowej do 500°C, korzystnie 100—400°C.

45 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie prowadzi się w strumieniu powietrza w temperaturze 500°C.

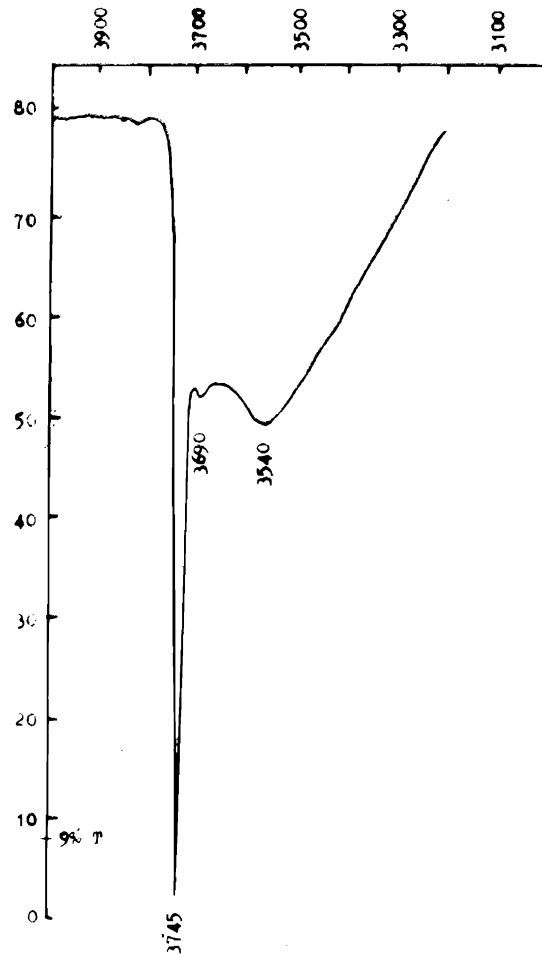
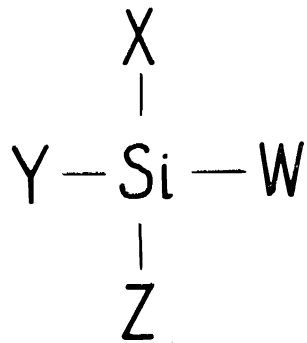


Fig. 1-

97753

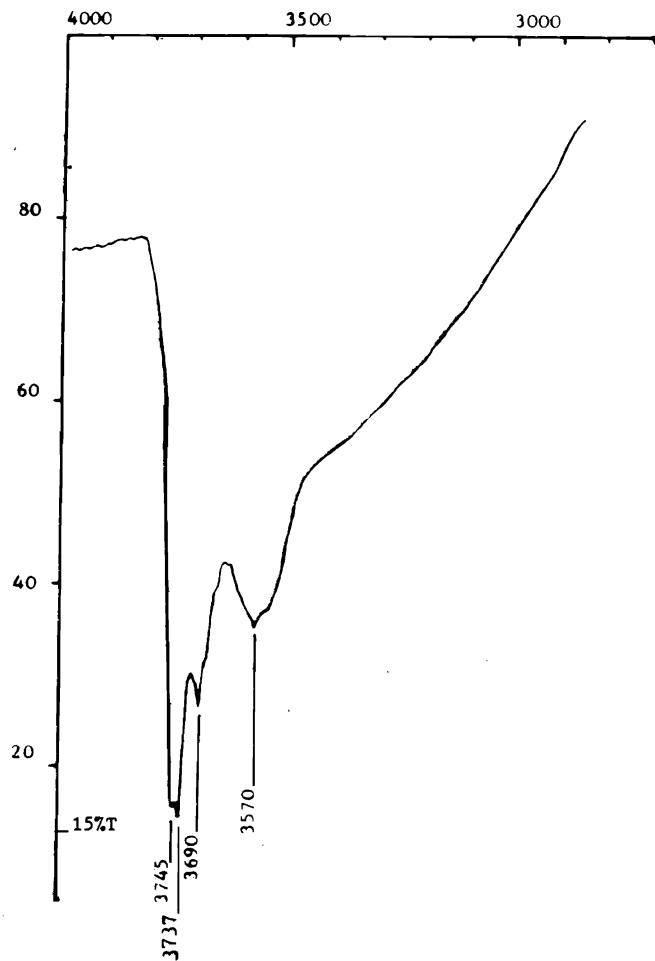


Fig.2-

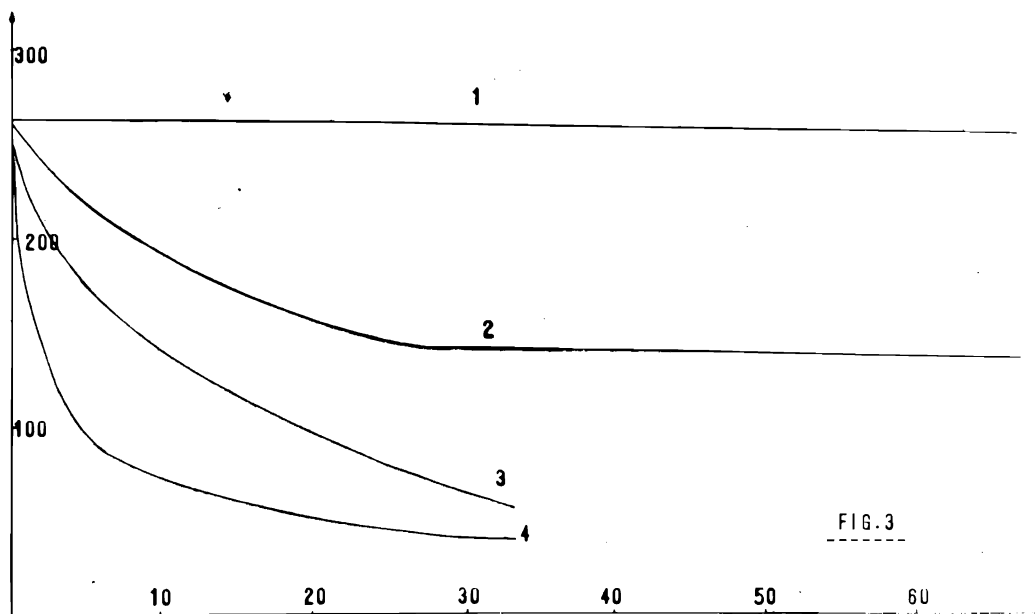


FIG. 3