

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2014-453

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B01J 23/28 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30.06.2014**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **27.01.2016**
(Věstník č. 4/2016)

- (71) Přihlašovatel:
Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a. s., Ústí
nad Labem, CZ
- (72) Původce:
Ing. Zdeněk Tišler, Měděnec, CZ
Ing. Jan Horáček, Meziboří, CZ
Ing. David Kubička, Ph.D.MBA, Litvínov, CZ
- (74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Budovatelů
2407, 434 01 Most

- (54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob výroby molybdenového
katalyzátoru s dalším aktivním kovem**

- (57) Anotace:
Způsob přípravy molybdenového katalyzátoru s dalším
aktivním kovem s obsahem 0,5 až 35 % hmotn. Mo
spočívá v tom, že se MoO_3 rozpouští v roztoku H_2O_2 po
dobu alespoň 6 hodin, přidá se sloučenina kovu 3. až 15.
skupiny nebo skupiny lanthanoidů, vzniklým roztokem se
impregnuje práškový nebo tvarovaný nosič s makro-,
mezo- nebo mikroporézní strukturou. Vzniklý
meziprodukt se suší při teplotě 30 až 80 °C po dobu 6 až
12 hodin, teplota sušení se zvýší na 120 až 140 °C po
dobu 6 až 12 hodin, a následně se teplota zvyšuje
rychlostí 0,5 až 3 °C/min na teplotu 300 až 600 °C, při
níž se žihá po dobu 4 až 8 hodin.

CZ 2014 - 453 A3

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem impregnací porézního nosiče roztokem oxidu-peroxidu molybdenového spolu se solí dalšího aktivního kovu a promotorů.

Dosavadní stav techniky

Katalyzátory na bázi prvků 6. skupiny (nejčastěji molybdenu a wolframu) spolu s prvky 8. až 10. skupiny (nejčastěji niklem a kobaltem) jsou často využívány jako hydrorafinační katalyzátory pro hydrodeoxygenaci, hydrodesulfurizaci nebo hydrodenitrogenaci.

Tyto katalyzátory lze vyrobit velkým množstvím dosavadních způsobů. Často je využívána metoda společného srážení - koprecipitace, kde aktivní fáze a nosič vznikají v jednom procesu s následným tvarováním katalyzátoru do extrudátů, kuliček nebo tablet. Další možností je přidání aktivních složek při procesu peptizace s následným tvarováním. Velmi často je používána metoda sycení - impregnace již hotového tvarovaného nosiče s požadovanými vlastnostmi nebo impregnace práškového materiálu s jeho následnou peptizací a tvarováním. Důležitým faktorem při impregnaci je volba vhodného nosiče zejména podle jeho textury, kyselosti, objemu a tvaru pórů, specifického povrchu atd. a vhodného prekurzoru k impregnaci.

Při způsobu výroby katalyzátoru impregnací se nejčastěji používají vodné roztoky solí molybdenu (heptamolybdenan amonný), případně wolframu (metawolframan amonný) a rozpustných sloučenin niklu, kobaltu a případně dalších kovů, nejčastěji dusičnanů, chloridů a síranů. Výroba probíhá v jednom nebo dvou stupních v závislosti na pH impregnačních roztoků, protože při určitých hodnotách pH dochází k vzájemnému srážení solí a impregnace v jednom kroku tak není možná. V případě kombinace molybden-nikl, resp. molybden-kobalt, je možné použít amoniakální roztok nebo roztok obsahující karboxylovou kyselinu, nejčastěji kyselinu citronovou nebo vinnou. V obou případech dochází ke vzniku komplexních sloučenin, které jsou ve vodě rozpustné a nedochází tak ke srážení impregnačního roztoku. Impregnaci je možné provádět i v bezvodém prostředí, kdy jsou použity sloučeniny rozpustné např. v alkoholech, obvykle v etanolu, např. Mo(VI) acetylacetonát apod.

Impregnační způsoby výroby katalyzátorů na bázi molybden-nikl nebo molybden-kobalt jsou

popsány např. v patentech CS 261 039, US 2873257 a EP0469675.

Obecně u heterogenních katalyzátorů hraje velmi důležitou roli disperze aktivních kovů na povrchu nosiče a jejich koordinace. V případě molybdenu je obvykle nejvýhodnější koordinace tetraedrická s navzájem izolovanými tetraedry $[\text{MoO}_4]$.

Při dosavadním způsobu výroby, kdy je k impregnaci použit roztok heptamolybdenanu amonného, jsou obvykle na povrchu nosiče získány oktaedricky koordinované částice $[\text{MoO}_6]$ a oligomerní částice MoO_x , které při vyšších obsazích aktivního kovu nebo při žhání za vyšší teploty ($600\text{ }^\circ\text{C}$ a více) přecházejí na objemové, tzv. „bulk“ struktury MoO_3 . Nevýhodou tohoto způsobu výroby je, že tyto částice mají výrazně nižší aktivitu, než když je aktivní kov jemně dispergován na povrchu nosiče.

Jemné disperze částic aktivního kovu lze dosáhnout úpravou podmínek (pH) nebo volbou jiného prekursoru k impregnaci. K tomu lze využít např. impregnace pomocí komplexních organokovových sloučenin molybdenu, např. Mo(VI) acetylacetonát, nebo využít metodu tzv. „thermal spreading“ (impregnace ze suspenze), kde je prekurzorem pevný MoO_3 , a následně až v dalším stupni provést impregnaci dalším aktivním kovem nebo kovy. Nevýhodou tohoto způsobu výroby je, že impregnace dalším aktivním kovem nebo kovy se provádí až v dalším stupni.

Jednojaderné nebo vícejaderné komplexní peroxomolybdenové sloučeniny jsou používány také v homogenní katalýze jako katalyzátory pro oxidace, resp. epoxidace, a ve farmacii jako součást protinádorových léků. V patentech US 4171313 a US 4259527 je popsána příprava základního prekursoru z MoO_3 a H_2O_2 . Nevýhodou těchto způsobů přípravy je, že se zabývají jen přípravou organokomplexů pro homogenně katalyzované oxidace.

V odborné literatuře je popsána příprava oxidu-peroxidu molybdenového pro přípravu pouze molybdenových katalyzátorů impregnací vhodného nosiče. Byla popsána příprava peroxomolybdenanových komplexů z kovového molybdenu a roztoku H_2O_2 (T. M. McEvoy a K. J. Stevenson. *Electrochemical quartz crystal microbalance study of the electrodeposition mechanism of molybdenum oxide thin films from peroxo-polymolybdate solution*. *Analytica Chimica Acta* 496 (2003) 39–51). Též byla popsána příprava katalyzátoru $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ (A. Gervasini, L. Wahba a kol. *Property and Activity of Molybdates Dispersed on Silica Obtained from Various Synthetic Procedures*. *Materials Sciences and Applications*, 2012, 3, 195–212), kde byl MoO_3 rozpouštěný nejprve ve vodě a poté reakcí s roztokem H_2O_2 připraven roztok k impregnaci mezoporézní siliky. Oxid-peroxid molybdenový byl použit také jako prekurzor k přípravě mezoporézního molybdenového mezosilikátu Mo-MCM-41 (J. Y. Piquemal, J. M. Manoli a kol. *Using inorganic silicate precursor/molybdenum peroxo complexes/onium salt interfaces in aqueous acidic media to design mesoporous silica with high molybdenum content and high dispersion*. *Microporous and Mesoporous Materials* 29 (1999) 291–304). Nevýhodou těchto způsobů přípravy je, že výsledkem je katalyzátor obsahující jako aktivní

složku pouze molybden.

V jednom případě je popsána příprava hydrodesulfurizačního katalyzátoru kobalt-molybden na nosiči TiO_2 . Nevýhodou tohoto postupu je, že se nejedná o impregnaci nosiče, ale o přípravu katalyzátoru jedнокrokovou sol-gel metodou z tetraisopropyl titaničitanu, MoO_3 , CoCO_3 a H_2O_2 . Katalyzátor byl následně získán sušením a žiháním gelu (D.L. Nguyen, S. Gilloto a kol. *One-Pot Sol-Gel Preparation for Efficient Cobalt-Molybdenum-Titania Hydrotreating Catalysts*. ChemCatChem 12 (2012) 2112–2120).

Uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem je charakterizován tím, že se alespoň oxid molybdenový za míchání rozpouští v roztoku H_2O_2 po dobu alespoň 6 hodin, ke vzniklému roztoku se přidá alespoň sloučenina aktivního kovu vybraného ze skupiny zahrnující kovy 3. až 15. skupiny a skupiny lanthanoidů, pak se vzniklým roztokem impregnuje nosič, pak se vzniklý meziprodukt suší při teplotě 30 až 80 °C po dobu 6 až 12 hodin, pak se teplota sušení zvyšuje na 120 až 140 °C po dobu 6 až 12 hodin a pak se teplota zvyšuje rychlostí 0,5 až 3 °C/min na teplotu 300 až 600 °C, při níž se žihá po dobu 4 až 8 hodin.

Další výhodný způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem je charakterizován tím, že se rozpouští alespoň jedna další látka vybraná ze skupiny zahrnující kovy 6. skupiny a jejich oxidy.

Další výhodný způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem je charakterizován tím, že rozpouštění probíhá při teplotě -5 až 50 °C.

Další výhodný způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem je charakterizován tím, že roztok H_2O_2 má koncentraci 10 až 50 % hmotn.

Další výhodný způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem je charakterizován tím, že sloučenina aktivního kovu obsahuje alespoň jeden kationt vybraný ze skupiny zahrnující Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , TiO^{2+} , Zr^{4+} , ZrO^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} a La^{3+} .

Další výhodný způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem je charakterizován tím, že sloučenina aktivního kovu obsahuje alespoň jeden kov vybraný ze skupiny zahrnující kovy 5. až 10. skupiny a zlato, a to ve formě vybrané ze skupiny zahrnující anionty, kyseliny a komplexní sloučeniny.

Další výhodný způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem je charakterizován tím, že nosič je vybrán ze skupiny zahrnující Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , zeolity, hlinitokřemičitany, hydroxidy, směsné oxidy, směsné hydroxidy a materiály na bázi uhlíku.

Další výhodný způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem je charakterizován tím, že se ke vzniklému roztoku přidává promotor, kterým je alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující sloučeniny kovů 1. skupiny, bóru, fosforu, a fluoru.

Další výhodný způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem je charakterizován tím, že se vzniklý roztok ochladí na teplotu 0 až 10 °C a pak se k němu přidává alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující kovy 4. a 5. skupiny a jejich oxidy, přičemž se také přidává alespoň jedno činidlo vybrané ze skupiny zahrnující roztok amoniaku a roztok karboxylové kyseliny vybrané ze skupiny zahrnující kyselinu citronovou, kyselinu vinnou a kyselinu šťavelovou.

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem podle vynálezu je jednostupňovým způsobem výroby vysoce aktivního katalyzátoru, který na porézním práškovém nebo tvarovaném nosiči obsahuje jako zakotvenou aktivní fázi molybden spolu s dalším kovem, nejčastěji niklem a/nebo kobaltem, případně i dalšími kovy. Nosičem aktivních fází jsou zejména materiály typu Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , zeolity, hlinitokřemičitany, hydroxidy a směsné oxidy a/nebo hydroxidy a další mikro-, mezo- a makroporézní materiály.

Prekurzor katalyzátoru se získá tak, že se jemně rozetřený oxid molybdenový za stálého míchání rozpouští v 10 až 50% roztoku H_2O_2 při teplotě 0 až 50 °C po dobu alespoň 6 h, nejlépe 10 až 12 hodin. Pokud byl k preparaci prekurzoru použit znečištěný MoO_3 , provede se nejprve filtrace získaného roztoku a poté se k takto připravenému roztoku oxidu-peroxidu molybdenového přidá sůl dalšího kovu, nejčastěji ve formě dusičnanu, a takto vzniklým roztokem se poté impregnuje práškový nebo tvarovaný nosič. Získaný katalyzátor se poté suší při teplotě 50 až 80 °C po dobu 6 až 12 hodin s dalším postupným nárůstem teploty až na 120 °C po dobu 6 až 12 hodin. Následně se katalyzátor žihá při teplotě 300 až 600 °C po dobu 4 až 6 hodin, nejvýhodněji při teplotě 350 až 550 °C, s gradientem 0,5 až 3 °C/min, nejvýhodněji 1 až 2 °C/min.

Do impregnačního roztoku je možné přidat mimo dusičnanů kovů i jejich další soli, které jsou rozpustné ve vodných roztocích a nebo se rozpouštějí v roztoku oxidu-peroxidu molybdenového, který má pH 1 až 3. Dalšími solemi mohou být chloridy, sírany, uhličitany, octany, šťavelany a další soli, avšak dusičnany jsou nejvýhodnější z hlediska jejich následného tepelného rozkladu na příslušné oxidy.

Mimo solí niklu a kobaltu je možné do roztoku oxidu-peroxidu molybdenového přidávat i soli

jiných kovů, které obsahují kationty, např. Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , TiO^{2+} , Zr^{4+} , ZrO^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} a La^{3+} , nebo sloučeniny obsahující anionty kovů 5. až 10. skupiny a zlata, zejména jejich kyseliny a komplexní sloučeniny, případně promotory ve formě sloučenin bóru, fosforu nebo fluoru a solí kovů 1. skupiny.

Nejvýhodněji jsou jako promotory použity ve vodě rozpustné sloučeniny bóru, fosforu, a fluoru, zejména H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , fosforečnany, hydrogenfosforečnany, dihydrogenfosforečnany amonné a fluoridy.

V porovnání s dosavadními způsoby výroby katalyzátorů na bázi molybdenu s obsahem dvou a více aktivních kovů má způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem podle vynálezu výhodu v tom, že postup impregnace (i) je jednostupňový a je tedy možné provést impregnaci několika solemi v jednom kroku, tzn. zavést do nosiče několik aktivních kovů najednou, (ii) umožňuje použít běžná zařízení pro přípravu/výrobu katalyzátorů a (iii) umožňuje vycházet z běžně dostupných surovin.

Způsobem výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem podle vynálezu se rovněž docílí lepší disperze aktivních složek na nosiči, což přináší vyšší aktivitu katalyzátoru v porovnání s katalyzátory připravenými dosavadními impregnačními způsoby výroby.

Při použití nosiče v práškové a nebo jemnozrnné formě obsahuje katalyzátor s obsahem molybdenu nad 10 % hmotn. vyrobený způsobem výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem podle vynálezu nižší podíl hrudek a slepenců a obvykle i nižší podíl podsítných částic při použití drceného nebo jemnozrnného nosiče. Obsah molybdenu v katalyzátoru vyrobeného způsobem výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem podle vynálezu je 0,5 až 35 % hmotn.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem – Ni-Mo/ Al_2O_3 – impregnací $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (nadrcená frakce 0,25 až 0,5 mm, SASOL 2,5/210).

K přípravě impregnačního roztoku se použije 9,16 g jemně rozetřeného MoO_3 a 30 ml roztoku H_2O_2 o koncentraci 30 % hmotn. Vzniklá suspenze se umístí do vodní lázně o teplotě 40 °C a míchá po dobu 12 hodin, čímž vznikne roztok. K získanému roztoku oxidu-peroxidu molybdenového se přidá 6,05 g krystalického dusičnanu nikelnatého hexahydrátu a následně

se impregnační roztok přidá ke 30 g nosiče vysušeného při teplotě 120 °C za dobu 3 hodin. Za občasného míchání se produkt v misce suší na topné desce při teplotě 40 až 50 °C, přičemž dochází k rozkladu nadbytečného H₂O₂.

Vzniklý produkt jasně žlutozelené barvy se dále za občasného míchání suší v sušárně při teplotě 60 °C po dobu 12 hodin. Poté se teplota postupně zvyšuje až na 120 °C, přičemž po každém zvýšení teploty o 20 °C se teplota ponechá po dobu 2 hodin. Nakonec se katalyzátor žihá v peci při teplotě 450 °C po dobu 6 hodin s gradientem 1 °C/min.

Vyrobený katalyzátor, obsahující především mikropóry, byl pro získání potřebné frakce znovu roztríděn na sítích 0,25 a 0,5 mm a vykazoval tyto hodnoty:

parametr	hodnota	rozměr
Specifický povrch (BET)	131,4	m ² /g
Obsah Ni	3,69	% hmotn.
Obsah Mo	14,33	% hmotn.
Výtěžek katalyzátoru celkem	97,67	%
Podíl požadované frakce	94,81	% hmotn.
Podíl částic nad 0,5 mm	1,0	% hmotn.

Příklad 2

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem – Ni-Mo/Al₂O₃ – se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se žihání provádí při teplotě 350 °C po dobu 4 hodin s gradientem 2 °C/min.

Získaný katalyzátor vykazuje tyto hodnoty:

parametr	hodnota	rozměr
Specifický povrch (BET)	108,9	m ² /g
Obsah Mo	16,53	% hmotn.
Obsah Ni	4,24	% hmotn.

Příklad 3

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem – Ni-Mo/Al₂O₃ – se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se žihání provádí při teplotě 600 °C po dobu 6 hodin s gradientem 1 °C/min.

Získaný katalyzátor vykazuje tyto hodnoty:

parametr	hodnota	rozměr
Specifický povrch (BET)	137,0	m ² /g
Obsah Mo	13,93	% hmotn.
Obsah Ni	3,93	% hmotn.

Příklad 4

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem – Ni-Mo/SiO₂ – se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že jako nosič se použije makroporézní SiO₂ (nadrčená frakce 0,25 až 0,5 mm, ASTIN SiTyLo) a žihání se provádí při teplotě 350 °C po dobu 6 hodin s gradientem 1 °C/min.

Vyrobený katalyzátor se pro získání potřebné frakce znovu roztřídí na sítích 0,25 a 0,5 mm a vykazuje tyto hodnoty:

parametr	hodnota	rozměr
Specifický povrch (BET)	15,8	m ² /g
Obsah Mo	15,21	% hmotn.
Obsah Ni	3,15	% hmotn.
Výtěžek katalyzátoru celkem	97,67	%
Podíl požadované frakce	94,81	% hmotn.
Podíl částic nad 0,5 mm	1,0	% hmotn.

Příklad 5

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalšími aktivními kovy – Co-Mo-W/Al₂O₃ – se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se jako sloučenina druhého aktivního kovu k oxidu molybdenovému přidá jemně rozetřený WO₃ v množství 0,84 g. Ke směsi oxidů se přidá 30 ml roztoku H₂O₂ o koncentraci 30 % hmotn. a získaná suspenze se umístí do vodní lázně o teplotě 40 °C a míchá po dobu 12 hodin, čímž vznikne roztok. Třetím aktivním kovem je kobalt, který se ve formě krystalického dusičnanu kobaltnatého hexahydrátu přidává v množství 4,06 g do získané směsi oxidu-peroxidu molybdenového a wolframového. Takto získaným roztokem se impregnuje 30 g nosiče γ-Al₂O₃ (SASOL 1,0/160). Získaný vysušený produkt má oranžovočervenou barvu.

Příklad 6

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalšími aktivními kovy – Mn-W-Mo/zeolit Beta – impregnační práškového zeolitu Beta (Zeolyst CP814E, Si/Al = 12,5).

K přípravě impregnačního roztoku se použije 2,47 g jemně rozetřeného MoO_3 získaného žíháním heptamolybdenanu amonného při teplotě 400 °C po dobu 6 hodin, 0,41 g jemně rozetřeného WO_3 získaného žíháním kyseliny wolframové při teplotě 400 °C po dobu 6 hodin a 50 ml roztoku H_2O_2 o koncentraci 15 % hmotn. Vzniklá suspenze se umístí do vodní lázně o teplotě 40 °C a míchá po dobu 12 hodin, čímž vznikne roztok. K získanému peroxidickému roztoku se přidá 2,51 g dusičnanu manganatého tetrahydrátu a následně se impregnační roztok přidá ke 30 g zeolitu Beta jako nosiči sušeného při teplotě 120 °C po dobu 3 hodin. Za občasného míchání se produkt v misce suší na topné desce při teplotě 40 až 50 °C, přičemž dochází k rozkladu nadbytečného H_2O_2 .

Vzniklý produkt žluté barvy se dále za občasného míchání suší v sušárně při teplotě 60 °C po dobu 12 hodin. Poté se teplota postupně zvyšuje až na 110 °C, přičemž po každém zvýšení teploty o 25 °C se teplota ponechá po dobu 2 hodin. Nakonec se katalyzátor žíhá v peci při teplotě 450 °C po dobu 6 hodin s gradientem 1 °C/min.

Příklad 7

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalšími aktivními kovy – Mo-Pt-Au/ TiO_2 – impregnační TiO_2 (nadcená frakce 0,25 až 0,5 mm, Eurosupport ESM 500).

K přípravě impregnačního roztoku se použije 0,79 g jemně rozetřeného MoO_3 a 20 ml roztoku H_2O_2 o koncentraci 10 % hmotn. Vzniklá suspenze se umístí do vodní lázně o teplotě 40 °C a míchá po dobu 12 hodin, čímž vznikne roztok. K získanému roztoku oxidu-peroxidu molybdenového se přidá 0,066 g kyseliny hexachloroplatické a 0,055 g kyseliny tetrachlorozlatité a následně se impregnační roztok přidá ke 30 g nosiče, kterým je TiO_2 vysušený při teplotě 120 °C za dobu 3 hodin. Za občasného míchání se produkt v misce suší na topné desce při teplotě 40 až 50 °C.

Vzniklý produkt se dále za občasného míchání suší v sušárně při teplotě 60 °C po dobu 12 hodin. Poté se teplota postupně zvyšuje až na 120 °C, přičemž po každém zvýšení teploty o 20 °C se teplota ponechá po dobu 2 hodin. Nakonec se katalyzátor žíhá v peci při teplotě 400 °C po dobu 6 hodin s gradientem 2,5 °C/min.

Příklad 8

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalšími aktivními kovy – Mo-P/Y₂O₃-ZrO₂-Al₂O₃ – impregnací mezoporézního γ -Al₂O₃.

K přípravě impregnačního roztoku se použije 2,42 g jemně rozetřeného MoO₃ a 15 ml roztoku H₂O₂ o koncentraci 30 % hmotn. Vzniklá suspenze se umístí do vodní lázně o teplotě 40 °C a míchá po dobu 12 hodin, čímž vznikne roztok. Získaný roztok se naředí 25 ml destilované vody, přidá se 1,39 g dusičnanu ytritého hexahydrátu, 1,14 g chloridu zirkonylu oktahydrátu, 0,69 g hydrogenfosforečnanu amonného a následně se impregnační roztok přidá ke 30 g nosiče, kterým je mezoporézní γ -Al₂O₃ vysušený při teplotě 120 °C za dobu 4 hodin. Za občasného míchání se produkt v misce suší na topné desce při teplotě 40 až 50 °C. Další tepelné zpracování je shodné jako v příkladu 7.

Příklad 9

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalšími aktivními kovy – Cu-Mo-B/SBA-15 – impregnací mezoporézního nosiče SBA-15.

K přípravě impregnačního roztoku se použije 15,41 g jemně rozetřeného MoO₃ a 50 ml roztoku H₂O₂ o koncentraci 30 % hmotn. Vzniklá suspenze se umístí do vodní lázně o teplotě 45 °C a míchá po dobu 12 hodin, čímž vznikne roztok. K získanému roztoku oxidu-peroxidu molybdenového se přidá 2,34 g dusičnanu měďnatého trihydrátu, 1,18 g kyseliny borité a následně se impregnační roztok přidá ke 30 g nosiče, kterým je SBA-15 vysušený při teplotě 120 °C za dobu 4 hodin. Za občasného míchání se produkt v misce suší na topné desce při teplotě 40 až 50 °C. Další tepelné zpracování je shodné jako v příkladu 7.

Příklad 10

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalšími aktivními kovy – Sn-Mo/Al₂O₃-CeO₂-SiO₂ – impregnací nosiče SiO₂ (ASTIN SiTyLo).

K přípravě impregnačního roztoku se použije 3,75 g jemně rozetřeného MoO₃ a 15 ml roztoku H₂O₂ o koncentraci 30 % hmotn. Vzniklá suspenze se umístí do vodní lázně o teplotě 40 °C a míchá po dobu 12 hodin, čímž vznikne roztok. Získaný roztok se naředí 25 ml destilované vody, přidá se 4,64 g dusičnanu hlinitého nonahydrátu, 0,96 g síranu ceričitého tetrahydrátu, 0,37 g chloridu cínitého a následně se impregnační roztok přidá ke 30 g nosiče, kterým je

SiO_2 vysušený při teplotě 120 °C za dobu 2 hodin. Za občasného míchání se produkt v misce suší na topné desce při teplotě 40 až 50 °C. Další tepelné zpracování je shodné jako v příkladu 7.

Příklad 11

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalšími aktivními kovy – Mo-Ta/zeolit Y – impregnací zeolitu Y (Zeolyst CBV780, Si/Al = 50,5).

K přípravě impregnačního roztoku se použije 0,81 g jemně rozetřeného MoO_3 a 15 ml roztoku H_2O_2 o koncentraci 15 % hmotn. Vzniklá suspenze se umístí do vodní lázně o teplotě 40 °C, míchá po dobu 12 hodin a poté se ochladí na teplotu 0 °C a přidá se 0,26 g Ta_2O_5 . K roztoku se přidává po kapkách 1 M roztok kyseliny citronové do úplného rozpuštění Ta_2O_5 . Takto získaný roztok se naředí destilovanou vodou na objem 50 ml a přidá k 10 g nosiče, kterým je zeolit Y vysušený při teplotě 120 °C za dobu 4 hodin. Za občasného míchání se produkt v misce suší na topné desce při teplotě 40 až 50 °C.

Vzniklý produkt se dále za občasného míchání suší v sušárně při teplotě 60 °C po dobu 12 hodin. Poté se teplota postupně zvyšuje až na 120 °C, přičemž po každém zvýšení teploty o 20 °C se teplota ponechá po dobu 2 hodin. Nakonec se katalyzátor žihá v peci při teplotě 450 °C po dobu 6 hodin s gradientem 0,5 °C/min.

Průmyslová využitelnost

Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem je průmyslově využitelný při výrobě heterogenních katalyzátorů pro řadu chemických reakcí vyžadujících přítomnost katalyzátoru na bázi molybdenu a dalšího aktivního kovu nebo kovů, např. pro odstraňování síry a kyslíku z organických molekul hydrodeoxygenací a hydrodesulfurizací.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby molybdenového katalyzátoru s dalším aktivním kovem, vyznačující tím, že se alespoň oxid molybdenový za míchání rozpouští v roztoku H_2O_2 po dobu alespoň 6 hodin, ke vzniklému roztoku se přidá alespoň sloučenina aktivního kovu vybraného ze skupiny zahrnující kovy 3. až 15. skupiny a skupiny lanthanoidů, pak se vzniklým roztokem impregnuje nosič, pak se vzniklý meziprodukt suší při teplotě 30 až 80 °C po dobu 6 až 12 hodin, pak se teplota sušení zvyšuje na 120 až 140 °C po dobu 6 až 12 hodin a pak se teplota zvyšuje rychlostí 0,5 až 3 °C/min na teplotu 300 až 600 °C, při níž se žihá po dobu 4 až 8 hodin.
2. Způsob výroby podle nároku 1, vyznačující se tím, že se rozpouští alespoň jedna další látka vybraná ze skupiny zahrnující kovy 6. skupiny a jejich oxidy.
3. Způsob výroby podle některého z nároků 1 až 2, vyznačující se tím, že rozpouštění probíhá při teplotě -5 až 50 °C.
4. Způsob výroby podle některého z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že roztok H_2O_2 má koncentraci 10 až 50 % hmotn.
5. Způsob výroby podle některého z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že sloučenina aktivního kovu obsahuje alespoň jeden kationt vybraný ze skupiny zahrnující Ag^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , TiO^{2+} , Zr^{4+} , ZrO^{2+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} a La^{3+} .
6. Způsob výroby podle některého z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že sloučenina aktivního kovu obsahuje alespoň jeden kov vybraný ze skupiny zahrnující kovy 5. až 10. skupiny a zlato, a to ve formě vybrané ze skupiny zahrnující anionty, kyseliny a komplexní sloučeniny.
7. Způsob výroby podle některého z nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že nosič je vybraný ze skupiny zahrnující Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , zeolity, hlinitokřemičitany, hydroxidy, směsné oxidy, směsné hydroxidy a materiály na bázi uhlíku.
8. Způsob výroby podle některého z nároků 1 až 7, vyznačující se tím, že se ke vzniklému roztoku přidává promotor, kterým je alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující sloučeniny kovů 1. skupiny, bóru, fosforu, a fluoru.

9. Způsob výroby podle některého z nároků 1 až 8, vyznačující se tím, že se vzniklý roztok ochladí na teplotu 0 až 10 °C a pak se k němu přidává alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující kovy 4. a 5. skupiny a jejich oxidy, přičemž se také přidává alespoň jedno činidlo vybrané ze skupiny zahrnující roztok amoniaku a roztok karboxylové kyseliny vybrané ze skupiny zahrnující kyselinu citronovou, kyselinu vinnou a kyselinu šťavelovou.