



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu _____

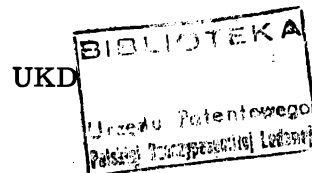
Zgłoszono: 23.V.1964 (P 104 648)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VII.1966

Kl. 12 g, 4/01

MKP B 01 j M/58



Współtwórcy wynalazku: prof. dr Zdzisław Tomasik, dr inż. Jerzy Grzechowiak, mgr inż. Stanisław Janiak, dr inż. Bohdan Radomyski

Właściciel patentu: Mazowieckie Zakłady Rafineryjne i Petrochemiczne, Płock (Polska)

**Sposób wytwarzania katalizatorów molibdenowych,
molibdenowo-kobaltowych lub molibdenowo-niklowych
osadzonych na aktywnym tlenku glinu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wprowadzenia molibdenu, kobaltu i (lub) niklu na nośnik, celem otrzymania katalizatora do procesów rafinacji wodorem lub gazem zawierającym wodór.

Znane są liczne sposoby wprowadzenia molibdenu, kobaltu i (lub) niklu na nośniki, takie jak na przykład wytrącanie soli kobaltu i (lub) niklu z zawiesiny świeżo wytrąconego żelu glinowego w azotanach tych metali, przez dodanie amoniakalnego roztworu molibdenianu amonowego lub wytrącanie tych metali na wysuszonym żelu glinowym. Inny sposób przygotowania katalizatora molibdenowo-kobaltowego polega na nasycaniu uformowanego i wyprażonego nośnika amoniakalnym roztworem soli molibdenu i kobaltu, przy czym nasycanie można prowadzić roztworem zawierającym molibdenian amonu i azotan kobaltu lub niklu, względnie też nasycać najpierw roztworem jednej soli, a następnie po wysuszeniu i wyprażeniu — drugiej.

Ujemną cechą znanych sposobów wytwarzania tego katalizatora jest konieczność użycia amoniaku do rozpuszczania związków molibdenowych, kobaltu i niklu, co wpływa na podwyższenie kosztów produkcji.

W sposobie według wynalazku wysuszony w temperaturze 100°C i zmielony wodorotlenek glinowy peptyzuje się 0,2 do 10%, najkorzystniej 0,5 do 2-procentowym kwasem azotowym, w którym rozpuszczono odpowiednią ilość tlenku, kwasu lub soli molibdenu, a następnie otrzymaną pastę formuje

2

się w tabletki. Formować można również suchą masę po uprzednim usunięciu nadmiaru wilgoci. Uformowany katalizator suszy się przez ogrzewanie w temperaturze od 80 do 200°C i następnie praży w temperaturze od 450 do 480°C. Otrzymany w ten sposób katalizator składa się z tlenku molibdenu osadzonego na tlenku glinu. Natomiast w celu wytworzenia katalizatora o składzie tlenek molibdenu — tlenek kobaltu — tlenek glinu (tlenek glinu — tlenek molibdenu — tlenek niklu) katalizator molibdenowy wysyca się odpowiednią ilością soli kobaltowej (lub) niklowej, a następnie suszy się przez ogrzewanie w temperaturze od 80 do 200°C i praży w temperaturze od 450 do 480°C.

15 Dużą aktywność katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku można wyjaśnić postacią (strukturą), w jakiej znajdują się substancje aktywne, jak tlenek molibdenu, tlenek kobaltu (lub) tlenek niklu, osadzone na nośniku. Uzyskuje się również znaczne skrócenie czasu potrzebnego dla wytworzenia katalizatora oraz oszczędności energii, na skutek pominięcia suszenia i prażenia speptyzowanego nośnika.

20 Katalizator wytworzony sposobem według wynalazku stosuje się do procesów rafinacji węglowodorów i ich mieszanin pochodzenia naturalnego lub węglowodorów otrzymanych sztucznie, takich jak: benzyny pochodzące z destylacji ropy naftowej, z procesów krakingu, benzyny z wytłewania węgla kamiennego i brunatnego, benzole gazowni-

cze i koksownicze, oleje napędowe, opałowe, smarowe, parafiny, cerezyny i inne.

Przykład I. 710 g rozdrobnionego technicznego siarczanu glinu rozpuszcza się w 715 g 48 procentowego ługu sodowego w temperaturze 115°C. Po rozpuszczeniu rozcieńcza się dolewając 1100 g gorącej wody i odstawia dla ostygnięcia. Zimny roztwór glinianu sodowego sączy się od wytrąconych substancji. Następnie przez doprowadzenie 580 g 25 procentowego kwasu azotowego wytrąca się wodorotlenek glinu, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 70°C przy pH = 6,5. Wytrącony wodorotlenek glinu odsącza się, przemywa gorącą wodą, suszy przez 24 godziny w temperaturze 100°C, miele do granulacji poniżej 0,3 mm. Tak przygotowany wodorotlenek glinu zarabia się roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 21,5 g molibdenianu amonu w 50 g 1 procentowego kwasu azotowego. Następnie masę suszy się w temperaturze 100°C przez 6 godzin, pastylkuje, suszy w temperaturze wzrastającej od 80 do 200°C przez 24 godziny, a następnie praży w temperaturze od 450 do 480°C przez 6 godzin. Tak przygotowany gotowy katalizator zawiera 16,9% MoO_3 i 83,1% Al_2O_3 ·0,54% H_2O .

W celu wytworzenia katalizatora molibdenowo-kobaltowego otrzymany jak wyżej katalizator molibdenowy nasycy się roztworem sporządzonym przez rozpuszczenie 6,7 g sześciowodnego azotanu kobaltowego w 60 g wody. Następnie całość suszy się w temperaturze 80 do 200°C przez 24 godz. i praży w temperaturze 450 do 480°C przez 6 godzin. Gotowy katalizator zawiera 16,5% MoO_3 , 1,7% CoO i 81,8% uwodnionego tlenku glinu.

Przykład II. 58 g wiórów glinowych rozpuszcza się w 590 g 48-procentowego ługu sodowego w temperaturze 115°C. Po rozpuszczeniu dolewa się 1400 ml gorącej wody i po ostygnięciu odsącza się zanieczyszczenia stałe. Z roztworu glinianu sodowego, przy użyciu 640 g 25 procentowego kwasu

azotowego, wytrąca się wodorotlenek glinu. Wytrącanie prowadzi się w temperaturze 70°C przy pH = 6,5. Otrzymany wodorotlenek glinu odsącza się, przemywa gorącą wodą, suszy w temperaturze 100°C przez 24 godziny, miele do granulacji poniżej 0,3 mm i zarabia z roztworem sporządzonym przez rozpuszczenie 13,6 g molibdenianu amonu w 45 g 1-procentowego kwasu azotowego. Tak otrzymaną masę suszy się w temperaturze 100°C, pastylkuje, ponownie suszy w temperaturze wzrastającej od 80 do 200°C przez 24 godziny, a następnie praży w temperaturze 450 do 480°C przez okres 6 godzin. Otrzymuje się katalizator molibdenowy zawierający 10,2% MoO_3 i 89,8% uwodnionego tlenku glinu.

Przykład III. W celu wytworzenia katalizatora molibdenowo-niklowego katalizator molibdenowy otrzymany jak w przykładzie I i II nasycy się roztworem sporządzonym przez rozpuszczenie 6,7 g sześciowodnego azotanu niklowego w 65 g wody. Następnie katalizator suszy się w temperaturze od 80 do 200°C przez 24 godziny, po czym praży się go przez 6 godzin w temperaturze od 450 do 480°C. Gotowy katalizator molibdenowo-niklowy zawiera 10% MoO_3 , 2% NiO i 88% uwodnionego tlenku glinu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatorów molibdenowych, molibdenowo-kobaltowych lub molibdenowo-niklowych osadzonych na aktywnym tlenku glinu, **znamienny tym**, że wysuszony w 100°C i zmielony wodorotlenek glinu peptyzuje się roztworem związku molibdenu w 0,2 — 10 procentowym kwasu azotowego, następnie masę formuje się, suszy w temperaturze od 80 do 200°C a następnie praży w temperaturze od 450 do 480°C i ewentualnie tak przygotowany katalizator nasycy się wodnym roztworem soli kobaltu lub niklu po czym suszy się w temperaturze 80° — 200°C i praży w temperaturze 450° — 480°C.