



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57045

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 g, 11/58

Zgłoszono: 11. XI. 1967 (P 123 523)

Pierwszeństwo: _____

MKP B 01 j 11/58

Opublikowano: 10. VI. 1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Lech Kieźel, doc. dr inż. Marian Rutkowski, prof. dr inż. Zdzisław Tomasik

Właściciel Patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania glinokrzemianowych katalizatorów zawierających pierwiastki ziem rzadkich

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania glinokrzemianowych katalizatorów, zawierających pierwiastki ziem rzadkich, osadzonych na glinokrzemianach krystalicznych, przeznaczonych zwłaszcza do procesów destrukcyjnych przeróbki frakcji ropy naftowej.

Dotychczas znane sposoby otrzymywania katalizatorów glinokrzemianowych, zawierających pierwiastki ziem rzadkich, polegają na wprowadzeniu lantanowców do glinokrzemianów drogą wymiany jonowej sodu glinokrzemianu na jony pierwiastków ziem rzadkich.

W tym przypadku należy wielokrotnie kontaktować glinokrzemian z roztworami lantanowców w celu usunięcia sodu. Szczególnie uciążliwe jest usunięcie końcowych ilości sodu, wymaga ono bowiem stosowania coraz bardziej stężonych roztworów lantanowców. Przyrządzanie nowych roztworów soli pierwiastków ziem rzadkich z wykorzystaniem roztworów z poprzednich wymian wymaga rozdzielania lantanowców, co łączy się z przeprowadzeniem szeregu czasochłonnych operacji. Ponadto dla uzyskania wysokiej aktywności katalizatora nie jest konieczne zastąpienie maksymalnej ilości sodu lantanowcami, lecz tylko obniżenie jego zawartości do odpowiedniego poziomu. Zawartość sodu na glinokrzemianie nie może przekraczać pewnej maksymalnej wartości, powyżej której następuje znaczny spadek aktywności katalizatora. Pierwiastki ziem rzadkich muszą być natomiast wprowadza-

2

dzane na nośnik glinokrzemianowy w optymalnych ilościach.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania katalizatorów glinokrzemianowych zawierających pierwiastki ziem rzadkich, który by wyeliminował wady dotychczas stosowanych sposobów.

Zadaniem wynalazku jest więc opracowanie takiego sposobu postępowania, który umożliwia usunięcie sodu z glinokrzemianu wyjściowego i wprowadzenie na taki glinokrzemian wymaganych ilości lantanowców.

W celu usunięcia jonów sodu zastosowano znaną operację wymiany jonów metali alkalicznych na jony amonowe działającą na glinokrzemian roztworami soli amonowych. Następnie pozbawiony sodu glinokrzemian kontaktuje się jednokrotnie lub wielokrotnie, w temperaturze 5—100°C z roztworem soli pierwiastków ziem rzadkich, a otrzymany produkt poddaje obróbce termicznej w temperaturze 80—800°C i ewentualnie nasycy się w znany sposób tlenkami lub solami metali VI i VIII grupy układu okresowego. Zaletą tego sposobu jest osadzenie odpowiedniej, optymalnej ilości lantanowców bez usuwania nimi sodu.

Sposób według wynalazku bliżej objaśniony jest na podanym poniżej przykładzie:

Przykład I. Krystaliczny glinokrzemian sodowy o jednolitej strukturze otrzymano znanym sposobem przez dodanie 375 części wagowych roz-

tworu glinianu sodu zawierającego 9% Al_2O_3 i 31% Na_2O do 1900 części wagowych roztworu krzemianu sodu zawierającego odpowiednio 6% SiO_2 i 1,6% Na_2O . Otrzymany w ten sposób osad glinokrzemianu o konsystencji żelu poddano krystalizacji w temperaturze 100°C w ciągu 50 godzin. Po krystalizacji osad glinokrzemianu przesączono i przemyto do pH przesączu wynoszącego od 10 do 11.

Skład tlenkowy otrzymanego glinokrzemianu był następujący: 18,9% Na_2O , 31,0% Al_2O_3 i 30,1% SiO_2 w przeliczeniu na suchy glinokrzemian. Przemity glinokrzemian poddano kontaktowaniu w temperaturze 60°C z roztworem chlorku amonowego o stężeniu 50% wagowych posiadającym pH 4,5. Kontaktowanie glinokrzemianu z roztworami chlorku amonowego powtarzano aż do usunięcia 90—99% sodu.

Tak przygotowany glinokrzemian skontaktowano z roztworami chlorków pierwiastków ziem rzadkich. Roztwór do kontaktowania zawierał odpowiednie sole lantanu, ceru, prezeadydu i neodymu razem z mniejszymi ilościami pozostałych pierwiastków ziem rzadkich. Stężenie roztworu kontaktowanego wynosiło w sumie 40% wagowych soli pierwiastków ziem rzadkich. Kontaktowanie glinokrzemianu zawierającego jony amonowe powtarzano aż do uzyskania osadzenia wynoszącego od 1% do 65% wagowych pierwiastków ziem rzadkich. Po zakończeniu operacji kontaktowania osad przemyto do zaniku anionów soli lantanowców, następnie uformowano pastylki o wielkości $2,5\text{ mm} \times 2,0\text{ mm}$, które poddano kalcynacji w temperaturze od 400°C do 600°C .

Następne pastylki w ilości 120 g poddano nasy-

ceniu 80 ml roztworu zawierającego 15% wagowych roztworu molibdenianu amonowego w temperaturze 60°C pod próżnią wynoszącą do 20 mm Hg. Nasycone pastylki suszono w temperaturze 120°C i kalcynowano w temperaturze 500°C . Tak obrobione pastylki poddano nasycaniu roztworem azotanu kabaltu w temperaturze 60°C pod próżnią. Glinokrzemian nasycony związkami molibdenu i kabaltu suszono w temperaturze 120°C i kalcynowano w temperaturze od 500°C . Następnie katalizator poddano nasiarczaniu siarkowodorem w strumieniu wodoru w temperaturze 430°C , przy zachowaniu stosunku objętościowego wodoru do siarkowodoru 2:1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania glinokrzemianowych katalizatorów zawierających pierwiastki ziem rzadkich, na drodze wymiany kationów glinokrzemianu z kationami pierwiastków ziem rzadkich, **znamienny tym**, że krystaliczny glinokrzemian poddaje się znanej operacji wymiany kationów sodu na kationy amonowe, a następnie kontaktuje się z roztworem soli pierwiastków ziem rzadkich w temperaturze $5\text{--}100^\circ\text{C}$ celem zastąpienia kationów amonowych glinokrzemianu kationami pierwiastków ziem rzadkich, a otrzymany produkt poddaje się obróbce termicznej w temperaturze $80\text{--}800^\circ\text{C}$.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obrabiany termicznie glinokrzemian impregnuje się solami lub tlenkami metali VI i VIII grupy układu okresowego.