



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.12.77 (P. 203319)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.07.79

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1982

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.²

B01J 23/88

Twórcy wynalazku: Józef Grzesło, Ludwik Kornblit, Włodzimierz Montewski, Edward Siembab, Stanisław Urbańczyk, Bożena Wiechowska

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatorów kobaltowo-molibdenowych, niklowo-molibdenowych i kobaltowo-niklowo-molibdenowych osadzonych na nośniku typu tlenku glinu lub glinokrzemianu.

Katalizatory te stosowane są w procesach obróbki wodorem mieszanin węglowodorów ciekłych lub gazowych prowadzonych dla usunięcia szkodliwych zanieczyszczeń z surowca lub zmiany innych jego właściwości.

W znany sposób sporządza się te katalizatory przez zarabianie wysuszonego i zmielonego nośnika z peptyzującym, kwaśnym roztworem związków molibdenu a po uformowaniu, wysuszeniu i wyprażeniu granulek nasycy się je roztworem związków niklu i/lub kobaltu i powtórnie suszy i praży. Stosuje się również kolejne nanoszenie metali na wcześniej uformowany i wyprażony nośnik. Proponowano także równoczesne wprowadzenie związków molibdenu, niklu i/lub kobaltu do wysuszonego nośnika np. w opisie patentowym PRL nr 93578 ale sposób ten nie zapewnia równomiernego rozkładu metali w katalizatorze.

Sposób według wynalazku polega na wprowadzeniu związków kobaltu i/lub niklu do jednego z reagentów, stosowanych przy wytrącaniu nośnika co zapewnia bardzo równomierne rozmieszczenie tych metali w katalizatorze. Przemyty, wysuszony i rozdrobniony nośnik zarabia się dalej z peptyzującym roztworem związków molibdenu,

2

w znany sposób formuje, suszy i praży. Zmniejsza się w ten sposób ilość operacji jednostkowych (suszenie i prażenie) w procesie produkcji katalizatora, co wpływa korzystnie na jego strukturę porowatą oraz poprawia ekonomikę jego wytwarzania. Stwierdzono, że aby trwale związać kobalt i/lub nikiel z nośnikiem należy utrzymywać w czasie jego strącania pH mieszaniny w granicach 6,8—9,5 przy czym nieoczekiwanie okazało się, że tak otrzymany nośnik posiada lepsze własności porowate niż otrzymywany w środowisku słabo kwaśnym. Przy otrzymywaniu wodorotlenku glinu z surowców, w których glin występuje w grupie anionowej np. glinianu sodowego lub potasowego, kobalt i/lub nikiel wprowadza się do czynnika kwaśnego używanego do wytrącania to jest na przykład do roztworu kwasów azotowego lub siarkowego a wytrącanie prowadzi się przy pH 7 do 10 w temperaturze 60—90°C.

Wytrącanie wodorotlenku glinu z soli glinowych, w których występuje on w postaci kationowej przeprowadza się zgodnie z wynalazkiem dodając sole niklu i/lub kobaltu do roztworu tych soli i wytrącanie prowadzi się przy użyciu substancji alkalicznej np. wody amoniakalnej. W tym przypadku stosuje się niższe temperatury 40—60°C i nieco niższe pH 6,8—8.

Sposób według wynalazku może być zastosowany także do otrzymywania katalizatorów na nośniku glinokrzemianowym. W tym celu związki

niklu i/lub kobaltu dodaje się do czynnika kwasnego, a do układu oprócz czynnika alkalicznego wprowadza się dodatkowo przed lub w czasie wytrącania świeżo wytrącony żel kwasu krzemowego lub inny surowiec dostarczający SiO_2 na przykład żół kwasu krzemowego lub krzemian sodu. Wytrącanie prowadzi się wtedy przy pH 7—9 na temperaturze 60—90°C. Otrzymane w powyższy sposób nośniki typu wodorotlenku glinu lub glinokrzemianu zawierają już niezbędne ilości niklu i/lub kobaltu. Dalszą obróbkę polegającą na wprowadzeniu molibdenu oraz nadaniu katalizatorom formy użytkowej przeprowadza się w znany sposób. Istotę wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz grzejny dozuje się dwa strumienie reagentów, z których jeden stanowi roztwór glinianu sodowego o stężeniu Al_2O_3 68,5 g/dm³ a drugi mieszaninę kwasów azotowego i siarkowego, zawierającą kobalt w stężeniu 11,8 g Co/dm³. Utrzymuje się przy tym temperaturę 60 do 80°C i pH w granicach od 6,8 do 8,0. Po napełnieniu reaktora odsąca się osad i przemywa go kondensatem aż do stężenia Na w popłuczynach niższego niż 0,01 g/dm³. Przemity nośnik zawierający kobalt suszy się i w razie potrzeby rozdrabnia, po czym zarabia w znany sposób z roztworem molibdenianu amonu w 1% HNO_3 , biorąc na 100 kg wysuszonego nośnika 83 dm³ roztworu o stężeniu 280 g molibdenianu amonu na 1 dm³ i niezbędną do uzyskania właściwej konsystencji ilość H_2O . Po uformowaniu, wysuszeniu i wyprażeniu w znany sposób otrzymuje się katalizator zawierający 16,5% MoO_3 i 3,3% CoO , który pozwala na odsiarczanie oleju napędowego do zawartości siarki niższej niż 0,1%.

Przykład II. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz grzejny wprowadza się 1000 dm³ roztworu azotanu glinu o stężeniu 60 g Al_2O_3 /dm³ i 2,4 kg kobaltu w postaci azotanu kobaltowego a następnie 25% wodę amoniakalną do osiągnięcia pH 6,8 ÷ 7,5 cały czas utrzymując temperaturę 40—60°C. Wytrącony nośnik przemywa się wodą destylowaną i dalej postępuje jak w przykładzie I.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie pierwszym z tą różnicą, że roztwór kwasów zestawia się tak, aby stężenia poszczególnych reagentów były następujące:

H_2SO_4	— 65 g/dm ³
HNO_3	— 250 g/dm ³
Co^{2+}	— 6 g/dm ³
Ni^{2+}	— 4 g/dm ³

Otrzymany w wyniku takiego postępowania katalizator zawiera 16,2% MoO_3 , 2,1% CoO i 1,4% NiO

i odznacza się lepszymi własnościami uwodorniającymi niż katalizator bez dodatku niklu.

Przykład IV. Do reaktora jak w przykładzie I wprowadza się trzy strumienie reagentów, którymi są:

- 1) roztwór glinianu sodu o stężeniu Al_2O_3 — 68,5 g/dm³
- 2) roztwór szkła wodnego o stężeniu SiO_2 — 55 g/dm³
- 3) roztwór kwaśny zawierający H_2SO_4 — 65 g/dm³
- 4) HNO_3 — 250 g/dm³
- 5) Ni^{2+} — 10 g/dm³

Natężenie przepływu strumienia pierwszego jest 12 do 13 razy większe niż strumienia drugiego a natężenie strumienia trzeciego stosuje się takie aby utrzymać cały czas pH mieszaniny w granicach od 7 do 8,5 i temperaturę od 60 do 80°C. Dalej postępuje się jak w przykładzie 1 otrzymując katalizator zawierający 15% MoO_3 , 5% SiO_2 , 40% NiO .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatorów kobaltowo-molibdenowych, niklowo-molibdenowych oraz kobaltowo-niklowo-molibdenowych, **znamienny** tym, że kobalt, nikiel lub ich mieszaninę wprowadza się w postaci ich związków do jednego z reagentów używanych do otrzymywania nośnika typu wodorotlenku lub tlenku glinu lub glinokrzemianu a do otrzymanego w ten sposób przemycygo i wysuszonego nośnika wprowadza się molibden w znany sposób i dalej w znany sposób granuluje katalizator suszy i praży.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że związki kobaltu i/lub niklu wprowadza się do roztworu kwasu lub kwasów i roztwór ten miesza się w sposób ciągły lub periodyczny z alkalicznym roztworem glinianu sodu uzyskując pH mieszaniny w granicach 6,8 do 10 a wytrącony wodorotlenek glinu zawierający odpowiednią ilość kobaltu i/lub niklu przemywa się, suszy, miesza z roztworem związków molibdenu w rozcieńczonym kwasie lub kwasach, formuje w dowolny sposób, suszy i praży.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** tym, że związki niklu i/lub kobaltu wprowadza się do roztworu azotanu glinu i roztwór ten miesza się z wodą amoniakalną do uzyskania w mieszaninie pH = 6,8—10 a z wytworzonym wodorotlenkiem glinu zawierającym kobalt i/lub nikiel postępuje się dalej w znany sposób.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny** tym, że przed, w trakcie lub po wytrąceniu wodorotlenku glinu wprowadza się do układu surowiec dostarczający krzemionkę w postaci żołu kwasu krzemowego lub krzemianu otrzymując w wyniku tego glinokrzemian zawierający kobalt i/lub nikiel i dalej postępuje się w znany sposób.