

B01J 23/882 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2020-476
(22) Přihlášeno: 27.08.2020
(40) Zveřejněno: 04.08.2021
(Věstník č. 31/2021)
(47) Uděleno: 23.06.2021
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 04.08.2021
(Věstník č. 31/2021)

(56) Relevantní dokumenty:
EP 2540805 A1; EP 0199399 A2; CN 105983413 A; CZ 307632 B6.

(73) Majitel patentu:
ORLEN UniCRE a.s., Ústí nad Labem, Ústí nad
Labem-centrum, CZ

(72) Původce:
Ing. Zdeněk Tišler, Ph.D., Měděnec, CZ
Héctor de Paz Carmona, Ph.D., San Cristóbal de La
Laguna; 38205 Tenerife, ES
Bc. Eliška Svobodová, Nová Ves v Horách, CZ

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby bezsírného katalyzátoru pro
hydrogenační rafinace ropných frakcí a
jejich směsí s rostlinnými oleji**

(57) Anotace:
Způsob výroby bezsírného katalyzátoru pro hydrogenací rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji spočívá v tom, že se katalyzátorový nosič impregnuje amoniakálním roztokem kobalt-hexamethylentetraamin-molybdenátového komplexu vytvořeným rozpouštěním hexamethylentetraamin-molybdenátového komplexu společně s dusičnanem kobaltnatým ve vodném roztoku amoniaku o koncentraci 20 až 30 % hmotn. při teplotě 15 až 50 °C, který se dále zpracovává sušením, zahříváním, chlazením a pasivací plynem na výsledný bezsírný katalyzátor.

Způsob výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinace ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji.

10

Dosavadní stav techniky

Podpora vývoje ekologických a účinnějších technologií biopaliv s cílem nahradit paliva na bázi ropy, jako je nafta nebo benzín, je současným trendem v palivářském průmyslu. Při těchto procesech se v rafinérské hydrorafinační jednotce zpracovávají ropné frakce nebo jejich směsi s rostlinnými oleji. Tento process zahrnuje nejen hydrodesulfurizaci (HDS) a hydrodenitrogenaci (HDN), ale také hydrodeoxygenaci (HDO).

V současné době jsou běžnými komerčními katalyzátory používanými pro hydrogenační rafinaci katalyzátory na bázi sulfidů na katalyzátorovém nosiči, nejčastěji na Al_2O_3 nosiči. Jako aktivní kovy jsou nejčastěji využívány kovy na bázi prvků 6. skupiny periodické soustavy prvků (nejčastěji molybden a wolfram) spolu s prvky kovy 8. až 10. skupiny periodické soustavy prvků (nejčastěji nikl a kobalt).

Pro výrobu těchto katalyzátorů se využívá řada dosavadních postupů. Mimo metody společného srážení, kde aktivní fáze a nosič vznikají v jednom procesu s následným tvarováním katalyzátoru, je velmi často používána pro svou jednoduchost metoda sycení neboli impregnace již hotového tvarovaného nosiče s požadovanými vlastnostmi. Při dosavadních způsobech výroby hydrorafinačních katalyzátorů impregnací se nejčastěji používají vodné roztoky solí wolframu (např. metawolframan amonný), molybdenu (heptamolybdenan amonný) a rozpustných sloučenin niklu a kobaltu, u kterých se po vyžhání vzniklá oxidické fáze dodatečně šíří, např. pomocí dimethyldisulfidu (DMDS). Nevýhodou těchto katalyzátorů je vyluhování síry z aktivních míst během hydrorafinace (Kubička D., Horáček J. Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils. Appl. Catal. A-Gen. 2011;394:9-17), což vyžaduje současné přidání sulfidačních činidel do suroviny. Další nevýhodou je, že přidání většího množství rostlinného oleje do zpracovávané reakční směsi vede ke značnému snížení účinnosti hydrodesulfurizace, což představuje významnou překážku pro konečnou realizaci v průmyslovém měřítku.

Další dosavadní způsob výroby bezsirných katalyzátorů na bázi karbidů a nitridů molybdenu využívá různé nosiče (patent CZ 307632). Nevýhodou tohoto způsobu výroby je, že používá jako aktivní kov samotný molybden a syntéza je prováděna při vyšších teplotách. Přítomnost druhého kovu (Co, Ni) jako promotoru výrazně zvyšuje účinnost katalyzátoru. Použití samotného molybdenu, ale jako aktivní karbidové fáze, je popsáno v řadě dokumentů, např. US 9249361 B2, JP 2005514190 A, US 6677270 B2, CN 104368370 A, CN 111111730 A a US 4325842 A. Vedle absence promotoru jsou při popsáních přípravách používány vyšší teploty nebo dražší prekurzory molybdenu (patenty US 9249361 B2, JP 2005514190 A - molybdenum acetylacetonát, CN 111111730 A - komplex MoO_3 a imidazolu, US 4325842 A - $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ prekurzor), což je z energetického a finančního hlediska nevýhodné.

V patentové přihlášce WO 2010060345 A1 nebo v odborné práci L. A. Lozana a kol. (Efecto del pretratamiento sobre la actividad de catalizadores carburados de NiMo y como soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la reacción de hidrosulfuración del tiofeno" (Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, 27(1), 70-77. On-line: http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0798-40652012000100008) je popsána příprava směsné CoMo aktivní fáze. Nevýhodou tohoto postupu je, že se jedná o karbidovou fázi,

syntetizovanou při vyšších teplotách, což je opět nevýhodné z hlediska energetické náročnosti.

Příprava samotné nitridové fáze molybdenu je popsána např. v dokumentech CN 104177228 A, CN 107456988 A, CN 110606800 A, CN 109590004 A. Nevýhodou těchto postupů je, že obsahují pouze nitrodovou fázi, jsou připravovány z heptamolybdenanu amonného (AHM) jako prekurzoru molybdenu, jehož nevýhody (horší rozpustnost, obtížnější tvorba aktivní, zejména nitridové, fáze) jsou diskutovány v patentu CZ 307 632. Popisované postupy používají složitější postup přípravy (CN 110606800 A) a katalyzátory jsou připravovány při vyšších teplotách (obvykle 650 až 750 °C).

Dokument KR 19990012644 A popisuje přípravu CoMo nitridových katalyzátorů, ale pro syntézu používá AHM prekurzor, syntéza katalyzátoru je časově velmi náročná, protože zahrnuje velké množství kroků (sušení ve vakuu, žihání na vzduchu) a pak teprve probíhá nitridace, která se provádí obecně při vyšších teplotách. Podobný způsob výroby, se stejnými nevýhodami, je diskutován v patentu US 9776177 B2, kde je stejně jako v předchozím patentu také používán AHM prekurzor, naimpregnovaný nosič je poté žhán na vzduchu, čímž vzniká MoO_3 , což je nevýhodné, protože MoO_3 je dle předchozích výsledků (Tišler a kol., Key Role of Precursor Nature in Phase Composition of Supported Molybdenum Carbides and Nitrides, Materials 2019, 12(3), 415) obtížně převoditelný na nitridovou fázi. CoMo naimpregnovaný nosič je poté upravován při teplotě 700 °C, což je energeticky náročnější.

M. Nagai a kol. (The nitrided CoMo catalysts for hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. In Studies in surface science and catalysis, 127, 195-202) popisuje přípravu CoMo katalyzátoru s nitridovou fází. Nevýhodou je, že je připravena při vyšších teplotách, a navíc je k nitridaci využíván čistý NH_3 , což je nevýhodné z hlediska bezpečnosti.

V dokumentech JP 2008013435 A a JP 4038311 B2 je uvedena příprava nenosičová verze molybdenového, resp. kobalt-molybdenového katalyzátoru ve formě nitridů. Nevýhodou je, že příprava je prováděna za vyšší teploty, využívá AHM prekurzor a katalyzátor neobsahuje nosič, což je finančně nevýhodné z důvodu větší spotřeby kobaltu a molybdenu.

Uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje způsob výroby bezsimého katalyzátoru pro hydrogenační rafinace podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Způsob výroby bezsimého katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji je charakterizován tím, že se nejprve rozpouští hexamethyltetraamin-molybdenátový komplex společně s dusičnanem kobaltnatým ve vodném roztoku amoniaku o koncentraci 20 až 30 % hmotn. při teplotě 15 až 50 °C a pak se katalyzátorový nosič alespoň impregnuje amoniakálním roztokem kobalt-hexamethyltetraamin-molybdenátového komplexu.

Další výhodný způsob výroby bezsimého katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji je charakterizován tím, že se katalyzátorový nosič po impregnaci suší při teplotě 80 až 120 °C po dobu 6 až 12 h.

Další výhodný způsob výroby bezsimého katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji je charakterizován tím, že se katalyzátorový nosič impregnuje a suší opakovaně.

Další výhodný způsob výroby bezsimého katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji je charakterizován tím, že se katalyzátorový nosič po impregnaci a sušení zahřívá na teplotu 500 až 600 °C a pak chladí na teplotu 15 až 40 °C ve směsi plynů obsahující 15 až 25 % obj. H_2 a 75 až 85 % obj. N_2 .

Další výhodný způsob výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji je charakterizován tím, že se katalyzátorový nosič po chlazení pasivuje v inertním plynu obsahujícím až 2 % obj. O₂.

5

Další výhodný způsob výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji je charakterizován tím, že inertním plynem je alespoň jeden plyn vybraný ze skupiny zahrnující argon a helium.

- 10 Způsob výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji podle vynálezu umožňuje zvýšit podíl prekursoru a tím následně aktivní fáze v již impregnovaném nosiči opakovanou impregnací a sušením. Pro zvýšení obsahu molybdenu, např. u nosičů s nižší nasákavostí, je výhodné impregnaci provádět teplým amoniakálním roztokem kobaltového a molybdenového prekursoru, nejvýhodněji na nosič přehřátý na teplotu 40 až
- 15 50 °C, aby se zabránilo předčasné krystalizaci složek z amoniakálního roztoku.

V porovnání s dosavadními způsoby má způsob výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji podle vynálezu výhodu spočívající v tom, že umožňuje

- 20 (i) vyrábět bezsirné hydrorafinační katalyzátory pro zpracování ropných frakcí a směsí s rostlinnými oleji,
 (ii) používat dosavadní zařízení pro výrobu katalyzátorů, a
 (iii) vycházet z běžně dostupných surovin a prekursorů.
- 25 Kobalt-molybdenový katalyzátor vyrobený podle vynálezu obsahuje jako aktivní fázi směšnou kobalt-molybdenovou nitridovou fázi.

Příklady uskutečnění vynálezu

30

Příklad 1

- Způsob výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji se provádí tak, že se 60 g katalyzátorového nosiče, kterým je γ -Al₂O₃ (nadcená
- 35 frakce o velikosti částic 224 až 560 μ m, SASOL 2,5/210) impregnuje amoniakálním roztokem připraveným rozpuštěním 22,62 g hexamethyltetraamin-molybdenátového komplexu a 10,86 g hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého ve 25% vodném roztoku NH₃ do celkového objemu impregnačního roztoku 90 ml. Následně se impregnační roztok přidá k nosiči vysušenému při teplotě 120 °C po dobu 3 hodin. Po impregnaci se katalyzátorový nosič za občasného míchání suší
- 40 v sušárně při teplotě 80 °C po dobu 12 h. Nakonec se 16 g impregnovaného sušeného nosiče v křemenné trubkové peci suší v proudu N₂, pak se zahřívá a chladí v proudu směsi plynů H₂/N₂ a pak se pasivuje v proudu plynu O₂/Ar nebo O₂/He. Detailní podmínky (složení plynu, teplota, průtok a doba) jsou uvedeny v následující tabulce:

- 45 Tabulka 1 – Podmínky způsobu výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji

Krok	Plyn	Teplota (°C)	Průtok plynu (cm ³ /min)	Doba (h)
Sušení	N ₂	200	75	12
Ohřev	20 % obj. H ₂ v N ₂	500	300	1
Příprava katalyzátoru	20 % obj. H ₂ v N ₂	500	300	3
Chlazení	20 % obj. H ₂ v N ₂	25	300	2
Proplach	N ₂	25	500	0,5
Pasivace	1 % obj. O ₂ v Ar	25	75	2

Vyrobený katalyzátor byl pro získání potřebné frakce roztříděn na sítích 224 a 560 µm a vykazoval tyto hodnoty:

5

Tabulka 2 – Charakteristika bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji

Parametr	Hodnota	Rozměr
Specifický povrch (BET)	170,5	m ² /g
Obsah Mo	12,1	% hmotn.
Obsah Al	44,5	% hmotn.
Obsah Co	2,84	% hmotn.
Obsah N	0,06	% hmotn.
Obsah C	0,07	% hmotn.
Střední velikost pórů	8,1	nm
Total Intrusion volume	0,5985	ml/g

10 Příklad 2

Způsob výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se nosič impregnuje amoniakálním roztokem připraveným rozpuštěním 24,1 g hexamethylentetraamin-molybdenátového komplexu a 5,4 g hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého ve 30% vodném roztoku NH₃ při teplotě 40 °C a takto naimpregnovaný nosič vysušený při 120 °C po dobu 6 hodin se zahřívá v proudu směsi plynů H₂/N₂ při teplotě 550 °C.

Vyrobený bezsirný katalyzátor pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji obsahuje 1,5 % hmotn. Co a 15 % hmotn. Mo.

Příklad 3

Způsob výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se pro zvýšení obsahu aktivních kovů naimpregnovaný a vysušený nosič opakovaně sytí amoniakálním roztokem hexamethylentetraamin-molybdenátového komplexu a hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého.

30 Průmyslová využitelnost

Způsob výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji podle vynálezu je průmyslově využitelný pro výrobu heterogenních katalyzátorů na bázi směsného nitridu molybdenu a kobaltu na Al₂O₃ nosiči. Katalyzátor je využitelný pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby bezsirného katalyzátoru pro hydrogenační rafinaci ropných frakcí a jejich směsí s rostlinnými oleji, **vyznačující se tím**, že se katalyzátorový nosič alespoň impregnuje amoniakálním roztokem kobalt-hexamethylentetraamin-molybdenátového komplexu vytvořeným rozpouštěním hexamethylentetraamin-molybdenátového komplexu společně s dusičnanem kobaltovým ve vodném roztoku amoniaku o koncentraci 20 až 30 % hmotn. při teplotě 15 až 50 °C.
2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se katalyzátorový nosič po impregnaci suší při teplotě 80 až 120 °C po dobu 6 až 12 h.
3. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že se katalyzátorový nosič impregnuje a suší opakovaně.
4. Způsob výroby podle kteréhokoliv z nároků 1 a 3, **vyznačující se tím**, že se katalyzátorový nosič po impregnaci a sušení zahřívá na teplotu 500 až 600 °C a pak chladí na teplotu 15 až 40 °C ve směsi plynů obsahující 15 až 25 % obj. H₂ a 75 až 85 % obj. N₂.
5. Způsob výroby podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že se katalyzátorový nosič po chlazení pasivuje v inertním plynu obsahujícím až 2 % obj. O₂.
6. Způsob výroby podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že inertním plynem je alespoň jeden plyn vybraný ze skupiny zahrnující argon a helium.