

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 367

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 23/888 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-715**
(22) Přihlášeno: **14.11.2016**
(40) Zveřejněno: **04.07.2018**
(Věstník č. 27/2018)
(47) Uděleno: **23.05.2018**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **04.07.2018**
(Věstník č. 27/2018)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 2016067025 A; EP 0156425 A; US 2010155301 A; US 4572778 A.

(73) Majitel patentu:
Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., Ústí
nad Labem, CZ

(72) Původce:
Ing. Zdeněk Tišler, Měděnec, CZ
Ing. Jan Horáček, Meziboří, CZ
José Miguel Hidalgo Herrador, Chrášť, CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Budovatelů
2407, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby nikl-wolframového
deoxygenačního katalyzátoru**

(57) Anotace:
Způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru spočívá v tom, že se připraví nosič z práškového pseudoböhmitu a mezoporézní siliky SBA-15, které se smísí v poměru 2:1 až 6:1 a homogenizují 2 až 12 hodin. směs se vlhčí roztokem HNO₃ o koncentraci 0,5 až 2 mol/dm³, aglomeruje se a suší při 80 až 120 °C po dobu 12 hodin, teplota se zvyšuje na 300 až 600 °C, při níž se částice žihají 4 až 8 hodin. Následně se 15 hmotn. dílů nosiče impregnuje roztokem 6 až 9 hmotn. dílů dodekawolframanu amonného, 10 až 18 hmotn. dílů hexahydrátu dusičnanu nikelnatého a 3 až 5 hmotn. dílů hydrátu kyseliny citronové v demineralizované vodě, k němuž se přidá 1 až 2 hmotn. díly fluoridu amonného, impregnovaný nosič se suší při teplotě 75 až 250 °C po dobu 2 hodin a žihá po zvýšení teploty rychlostí 1 °C/min při teplotě 450 až 600 °C po dobu 6 hodin.

CZ 307367 B6

Způsob výroby nikel-wolframového deoxygenačního katalyzátoru

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby nikel-wolframového deoxygenačního katalyzátoru pro deoxygenaci triglyceridů pro výrobu uhlovodíků z obnovitelných surovin impregnací směsného nosiče s kombinovanou mikroporézní a mezoporézní strukturou roztokem solí niklu, wolframu a fluoru jako promotoru.

Dosavadní stav techniky

Katalyzátory na bázi prvků 6. skupiny periodické soustavy prvků (nejčastěji molybden a wolfram) spolu s prvky 8. až 10. skupiny periodické soustavy prvků (nejčastěji nikel a kobalt) jsou často využívány jako hydrorafinační katalyzátory pro hydrodeoxygenaci (HDO), hydrodesulfurizaci (HDS) nebo hydrodenitrogenaci (HDN).

Tyto katalyzátory lze vyrobit mnoha dosavadními způsoby. Často je využívána metoda společného srážení neboli 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 peptizaci s následným tvarováním. Velmi často je používána metoda sycení neboli 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 prekursoru k impregnaci.

Při dosavadních způsobech výroby nikel-wolframového katalyzátoru impregnací se nejčastěji používají vodné roztoky solí wolframu (např. metawolframan amonný) a rozpustných sloučenin niklu, nejčastěji dusičnanů, octanů, chloridů nebo síranů.

Impregnační způsoby výroby katalyzátorů na bázi nikel-wolfram jsou popsány např. v patentu US 4572778 A, kde je jako nosič použita gama alumina. Odborná literatura (J. Ramírez a kol., *Electron Microscopy Study of NiW/Al₂O₃-F(x) Sulfided Catalysts Prepared Using Oxisalt and Thiosalt Precursors*, Journal of catalysis 158, 181–192 (1996), article no. 0017, CH. Kwak, *Effect of the Fluorine-Addition Order on the Hydrodesulfurization Activity of Fluorinated NiW/Al₂O₃ Catalysts*, Korean J. Chem. Eng., 16(5), 608-613 (1999) a V. Schwartz a kol., *An EXAFS Study of the Influence of Fluorine on the Structure of Sulfided W/Al₂O₃ and NiW/Al₂O₃ Catalysts*, J. Phys. Chem. B, 2002, 106 (10), pp 2597–2605) popisuje způsoby přípravy nikel-wolframových katalyzátorů modifikovaných fluorem na gama alumině jako nosiči. Je také popsána dvoustupňová příprava nikel-wolframového katalyzátoru, kde se v prvním kroku nejprve alumina naimpregnuje promotorem a poté aktivními kovy (A. Benítez, *Effect of fluoride on the structure and activity of NiW/Al₂O₃ catalysts for HDS of thiophene and HDN of pyridine*, Applied Catalysis A: General 144 (1996) 343-364). Nevýhodou těchto způsobů přípravy je, že používají jako nosič samotnou aluminu. V práci (Y. Fan a kol., *Citric acid-assisted hydrothermal method for preparing NiW/USY-Al₂O₃ ultradeep hydrodesulfurization catalysts*, Journal of Catalysis 279 (2011) 27–35) autoři používají směsný nosič vytvořený ze zeolitu a Al₂O₃. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy je, že katalyzátor není promotovaný fluorem a obsahuje jako nosič aluminu se zeolitem. V práci (L. D. Felice a kol., *Decalin ring opening over NiWS/SiO₂-Al₂O₃ catalysts in the presence of H₂S*, Applied Catalysis A: General 512 (2016) 43–51 a Y. van der Meer a kol., *Characterization and thiophene hydrodesulfurization activity of amorphous-silica-alumina-supported NiW catalysts*, Journal of Catalysis 228 (2004) 433–446) autoři popisují katalyzátor s nosičem na bázi Al₂O₃-SiO₂. Nevýhodou způsobu přípravy dle této práce je, že nosič obsahuje amorfni siliku. Příprava nosiče na bázi Al₂O₃ a mezoporézní siliky je popisována např. v práci (X. Li a kol., *Pt nanoparticles entrapped in Al₂O₃@SBA-15 composites*:

Effective and recyclable catalysts for enantioselective hydrogenation of ethyl 2-oxo-4-phenylbutyrate, Applied Catalysis A: General 488 (2014) 48–57). Nevýhodou tohoto postupu je, že používá složitější a cenově náročnější postupy. Patenty CN 102827631 A, CN 103418384 A, CN 104248964 A, CN 101380580 A popisují přípravu katalyzátorů na nosičích Al_2O_3 - SiO_2 .
5 Jejich nevýhodou je, že SiO_2 není ve formě mezoporézní siliky a používají jiné aktivní kovy, např. nikl-molybden, případně samotný nikl.

Uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru je charakterizován tím, že se nejprve připraví nosič z práškového pseudoböhmitu a mezoporézní siliky SBA-15, které se smísí v poměru 2:1 až 6:1 a homogenizují po dobu 2 až 12 hodin, pak se směs vlhčí roztokem kyseliny dusičné o koncentraci 0,5 až 2 mol/dm³, pak se aglomeruje na částice o rozměrech 2 až 10 mm, pak se částice suší při teplotě 80 až 120 °C po dobu 2 až 12 h, pak se teplota zvyšuje rychlostí 0,5 až 3 °C/min na teplotu 400 až 600 °C, při níž se žihají po dobu 4 až 8 hodin, pak se 15 hmotn. dílů nosiče impregnuje roztokem 6 až 9 hmotn. dílů dodekawolframamonného, 10 až 18 hmotn. dílů hexahydrátu dusičnanu nikelnatého a 3 až 5 hmotn. dílů hydrátu kyseliny citronové v demineralizované vodě, k němuž se přidá 1 až 2 hmotn. díly fluoridu amonného, pak se impregnovaný nosič suší v krocích po 25 °C při teplotě 75 až 250 °C po dobu 2 hodin v každém kroku a pak se žihá po zvýšení teploty rychlostí 0,5 až 3 °C/min při teplotě 450 až 600 °C po 25 dobu 2 až 6 hodin.

Další výhodný způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru je charakterizován tím, že jako mezoporézní silika SBA-15 se použije mezoporézní silika SBA-15 obsahující alespoň jednu látku vybranou ze skupiny obsahující hliník, zirkon a titan.

Další výhodný způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru je charakterizován tím, že se homogenizovaná směs aglomeruje způsobem vybraným ze skupiny obsahující peletizaci a tabletizaci.

Způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru podle vynálezu je jednostupňovým způsobem výroby vysoce aktivního katalyzátoru, který na porézním tvarovaném nosiči obsahuje jako zakotvenou aktivní fázi sloučeniny wolframu a niklu promotované fluorem. Nosičem aktivních fází je směsný oxid typu Al_2O_3 - SiO_2 s kombinovanou mikroporézní a mezoporézní strukturou.

Katalyzátorový nosič Al_2O_3 - SiO_2 se získá tak, že se vysušený jemně práškový pseudoböhmit a mezoporézní silika SBA-15 nebo její analog smísí v požadovaném poměru a tato směs se dále homogenizuje po dobu 2 až 12 hodin. Získaná homogenizovaná směs se poté zvlhčí roztokem kyseliny dusičné o koncentraci 0,5 až 2 mol/dm³, nejvýhodněji 1 až 1,5 mol/dm³, a z takto připravené směsi se lisují pelety/tablety o požadovaném rozměru, které se dále suší při teplotě 80 až 120 °C po celkovou dobu 6 až 12 hodin a pak se žihají při teplotě 450 až 600 °C po dobu 6 hodin, nejvýhodněji při teplotě 500 až 600 °C, s gradientem 0,5 až 5 °C/min, nejvýhodněji 1 až 3 °C/min.

Takto připravený katalyzátorový nosič je impregnován směsným roztokem dodekawolframamonného, kyseliny citronové a Ni^{2+} soli, nejvýhodněji dusičnanu. Ke vzniklému roztoku je po rozpuštění všech složek přidán fluorid amonný. Naimpregnovaný nosič se dále suší v krocích po 25 °C při teplotě 75 až 250 °C po dobu 2 hodin v každém kroku a žihá při teplotě 450 až 600 °C po dobu 6 hodin, nejvýhodněji při teplotě 450 až 550 °C, s gradientem 0,5 až 3 °C/min, nejvýhodněji 1 až 2 °C/min.

- V porovnání s dosavadními způsoby výroby deoxygenačního katalyzátoru s wolframem a niklem má způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru podle vynálezu výhodu v tom, že (i) nosičem aktivních fází je směsný oxid typu $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ s kombinovanou mikroporézní a mezoporézní strukturou, (ii) postup impregnace je jednodušný a je tedy možné všechny aktivní složky zavést do nosiče najednou, (iii) umožňuje použít běžná zařízení pro přípravu/výrobu katalyzátorů a (iv) umožňuje vycházet z běžně dostupných surovin.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

- Způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru promotovaného fluorem impregnačním směsným nosičem Al_2O_3 -SBA-15:

- K přípravě nosiče se použije 96,7 g jemně práškového vysušeného pseudoböhmitu a 17,8 g vysušené mezoporézní siliky SBA-15. Obě složky se smísí a homogenizují ve válcové míchačce po dobu 3 hodin. Zhomogenizovaná směs se poté vlhčí pomocí HNO_3 o koncentraci 1 mol/dm^3 a pak se z ní lisují tablety o velikosti 2 až 10 mm. Získané tablety se suší v sušárně při teplotě 80°C po dobu 2 hodin a pak při teplotě 120°C po dobu 12 hodin. Poté se žihají v peci při zvyšování teploty rychlostí 1°C/min na teplotu 600°C , při níž se žihají po dobu 6 hodin.

- Impregnační roztok se připraví rozpuštěním 8,67 g metawolframanu (neboli dodekawolframanu) amonného, 15,18 g hexahydrátu dusičnanu nikelnatého a 4,41 g hydrátu kyseliny citronové v minimálním množství demineralizované vody. K takto připravenému roztoku se přidá 1,85 g fluoridu amonného a roztok se doředí vodou na požadovaný objem 28 ml. Takto připraveným roztokem se impregnuje 15 g připraveného katalyzátorového nosiče Al_2O_3 -SBA-15.

Impregnovaný nosič se dále suší v krocích po 25°C při teplotě 75 až 250°C po dobu 2 hodin v každém kroku a žihá po zvyšování teploty rychlostí 1°C/min při teplotě 600°C po dobu 6 h. Charakteristika suroviny a připraveného nosiče:

Materiál	Chemické složení (% hmot.)								Měrný povrch BET [m^2/g]
	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	CaO	Fe_2O_3	
Pseudoböhmit	0,05	0,17	97,31	0,86	0,23	0,75	0,28	0,14	197,8
Směsný nosič Al_2O_3 -SBA-15	0,13	0,17	72,56	25,2 4	0,23	0,50	0,28	0,06	268,9

Charakteristika vyrobeného nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru:

Parametr	Hodnota	Rozměr
Specifický měrný povrch (BET)	124,50	m^2/g
Obsah Al	23,07	% hmotn.
Obsah Si	6,69	% hmotn.
Obsah Ni	11,71	% hmotn.
Obsah W	19,90	% hmotn.
Obsah F	0,41	% hmotn.

Příklad 2

Způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru promotovaného fluorem se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se žihání vysušeného impregnovaného nosiče provádí po zvyšování teploty rychlostí 3°C/min při teplotě 450°C po dobu

6 hodin.

Charakteristika vyrobeného nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru:

Parametr	Hodnota	Rozměr
Specifický měrný povrch (BET)	121,10	m ² /g
Obsah Al	22,70	% hmotn.
Obsah Si	7,29	% hmotn.
Obsah Ni	10,53	% hmotn.
Obsah W	19,60	% hmotn.
Obsah F	0,91	% hmotn.

5

Příklad 3

10 Způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru promotovaného fluorem se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo mezoporézní siliky SBA-15 použije 35,6 g Al-SBA-15, tj. mezoporézní siliky s obsahem hliníku 1,4 % hmotn. a 193,4 g pseudoböhmitu. Obě složky se smísí a homogenizují ve válcové míchačce po dobu 12 hodin. Impregnovaný nosič se po vysušení žihá po zvyšování teploty rychlostí 1 °C/min při teplotě 450 °C po dobu 6 hodin.

15

Charakteristika vyrobeného nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru:

Parametr	Hodnota	Rozměr
Specifický měrný povrch (BET)	109,60	m ² /g
Celkový objem pórů	0,94	cm ³ /g
Objem mezopórů	0,26	cm ³ /g
Povrch mezopórů	136,50	m ² /g
Střední průměr póru	5,40	nm
Obsah Al	23,50	% hmotn.
Obsah Si	6,27	% hmotn.
Obsah Ni	10,85	% hmotn.
Obsah W	23,20	% hmotn.
Obsah F	2,10	% hmotn.

20 Příklad 4

25 Způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru promotovaného fluorem se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo mezoporézní siliky SBA-15 použije 35,6 g Zr-SBA-15, tj. mezoporézní siliky s obsahem zirkonu 4,5 % hmotn., a získané tablety se po vysušení žihají v peci při zvyšování teploty rychlostí 3 °C/min na teplotu 500 °C, při níž se žihají po dobu 4 hodin.

30 Příklad 5

35 Způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru promotovaného fluorem se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se místo mezoporézní siliky SBA-15 použije 17,8 g Ti-SBA-15, tj. mezoporézní siliky s obsahem titanu 0,2 % hmotn., a impregnační roztok se připraví rozpuštěním 6,5 g dodekawolframanu amonného, 11,0 g hexahydrátu dusičnanu nikelnatého a 3,2 g hydrátu kyseliny citronové v minimálním množství demineralizované vody. K takto připravenému roztoku se přidá 1,3 g fluoridu amonného a roztok

se dořadí vodou na požadovaný celkový objem 28 ml. Takto připraveným roztokem se impregnuje 15 g připraveného katalyzátorového nosiče Al_2O_3 -SBA-15.

5 Průmyslová využitelnost

Způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru je průmyslově využitelný při výrobě heterogenních katalyzátorů pro řadu chemických reakcí vyžadujících přítomnost katalyzátoru na bázi wolframu a niklu, např. pro odstraňování síry, kyslíku a dusíku z organických molekul hydrodeoxygenací, hydrodesulfurizací a hydrodenitrogenací.

15 **PATENTOVÉ NÁROKY**

1. Způsob výroby nikl-wolframového deoxygenačního katalyzátoru, **vyznačující se tím**, že se nejprve připraví nosič z práškového pseudoböhmitu a mezoporézní siliky SBA-15, které se smísí v poměru 2:1 až 6:1 a homogenizují po dobu 2 až 12 hodin, pak se směs vlhčí roztokem kyseliny dusičné o koncentraci 0,5 až 2 mol/dm³, pak se aglomeruje na částice o rozměrech 2 až 10 mm, pak se částice suší při teplotě 80 až 120 °C po dobu 2 až 12 h, pak se teplota zvyšuje rychlostí 0,5 až 3 °C/min na teplotu 400 až 600 °C, při níž se žihají po dobu 4 až 8 hodin, pak se 15 hmotn. dílů nosiče impregnuje roztokem 6 až 9 hmotn. dílů dodekawolframanu amonného, 10 až 18 hmotn. dílů hexahydrátu dusičnanu nikelnatého a 3 až 5 hmotn. dílů hydrátu kyseliny citronové v demineralizované vodě, k němuž se přidá 1 až 2 hmotn. díly fluoridu amonného, pak se impregnovaný nosič suší v krocích po 25 °C při teplotě 75 až 250 °C po dobu 2 hodin v každém kroku a pak se žihá po zvýšení teploty rychlostí 0,5 až 3 °C/min při teplotě 450 až 600 °C po dobu 2 až 6 hodin.

2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako mezoporézní siliky SBA-15 se použije mezoporézní silika SBA-15 obsahující alespoň jednu látku vybranou ze skupiny obsahující hliník, zirkon a titan.

3. Způsob výroby podle nároku 1 až 2, **vyznačující se tím**, že se homogenizovaná směs aglomeruje způsobem vybraným ze skupiny obsahující peletizaci a tabletizaci.