

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238384**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430003**

(22) Data zgłoszenia: **22.05.2019**

(51) Int.Cl.

B01J 21/16 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

C07C 5/13 (2006.01)

(54) **Katalizator kompozytowy do selektywnej hydroizomeryzacji długołańcuchowych
n-alkanów oraz sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
30.11.2020 BUP 25/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
16.08.2021 WUP 20/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KAROLINA JAROSZEWSKA, Prusice, PL

**JOLANTA GRZECHOWIAK-MILEWSKA,
Długołęka, PL**

ALEKSANDRA MASALSKA, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka

PL 238384 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozytowy katalizator do selektywnej hydroizomeryzacji długołańcuchowych n-alkanów oraz sposób jego wytwarzania, znajdujący zastosowanie w przemyśle rafineryjnym.

Selektywna hydroizomeryzacja długołańcuchowych n-alkanów ma znaczenie w przetwarzaniu wysokoparafinowych frakcji węglowodorowych wydzielonych z ropy naftowej, ale jest także ważnym etapem przemiany (bio)n-alkanów otrzymywanych w procesach syntezy Fischera-Tropscha oraz w technologii hydrokonwersji bioolejów (ang. HVO – Hydrotreating of Vegetable Oils lub HEFA Hydroprocessed Esters and Fatty Acids) opartych na reakcjach hydroodtleniania, dekarboksylacji i dekarbonylacji trójglicerydów i kwasów tłuszczowych.

Kontrola selektywności katalizatorów hydroizomeryzacji długołańcuchowych n-alkanów w celu maksymalizacji wydajności jednopodstawionych izomerów o preferowanym podstawieniu grupy alkilowej ma duże znaczenie, ponieważ węglowodory te charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami niskotemperaturowymi (tj. temperaturą mętnienia i temperaturą blokady zimnego filtra) oraz wyższą liczbę cetanową (LC) niż wielorozgałęzione izo-alkany.

Znane z opisów patentowych oraz literatury naukowej katalizatory hydroizomeryzacji to katalizatory dwufunkcyjne tj. charakteryzujące się obecnością funkcji odwodorniająco-uwodorniającej (centra metaliczne) oraz funkcji kwasowej (centra kwasowe Bronsteda) zapewnianej przez nośnik min. amorficzne glinokrzemiany bądź zeolity. Modyfikacja właściwości fizykochemicznych nośnika jest jednym z preferowanych sposobów projektowania katalizatorów hydroizomeryzacji. Dla maksymalizacji wydajności jednopodstawionych izomerów w preparatyce katalizatorów stosowano nośniki wykazujące kształtoselektywność typu pore-mouth np. ZSM-22 ujawnione w dokumentach patentowych ZA201407072 (B), CN107999119 (A) oraz kształtoselektywność typu key-lock np. SAPO-11, znanych ze zgłoszeń patentowych: US2018264447 (A1), CN108144652 (A), CN108114743 (A). Ograniczenia sferyczne typu pore-mouth i key-lock pozwalają na powstawanie tylko jednopodstawionych izomerów a tworzenie bardzo podatnych na kraking izomerów wielorozgałęzionych zachodzi z małą selektywnością. Również mezoporowate sita molekularne AISBA-15 (CN106268937 (A), CN104815697 (A)) są rozpatrywane jako potencjalne nośniki ze względu na obecność na ich powierzchni centrów kwasowych Bronsteda o umiarkowanej mocy (brak mocnych centrów), co sprzyja preferencyjnemu tworzeniu jednopodstawionych izomerów i zapobiega ich wtórnemu krakingowi, jak również ze względu na dużą powierzchnię zapewniającą wysoką dyspersję fazy metalicznej, co skraca średnią odległość między centrami kwasowymi a metalicznymi. Wydaje się także, że mezoporowate nośniki AISBA-15 mogą również zyskać szerokie zastosowanie w przemyśle rafineryjnym ze względu na ich niskie i akceptowalne koszty syntezy (koszt syntezy SBA-15 jest około 21 razy niższy niż koszt syntezy zeolitu ZSM-5; jako odniesienie przyjęto cenę czynnika strukturotwórczego jako najdroższego odczynnika stosowanego w syntezach sit molekularnych).

Znane z opisów patentowych oraz literatury naukowej kompozytowe katalizatory zwykle zawierają metale szlachetne osadzone na bimodalnych nośnikach otrzymywanych różnymi metodami. Z chińskiego zgłoszenia patentowego nr CN106513035 (A) znany jest sposób wytwarzania mikro-mezoporowatego katalizatora typu rdzeń-powłoka (ang. core-shell) poprzez mechaniczne złączenie proszkowego materiału mezoporowatego SBA-15 (lub MCM-41) oraz proszkowego materiału mikroporowatego ZSM-23. Chińskie zgłoszenie patentowe nr CN106669811 (A) ujawnia metodę syntezy katalizatora polegającej na wprowadzeniu fazy aktywnej na nośnik MCM-22/ZSM-22. W pracach Phama i wsp. [T.H. Pham, L.T.H. Nam, V.Q. Tran, C. Martinez, V. I. Parvulescu, Catalysis Today 306 (2018) 121–127, ZSM-5/SBA-15 versus Al-SBA-15 as supports for the hydrocracking/hydroisomerization of alkanes] oraz Tanga i wsp. [W. Tang, H. Zhang, Y. Lu, Y. Yao, S. Lu, Journal of Porous Materials 23 (2016) 1489–1493, Two-step hydrothermal synthesis of β -MCM-41 composite molecular sieves as supports of bifunctional catalysts for hydroisomerization of n-heptane] przedstawiono wyniki badań nad kompozytowymi katalizatorami których nośniki o składzie odpowiednio AISBA-15- ZSM-5 oraz MCM-41-BEA otrzymywano na drodze hydrotermalnej syntezy zeolitu I osadzania na jego powierzchni uporządkowanego materiału mezoporowatego.

Celem wynalazku jest opracowanie nowej formuły katalizatora kompozytowego selektywnej hydroizomeryzacji n-alkanów do izo-alkanów, zwłaszcza do jednopodstawionych izomerów.

Katalizator kompozytowy do selektywnej hydroizomeryzacji długołańcuchowych n-alkanów według wynalazku charakteryzuje się tym, że składa się z katalizatora podstawowego Pt/AISBA-15 oraz co-katalizatora w postaci: Pt/ZSM-22 lub Pt/SAPO-11 w stosunku masowym od 3:1 do 1:1.

Sposób wytwarzania katalizatora kompozytowego do selektywnej hydroizomeryzacji długołańcuchowych n-alkanów, polega na tym, że katalizator podstawowego Pt/AISBA-15 dotuje się co-katalizatorem w postaci: Pt/ZSM-22 lub Pt/SAPO-11, przy czym dotowanie polega na wymieszaniu formowanego katalizatora podstawowego z formowanym co-katalizatorem o porównywalnym uzamianiu w stosunku wagowym od 3:1 do 1:1.

Katalizator kompozytowy do selektywnej hydroizomeryzacji długołańcuchowych n-alkanów według wynalazku unikalne właściwości katalityczne osiąga w wyniku dotowania katalizatora podstawowego tj. Pt/AISBA-15, co-katalizatorem tj. Pt/ZSM-22 lub Pt/SAPO-11. W rezultacie, katalizator kompozytowy wykazuje: funkcję metaliczną zapewnioną przez centra Pt, umiarkowaną funkcję kwasową zapewnioną przez centra kwasowe Bronsteda na powierzchni nośnika AISBA-15 w katalizatorze Pt/AISBA-15 oraz funkcję „strukturalną” dzięki obecności kształtoselektywnych porów w ZSM-22 lub SAPO-11 w co-katalizatorze Pt/ZSM-22 lub Pt/SAPO-11.

Uzyskany według wynalazku nowy katalizator kompozytowy stwarza możliwość regulowania kwasowości całego układu poprzez zmianę stosunku Si/Al w oraz w zeolicie i glinokrzemofosforanie, a także poprzez zmianę ilości dodawanego co-katalizatora.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania.

Przykład 1

Sposób sporządzenia katalizatora kompozytowego składającego się z: a) katalizatora głównego Pt (1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃ i b) co-katalizatora Pt (1% mas.)/ZSM-22- Al₂O₃

Preparatykę sita mezoporowatego AISBA-15 o założonym stosunku Si/Al równym 7 przeprowadzono zgodnie z syntezą opisaną w pracy Vinu i wsp. [A Vmu, V. Murugesan, W. Bohlmann, M. Hartmann, An optimized procedure for the synthesis of AISBA-15 with large pore diameter and high aluminum content, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 11496–11505]. Stosunek molowy w żelu syntezowym wynosił: 1TEOS : 0,12Al₂O₃ : 0,016P123 : 0,50HCl : 136H₂O. Jako źródło krzemu zastosowano tetraetoksylan (TEOS, Aldrich), jako źródło glinu zastosowano izopropanolan glinu ([[(CH₃)₂CHO]₃Al, Acros) natomiast jako czynnik strukturotwórczy Pluronic 123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, średnia masa molowa 5800, Aldrich). Mieszaninę Pluronicu 123 oraz 1,6M HCl poddano intensywnemu mieszaniu (650 obr./min) do momentu rozpuszczenia templat (ok. 2h). Następnie dodano TEOS oraz izopropanolan glinu i całość ponownie mieszano. Po upływie 1 h mieszania otrzymany żel umieszczono w teflonowej butelce i poddano starzeniu w temperaturze 35°C przez 24 h oraz w 100°C przez kolejne 24 h. Po tym czasie osad odfiltrowano. Otrzymany materiał suszono w następującym reżimie: temperatura pokojowa (24 h), 30, 50, 70, 90°C (30 min) oraz 110°C (12 h). W celu usunięcia templat otrzymany materiał mezoporowaty kalcynowano w temperaturze 500°C przez 8 h. W wyniku zastosowanej syntezy otrzymano preparat AISBA-15 o wysokim stopniu uporządkowania heksagonalnie zorganizowanych porów (sorpcja N₂, XRD, TEM). Materiał charakteryzuje się powierzchnią właściwą 800 m²g⁻¹ średnicą dominujących porów 7,8 nm oraz objętością porów 1,1 cm³g⁻¹.

W kolejnym etapie, materiał mezoporowaty AISBA-15 formowano z zastosowaniem AlO(OH) (po kalcynacji γ -Al₂O₃; Sasol Pural SCF55) jako lepiszcza w ilości 20% mas. oraz 3% roztworu HNO₃. Uformowany nośnik suszono w temperaturze pokojowej przez 24 h i kolejne 12 h w 110°C, a następnie kalcynowano w 450°C przez 6 h otrzymując nośnik AISBA-15-Al₂O₃ o składzie: AISBA-15 w ilości 80%mas. i γ -Al₂O₃ w ilości 20% mas. Nośnik AISBA-15-Al₂O₃ charakteryzuje się powierzchnią właściwą 594 m²g⁻¹ średnicą dominujących porów 7,8 nm oraz objętością porów 1,1 cm³g⁻¹. Na nośnik AISBA-15-Al₂O₃ wprowadzono metodą impregnacji nadmiarowej, fazę metaliczną o stężeniu 1% mas. Pt przy użyciu kwasu heksachloroplatynowego (H₂PtCl₆, POCh). Obróbkę termiczną katalizatora przeprowadzono w takich samych warunkach jak dla uformowanych wyłoczek nośnika. Otrzymany katalizator Pt(1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃ (wielkość ziaren: 0,4÷0,63 mm) wykazuje powierzchnią właściwą 442 m²g⁻¹, średnicą dominujących porów 7,8 nm oraz objętością porów 1,1 cm³g⁻¹. Wyznaczona metodą chemisorpcji wodoru dyspersja Pt wynosi 74% (średni rozmiar krystalitów Pt wynosi 1,5 nm), natomiast wyznaczone metodą spektroskopii FTIR (z użyciem pirydyny jako cząsteczki sondy) stężenie centrów kwasowych Bronsteda wynosi 31 $\mu\text{mol}_{\text{Py}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Wymianę jonową zeolitu Na-ZSM-22 (ACS Materials) na formę wodorową (HZSM-22) wykonano z zastosowaniem 1 M NH₄NO₃ w ilości 15 cm³ na każdy 1 g zeolitu (wymiana 4 krotna). Każdy etap wymiany jonowej prowadzono w 60°C przez 6 h. Po każdym z etapów odsączoną próbkę przemywa-

no wodą dejonizowaną w ilości 70 cm³ na każdy 1 g zeolitu. Po 4 etapie wymiany otrzymany zeolit NH₄-ZSM-22 suszono na powietrzu (24 h), w kolejnym etapie w 90°C (24 h) a następnie kalcynowano w 450°C (3 h) w celu uzyskania protonowej formy HZSM-22.

Zeolit HZSM-22 formowano i impregnowano zgodnie z procedurą opisaną dla katalizatora Pt(1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃. W rezultacie otrzymuje się co-katalizator Pt(1% mas.)/HZSM-22–Al₂O₃ o powierzchni właściwej równej 174 m²g⁻¹, średnicy dominujących porów 5,6 nm oraz objętości porów 0,6 cm³g⁻¹. W otrzymanym katalizatorze, dyspersja Pt wynosi 48% (średni rozmiar krystalitów Pt wynosi 2,3 nm), natomiast stężenie centrów kwasowych Bronsteda wynosi 41 μmol_{Py}g⁻¹_{cat}.

Katalizator kompozytowy uzyskuje się w wyniku dotowania katalizatora podstawowego tj. Pt(1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃, co-katalizatorem tj. Pt(1% mas.)/HZSM-22–Al₂O₃ w stosunku masowym 3:1. Jako katalizator porównawczy, w tych samych warunkach i w tym samym procesie, stosowano katalizator (1% mas.)Pt/AISBA-15–Al₂O₃ (katalizator bez dodatku co-katalizatora). Katalizator otrzymany według wynalazku stosowano w reakcji hydroizomeryzacji n-heksadekanu (n-C₁₆). Proces prowadzono w ciśnieniowym mikroreaktorze przepływowym NAKI OL 105/0, w zakresie temperatur 280–360°C (p_{H₂} – 5 MPa, WHSV – 3,5 h⁻¹ H₂ : surowiec = 350 Nm³/m³).

Wprowadzenie co-katalizatora Pt(1% mas.)/HZSM-22–Al₂O₃ do katalizatora Pt(1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃ prowadzi do zwiększenia selektywności do jednopodstawionych i-alkanów o 20% w odniesieniu do katalizatora porównawczego (tj. niedotowanego katalizatora Pt(1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃). W rezultacie zastosowania katalizatora według wynalazku w łagodnych warunkach reakcji tj. w 320°C pod ciśnieniem wodoru 5 MPa, uzyskuje się selektywność do produktów izomeryzacji wynoszącą ok. 85% oraz selektywność w kierunku najbardziej pożądaných monopodstawionych izomerów wynoszącą ok. 63% z najwyższym udziałem 2- i 3- metylopentadekanów (stanowiących ponad 40% wszystkich jednopodstawionych pochodnych; 2- i 3-metylopentadekany są izomerami o najwyższych liczbach cetanowych).

Przykład 2

Sposób sporządzenia katalizatora kompozytowego składającego się z: a) katalizatora Pt(1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃ i b) co-katalizatora Pt(1% mas.)/SAPO-11–Al₂O₃

Katalizator podstawowy Pt(1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃ preparowano tak jak w opisie Przykładu 1.

Glinokrzemofosforan SAPO-11 (ACS Materials;) formowano i impregnowano zgodnie z procedurą opisaną dla katalizatora Pt(1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃. W rezultacie otrzymuje się co-katalizator Pt(1% mas.)/SAPO-11–Al₂O₃ o powierzchni właściwej równej 139 m²g⁻¹, średnicy dominujących porów 6,5 nm oraz objętości porów 0,2 cm³g⁻¹. W otrzymanym katalizatorze, dyspersja Pt wynosi 21% (średni rozmiar krystalitów Pt wynosi 5,3 nm), natomiast stężenie centrów kwasowych Bronsteda wynosi 30 μmol_{Py}g⁻¹_{cat}.

Katalizator kompozytowy uzyskuje się w wyniku dotowania katalizatora podstawowego tj. Pt(1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃, co-katalizatorem tj. Pt(1% mas.)/SAPO-11–Al₂O₃ w stosunku masowym 3:1. Katalizator uzyskany według wynalazku stosowano w reakcji hydroizomeryzacji n-heksadekanu z zachowaniem warunków testu takich samych jak w opisie dla Przykładu 1. Jako katalizator porównawczy, w tych samych warunkach i w tym samym procesie, stosowano katalizator (1% mas.)Pt/AISBA-15–Al₂O₃ (katalizator bez dodatku co-katalizatora).

Wprowadzenie co-katalizatora Pt(1% mas.)/SAPO-11–Al₂O₃ do katalizatora Pt(1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃ prowadzi do zwiększenia selektywności do jednopodstawionych i-alkanów o 13% w odniesieniu do katalizatora porównawczego (tj. niedotowanego katalizatora Pt(1% mas.)/AISBA-15–Al₂O₃). W wyniku zastosowania katalizatora według wynalazku w temperaturze 320°C uzyskuje się 57% selektywność do jednopodstawionych i-alkanów, wśród których ponad 40% stanowią 6-, 7- i 8- metylopentadekany, podczas gdy katalizator porównawczy umożliwia osiągnięcie selektywności do jednopodstawionych izomerów wynoszącą ok. 44%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator kompozytowy do selektywnej hydroizomeryzacji długołańcuchowych n-alkanów, **znamienny tym**, że składa się z katalizatora podstawowego Pt/AISBA-15-Al₂O₃ oraz co-katalizatora w postaci: Pt/HZSM-22-Al₂O₃ lub Pt/SAPO-11-Al₂O₃ wymieszanych w stosunku masowym od 3:1 do 1:1.
2. Sposób wytwarzania katalizatora kompozytowego do selektywnej hydroizomeryzacji długołańcuchowych n-alkanów, **znamienny tym**, że katalizator podstawowy Pt/AISBA-16-AhCb dotuje się co-katalizatorem w postaci: Pt/HZSM-22-Al₂O₃ lub Pt/SAPO-11-Al₂O₃, przy czym dotowanie polega na wymieszaniu formowanego katalizatora podstawowego z formowanym co-katalizatorem o porównywalnym uziarnieniu w stosunku wagowym od 3:1 do 1:1.