

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 441705 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku

(z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **441705**(22) Data zgłoszenia: **2022.07.11**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.15 BUP 03/2024**

(51) MKP:

B01J 37/08 (2006.01)**B01J 37/02** (2006.01)**B01J 29/85** (2006.01)**B01J 23/42** (2006.01)**C10G 3/00** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ
- INSTYTUT CIĘŻKIEJ SYNTEZY
ORGANICZNEJ BLACHOWNIA,
Kędzierzyn-Koźle, PL
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA,
Wrocław, PL**

(72) Twórca(-y):

**JAN WÓJCIK, Leśnica Opolska, PL
MAREK GŁÓWKA, Zabrze, PL
KAROLINA JAROSZEWSKA, Prusice, PL
JERZY GARBACIAK, Kędzierzyn-Koźle, PL
PRZEMYSŁAW BOBERSKI, Jastrzębie Zdrój, PL
ŁUKASZ KOTYRBA, Kędzierzyn-Koźle, PL
MAREK LUKOSEK, Kędzierzyn-Koźle, PL
KAMILA TORCHAŁA, Chróścina, PL
MARCIN MUSZYŃSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
ZBIGNIEW TOMIK, Kędzierzyn-Koźle, PL
JANUSZ WAĆKOWSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
KRYSZYNA ZWIERZ, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Wojtala, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania stacjonarnego katalizatora do hydroizomeryzacji węglowodorów liniowych pochodzenia naturalnego

(57) Skróć opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania stacjonarnego katalizatora przeznaczanego do hydroizomeryzacji węglowodorów liniowych pochodzenia naturalnego. W pierwszej kolejności miesza się 25% - 75% wagowych tlenowodorotlenku glinu, 25% - 75% wagowych zeolitu syntetycznego o strukturze krystalicznej AEL, 1% - 15% wagowych adiuwanta porotwórczego z grupy polioli poliolefinowych o masie cząsteczkowej od 200 do 6000 Da oraz wodnego roztworu kwasu o stężeniu 1% - 15% wagowych przygotowując ten sposób prekatalizator w formie jednorodnego żelu. Następnie prowadzi się jego formowanie, a dalej kalcynację przez co najmniej 2 godziny w temperaturze 350°C - 600°C i uzyskuje się prekatalizator w postaci wyłoczek. Na wyłoczki prekatalizatora, metodą impregnacji półmokrą, nanosi się platynę w ilości 0,2% - 1% wagowych względem całej masy katalizatora, przy czym platyna jest nanoszona z wodnego roztworu związku platyny. Uzyskane ziarna katalizatora poddaje się kalcynacji przez co najmniej 2 h w temperaturze 400°C - 650°C.

Sposób otrzymywania stacjonarnego katalizatora do hydroizomeryzacji węglowodorów liniowych pochodzenia naturalnego.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania stacjonarnego katalizatora do hydroizomeryzacji węglowodorów liniowych pochodzenia naturalnego, przeznaczonego do wytwarzania biokomponentów paliwa lotniczego.

Nowa dyrektywa RED II/2009/28/WE wymaga wprowadzania bio-dodatków do wszystkich rodzajów paliw, w tym również paliw lotniczych. Tymczasem, na rynku bio-dodatków dostępne są jedynie związki tlenowe, które mogą być stosowane wyłącznie w paliwach do pojazdów naziemnych. Udział tlenu w strukturze uniemożliwia ich stosowanie w paliwach przeznaczonych do pojazdów latających z silnikiem turbosprężarkowym, turbośmigłowym lub turboodrzutowym. Do chwili obecnej naturalne triglicerydy są stosowane tylko do wytwarzania dodatków do paliw przeznaczonych do pojazdów drogowych, w szczególności estrów metylowych uzyskiwanych na drodze transestryfikacji lub parafin otrzymywanych na drodze hydroodtleniania (HDO) i izomeryzacji (HI). Typowe technologie HDO lub HDO+HI pozwalają na uzyskanie frakcji węglowodorowej, która charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia na poziomie $-10 \div -25^{\circ}\text{C}$, co jest niewystarczające, aby zastosować je jako paliwo przeznaczone do silników pojazdów latających.

Na podstawie wspomnianej dyrektywy RED II/2009/28/WE powstała norma ASTM D-7566, która określa warunki zastosowania w paliwach lotniczych frakcji biododatków w stosunku 50:50 względem frakcji pochodzenia petrochemicznego. Norma ta określa parametry fizykochemiczne frakcji biododatku. Kluczowym parametrem, zwłaszcza w przypadku paliw lotniczych, są właściwości niskotemperaturowe. Według normy ASTM D-7566 temperatura krzepnięcia biododatku powinna być nie wyższa niż -40°C . Dla osiągnięcia tego parametru szczególnie istotny jest wysoki udział rozgałęzionych węglowodorów w stosunku do węglowodorów liniowych. Węglowodory rozgałęzione uzyskuje się w wyniku

hydroizomeryzacji nasyconych węglowodorów liniowych. Procesy te są znane i dobrze opisane w literaturze przedmiotu. Najczęściej jednak jest opisywana izomeryzacja lekkich benzyn zawierających mniej niż 8 atomów węgla w cząsteczce oraz izomeryzacja ciężkich olei, która połączona jest z silnym krakingiem, tj. rozpadem węglowodorów zawierających więcej niż 30 atomów węgla w cząsteczce. Literatura przedmiotu zawiera przy tym opisy procesów prowadzących do pozyskiwania frakcji paliw lotniczych.

Znane są też bifunkcyjne katalizatory izomeryzacji, posiadające na powierzchni katalitycznej, obok centrów metalicznych, również centra kwasowe (Brønsteda), które znajdują zastosowanie w procesach izomeryzacji węglowodorów różnego pochodzenia i o różnej długości łańcucha. Jako fazę metaliczną wspomniane katalizatory zawierają np. metale z grupy VIII układu okresowego takie jak platyna lub pallad, z których każdy może być używany oddzielnie lub w połączeniu. Materiał nośnika (prekatalizatora) obejmuje między innymi tlenki glinu, amorficzne tlenki glinu, bezpostaciową krzemionkę czy ferryt. Stosowane są również glino-fosforanowe zeolity syntetyczne takie jak ALPO-31, którego przygotowanie i potencjalne zastosowanie opisano w US4310440, lub inne syntetyczne zeolity glino-krzemiano-fosforanowe typu SAPO (np. SAPO-11, SAPO-31, SAPO-37 i SAPO-41), opisane w US4440871. Jako nośniki stosuje się też zeolity metalo-krzemianowe z grupy ZSM (Zeolite Socony Mobil) oraz glino-fosforanowe ELAPO (El=As, B, Be, Ga, Ge, Li, Ti) z grupy zeolitów syntetycznych i naturalnych, przy czym każdy może być używany samodzielnie lub w połączeniu z innymi. Stosowane prekatalizatory, różnią się strukturą, którą poddaje się często dodatkowej modyfikacji. W znaczącym stopniu decyduje ona o efektywności katalizatora w określonych układach reakcyjnych.

CN111589469A zawiera opis procesu hydroizomeryzacji węglowodorów powstałych w wyniku procesu Fishera-Tropscha, przy czym jego celem jest uzyskanie dobrej jakości smarującego oleju bazowego. Jako fazę aktywną katalizatora stosuje się platynę wraz z promotorem w postaci metalu ziem

rzadkich (w ilości 0,01-2%) zaś jako nośnik stosuje się zeolit syntetyczny typu SAPO i ZSM, z grupy SAPO-11, ZSM-22 oraz ZSM-48 wraz z nieorganicznym spoiwem. Ilość platyny w przeliczeniu na masę katalizatora wynosi od 0,03% do 1%. W pierwszej kolejności miesza się zeolit ze spoiwem i roztworem kwasu, po czym formuje się przez ugniatanie (np. wylaczanie), suszy i wypraża uzyskując nośnik, na który wprowadza się związek platyny oraz związek metalu ziem rzadkich, ponownie suszy i poddaje kalcynacji. Hydroizomeryzację syntetycznego wosku z hydrokrakingu oleju resztkowego prowadzi się w temperaturze 200-400°C, pod ciśnieniem wodoru 2-10 MPa, WHSV=0,2-2 h⁻¹, a stosunek objętościowy wodoru do oleju wynosi 100-2000:1. W wyniku hydroizomeryzacji wosku udział frakcji wrzącej w zakresie 180-370°C w produkcie stanowi ok. 33% m/m. Przygotowanie wskazanego katalizatora wymaga użycia dodatkowego składnika w postaci promotora, co zwiększa ilość operacji jednostkowych, które trzeba wykonać, zaś efektywność katalityczna produktu, w kierunku pozyskania pożądanej frakcji paliwowej jest niesatysfakcjonująca.

Przedmiotem wynalazku PL430003 jest sposób wytwarzania katalizatora kompozytowego do selektywnej hydroizomeryzacji długocząsteczkowych n-alkanów, zwłaszcza do monorozgałęzionych węglowodorów. Sposób polega na tym, że katalizator podstawowy 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 uziarnieniu w stosunku wagowym od 3:1 do 1:1. Fazę aktywną katalizatora stanowi platyna. Funkcję nośnika w katalizatorze podstawowym pełni glinokrzemianowy materiał mezoporowaty AISBA-15 (Santa Barbara Amorphous No: 15). Z kolei w co-katalizatorze rola ta przypada układom SAPO-11/Al₂O₃ lub ZSM-22/Al₂O₃. Twórcy wskazali, że uzyskany katalizator wykazuje funkcję metaliczną dzięki obecności Pt, umiarkowaną funkcję kwasową w związku z obecnością kwasowych centrów Bronsteda na

powierzchni nośnika AISBA-15 oraz funkcję strukturalną gwarantowaną obecnością kształtoselektywnych porów ZSM-22 lub SAPO-11 w co-katalizatorze Pt/ZSM-22 lub Pt/SAPO-11. Materiał mezoporowaty AISBA-15 formowano z zastosowaniem tlenowodorotlenku glinu (Sasol Pural SCF-55) jako lepiszcza stosowanego w ilości 20%. W dalszej kolejności prowadzono kalcynację w temperaturze 450°C uzyskując nośnik katalizatora o wysokim stopniu uporządkowania heksagonalnie zorganizowanych porów. Charakteryzuje się on powierzchnią właściwą 594 m²g⁻¹. Średnica dominujących porów wynosiła 7,8 nm, a objętość porów 1,1 cm³g⁻¹. Na nośnik AISBA-15–Al₂O₃ naniesiono metodą impregnacji, fazę metaliczną Pt przy użyciu kwasu heksachloroplatynowego (H₂PtCl₆) o stężeniu 1%mas. Tak otrzymany katalizator mieszano z analogicznie formowanym co-katalizatorem w postaci Pt-HZMS-22/A Al₂O₃ lub Pt-SAPO-11/Al₂O₃. Hydroizomeryzację n-heksadekanu realizowano w zakresie temperatur 280–360°C, przy ciśnieniu wodoru 5MPa, *WHSV* - 3,5 h⁻¹. Stosunek H₂ : surowiec wynosił 350. Katalizator jest dedykowany izomeryzacji parafin długołańcuchowych, a jego użycie w modelowej reakcji hydroizomeryzacji n-heksadekanu pozwoliło uzyskać monorozgałęzione węglowodory z selektywnością 57-63%. Wiadomym jest, że wydajność i selektywność katalizatora są zależne od parametrów reakcji. Naturalnym zjawiskiem jest zmniejszenie jego efektywności w układach wieloskładnikowych, zwłaszcza w odniesieniu do surowca naturalnego pochodzenia.

Katalizator hydroizomeryzacji przeznaczony do zastosowania w procesie produkcji biopaliwa z surowców naturalnych proponują twórcy US8877669B2. Katalizator sporządza się z porowatego, wstępnie przygotowanego zeolitu (z grupy ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, SAPO-11 i SAPO-41) oraz składnika matrycowego w ten sposób, że syntezuje się i oczyszcza zeolit, a następnie łączy się go z metalem z grupy platynowców (platyna, pallad, rod, ruten lub ich kombinacja). W korzystnym wariantcie układ zawiera platynę

w ilości 0,1-2%/m. Z podanych składników formuje się prekatalizator, który następnie miesza się (20-80%/m) z materiałem matrycowym (80-20%/m). Katalizator uzyskuje się po suszeniu i kalcynacji. W jednym z wariantów katalizator zawiera również składnik niklowy w ilości 0,1-10%/m. Korzystne ograniczenie ubocznego procesu krakingu, który towarzyszy procesowi izomeryzacji, następuje ze wzrostem udziału niklu. Chociaż wskazany stopień konwersji modelowego n-heksadekanu jest wysoki, to uzyskany produkt nie spełnia wymogów normy w zakresie temperatury krzepnięcia. Uniemożliwia to wykorzystanie uzyskanej frakcji jako biododatku paliwa lotniczego.

Procesy przetwórstwa surowców naturalnego pochodzenia stanowią też przedmiot US8039682B2, który opisuje technologię otrzymywania paliw płynnych z olejów roślinnych oraz tłuszczów zwierzęcych. Wykorzystać można oczyszczone oleje roślinne zarówno jadalne jak i niejadalne, oleje przepracowane spożywcze oraz tłuszcze zwierzęce. Proces obejmuje kolejno reakcje uwodornienia, hydroodtlenienia, izomeryzacji i selektywnego hydrokrakowania, prowadzonych w obecności multifunkcyjnego katalizatora lub układu katalizatorów o odpowiedniej funkcjonalności w jednej strefie reakcyjnej. Strumień parafin oddziela się następnie od wody, tlenku węgla i gazowych lekkich węglowodorów. Z kolei ze strumienia parafin wydziela się frakcję o temperaturze wrzenia właściwej dla paliwa lotniczego, strumień zawierający naftę i dolny strumień zawierający składniki wrzące powyżej zakresu temperatur wrzenia paliwa lotniczego. Ten ostatni zawracany jest do strefy reakcji. Produktem procesu są korzystnie parafiny zawierające od 6 do 24 atomów węgla w cząsteczce. W odniesieniu do funkcjonalności w procesie hydroizomeryzacji i selektywnego hydrokrakingu stosowany układ katalityczny może zawierać metal z grupy VIII układu okresowego np. platynę i/lub pallad lub sulfonowany NiMo, nośnik składający się z tlenku glinu, zeolitów lub amorficznych glinokrzemianów, wykazujący właściwości kwasowe. Względny udział frakcji

paliwa lotniczego i typu diesel nie jest jednak duży: wydajność dla frakcji wrzącej w zakresie temperatur 132 – 279°C wynosi ok. 55%.

Syntezę katalizatora, który może być stosowany do wytwarzania biopaliw, na drodze hydroodtlenienia olejów roślinnych, hydroizomeryzacji i krakingu długołańcuchowych n-alkanów opisano też w zgłoszeniu WO2021027019A. Jako nośnik tego katalizatora stosuje się tabletkowany fosforowany glinokrzemian. Fazę aktywną stanowi mieszanina metali Ni_x -Mo, Ni_x -Co lub Ni_x -W. W pierwszej kolejności sporządzany jest porowaty nośnik krzemowo-glinowo-fosforowy. Przygotowuje się go przez zmieszanie wody, źródła alkalicznego, źródła krzemu, źródła glinu, źródła fosforu. Źródłem krzemu może być krzemian sodu, zol krzemionkowy, ortokrzemian etylu i biała sadza. Jako źródło fosforu wskazywany jest zwłaszcza kwas fosforowy. Z kolei źródłem alkalicznym mogą być zwłaszcza wodorotlenek sodu, potasu lub wapnia. Twórcy nie zastrzegają żadnych źródeł glinu, przy czym w przykładach przywołano pseudobemit. Mieszaninę poddaje się krystalizacji w temperaturze 160-200°C przez 18-96 h. Z kolei realizowana jest wymiana jonowa przez wprowadzenie stałego produktu krystalizacji do roztworu azotanu amonu, chlorku amonu, siarczanu amonu, kwasu solnego czy fosforanu amonu. Wymianę prowadzi się 3-12 h w temperaturze 25-80°C. Po zakończeniu procesu na wysuszony nośnik wprowadza się składnik aktywny w ilości 10-30% względem całej masy katalizatora, przez dodanie rozpuszczonych w wodzie soli odpowiednich metali (azotan niklu, azotan kobaltu, metawolframian amonu czy molibdenian amonu) i prowadzi się kalcynację. Prowadząc testy z udziałem oleju palmowego, estryfikowanego oleju palmowego i odpadowych produktów hydrodeoksygenacji kwasów tłuszczowych twórcy wskazali, że warunki przygotowania umożliwiają uzyskanie katalizatora o odpowiednio dużej sile kwasu i porowatej strukturze nośnika, wykazującego bardzo dobrą selektywność i aktywność prowadzącą do uzyskania bioskładników paliwa lotniczego i do odrzutowców. Stopień konwersji wynosi około 80%, zawartość ciekłej frakcji to około 80-90%. Udział frakcji C_9 - C_{16} w produktach

izomeryzacji wynosi około 62-68% m/m, zaś frakcja C₁₇-C₁₈ stanowi 13-20%. Zgodnie z założeniem twórców, katalizator jest dedykowany hydrokonwersji biosurowców do paliw dla silników samochodowych, co skutkuje pozyskaniem produktu o innych parametrach użytkowych niż wskazywane dla paliw lotniczych. Dodatkowo wskazany katalizator zawiera bardzo wysoki udział składnika aktywnego w katalizatorze, w postaci dwóch różnych metali przejściowych.

Wobec stałego rozwoju rynku biosurowców, pomimo rozwiniętej wiedzy teoretycznej i inżynierskiej aktualna pozostaje potrzeba zwiększania efektywności katalizatorów stosowanych w produkcji określonych frakcji biopaliwowych. Istniejące rozwiązania nie zabezpieczają satysfakcjonującej selektywności procesu hydroizomeryzacji n-alkanów naturalnego pochodzenia w kierunku frakcji paliwa lotniczego o oczekiwanych parametrach użytkowych. Celowe jest przy tym stosowanie katalizatorów, których przygotowanie wymaga możliwie najmniej procesów i składników dodatkowych.

Celem wynalazku jest zatem sposób przygotowania stabilnego, stacjonarnego katalizatora, o możliwie niskiej zawartości jednego składnika aktywnego, który to katalizator pozwoli z wysoką selektywnością z mieszaniny n-alkanów naturalnego pochodzenia, uzyskać dodatek do biopaliwa, który będzie cechował się temperaturą krzepnięcia nie wyższą niż -40°C.

Sposób otrzymywania stacjonarnego katalizatora do hydroizomeryzacji węglowodorów liniowych pochodzenia naturalnego, który składa się z przygotowanego w pierwszej kolejności prekatalizatora i związanej z nim następnie fazy aktywnej, przy czym prekatalizator zawiera tlenowodorotlenek glinu i zeolit syntetyczny, a fazę aktywną stanowi platyna, charakteryzuje się tym, że najpierw, miesza się:

- 25-75% wagowych tlenowodorotlenku glinu,
- 25-75% wagowych zeolitu syntetycznego o strukturze krystalicznej AEL,

- 1-15% wagowych adjuwanta porotwórczego z grupy polioli polieterowych o masie cząsteczkowej od 200 do 6000 Da oraz
- wodnego roztworu kwasu o stężeniu 1-15% wagowych, w ilości koniecznej do uzyskania jednorodnego żelu,

i tak otrzymuje się prekatalizator w formie żelu, który następnie formuje się do wytłoczek, po czym poddaje kalcynacji przez co najmniej 2 godziny w temperaturze 350-600°C. Stosowany zeolit syntetyczny cechuje ortorombowa struktura AEL, o średnicy mikroporów w zakresie 0,5-0,8 nm. Tlenowodorotlenek glinu jest stosowany jako prekursor. Jego struktura zawiera pory o średnicy z zakresu 1,2-1,4. Roztwór kwasu służy do aktywacji mieszaniny, powodując jej żelowanie. W trakcie żelowania następuje utworzenie regularnej, porowatej struktury charakteryzującej się powierzchnią właściwą BET na poziomie 180-300 m², przy czym okazało się, że zastosowanie wskazanego adjuwanta korzystnie reguluje strukturę porowatą. Wykorzystanie w tej roli związków z grupy polioli polieterowych, na etapie żelowania, prowadzi mianowicie do znacznego zwiększenia udziału mezoporów transportowych o średnicy z zakresu 2-20 nm. Zwiększenie objętości mezoporów transportowych pozwala na bardziej efektywne wykorzystanie fazy aktywnej katalizatora i poprawia transport masy do wnętrza ziarna katalizatora oraz zwiększa dostępność centrów aktywnych katalizatora, zlokalizowanych wewnątrz struktury porowatej.

Następnie, po kalcynacji, metodą impregnacji półmokrej, na prekatalizator w postaci wytłoczek nanosi się jako fazę aktywną platynę, w ilości 0,1-2% wagowych względem całej masy katalizatora. Platyna jest nanoszona z wodnego roztworu związku platyny. Tak uzyskane ziarna katalizatora, następnie poddaje się kalcynacji przez co najmniej 2h w temperaturze 400-650°C. W procesie kalcynacji następuje związanie fazy aktywnej z powierzchnią prekatalizatora.

Korzystnie jest, jeżeli jako wodny roztwór kwasu stosuje się wodny roztwór kwasu azotowego.

Równie dobrze, gdy jako wodny roztwór kwasu stosuje się wodny roztwór kwasu octowego.

Korzystnie, gdy jako zeolit syntetyczny stosuje się zeolit SAPO-11.

Korzystnie jest, jeżeli prekatalizator formuje się do wytłoczek za pomocą wyciarki.

Korzystnie jest, jeżeli po formowaniu prekatalizator suszy się.

Lepiej, gdy po formowaniu prekatalizator suszy się najpierw przez co najmniej jedną godzinę w temperaturze pokojowej, a następnie przez co najmniej jedną godzinę w temperaturze 100-140°C.

Korzystnie jest, jeżeli kalcynację prekatalizatora prowadzi się przez co najmniej 4 godziny w temperaturze 500-550°C.

Dobrze, gdy platynę nanosi się z wodnego roztworu kwasu chloroplatynowego, azotanu platyny albo azotanu tetraaminy platyny.

Korzystnie jest, jeżeli zawartość platyny w przeliczeniu na masę katalizatora wynosi 0,2-1% wagowych.

Korzystnie, jeżeli ziarna katalizatora suszy się przed kalcynacją.

Lepiej, gdy ziarna katalizatora suszy się w 150°C.

Korzystnie jest, jeżeli kalcynację ziaren katalizatora prowadzi się w temperaturze 450-600°C.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie katalizatora o bardzo dobrych, zbalansowanych właściwościach uwadarniająco-odwadarniających. Efekt ten zależy od fazy aktywnej oraz funkcji przegrupowania szkieletu węglowego pochodzącego od zeolitu. Otrzymana struktura porowata pozwala na efektywne wprowadzenie prekursora platyny do centrów aktywnych zeolitu, a następnie na efektywny transport substratów reakcji z powierzchni do wnętrza ziarna i produktów z wnętrza ziarna na powierzchnię katalizatora, zwłaszcza w procesach hydroizomeryzacji frakcji n-alkanów C₉-C₂₂, uzyskanej w wyniku hydroodtlęniania olejów roślinnych, do węglowodorów rozgałęzionych.

W konsekwencji katalizator uzyskany sposobem według wynalazku pozwala na prowadzenie hydroizomeryzacji frakcji n-alkanów C₉-C₂₂ uzyskanej w wyniku hydroodtleniania olejów roślinnych do węglowodorów rozgałęzionych z selektywnością nie mniejszą niż 85%, przy zastosowaniu 100% frakcji biowęglowodorów bez konieczności ich rozcieńczenia. Tak wysoka selektywność wskazuje, że opisany katalizator pozwala prowadzić izomeryzację z jednoczesną minimalizacją ubocznych reakcji rozpadu do węglowodorów o liczbie atomów węgla mniejszej niż 9 w łańcuchu, które nie nadają się do stosowania w paliwach lotniczych. Katalizator przygotowany sposobem według wynalazku, zastosowany w procesach izomeryzacji biowęglowodorów umożliwia uzyskanie dodatku do paliwa, który cechuje się temperaturą krzepnięcia niższą niż -40°C.

Sposób według wynalazku zilustrowano w przykładach.

Przykład I porównawczy

30g tlenowodorotlenku glinu miesza się intensywnie z 30g SAPO-11 i z 50g 3% roztworu kwasu azotowego (V) do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut, otrzymaną pastę wprowadza się do wylączarki jednoślismakowej z głowicą o średnicy otworu 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się prekatalizator w postaci wytłoczek o średnicy 1,6 mm. Następnie suszy się go w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a kolejno w temperaturze 135°C przez 24 godziny, po czym poddaje kalcynacji w piecu mufowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 450°C przez 10 godzin. Na tak otrzymany prekatalizator nanosi się fazę aktywną metodą impregnacji nadmiarowej przy użyciu sześciowodnego kwasu heksachloroplatynowego (H₂PtCl₆* 6 H₂O) w ilości 1% wagowego w stosunku do masy całego katalizatora i otrzymuje się katalizator, który jest następnie stabilizowany termicznie w 450°C przez 6 godzin. Stabilizowany katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów 0,42 cm³/g oraz powierzchnią właściwą S_{BET} = 164 m²/g.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtlenienia (proces HDO) oleju

rzepakowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnia się stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtlenienia (proces HDO) oleju rzepakowego przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem strumień węglowodorów łączy się ze strumieniem wodoru. Substraty te podaje się od góry na złożę reaktora przepływowego w układzie trójfazowym. Po przejściu przez stacjonarne złożę reaktora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje do układu separatorów, gdzie następuje oddzielenie produktów gazowych od produktów ciekłych. W trakcie testu hydroizomeryzacji, prowadzonego 220 godzin w sposób ciągły, nie stwierdza się spadku aktywności katalizatora. Hydroizomeryzację realizuje się w zakresie temperatur 320-360°C, przy stosunku molowym wodoru: n-alkany = 100:1, przy ciśnieniu 5 MPa, a wyniki analizy techniką chromatografii gazowej GC wskazują iż uzyskano selektywność 82,1% w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂, ale ciekły produkt ma temperaturę krzepnięcia -37°C. Uzyskana frakcja węglowodorowa nie spełnia zatem wymogów normy ASTM D-7566.

Przykład 2

30g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30g SAPO-11 z 50g 3% roztworu kwasu azotowego i z 2,0 g polioliu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut otrzymany prekatalizator w formie żelu wprowadzono do wyciżarki jednoślismakowej, z głowicą o średnicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się prekatalizator w postaci wyciżek. Następnie suszy się go w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a dalej przez 24 godziny w temperaturze 135°C, po czym poddaje kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0), w temperaturze 450°C przez 10 godzin. Na tak otrzymany prekatalizator, techniką impregnacji nadmiarowej, nanosi się fazę aktywną, przy użyciu sześciowodnego kwasu heksachloroplatynowego (H₂PtCl₆ · 6 H₂O) w ilości 1% wagowy w stosunku do

całości katalizatora. Tak uzyskany katalizator jest stabilizowany termicznie w 450°C przez 6 godzin. Stabilizowany katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów 0,52 cm³/g oraz powierzchnią właściwą $S_{BET} = 178 \text{ m}^2/\text{g}$. Zarówno objętość porów jak i powierzchnia właściwa są większe niż uzyskane dla produktu w przykładzie porównawczym.

Tak przygotowane ziarna katalizatora stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów, wytworzonych w procesie hydroodtleniania (proces HDO) rafinowanego oleju palmowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnia się stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę n-alkanów przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę węglowodorów łączy się ze strumieniem wodoru i podaje się od góry reaktora. Po przejściu przez stacjonarne złożo ziaren katalizatora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje do układu separatorów, gdzie produkty gazowe są oddzielane od produktów ciekłych. W trakcie testu hydroizomeryzacji, prowadzonego 220 godzin w sposób ciągły, nie stwierdza się spadku aktywności katalizatora. W zakresie temperatur 320-360°C, przy stosunku molowym wodór : n-alkany = 100:1, przy ciśnieniu 5 MPa uzyskuje się selektywność w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂ na poziomie 88,1%, a temperatura krzepnięcia produktu wynosi -43°C. Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 3

30g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30g SAPO-11 z 50g 3% roztworu kwasu azotowego i z 2,0 g polioliu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 600 Da do otrzymania jednorodnego żelu. Dalsze przygotowanie katalizatora realizuje się według opisu w przykładzie 2. Uzyskany katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów 0,53 cm³/g oraz powierzchnią właściwą $S_{BET} = 188 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtleniania (proces HDO) oleju palmowego, według procedury opisanej w przykładzie 2. W trakcie testu hydroizomeryzacji, prowadzonego 220 godzin w sposób ciągły, nie stwierdza się spadku aktywności katalizatora. Uzyskano selektywność w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂ na poziomie 91,1%; a produkt ma temperaturę krzepnięcia -43°C. Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 4

30,0g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11, z 50 g 3% kwasu azotowego i z 2,0 g polioliu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 4500 Da do otrzymania jednorodnego prekatalizatora w postaci żelu. Po odczekaniu 15 minut żel wprowadza się do wylączarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm i otrzymuje się prekatalizator w postaci wycloczek. Następnie suszy się go w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a potem przez 24 godziny w temperaturze 135°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu mufowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 450°C przez 10 godzin. W dalszej kolejności na prekatalizator, techniką impregnacji nadmiarowej jest наносzona faza aktywna przy użyciu sześciowodnego kwasu heksachloroplatinowego (H₂PtCl₆* 6 H₂O) w ilości 1% wagowego w stosunku do całości katalizatora. Uzyskany katalizator, w formie ziaren, charakteryzuje się całkowitą objętością porów 0,56 cm³/g oraz powierzchnią właściwą S_{BET} = 229 m²/g.

Tak przygotowane ziarna katalizatora stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtleniania (proces HDO) oleju palmowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnia się stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę n-alkanów przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę węglowodorów łączy się ze strumieniem wodoru. Substraty te podaje się od góry reaktora. Po przejściu przez stacjonarne złożo, produkty

izomeryzacji odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się produkty gazowe od produktów ciekłych. W trakcie testu hydroizomeryzacji, prowadzonego 220 godzin w sposób ciągły, nie stwierdza się spadku aktywności katalizatora. W zakresie temperatur 320-360°C, przy stosunku molowym wodór : n-alkany = 100:1, przy ciśnieniu 5 MPa uzyskuje się selektywność w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂ na poziomie 96,0%, a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -50°C. Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 5

15g tlenowodorotlenu glinu intensywnie miesza się z 30g SAPO-11, z 50g 3% kwasu azotowego i z 2,0 g poliolu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da do otrzymania jednorodnego prekatalizatora w formie żelu. Po odczekaniu 20 minut otrzymany prekatalizator wprowadza się do wytłaczarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się prekatalizator w postaci wytłoczek. Suszy się go w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie przez 24 godziny w temperaturze 135 °C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 450°C przez 10 godzin. Na tak otrzymany prekatalizator jest nanoszona faza aktywna, techniką impregnacji nadmiarowej, przy użyciu sześciowodnego kwasu heksachloroplatynowego (H₂PtCl₆* 6 H₂O) w ilości 1% masowym w stosunku do całości katalizatora. Katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów 0,45 cm³/g oraz powierzchnią właściwą S_{BET} = 184 m²/g.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtleniania (proces HDO) oleju rzepakowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnia się stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę n-alkanów przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę węglowodorów łączy się ze strumieniem wodoru i podaje się od góry reaktora. Po przejściu przez

stacjonarne złożone katalizatora produkty izomeryzacji odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się produkty gazowe od produktów ciekłych. W trakcie testu hydroizomeryzacji, prowadzonego 220 godzin w sposób ciągły, nie stwierdza się spadku aktywności katalizatora. W zakresie temperatur 320-360°C, przy stosunku molowym wodor : n-alkany = 100:1, przy ciśnieniu 5 MPa uzyskuje się selektywność w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂ na poziomie 88,8%, a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -44,5°C. Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 6

30g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30g SAPO-11, z 50g 2% kwasu octowego i z 2,0 g poliolu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da do otrzymania jednorodnego prekatalizatora w formie żelu. Po odczekaniu 25 minut otrzymany żel wprowadza się do wycłaczarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się prekatalizator w postaci wycłoczek. Suszy się go w temperaturze pokojowej przez 24 godziny a następnie przez 24 godziny w temperaturze 135 °C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu mufowym (Neoterm Lift 3.0), w temperaturze 450°C przez 10 godzin. Na tak otrzymany prekatalizator nanoszona jest faza aktywna za pomocą impregnacji nadmiarowej przy użyciu sześciowodnego kwasu heksachloroplatynowego (H₂PtCl₆* 6 H₂O) w ilości 1% masowy w stosunku do całości katalizatora. Katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów 0,49 cm³/g oraz powierzchnią właściwą S_{BET} = 248 m²/g.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtleniania (proces HDO) oleju palmowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnia się stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę n-alkanów przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę węglowodorów łączy się ze strumieniem wodoru. Substraty

te podaje się od góry reaktora. Po przejściu przez stacjonarne złożo katalizatora, produkty izomeryzacji odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się produkty gazowe od produktów ciekłych. W trakcie testu hydroizomeryzacji, prowadzonego 220 godzin w sposób ciągły, nie stwierdza się spadku aktywności katalizatora. W zakresie temperatur 320-360°C, przy stosunku molowym wodór : n-alkany = 100:1, przy ciśnieniu 5 MPa uzyskuje się selektywność w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂ na poziomie 95,9%, a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -47°C. Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 7

30g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30g SAPO-11, z 50g 10% kwasu azotowego i z 2,0 g poliolu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 5 minut, prekatalizator w postaci żelu wprowadza się do wyciarkarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się prekatalizator w postaci wytłoczek. Następnie suszy się go w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a potem jeszcze przez 24 godziny w temperaturze 135°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 450°C przez 10 godzin. Na tak otrzymany prekatalizator, techniką impregnacji nadmiarowej, nanoszona jest faza aktywna przy użyciu sześciowodnego kwasu heksachloroplatynowego (H₂PtCl₆ · 6 H₂O) w ilości 1% wagowy w stosunku do całości katalizatora. Otrzymany katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów 0,49 cm³/g oraz powierzchnią właściwą S_{BET} = 168 m²/g.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtleniania (proces HDO) przepracowanego oleju rzepakowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnia się stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę n-alkanów przy pomocy pompy wysokociśnieniowej. Tuż przed reaktorem mieszaninę węglowodorów

łączy się ze strumieniem wodoru i podaje się od góry reaktora. Po przejściu przez stacjonarne złożo katalizatora produkty izomeryzacji odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się produkty gazowe od produktów ciekłych. W trakcie testu hydroizomeryzacji, prowadzonego 220 godzin w sposób ciągły, nie stwierdza się spadku aktywności katalizatora. W zakresie temperatur 320-360°C, przy stosunku molowym wodór : n-alkany = 100:1, przy ciśnieniu 5 MPa uzyskuje się selektywność w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂ na poziomie 94,1%.

Przykład 8

30g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30g SAPO-11, z 50g 15% kwasu azotowego i z 2,0 g poliolu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da do uzyskania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 5 minut otrzymany prekatalizator w postaci żelu wprowadza się do wylączarki jednoślindakowej o głowicy 1,6 mm i otrzymuje się prekatalizator w postaci wycloczek, suszy się go w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie przez 24 godziny w temperaturze 135 °C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 450°C przez 10 godzin. Kolejno na powierzchnię prekatalizatora nanosi się fazę aktywną za pomocą impregnacji nadmiarowej, przy użyciu sześciowodnego kwasu heksachloropłatynowego (H₂PtCl₆ · 6 H₂O) w ilości 1% wagowy w stosunku do całej masy katalizatora. Uzyskany katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów 0,48 cm³/g oraz powierzchnią właściwą S_{BET} = 164 m²/g.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtleniania (proces HDO) rafinowanego oleju palmowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnia się stałym złożem katalizatora. Przy pomocy pompy wysokociśnieniowej, do reaktora dozuje się mieszaninę n-alkanów, którą tuż przed reaktorem łączy się ze strumieniem wodoru i podaje od góry reaktora. Po przejściu przez stacjonarne złożo katalizatora produkty

izomeryzacji odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się produkty gazowe od produktów ciekłych. W trakcie testu hydroizomeryzacji, prowadzonego 220 godzin w sposób ciągły, nie stwierdza się spadku aktywności katalizatora. W zakresie temperatur 320-360°C, przy stosunku molowym wodór : n-alkany = 100:1, przy ciśnieniu 5 MPa uzyskuje się selektywność w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂ na poziomie 96,1%, a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -40,5°C. Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 9

30,0g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11, z 50g 3% kwasu azotowego i z 2,0 g polioliu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut prekatalizator w postaci żelu wprowadza się do wylączarki jednoślindakowej o głowicy 1,6 mm i formuje w wytłoczki, które suszy się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie przez kolejne 24 godziny w temperaturze 135°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 450°C przez 10 godzin. Na tak otrzymany prekatalizator w formie wytłoczek nanosi się fazę aktywną za pomocą impregnacji nadmiarowej przy użyciu sześciowodnego kwasu heksachloroplatinowego (H₂PtCl₆*6H₂O) w ilości 0,2% wagowy, w stosunku do całej masy katalizatora. Uzyskany katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów 0,52 cm³/g oraz powierzchnią właściwą S_{BET} = 184 m²/g.

Następnie przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtleniania (proces HDO) rafinowanego oleju rzepakowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnia się stałym złożem przygotowanego katalizatora. Przy pomocy pompy wysokociśnieniowej, do reaktora dozuje się mieszaninę n-alkanów, którą tuż przed reaktorem łączy się ze strumieniem wodoru i podaje od góry reaktora. Po przejściu przez stacjonarne złożo

katalizatora produkty odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. W trakcie testu hydroizomeryzacji, prowadzonego 220 godzin w sposób ciągły, nie stwierdza się spadku aktywności katalizatora. W zakresie temperatur 320-360°C, przy stosunku molowym wodor : n-alkany = 100:1, przy ciśnieniu 5 MPa uzyskuje się selektywność w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂ na poziomie 98,1; a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -44°C. Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 10

30,0g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11, z 50g 3% kwasu azotowego i z 2,0 g poliolu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut uzyskuje się prekatalizator w postaci żelu, który wprowadza się do wycłaczarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm i formuje do postaci wytłoczek, a te następnie suszy się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie przez 24 godziny w temperaturze 135°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu mufowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 450°C przez 10 godzin. Na tak otrzymany prekatalizator, techniką impregnacji nadmiarowej, nanosi się fazę aktywną przy użyciu kwasu heksachloroplatynowego sześciowodnego (H₂PtCl₆ · 6 H₂O) w ilości 2% masowy w stosunku do całości katalizatora. Uzyskane ziarna katalizatora charakteryzują się całkowitą objętością porów 0,52 cm³/g oraz powierzchnią właściwą S_{BET} = 170 m²/g.

Następnie katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtlęniania (proces HDO) oleju palmowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnia się stałym złożem katalizatora. Do reaktora dozuje się mieszaninę n-alkanów przy pomocy pompy wysokociśnieniowej, przy czym tuż przed reaktorem mieszaninę węglowodorów łączy się ze strumieniem wodoru i podaje się od góry reaktora. Po przejściu przez stacjonarne złożo katalizatora

produkty izomeryzacji odbiera się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. Złoże katalizatora pracuje przez 220 godzin w sposób ciągły. W zakresie temperatur 320-360°C, przy stosunku molowym wodor : n-alkany = 100:1, przy ciśnieniu 5 MPa uzyskuje się selektywność w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂ na poziomie wynosi 96,1%, a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -50°C. Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 11

30,0g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11, z 50g 3% kwasu azotowego i z 2,0 g poliolu polieterowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 4500 Da do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut otrzymany prekatalizator w postaci żelu wprowadza się do wycłaczarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm. Uzyskany prekatalizator w postaci wycłoczek, suszy się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie przez 24 godziny w temperaturze 135°C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu mufowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 450°C przez 10 godzin. Na tak otrzymany prekatalizator, techniką impregnacji nadmiarowej, nanosi się fazę aktywną przy użyciu azotanu platyny (Pt(NO₃)₂) w ilości 1% wagowy w stosunku do całej masy katalizatora. Uzyskane ziarna katalizatora charakteryzują się całkowitą objętością porów 0,55 cm³/g oraz powierzchnią właściwą S_{BET} = 232 m²/g.

Dalej katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtlania (proces HDO) oleju palmowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnia się stałym złożem katalizatora. Przy pomocy pompy wysokociśnieniowej, do reaktora dozuje się mieszaninę n-alkanów, którą tuż przed reaktorem łączy się ze strumieniem wodoru i podaje się od góry reaktora. Po przejściu przez stacjonarne złożo katalizatora produkty izomeryzacji odbiera

się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. W trakcie testu hydroizomeryzacji, prowadzonego 190 godzin w sposób ciągły, nie stwierdza się spadku aktywności katalizatora. W zakresie temperatur 320-360°C, przy stosunku molowym wodór : n-alkany = 100:1, przy ciśnieniu 5 MPa uzyskuje się selektywność w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂ na poziomie 95,1%, a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -44,5°C.

Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 12

30,0g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11 z 50g 3% kwasu azotowego i z 2,0 g poliolu polieteryowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 4500 Da do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut otrzymany prekatalizator w postaci żelu wprowadza się do wylączarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm i formuje do postaci wytłoczek, które suszy się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, a następnie przez 24 godziny w temperaturze 135 °C, po czym poddaje się kalcynacji w piecu muflowym (Neoterm Lift 3.0) w temperaturze 450°C przez 10 godzin. Na tak otrzymany prekatalizator, techniką impregnacji nadmiarowej, nanosi się fazę aktywną przy użyciu sześciowodnego tetraamino azotanu platyny ((NH₃)₄Pt(NO₃)₂) w ilości 1% masowy w stosunku do całej masy katalizatora. Uzyskane ziarna katalizatora charakteryzują się całkowitą objętością porów 0,54 cm³/g oraz powierzchnią właściwą S_{BET} = 221 m²/g.

Następnie katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtlenciania (proces HDO) oleju palmowego. Przepływowy reaktor trójfazowy o pojemności 30 ml i o wymiarach rury 207 x 16,5 mm wypełnia się stałym złożem katalizatora. Przy pomocy pompy wysokociśnieniowej, do reaktora dozuje się mieszaninę n-alkanów, którą tuż przed reaktorem łączy się ze strumieniem wodoru i podaje się od góry reaktora. Po przejściu przez stacjonarne złożo katalizatora produkty izomeryzacji odbiera

się od dołu reaktora i kieruje się do układu separatorów, gdzie oddziela się gazowe produkty od produktów ciekłych. W trakcie testu hydroizomeryzacji, prowadzonego 190 godzin w sposób ciągły, nie stwierdza się spadku aktywności katalizatora. W zakresie temperatur 320-360°C, przy stosunku molowym wodór : n-alkany = 100:1, przy ciśnieniu 5 MPa uzyskuje się selektywność w kierunku rozgałęzionych węglowodorów C₉-C₂₂ na poziomie 90,1%, a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -43,0°C. Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania stacjonarnego katalizatora do hydroizomeryzacji węglowodorów liniowych pochodzenia naturalnego, który składa się z przygotowanego w pierwszej kolejności prekatalizatora i związanej z nim następnie fazy aktywnej, przy czym prekatalizator zawiera tlenowodorotlenek glinu i zeolit syntetyczny, a fazę aktywną stanowi platyna, znamienny tym, że najpierw, miesza się:

- 25-75% wagowych tlenowodorotlenku glinu,
- 25-75% wagowych zeolitu syntetycznego o strukturze krystalicznej AEL,
- 1-15% wagowych adjuwanta porotwórczego z grupy polioli polieterowych o masie cząsteczkowej od 200 do 6000 Da oraz
- wodnego roztworu kwasu o stężeniu 1-15% wagowych, w ilości koniecznej do uzyskania jednorodnego żelu,

i tak otrzymuje się prekatalizator w formie żelu, który następnie formuje się do wytłoczek, po czym poddaje kalcynacji przez co najmniej 2 godziny w temperaturze 350-600°C, a kolejno metodą impregnacji półmokrej, na prekatalizator w postaci wytłoczek nanosi się platynę, w ilości 0,1-2% wagowych względem całej masy katalizatora, przy czym platynę nanosi się z wodnego roztworu związku platyny, a tak uzyskane ziarna katalizatora, poddaje się następnie kalcynacji przez co najmniej 2h w temperaturze 400-650°C.

2. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że jako wodny roztwór kwasu stosuje się wodny roztwór kwasu azotowego.

3. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że jako wodny roztwór kwasu stosuje się wodny roztwór kwasu octowego.

4. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że jako zeolit syntetyczny stosuje się zeolit SAPO-11.

5. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że prekatalizator formuje się do wytłoczek za pomocą wylaczarki.

6. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że po formowaniu prekatalizator suszy się.
7. Sposób według zastrz. 6 znamienny tym, że po formowaniu prekatalizator suszy się najpierw przez co najmniej jedną godzinę w temperaturze pokojowej, a następnie przez co najmniej jedną godzinę w temperaturze 100-140°C.
8. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że kalcynację prekatalizatora prowadzi się przez co najmniej 4 godziny w temperaturze 500-550°C.
9. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że platynę nanosi się z wodnego roztworu kwasu chloroplatynowego, azotanu platyny albo azotanu tetraaminy platyny.
10. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że zawartość platyny w przeliczeniu na masę katalizatora wynosi 0,2-1% wagowych.
11. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że ziarna katalizatora suszy się przed kalcynacją.
12. Sposób według zastrz. 11 znamienny tym, że ziarna katalizatora suszy się w 150°C.
13. Sposób według zastrz. 1 znamienny tym, że kalcynację ziaren katalizatora prowadzi się w temperaturze 450-600°C.

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.441705

| Klasyfikacja zgłoszenia: B01J 37/08, B01J 37/02, B01J 29/85, B01J 23/42, C10G 3/00 | | |
|---|--|------------------------|
| Podklasy w których prowadzono poszukiwania: B01J C10G | | |
| Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: EPODOC, WPI, XFULL (NPL), bazy UPRP, google | | |
| Kategoria dokumentu | Dokumenty - z podaną identyfikacją | Odniesienie do zastrz. |
| A | WO2018134441 A1 (COMPAÑIA ESPANOLA DE PETROLEOS S A U CEPSA) 26-07-2018 | 1-13 |
| A | US2015057478 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORP) 26-02-2015 | 1-13 |
| A | CN109701612 A (CHINA PETROLEUM & CHEM CORP; SINOPEC CORP RES INST PETROLEUM PROCESSING) 03-05-2019 | 1-13 |
| A | PL238384 B1 (POLITECHNIKA WROCŁAWSKA) 16-08-2021 | 1-13 |
| <input type="checkbox"/> Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie | | |
| <p>A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p> | | |

Sprawozdanie wykonał/-a:

 Agnieszka Ucińska
 Ekspert Koordynator

Data:

10.05.2023

Podpis:

 /podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
 Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 11.07.2022 r.