

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246159 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441705**

(22) Data zgłoszenia: **2022.07.11**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.15 BUP 03/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.09 WUP 50/2024**

(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)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**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
KRYSTYNA 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

PL 246159 B1

Opis wynalazku

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. wyłaczanie), 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 $200-400^{\circ}\text{C}$, pod ciśnieniem wodoru 2-10 MPa, $\text{WHSV}=0,2-2 \text{ h}^{-1}$, a stosunek objętościowy wodoru do oleju wynosi 100-2000:1. W wyniku hydroizomeryzacji wosku udział frakcji wrzącej w zakresie $180-370^{\circ}\text{C}$ 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 długołańcuchowych 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/ Al_2O_3 lub ZSM-22/ Al_2O_3 . Twórcy wskazali, że uzyskany katalizator wykazuje funkcję metaliczną dzięki obecności Pt, umiarkowaną funkcję kwasową w związku z obecnością kwasowych centrów Brønsteda 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- Al_2O_3 naniesiono metodą impregnacji, fazę metaliczną Pt przy użyciu kwasu heksachloroplatynowego (H_2PtCl_6) o stężeniu 1% mas. Tak otrzymany katalizator mieszano z analogicznie formowanym co-katalizatorem w postaci Pt-HZMS-22/A Al_2O_3 lub Pt-SAPO-11/ Al_2O_3 . Hydroizomeryzację n-heksadekanu realizowano w zakresie temperatur 280°C-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/m. Z podanych składników formuje się prekatalizator, który następnie miesza się (20-80% m/m) z materiałem matrycowym (80-20% m/m). Katalizator uzyskuje się po suszeniu i kalcynacji. W jednym z wariantów katalizator zawiera również składnik niklowy w ilości 0,1-10% m/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 długocząsteczkowych 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 azotan 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, metawolframan 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 $C_{17}-C_{18}$ 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 adiuwanta 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 adiuwanta 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 za-

kresu 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 wytlóczek 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 2 h 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 wytlóczek za pomocą wytlączarki.

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 heksachloroplatynowego, azotanu platyny albo azotanu tetraamino 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 hydroodtleniania 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 1 porównawczy

30 g tlenowodorotlenku glinu miesza się intensywnie z 30 g SAPO-11 i z 50 g 3% roztworu kwasu azotowego (V) do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut, otrzymaną pastę wprowadza się do wytlączarki jednoślismakowej z głowicą o średnicy otworu 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się prekatalizator w postaci wytlóczek 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 muflowym (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 wodór : 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

30 g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11 z 50 g 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 wytłaczarki jednoślismakowej, z głowicą o średnicy 1,6 mm. W ten sposób otrzymuje się prekatalizator w postaci wytłoczek. 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 m²/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 hydroodtlenienia (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 złożę 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

30 g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11 z 50 g 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 m²/g.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtlenienia (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

30,0 g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11, z 50 g 3% kwasu azotowego i z 2,0 g polioliu polieteryowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 4500 Da do otrzymania jednorodnego prekatalizatora w postaci żelu. Po odczekaniu 15 minut żel wprowadza się do wytlaczarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm i otrzymuje się prekatalizator w postaci wytłoczek. 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 muflowym (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 heksachloroplatynowego ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) w ilości 1% wagowego w stosunku do całości katalizatora. Uzyskany katalizator, w formie ziaren, charakteryzuje się całkowitą objętością porów 0,56 cm^3/g oraz powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 229 \text{ m}^2/\text{g}$.

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

15 g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11, z 50 g 3% kwasu azotowego i z 2,0 g polioliu polieteryowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da do otrzymania jednorodnego prekatalizatora w formie żelu. Po odczekaniu 20 minut otrzymany prekatalizator wprowadza się do wytlaczarki 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 наносzona faza aktywna, techniką impregnacji nadmiarowej, przy użyciu sześciowodnego kwasu heksachloroplatynowego ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) w ilości 1% masowym w stosunku do całości katalizatora. Katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów 0,45 cm^3/g oraz powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 184 \text{ m}^2/\text{g}$.

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 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 88,8%, a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -44,5°C.

Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 6

30 g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11, z 50 g 2% kwasu octowego i z 2,0 g polioliu polieteryowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 200 Da do otrzymania jednorodnego prekatalizatora w formie żelu. Po odczekaniu 25 minut otrzymany żel wprowadza się do wytlaczarki 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 наносzona jest faza aktywna za pomocą impregnacji nadmiarowej przy użyciu sześciowodnego kwasu heksachloroplatynowego ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) w ilości 1%

masowy w stosunku do całości katalizatora. Katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów $0,49 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 248 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tak przygotowany 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. 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 złożenie 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 C_9 - C_{22} na poziomie 95,9%, a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -47°C.

Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 7

30 g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11, z 50 g 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 35°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, nanoszona jest faza aktywna przy użyciu sześciowodnego kwasu heksachloroplatynowego ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) w ilości 1% wagowy w stosunku do całości katalizatora. Otrzymany katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów $0,49 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 168 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtlania (proces HDO) przepacowanego 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 złożenie 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 C_9 - C_{22} na poziomie 94,1%.

Przykład 8

30 g tlenowodorotlenku glinu intensywnie miesza się z 30 g SAPO-11, z 50 g 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 wyciarkarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm i 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 mufowym (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 heksachloroplatynowego $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ w ilości 1% wagowy w stosunku do całej masy katalizatora. Uzyskany katalizator charakteryzuje się całkowitą objętością porów $0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$ oraz powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 164 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tak przygotowany katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtlania (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 złożenie 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

30,0 g 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 200 Da do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut prekatalizator w postaci żelu wprowadza się do wytłaczarki jednoślismakowej 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 mufowym (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 heksachloroplatynowego (H₂PtCl₆ · 6H₂O) 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 130 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 wodór : 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

30,0 g 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 200 Da do otrzymania jednorodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut uzyskuje się prekatalizator w postaci żelu, który wprowadza się do wytłaczarki 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 · 6H₂O) 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 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, 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. Złożo katalizatora pracuje przez 220 godzin w sposób ciągły. 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 wynosi 96,1%, a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -50°C.

Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM D-7566.

Przykład 11

30,0 g 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 jedno-

rodnego żelu. Po odczekaniu 15 minut otrzymany prekatalizator w postaci żelu wprowadza się do wytłaczarki jednoślismakowej o głowicy 1,6 mm. Uzyskany prekatalizator w postaci wytłoczek, 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 azotanu platyny ($\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$) w ilości 1% wagowy w stosunku do całej masy katalizatora. Uzyskane ziarna katalizatora charakteryzują się całkowitą objętością porów 0,55 cm^3/g oraz powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 232 \text{ m}^2/\text{g}$.

Dalej katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtlenniania (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 $\text{C}_9\text{-C}_{22}$ na poziomie 95,1%, a produkt charakteryzuje się temperaturą krzepnięcia -44,5°C.

Uzyskana frakcja węglowodorowa spełnia wymogi normy ASTM P-7566.

Przykład 12

30,0 g 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 żelu. Po odczekaniu 15 minut otrzymany prekatalizator w postaci żelu wprowadza się do wytłaczarki 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 azotanu tetraamino platyny ($(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$) w ilości 1% masowy w stosunku do całej masy katalizatora. Uzyskane ziarna katalizatora charakteryzują się całkowitą objętością porów 0,54 cm^3/g oraz powierzchnią właściwą $S_{\text{BET}} = 221 \text{ m}^2/\text{g}$.

Następnie katalizator stosuje się w procesie hydroizomeryzacji n-alkanów wytworzonych w procesie hydroodtlenniania (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 $\text{C}_9\text{-C}_{22}$ 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 adiuwanta 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 wyłóczonek, po czym poddaje kalcynacji przez co najmniej 2 godziny w temperaturze 350-600°C, a kolejno metodą impregnacji półmokrej, na prekatalizator w postaci wyłóczonek 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 2 h 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 wyłóczonek za pomocą wyłóczarki.
 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 heksachloroplatynowego, azotanu platyny albo azotanu tetraamino 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.