

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242014 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **429710**

(22) Data zgłoszenia: **2019.04.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.11.02 BUP 23/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.09 WUP 02/2023**

(51) MKP:

B01J 29/80 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

C01B 39/02 (2006.01)

C07C 5/13 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ANNA MASALSKA, Wrocław, PL

KAROLINA JAROSZEWSKA, Prusice, PL

MONIKA FEDYNA, Studniska Górne, PL

JANUSZ TRAWCZYŃSKI, Długołęka, PL

(74) Pełnomocnik:

Anna Meissner, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania nośnika katalizatora hydroizomeryzacji długołańcuchowych n-alkanów o bimodalnej strukturze porów

PL 242014 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nośnika katalizatora hydroizomeryzacji długołańcuchowych *n*-alkanów o bimodalnej strukturze porów znajdującego zastosowanie w przemyśle naftowym w procesach uszlachetniania frakcji naftowych.

Długołańcuchowe węglowodory *n*-parafinowe w znacznym stopniu decydują o liczbie cetanowej i dlatego są cennym komponentem olejów napędowych, jednak ze względu na niekorzystne właściwości niskotemperaturowe ich zawartość w paliwie musi być ograniczona. Wykazują one stosunkowo wysoką temperaturą topnienia, co powoduje, że łatwo (np. w warunkach zimowych) wydzielają się z oleju w postaci kryształów, zatykając dysze wtryskiwaczy, uniemożliwiając transport paliwa ze zbiornika do silnika. W porównaniu do odpowiednich *n*-parafin, zawierające taką samą liczbę atomów węgla *izo*-parafiny, posiadają korzystniejsze właściwości niskotemperaturowe, jednak zwiększenie stopnia rozgałęzienia powoduje znaczne zmniejszenie wartości liczby cetanowej i dlatego pożądanym jest selektywna izomeryzacja *n*-alkanów do monopodstawionych produktów. Celem procesu hydroizomeryzacji *n*-parafin wchodzących w skład frakcji oleju napędowego, jest otrzymanie monopodstawionych izomerów, posiadających korzystne właściwości niskotemperaturowe oraz wysoką liczbę cetanową. Hydroizomeryzacja węglowodorów parafinowych jest reakcją równowagową, zachodzącą na katalizatorach dwufunkcyjnych o zbilansowanej funkcji metalicznej i kwasowej. Wysoką selektywność do monopodstawionych produktów izomeryzacji uzyskuje się w niskich temperaturach reakcji. Wzrost temperatury reakcji powoduje zwiększenie selektywności katalizatora do bardziej rozgałęzionych produktów izomeryzacji. Dodatkowo, wraz ze wzrostem temperatury następuje zwiększenie udziału niepożądanego krakingu. Atrakcyjną grupę katalizatorów hydroizomeryzacji długołańcuchowych *n*-alkanów stanowią te na bazie materiałów mikro-mezoporowatych (hierarchiczny układ porów). Nośniki o hierarchicznej strukturze porowej łączą w sobie zalety obecnie stosowanych w procesie hydroizomeryzacji materiałów mezoporowatych (duża powierzchnia właściwa, rozmiar i objętość porów, uporządkowana struktura) oraz zeolitów (wysoka aktywność, zdefiniowana i stabilna struktura porów). Zastosowanie materiałów o mikro-mezoporowatej strukturze pozwala na wyeliminowanie ograniczeń dyfuzyjnych oraz zwiększa aktywność katalizatorów przy jednoczesnym zachowaniu dużej wydajności i wysokiej selektywności do pożądanego monopodstawionego izomeru.

Znane z opisów patentowych katalizatory hydroizomeryzacji długołańcuchowych *n*-alkanów zwykle zawierają platynę i pallad osadzone na nośnikach glinokrzemianowych o mikroporowatej strukturze – zeolitach, takich jak mordenit (opis patentowy CN1011695B), fojazyt, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-48 (opis patentowy CN104028297A) otrzymywanych przez mechaniczne połączenie zeolitu z tlenkiem glinu stosowanym jako lepiszcze. Katalizatory osadzone na nośnikach zawierających zeolit, ze względu na niewielką szerokość porów, strukturę kanałów oraz wysoki stosunek Al_2O_3/SiO_2 wykazują tendencję do krakowania pośrednich produktów reakcji jak i samego surowca, co wpływa na zmniejszenie wydajności pożądanego izomeru. Nośnikami katalizatorów hydroizomeryzacji długołańcuchowych *n*-alkanów są również kompozytowe materiały na bazie uporządkowanych sit mezoporowatych tj. MCM-41 (opis patentowy CN102107142B) otrzymywane przez mechaniczne połączenie w zmienionych proporcjach MCM-41, Al_2O_3 i $H_3PW_{12}O_{40}$. Katalizatory takie charakteryzują się niższym stężeniem centrów kwasowych Brønsteda, przez co wysoką aktywność osiągają dopiero w wysokich temperaturach sprzyjających tworzeniu izomerów wielorozgałęzionych oraz zachodzeniu niepożądanego krakingu termicznego. Wśród katalizatorów hydroizomeryzacji *n*-alkanów znanych z publikacji naukowych są te na bazie mikro-mezoporowatych materiałów takich jak: ZSM-5+A1SBA-15 (*T.H. Pham, L.T.H. Nam, V.Q. Tran, C. Martinez, V. I. Parvulescu, Catalysis Today 306 (2018) 121–127*, ZSM-5/SBA-15 versus Al-SBA-15 as supports for the hydrocracking/hydroisomerization of alkanes) oraz BEA+MCM-41 (*W. Tang, H. Zhang, Y. Lu, Y. Yao, S. Lu, Journal of Porous Materials 23 (2016) 1489–1493, Two-step hydrothermal synthesis of β -MCM-41 composite molecular sieves as supports of bifunctional catalysts for hydroisomerization of *n*-heptane*) otrzymanych na drodze hydrotermalnej syntezy zeolitu i osadzania na jego powierzchni uporządkowanego materiału mezoporowatego.

Znane są ze stanu techniki zeolity- krystaliczne mikroporowate glinokrzemiany o strukturze przestrzennej utworzonej przez system kanałów, komór i porów o średnicach nie większych niż 2 nm. Występują w środowisku naturalnym lub pozyskiwane na drodze syntez chemicznych. Skład chemiczny zeolitów można opisać wzorem ogólnym $Me_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot zH_2O$, gdzie: Me – kationy o ładunku *n* (+1 i/lub +2), $y/x = 1 \div 5$; $z/x = 1 \div 4$. Zeolity zbudowane są z tetraedrów krzemowych $[SiO_4]$ i glinowych $[AlO_4]$. Połączenia pomiędzy nimi tworzą przestrzenną strukturę kanałów i porów obecnych w zeolicie

oraz wpływają na właściwości kwasowe materiału rozumiane jako stężenie, rozmieszczenie i moc centrów kwasowych Brønsteda. Ze względu na selektywność kształtu, wynikającą z rozmiaru porów, zeolity nazywane są mikroporowatymi sitami molekularnymi.

Znany jest ze stanu techniki materiał SBA-15- amorficzny materiał krzemionkowy o uporządkowanej strukturze mezoporowatej, często nazywany mezoporowatym sitem molekularnym. Materiał ten ma heksagonalnie uporządkowane cylindryczne pory o średnicy od 3 do 10 nm. Struktura porowata materiału powstaje na drodze hydrotermalnej syntezy w obecności substancji powierzchniowo czynnych i/lub matrycy polimerowej. Właściwości kwasowe materiału SBA-15 generowane są poprzez wbudowanie glinu (Al) w jego krzemowe ściany. Materiał SBA-15 po modyfikacji Al nazywany jest AISBA-15.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest sposób wytwarzania nośnika katalizatora hydroizomeryzacji długołańcuchowych *n*-alkanów o bimodalnej strukturze porów charakteryzujący się tym, że wprowadza się zeolit wybrany spośród: zeolit beta (BEA), mordenit (MOR), zeolit ZSM-5 (MFI) lub zeolit Y (FAU) na etapie syntezy mezoporowatego sita molekularnego AISBA-15 o założonym stosunku Si/Al równym 7, przy czym jako źródło glinu stosuje się izopropanolan glinu ($[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$, Acros), a jako źródło krzemu tetraetoksylan (TEOS, Aldrich), jako czynnik strukturotwórczy Pluronic 123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, średnia masa molowa 5800, Aldrich), a następnie mieszaninę Pluronicu 123 oraz 1,6M HCl poddaje intensywnemu mieszanemu aż do uzyskania homogenicznej klarownej mieszaniny, po czym dodaje się tetraetylokrzemianu (TEOS) oraz izopropanolan glinu, a następnie po 24 godzinach ciągłego mieszania w temperaturze 40°C, do żelu dodaje się zeolit w ilości odpowiadającej 5–30% wag. korzystnie 20% wag. masy AISBA-15 i tak otrzymaną mieszaninę poddaje się obróbce hydrotermalnej w 120°C przez 24 godziny. Stały produkt obróbki odsącza się i przemywa się przy użyciu dejonizowanej wody do pH przesączu równego 7, a następnie suszy się w 110°C i kalcynuje w 550°C przez 8 h i tak otrzymany mikro-mezoporowaty nośnik formuje się przy użyciu $\text{AlO}(\text{OH})$ jako lepiszcza w ilości 20% wag. oraz 3%-wego roztworu HNO_3 , po czym uformowany materiał suszy się w temperaturze pokojowej przez 24 h i kolejne 12 godzin w 110°C, a następnie kalcynuje się w 450°C przez 6 godzin i otrzymuje się nośnik zawierający 64% wag. AISBA-15, 16% wag. zeolitu i 20% wag. Al_2O_3 .

Korzystnie gdy stosuje się zeolit BEA to uzyskuje się formowany z lepiszczem nośnik AISBA-15 + zeolit BEA o powierzchni właściwej równej 652 m²/g oraz bimodalnym rozkładzie porów o szerokości ok. 0,7 nm i 7,9 nm i całkowitej objętości porów równej 0,9 cm³/g.

Korzystnie gdy stosuje się zeolit MOR to uzyskuje się formowany z lepiszczem nośnik AISBA-15 + zeolit MOR o powierzchni właściwej równej 452 m²/g oraz bimodalnym rozkładzie porów o szerokości ok. 0,5 nm i 6,9 nm i całkowitej objętości porów równej 0,8 cm³/g.

P r z y k ł a d 1

Nośnik (AISBA-15 + zeolit BEA), syntezowano przez dodanie zeolitu BEA na etapie preparatyki mezoporowatego sita molekularnego AISBA-15.

Materiał AISBA-15 o stosunku Si/Al = 7, wytwarzano metodą hydrotermalną, używając izopropanolanu glinu jako źródła Al, zgodnie z procedurą opisaną przez A. Vinu i wsp. (*A. Vinu, V. Murugesan, W. Bohlmann, M. Hartmann, Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004), p. 11496–1505*). Stosunek molowy w żelu syntezowym wynosił: 1TEOS: 0,12Al₂O₃: 0,016P123: 0,50HCl: 136H₂O. Jako matrycę micelną stosowano Pluronic P123. Uzyskany żel mieszano do uzyskania homogenicznej klarownej mieszaniny, następnie dodano tetraetyloortokrzemianu (TEOS) i izopropanolanu glinu. Po 24 godzinach ciągłego mieszania w 40°C, do żelu dodano zeolit BEA w ilości odpowiadającej 20% wag. masy AISBA-15 (AISBA-15 : zeolit BEA = 4 : 1). Otrzymaną mieszaninę poddano obróbce hydrotermalnej w 120°C przez 24 godziny. Stały produkt obróbki odsączono i przemyto przy użyciu dejonizowanej wody do pH przesączu równego 7 a następnie suszono w 110°C i kalcynowano w 550°C przez 8 h. Nośnik mikro-mezoporowaty formowano używając $\text{AlO}(\text{OH})$ (po kalcynacji Al_2O_3) jako lepiszcza w ilości 20% wag. oraz 3%-wego roztworu HNO_3 . Uformowany materiał suszono w temperaturze pokojowej przez 24 h i kolejne 12 godzin w 110°C a następnie kalcynowano w 450°C przez 6 godzin otrzymując nośnik zawierający 64% wag. AISBA-15, 16% wag. zeolitu BEA i 20% wag. Al_2O_3 . Nośnik ten charakteryzuje się powierzchnią właściwą 652 m²/g oraz porami o szerokości ok. 0,7 nm i 7,9 nm i całkowitej objętości porów równej 0,9 cm³/g. Na nośniku, metodą suchej impregnacji osadzono Pt w ilości 0,5% wag. Jako katalizator porównawczy, w tych samych warunkach i w tym samym procesie, stosowano katalizator zawierający 0,5% wag. Pt osadzonej na AISBA-15 (bez dodatku zeolitu BEA). Aktywność katalizatorów testowano w reakcji hydroizomeryzacji *n*-heksadekanu stosując temperatury 280–380°C, ciśnienie H₂ = 5 MPa, stosunku H₂:CH równym 4,6 i szybkość WHSV = 3,5 h⁻¹. Użycie katalizatora na nośniku (AISBA-15 + zeolit BEA) zapewnia uzyskanie tej samej konwersji *n*-heksadekanu w temperaturze o 60°C niższej

i zwiększenie selektywności układu do izomerów do ok. 73% w porównaniu do 32% na katalizatorze porównawczym (przy tym samym stopniu przemiany surowca). W warunkach tej samej konwersji *n*-heksadekanu, katalizator osadzony na (AISBA-15 + zeolit BEA) zapewniał wydajność izomerów wynoszącą ok. 37% wag., w tym 23% wag. izomerów monopodstawionych, podczas gdy katalizator porównawczy pozwolił uzyskać wydajność izomerów wynoszącą 30% wag., w tym izomerów monopodstawionych ok. 19% wag.

Przykład 2

Nośnik AISBA-15 + zeolit MOR, sporządzono przez dodanie zeolitu MOR (mordenit) na etapie preparatyki mezoporowatego sita molekularnego AISBA-15. Materiał AISBA-15 (stosunek Si/Al = 7) wytwarzano – do etapu ciągłego mieszania żelu przez 24 h w 40°C – zgodnie z opisem przedstawionym w przykładzie 1. Po upływie 24 godzin do żelu syntezowego dodano zeolit MOR w ilości odpowiadającej 20% wag. masy AISBA-15 (stosunek AISBA-15 : MOR = 4 : 1). Otrzymaną mieszaninę poddano obróbce hydrotermicznej w 120°C przez 24 godziny. Otrzymany stały produkt obróbki odsączono i przemyto dejonizowaną wodą do pH przesącza równego 7 a następnie suszono, kalcynowano i formowano zgodnie z procedurą przedstawioną w przykładzie 1. Uformowany materiał mikro-mezoporowaty suszono w temperaturze pokojowej przez 24 h i kolejne 12 godzin w 110°C a następnie kalcynowano w 450°C przez 6 godzin otrzymując nośnik zawierający 64% wag. AISBA-15, 16% wag. zeolit MOR i 20% wag. Al₂O₃. Materiał ten charakteryzuje się powierzchnią właściwą 452 m²/g oraz porami o szerokości ok. 0,5 nm i 6,9 nm oraz objętości porów równej 0,8 cm³/g. Na nośniku osadzono platynę, metodą suchej impregnacji, otrzymując katalizator zawierający 0,5% wag. tego metalu. Katalizator preparowany według wynalazku stosowano w reakcji hydroizomeryzacji długołańcuchowych *n*-alkanów, jako surowiec modelowy zastosowano *n*-heksadekan i stosując warunki testu takie same jak w opisie dla przykładu 1.

Zastosowanie katalizatora osadzonego na (AISBA-15 + MOR) umożliwia uzyskać taką samą konwersję *n*-heksadekanu jak na katalizatorze porównawczym ale w temperaturze o 40°C niższej zwiększając jednocześnie selektywność do izomerów o ok. 60% w stosunku do 32% selektywności uzyskanej na katalizatorze porównawczym w warunkach tego samego stopnia konwersji surowca. Na katalizatorze porównawczym uzyskaną ok. 80% konwersji C₁₆ w temperaturze 360°C; selektywność do *izo*-C₁₆ w tych warunkach wyniosła ok. 30%. W warunkach takiej samej konwersji wydajność izomerów na katalizatorze osadzonym na (AISBA-15 + MOR) wyniosła ok. 35% wag., w tym 20% wag. izomerów monopodstawionych, podczas gdy na katalizatorze porównawczym uzyskano wydajność izomerów wynoszącą 30% wag., w tym do monopodstawionych izomerów 19% wag.

Przykład 3

Proces jak w przykładzie 1, przy czym jako zeolit stosuje się ZSM-5.

Przykład 4

Proces jak w przykładzie 2, przy czym jako zeolit stosuje się zeolit Y.

Z otrzymanego według sposobu mikro-mezoporowatego materiału AISBA-15 + zeolit ogólnie znanymi metodami formuje się nośnik katalizatorów, szczególnie hydroizomeryzacji długołańcuchowych *n*-parafin. Zaletą nośnika uformowanego z materiału wytworzonego według wynalazku jest mikro-mezoporowata struktura jego porów, duża powierzchnia właściwa oraz korzystna dystrybucja mocy i stężenia centrow kwasowych, pożądana w katalizatorach hydroizomeryzacji, szczególnie długołańcuchowych *n*-parafin.

Osadzony na otrzymanym według tego sposobu nośniku katalizator hydroizomeryzacji długołańcuchowych *n*-alkanów charakteryzuje się korzystnymi właściwościami: bimodalną strukturą porów, wysoką aktywnością oraz umożliwia prowadzenie reakcji hydroizomeryzacji długołańcuchowych *n*-alkanów w niższej temperaturze. Bimodalna struktura porów nośnika zapewnia wysoką selektywność i wydajność rozgałęzionych izomerów (w tym pożądanym monopodstawionych *n*-alkanów). Ponadto, katalizator taki charakteryzuje się dużą wytrzymałością mechaniczną oraz żywotnością w czasie eksploatacji.

Wprowadzenie zeolitu na etapie syntezy AISBA-15 powoduje częściowe wbudowanie się jego krystalitów w ściany wytworzonego AISBA-15 oraz generowanie mezoporów w obrębie kryształów zeolitu. Otrzymany według wynalazku nośnik katalizatora posiada bimodalny układ porów o wysoce uporządkowanej heksagonalnej strukturze mezoporowatej (AISBA-15) z osadzonymi na powierzchni mikro-porowatymi krystalitami zeolitu. Materiał ten charakteryzuje się powierzchnią właściwą nie mniejszą niż 650 m²/g oraz pochodzącymi od AISBA-15 porami o szerokości do 7,9 nm i pochodzącymi od zeolitu mikroporami – w przypadku zeolitu BEA mają one szerokość do ok. 0,7 nm a w przypadku mordenitu szerokość do ok. 0,5 nm. Dodatek zeolitu w korzystny sposób zwiększa całkowite stężenie centrów

kwasowych w nośniku. Osadzony na wytworzonym według wynalazku nośniku katalizator, zapewnia uzyskanie wysokiego stopnia przemiany długołańcuchowych *n*-alkanów w już niskich temperaturach reakcji, zapewniając jednocześnie wysoką selektywność do produktów ich izomeryzacji, w tym szczególnie pożądanym monopodstawionym izomerów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nośnika katalizatora hydroizomeryzacji długołańcuchowych *n*-alkanów o bimodalnej strukturze porów **znamienny tym**, że wprowadza się zeolit wybrany spośród: zeolit beta, zeolit mordenit, zeolit ZSM-5 lub zeolit Y na etapie syntezy mezoporowatego sita molekularnego AISBA-15 o stosunku Si/Al równym 7, przy czym jako źródło Al stosuje się izopropanolan glinu natomiast jako matrycę micelną stosuje się Pluronic P123, który miesza się w roztworze 1,6M HCl aż do uzyskania homogenicznej klarownej mieszaniny, po czym dodaje się tetraetylokrzemianu (TEOS) oraz izopropanolan glinu, a następnie po 24 godzinach ciągłego mieszania w temperaturze 40°C, do żelu dodaje się zeolit w ilości odpowiadającej 5–30% wag. korzystnie 20% wag. masy AISBA-15 i tak otrzymaną mieszaninę poddaje się obróbce hydrotermalnej w 120°C przez 24 godziny, a stały produkt obróbki odsącza się i przemywa się przy użyciu dejonizowanej wody do uzyskania pH równego 7 w przesączu, a następnie suszy się w 110°C i kalcynuje się w 550°C przez 8 h, i tak otrzymany nośnik mikro-mezoporowaty formuje się przy użyciu AIO(OH) jako lepiszcza w ilości 20% wag. oraz 3%-wego roztworu HNO₃, po czym uformowany materiał suszy się w temperaturze pokojowej przez 24 h i kolejne 12 godziny w 110°C, a następnie kalcynuje się w 450°C przez 6 godzin i otrzymuje się nośnik zawierający 64% wag. AISBA-15, 16% wag. zeolitu i 20% wag. Al₂O₃.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że gdy stosuje się zeolit BEA to uzyskuje się formowany nośnik AISBA-15 + BEA o powierzchni właściwej 652 m²/g oraz porami o szerokości ok. 0,7 nm i 7,9 nm i całkowitej objętości porów równej 0,9 cm³/g.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że gdy stosuje się zeolit MOR to uzyskuje się formowany nośnik AISBA-15 + MOR o powierzchni właściwej 452 m²/g oraz porami o szerokości ok. 0,5 nm i 6,9 nm oraz objętości porów równej 0,8 cm³/g.