

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242155 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **429709**

(22) Data zgłoszenia: **2019.04.23**

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

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.01.23 WUP 04/2023**

(51) MKP:

C01B 39/02 (2006.01)

B01J 20/18 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

KAROLINA JAROSZEWSKA, Prusice, PL

MONIKA FEDYNA, Studniska Górne, PL

JANUSZ TRAWCZYŃSKI, Długołęka, PL

(74) Pełnomocnik:

Anna Meissner, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania materiałów mikro-mezoporowatych zawierających AISBA-15 o dużej zawartości glinu

PL 242155 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mikro-mezoporowatych materiałów zawierających AISBA-15 o dużej zawartości glinu znajdujących zastosowanie w przemyśle rafineryjnym w procesach uszlachetniania frakcji paliwowych.

Mezoporowate materiały krzemionkowe (SBA-15) charakteryzują się regularną, wysoce uporządkowaną strukturą porów o jednakowych wymiarach, dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, dużą objętością porów oraz dużą stabilnością hydrotermalną. Właściwości te sprawiają, że mogą one być atrakcyjnymi adsorbentami i nośnikami katalizatorów konwersji dużych cząsteczek (alkilowanie, aromatyzacja, kraking, uszlachetnianie frakcji paliwowych – hydroizomeryzacja).

Mezoporowate sita molekularne zawierające w swej budowie obok tlenu wyłącznie krzem (Si) mają jednak ograniczone zastosowanie w katalizie, wynikające z braku centrów kwasowych i zdolności wymiany jonowej. W celu utworzenia takich centrów, skład chemiczny tych materiałów modyfikuje się poprzez włączenie atomów glinu (Al) i/lub innych pierwiastków metali grup przejściowych do amorficznych krzemionkowych ścian SBA-15. Sposób wbudowania Al w strukturę SBA-15 oraz jego ilość determinują charakter i liczbę utworzonych centrów kwasowych, ich rozmieszczenie oraz moc. Znane z opisów patentowych i publikacji naukowych metody wprowadzenia Al do struktury SBA-15 polegają na wbudowaniu Al w ściany materiału bezpośrednio podczas syntezy nośnika lub podczas jego postsyntezy obróbki. Postsyntezy metody modyfikacji kwasowości SBA-15 poprzez dopowanie powierzchni mezoporowatego nośnika atomami Al znane są z publikacji naukowych (A. Vinu, V. Murugesan, W. Böhlmann, M. Hartmann, *J Phys Chem B* 108 (2004) 11496–11505), (M. Gomez-Cazalilla, J. Merida-Robles, A. Gurhani, E. Rodriguez-Castellon, *J Solid State Chem* 180 (2007) 1130–1140), (J. A. Cecilia, C. Garcia-Sancho, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaria-González, A. Infantes-Molina, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, *JSST* 2 (2017) 342–354). Wprowadzenie do materiału Al metodami postsyntezy często powoduje częściowe lub całkowite blokowanie porów SBA-15 przez tlenek glinu osadzający się w jego kanałach lub na powierzchni zewnętrznej, co prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej, objętości porów oraz ich średnicy tym samym pogarsza właściwości katalityczne i sorpcyjne otrzymanego materiału. Dlatego częściej Al wprowadza się na etapie syntezy regulując odpowiednio stosunek Si/Al w mieszaninie reakcyjnej. Znane z wielu opisów patentowych są metody hydrotermalnej syntezy AISBA-15 w obecności HCl jako rozpuszczalnika (opis patentowy: CN108421556A, CN102992348A, CN104016369A). Znane są również hydrotermalne metody syntezy mezoporowatych sit molekularnych AISBA-15, w których jako rozpuszczalnik stosuje się kwasy HF i H₃PO₄ (opis patentowy: CN102992932A). Znana jest też z opisu patentowego CN102963905A metoda generowania centrów kwasowych w SBA-15 poprzez stosowanie różnych prekursorów Al na etapie syntezy tego materiału. W znanych z opisów patentowych CN103254929A i CN103252256A oraz publikacji naukowej (T.H. Pham, L.T.H. Nam, V.Q. Tran, C. Martinez, V. I. Parvulescu, *Catalysis Today* 306 (2018) 121–127) metodach, kwasowość SBA-15 modyfikuje się poprzez mechaniczne połączenie mezoporowatego sita molekularnego i zeolitu otrzymując materiał kompozytowy o rozwiniętej strukturze porowatej i odpowiedniej kwasowości całkowitej, stosowany najczęściej jako nośnik katalizatorów hydrokrakingu i hydroizomeryzacji *n*-alkanów.

Znane są ze stanu techniki zastosowania materiałów porowatych takich jak zeolity. Zeolity to krystaliczne mikroporowate glinokrzemiany o strukturze przestrzennej utworzonej przez system kanałów, komór i porów o średnicach nie większych niż 2 nm. Zeolity występują w środowisku naturalnym a także są syntezowane na dużą skalę przemysłową. Skład chemiczny zeolitów można opisać wzorem ogólnym $\text{Me}_{x/n}[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_2(x+y)]^*z\text{H}_2\text{O}$, gdzie: Me – kation metalu o ładunku *n* (+1 i/lub +2), $y/x = 1 \div 5$; $z/x = 1 \div 4$. Zeolity zbudowane są z tetraedrów: krzemowych [SiO₄] i glinowych [AlO₄], ich połączenia tworzą przestrzenną strukturę kanałów oraz wpływają na właściwości kwasowe materiału. Ze względu na selektywność kształtu, wynikającą z rozmiaru porów, zeolity nazywane są mikroporowatymi sitami molekularnymi.

Znany jest ze stanu techniki SBA-15 czyli materiał krzemionkowy uporządkowanej struktury mezoporowatej, często nazywany mezoporowatym sitem molekularnym. Materiał ten ma heksagonalnie uporządkowane cylindryczne pory o średnicy od 3 do 10 nm. Struktura porowata materiału SBA-15 powstaje na drodze hydrotermalnej syntezy z użyciem matrycy polimerowej lub surfaktantu. W odróżnieniu od zeolitów materiał ten jest amorficzny. Właściwości kwasowe SBA-15 generowane są poprzez włączenie w jego krzemowe ściany glinu (Al), stąd określenie AISBA-15.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest sposób otrzymywania mikro-mezoporowatych materiałów zawierających AISBA-15 o dużej zawartości glinu charakteryzujący się tym, że materiał mikro-mezoporowaty (AISBA-15 + zeolit) syntezuje się przez dodanie zeolitu na etapie syntezy mezoporowatego sita molekularnego A1SBA-15 (stosunek Si/Al równy 7) i stosuje się jako rozpuszczalnik kwas azotowy(V), przy czym syntezę materiału mikro-mezoporowatego zawierających AISBA-15 o dużej zawartości glinu rozpoczyna etap naważenia 30 g (0,016 mol) matrycy Pluronic P123 którą rozpuszcza się w 150 cm³ wody destylowanej i miesza się za pomocą mieszadła magnetycznego z szybkością 550 obr./min przez ok. 4 h w 40°C aż do utworzenia homogenicznej mieszaniny, a następnie dodaje się 600 cm³ (0,28 M) kwasu azotowego(V) i kontynuuje się mieszanie przez kolejne 2 h do uzyskania homogenicznej klarownej mieszaniny, a następnie dodaje się odpowiednio 85 g (1,00 mol) tetraetyloortokrzemianu (TEOS) i 12 g (0,12 mol) izopropanolanu glinu i tak uzyskany żel miesza się w sposób ciągły przez 24 h w 40°C, po czym po upływie 24 h dodaje się zeolit w ilości odpowiadającej 20% wag. masy AISBA-15 – stosunek A1SBA-15: zeolit równy 4:1, a otrzymaną mieszaninę poddaje się obróbce hydrotermicznej w 120°C przez 24 h, następnie stały produkt odsącza się i przemywa się dejonizowaną wodą do pH = 7, a następnie poddaje się suszeniu w 110°C i kalcynacji w 550°C przez 6 h, a materiał mikro-mezoporowaty formuje się stosując, jako lepiszcze, wodorotlenek glinu Pural 400 w ilości 20% wag. oraz 3%-owy roztwór HNO₃, i tak uformowany materiał suszy się w temperaturze pokojowej przez 24 h i kolejne 12 h w 110°C a następnie kalcynuje się w 450°C przez 6 h i otrzymuje się materiał zawierający 64% wag. AISBA-15, 16% wag. zeolitu i 20% wag. Al₂O₃.

Korzystnym jest zastosowanie zeolitu Beta.

Korzystnym jest zastosowanie zeolitu Mordenitu.

Korzystnym jest zastosowanie zeolitu ZSM-5.

Korzystnym jest zastosowanie zeolitu Y.

Wynalazek został bliżej przedstawiony w przykładach jego wykonania.

Przykład 1

Materiał mikro-mezoporowaty (AISBA-15 + zeolit Beta) syntezowano przez dodanie zeolitu Beta (stosunek Si/Al równy 75) na etapie syntezy mezoporowatego sita molekularnego AISBA-15. Materiał AISBA-15 (stosunek Si/Al równy 7) otrzymano metodą hydrotermalną, stosując jako rozpuszczalnik kwas azotowy(V). 30 g (0,016 mol) matrycy Pluronic P123 rozpuszczono w 150 cm³ wody destylowanej i mieszało się za pomocą mieszadła magnetycznego z szybkością 550 obr./min przez ok. 4 h w 40°C do utworzenia homogenicznej mieszaniny. Następnie dodano 600 cm³ (0,28 M) kwasu azotowego(V) i kontynuowano mieszanie przez kolejne 2 h do uzyskania homogenicznej klarownej mieszaniny. Następnie dodano odpowiednio 85 g (1,00 mol) tetraetyloortokrzemianu (TEOS) i 12 g (0,12 mol) izopropanolanu glinu. Uzyskany żel syntezowy mieszało się ciągle przez 24 h w 40°C. Po upływie 24 h do żelu syntezowego dodano zeolit Beta w ilości odpowiadającej 20% wag. masy AISBA-15 – stosunek AISBA-15: zeolit Beta równy 4:1. Otrzymaną mieszaninę poddano obróbce hydrotermicznej w 120°C przez 24 h. Otrzymany stały produkt odsączono i przemyto dejonizowaną wodą do pH = 7, a następnie poddano suszeniu w 110°C i kalcynacji w 550°C przez 6 h. Sreparowany materiał o mikro-mezoporowatej strukturze kanałów formowano stosując, jako lepiszcze, wodorotlenek glinu Pural 400 w ilości 20% wag. oraz 3%-owy roztwór HNO₃. Uformowany materiał suszono w temperaturze pokojowej przez 24 h i kolejne 12 h w 110°C a następnie kalcynowano w 450°C przez 6 h otrzymując materiał zawierający 64% wag. AISBA-15, 16% wag. zeolitu Beta i 20% wag. Al₂O₃. Materiał ten charakteryzuje się hierarchiczną strukturą porów, powierzchnią właściwą 806 m²/g oraz porami o szerokości ok. 0,7 nm i 6,5 nm i całkowitej objętości porów 1,3 cm³/g. Zgodnie z procedurą opisaną przez A. Vinu i wsp. (A. Vinu. V. Murugesan, W. Bohmann, M. Hartmann, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004), p. 11496–11505) w takich samych warunkach reakcji i składzie żelu syntezowego, używając kwasu solnego HCl, wytworzono AISBA-15 i uformowano w identyczny jak wyżej sposób. Na uformowanych nośnikach osadzono, metodą suchej impregnacji platynę w ilości 0,5% wag. Aktywność katalizatorów określano w reakcji hydroizomeryzacji długołańcuchowych *n*-alkanów, jako surowiec stosowano *n*-heksadekan. Test prowadzono w temperaturach 280–380°C w obecności H₂ pod ciśnieniem 5 MPa, stosunku H₂:HC równym 4,6 i szybkość WHSV=3,5 h⁻¹. W porównaniu do katalizatora 0,5% wag. Pt osadzonego na AISBA-15 otrzymanego z użyciem HCl taką samą konwersję *n*-heksadekanu uzyskano w temperaturze o 40°C niższej. Dla konwersji surowca >70% katalizator kompozytowy (AISBA-15+Beta) otrzymany z użyciem HNO₃ umożliwia uzyskanie ok. 60% wag. wydajność izomerów C₁₆, w tym 25% wag. izomerów monopodstawionych. Na katalizatorze porównawczym osadzonym na AISBA-15 wytworzonym z użyciem kwasu

solnego, w warunkach takiej samej konwersji wydajność izomerów C_{16} była niższa o ok. 10 punktów procentowych.

Przykład 2

Materiał mikro-mezoporowaty (AISBA-15 + zeolit) syntezowano jak w przykładzie 1, przy czym jako zeolit stosuje się Mordenit.

Przykład 3

Materiał mikro-mezoporowaty (AISBA-15 + zeolit) syntezowano jak w przykładzie 1, przy czym jako zeolit stosuje się ZSM-5.

Przykład 4

Materiał mikro-mezoporowaty (AISBA-15 + zeolit) syntezowano jak w przykładzie 1, przy czym jako zeolit stosuje się Y.

Zaletą materiałów porowatych otrzymanych według wynalazku jest to, że posiadają one wysokie stężenie centrów kwasowych Brønsteda o średniej mocy. Katalizator spreparowany poprzez osadzenie Pt na nośniku otrzymany według tego sposobu charakteryzuje się korzystnymi właściwościami: bimodalnym układem porów (pory o szerokości do 7,9 nm pochodzące od AISBA-15 i pochodzące od zeolitu mikropory o szerokości ok. 0,7 nm) oraz dobrze rozwiniętą, nie mniejszą niż 800 m²/g, powierzchnią właściwą. Zapewnia on wysoką aktywność osadzonym na nim katalizatorom w hydrokonwersji *n*-alkanów oraz umożliwia obniżenie temperatury tej reakcji. Hierarchiczna struktura porów nośnika zapewnia wysoką selektywność i wydajność pożądanych izomerów. Ponadto, katalizator taki charakteryzuje się dużą żywotnością w czasie eksploatacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mikro-mezoporowatych materiałów zawierających AISBA-15 o dużej zawartości glinu **znamienny tym**, że materiał mikro-mezoporowaty (AISBA-15 + zeolit) syntezuje się przez dodanie zeolitu na etapie syntezy mezoporowatego sita molekularnego AISBA-15 (stosunek Si/Al równy 7) i stosuje się jako rozpuszczalnik kwas azotowy(V), przy czym syntezę materiału mikro-mezoporowatego zawierających AISBA-15 o dużej zawartości glinu rozpoczyna etap naważenia 30 g (0,016 mol) matrycy Pluronic P123 którą rozpuszcza się w 150 cm³ wody destylowanej i miesza się za pomocą mieszadła magnetycznego z szybkością 550 obr./min przez ok. 4 h w 40°C aż do utworzenia homogenicznej mieszaniny, a następnie dodaje się 600 cm³ (0,28 M) kwasu azotowego(V) i kontynuuje się mieszanie przez kolejne 2 h do uzyskania homogenicznej klarownej mieszaniny, a następnie dodaje się odpowiednio 85 g (1,00 mol) tetraetyloortokrzemianu (TEOS) i 12 g (0,12 mol) izopropanolanu glinu i tak uzyskany żel miesza się w sposób ciągły przez 24 h w 40°C, po czym po upływie 24 h dodaje się zeolit w ilości odpowiadającej 20% wag. masy AISBA-15 – stosunek AISBA-15: zeolit równy 4:1, a otrzymaną mieszaninę poddaje się obróbce hydrotermicznej w 120°C przez 24 h, następnie stały produkt odsącza się i przemywa się dejonizowaną wodą do pH = 7, a następnie poddaje się suszeniu w 110°C i kalcynacji w 550°C przez 6 h, a materiał mikro-mezoporowaty formuje się stosując, jako lepiszcze, wodorotlenek glinu Pural 400 w ilości 20% wag. oraz 3%-owy roztwór HNO₃, i tak uformowany materiał suszy się w temperaturze pokojowej przez 24 h i kolejne 12 h w 110°C a następnie kalcynuje się w 450°C przez 6 h i otrzymuje się materiał zawierający 64% wag. AISBA-15, 16% wag. zeolitu i 20% wag. Al₂O₃.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako zeolit stosuje się Beata.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako zeolit stosuje się Mordenit.
4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako zeolit stosuje się ZSM-5.
5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako zeolit stosuje się Y.