PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2003-3070

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7] :
C10G 27/04
C10G 27/12
B01J 29/035
B01J 29/18
B01J 29/83
B01J 29/85

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **11.04.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **12.04.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/0100960**
(33) Země priority: **ES**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č: 3/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/ES2002/000179**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/083819**

(71) Přihlašovatel:
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, Madrid, ES
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA, Valencia, ES

(72) Původce:
Corma Canós Avelino, Valencia, ES
Domine Marcelo Eduardo, Valencia, ES
Martinez Sánchez Cristina, Valencia, ES

(74) Zástupce:
Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob odstraňování sloučenin síry a katalyzátor

(57) Anotace:
Způsob odstraňování sloučenin síry z naftových frakcí, při němž se sloučeniny síry podrobí oxidační reakci, při níž se jako oxidační činidlo užije alespoň jeden hydroperoxid ze skupiny organických hydroperoxidů a anorganických hydroperoxidů v přítomnosti katalyzátoru, přičemž katalyzátorem je alespoň jeden organicko-anorganický složený materiál, který obsahuje alespoň Si, Ti a křemík, vázaný na uhlík. Uvedený složený materiál je možno připravit silylací v průběhu syntézy nebo ve specifickém silylačním stupni po syntéze.

CZ 2003 - 3070 A3

14.01.04 2003-3070

Způsob odstraňování sloučenin síry a katalyzátor

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu odstraňování síry z uhlovodíků, zvláště z naftových frakcí a katalyzátoru k provádění tohoto způsobu.

Dosavadní stav techniky

Frakce destilátů nafty, které se obvykle užívají jako palivo pro naftové motory, je možno získat mezi počáteční teplotou destilace 160 °C a horní hranicí 290 až 360 °C, v tomto rozmezí se oddestiluje 90 % spalitelného materiálu, jak je možno nelézt například v publikaci Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, sv. 12, s. 384, 4. vydání, M. Howe-Grant, Editorial, 1996. Tyto frakce obsahují 1 až 4 % sloučenin síry s vysokou molekulovou hmotností, jde převážně o benzothiofen, dibenzothiofen a alkylované deriváty těchto látek. Uvedené sloučeniny jsou jednou z hlavních příčin znečištění vzhledem k tomu, že při spalování tvoří oxidy síry, které po uvolnění do atmosféry dávají vznik oxykyselinám a tím i fenomenu, který se označuje jako kyselý déšť. Zákonná omezení vedla k postupnému snížení obsahu síry v těchto palivech a naftových frakcích a stimulovala vývoj způsobů pro snížení obsahu síry, například hydrodesulfurace HDS, který byl původně nejčastěji používaným postupem. Náklady na tento postup však byly tak vysoké, že postup nebyl proveditelný v malých a středních rafineriích a bylo proto nezbytné hledat jiné postupy, mimoto také z toho důvodu, že bylo požadováno stále větší snížení obsahu síry v uvedených palivech. Tyto

14.01.04

okolnosti motivovaly vývoj dalších technologií, jimiž by bylo možno snížit obsah síry až na 10 až 100 ppm.

Různé další a doplňující postupy pro desulfuraci uvedených paliv jsou popsány v řadě publikací. Jde například o přímou adsorbci podle US 4830733 (Nagi a další, 1983) o biologický postup podle US 5910440 (M. J. Gorssman a další, 1999) a o publikaci A. P. Borole a další, ACS Div. Pet. Chem. Preprints, 45, 2000, a také o selektivní oxidaci, popsanou v publikacích S. E. Bonde a další, ACS Div. Pet. Chem. Preprints, 44 (2), 199, 1998, E. D. Guth a další, US 3919405, 1975 a J. F. Ford a další, US 3341448, 1967. V případě oxidativní desulfurace ODS jde o hospodárný systém, který je dostatečně selektivní k oxidaci sloučenin síry, ke zvýšení jejich polarity a molekulové hmotnosti a tím i k usnadnění jejich následného oddělení extrakcí nebo destilací. Až dosud však nebyl nalezen oxidativní desulfurační postup, proveditelný ve velkém měřítku, převážně vzhledem ke kombinaci zákonných a ekonomických požadavků, přestože se řada takových systémů vyvíjí, například podle publikace S. E. Bonde a další, ACS Div. Pet. Chem. Preprints, 45, 375, 2000.

Odstranění síry v kapalných palivech ve formě sulfidů, disulfidů a merkaptanů je možno uskutečnit s použitím organických peroxykyselin, například kyseliny peroxyoctové. Tímto způsobem je možno snížit obsah síry v některých palivech až na 95 % při zpracování při teplotě 2 až 100 °C, například podle publikace S. E. Bonde a další, ACS Div. Pet. Chem. Preprints, 44 (2), 199, 1998. Gasolin je také možno zpracovávat heteropolykyselinami typu peroxowolframanfosfátů ve dvoufázových systémech při použití peroxidu vodíku jako oxidační látky a při použití

látek pro přenos fáze, jde o látky, schopné oxidovat merkaptany a dibenzothiofeny, i když jsou v případě těchto sloučenin méně účinné podle publikace F. M. Collins a další, J. Mol. Catal. A.: Chem., 117, 397, 1997. Při použití pevných katalyzátorů, například mikroporézních titanokřemičitanů typu TS-1 a TS-2 v kapalinách s obsahem sloučenin síry je možno dosáhnout určité přeměny na odpovídající sulfony podle dokumentu T. Kabe, JP-11140462-A2, 1999.

Obecně je až dosud selektivní oxidace sloučenin ze skupiny benzothiofenů, dibenzothiofenů a jejich substituovaných alkylových, dialkylových a trialkylových derivátů, které tvoří hlavní součást naftových frakcí, problematická a není ji možno uskutečnit s plným úspěchem. Katalyzátory typu TS-1 a TS-2, založené na mikroporézních titanokřemičitanech se zeolitovou strukturou podle M. Taramasso a další, US-4410501, 1983 umožňují selektivní oxidaci různých sulfidů působením okysličené vody podle publikací R. S. Reddy a další, J. Chem. Soc., Chem Commun., 84, 1992, V. Hulea a další, J. Mol. Catal. A.: Chem., 111, 325, 1996 avšak malé otvory pórů těchto katalyzátorů činí jejich použití nemožné v případě větších molekul, jako jsou benzothiofeny, dibenzothiofeny a jejich alkylované deriváty.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří způsob odstraňování sloučenin síry z naftových frakcí, při němž se síra oxiduje tak, že se jako katalyzátor užívá alespoň jedna organicko-anorganická sloučenina, obsahující alespoň:

- Si,

- Ti a
- křemík vázaný na uhlík,
- při použití organických nebo anorganických hydroperoxidů jako oxidačních látek. Podle vynálezu může být katalyzátor také kombinací různých organickoanorganických složených látek, přičemž každá z těchto složených látek obsahuje
- Si
- Ti, a
- křemík, vázaný na uhlík.

Katalyzátor a způsob podle vynálezu je možno použít k odstranění sloučenin síry z naftových frakcí nebo z naftových frakcí, již předem zpracovaných, jde o selektivní oxidaci s použitím organických nebo anorganických hydroperoxidů jako oxidačních činidel v přítomnosti katalyzátoru nebo směsi katalyzátorů, tvořených složenými anorganickými a organickými látkami na bazi pevných látek s malými a středními póry, obecně jde o mikroporézní pevné látky, které obsahují kanálky s 12 nebo větším počtem členů nebo o mesoporézní materiály, může také jít o amorfní oxid křemičitý, přičemž všechny tyto látky obsahují titan, který je včleněn při jejich syntéze nebo při zpracování po této syntéze. Při této selektivní oxidaci jsou sloučeniny síry, přítomné v naftové frakci převedeny na jiné látky s odlišnou teplotou varu a/nebo odlišnou polaritou s teplotou varu vyšší než je teplota varu naftového paliva a/nebo které jsou snadněji extrahovatelné destilací nebo kapalinou obvyklým způsobem.

Podle vynálezu se organicko-anorganický složený materiál, obsahující alespoň křemík, titan a křemík, vázaný na uhlík, získává způsobem, zahrnujícím silylační stupeň nebo způsobem, který zahrnuje silylaci po syntéze.

14.01.04

Uvedeným organicko-anorganickým složeným materiálem může být mikroporézní molekulové síto, obsahující alespoň křemík, titan a křemík, vázaný na uhlík, nebo může jít o mesoporézní molekulové síto, obsahující alespoň křemík, titan a křemík, vázaný na uhlík, nebo může jít o amorfní anorganické pevné látky s obsahem křemíku, chemicky vázané s titanem při obsahu 0,2 až 8 % hmotnostních titanu ve formě oxidu v celém katalyzátoru, tyto látky také obsahují křemík, vázaný na uhlík.

Vhodné mikroporézní molekulové síto je možno vyjádřit v jeho kalcinovaném a bezvodém stavu následujícím chemickým vzorcem:

$$y\ (A_{1/n}^{n+}\ XO_2)\ :\ t\ TO_2 :\ SiO_2\ :\ x\ TiO_2$$

kde
X znamená alespoň trojvazný prvek,
Y má hodnotu 0 až 0,2,
A znamená mono-, di- nebo trojvazné kationty nebo směsi těchto kationtů,
n = 1, 2 nebo 3,
T znamená alespoň jeden čtyřvazný prvek, odlišný od křemíku a titanu,
t znamená 0 až 1 a
x je v rozmezí 0,0001 a 1.

Toto mikroporézní molekulové síto je možno syntetizovat v přítomnosti sloučenin, obsahující skupiny Si-C nebo může být po syntéze silylováno za vzniku vazeb Si-C.

Prekurzor mesoporézního molekulového síta, použitý jako katalyzátor může mít chemický vzorec

$$y\ (A^{n+}_{1/n}\ XO_2)\ :\ tTO_2:\ (1-m)S,\ O_2\ :\ xTiO_2\ :\ mR_{(4-p)}\ SiO_{p/2}\ :\ sS$$

kde
x je v rozmezí 0,005 až 0,1,
X znamená alespoň trojvazný prvek,
y je v rozmezí 0 až 0,2,
A znamená jeden nebo větší počet mono-, di- nebo trojvazných kompenzačních kationtů nebo jejich směs,
n = 1, 2 nebo 3,
T znamená čtyřvazné prvky, odlišné od křemíku a titanu,
t je v rozmezí 0 až 1, s výhodou 0 až 0,2,
S znamená organickou sloučeninu,
s je v rozmezí 0 až 0,5,
m je v rozmezí 10^{-6} až 0,66,
p je v rozmezí 3 až 1,
přičemž R znamená alkyl, aromatickou skupinu nebo kombinaci těchto skupin ze silylačního činidla, obsahujícího vazby Si-C.

Organická sloučenina, odpovídající skupině S se extrahuje chemickým způsobem, přičemž mesoporézní molekulové síto je po syntéze zpracováno působením silylačního činidla, které dává vznik novým vazbám Si-C.

Z mikroporézních a mesoporézních pevných materiálů je možno uvést například mikroporézní zeolity beta, ITQ-7, mordenit, UTD-1 a obecně mikroporézní pevné látky, které obsahují kanály s 12 nebo větším počtem členů, z mesoporézních materiálů je možno uvést například materiály typu MCM-41, MCM-48, SBH-I5, HMS a další amorfní látky,

například amorfní oxid křemičitý. Titan se přivádí ve stádiu syntézy nebo při zpracování po této syntéze. Uvedené materiály mohou mít na svém povrchu také navázány organické skupiny. Oxidačními činidly jsou organické hydroperoxidy, například terc.butylhydroperoxid nebo kumenhydroperoxid nebo anorganické oxidační látky, jako peroxid vodíku nebo chlornan sodný.

Působením této selektivní oxidace jsou sloučeniny síry v uvedené frakci transformovány na jiné látky s odlišnou teplotou varu a odlišnou polaritou, tyto látky mají teplotu varu nad teplotou varu paliva a/nebo je možno tyto látky snadněji extrahovat destilací nebo jiným běžným způsobem. Uvedeným způsobem je možno dosáhnout vysoké přeměny a selektivity oxidace sloučenin síry. Oxidace sloučenin síry, které jsou přítomné v uvedené frakci, se provádí tak, že se tyto látky uvedou do styku s reaktivní směsí, která obsahuje svrchu uvedenou frakci a organický nebo anorganický hydroperoxid s katalyzátorem, který je mikroporézní nebo mesoporézní a obsahuje vazby Si-C, oxid křemičitý s navázaným titanem nebo směs těchto látek, při teplotě 20 až 150 °C při reakční době 2 minuty až 24 hodin v závislosti na použitém katalyzátoru a reakčních podmínkách. Hmotnostní poměr paliva ke katalyzátoru je 5 až 500, s výhodou 10 až 300 a hmotnostní poměr mezi naftovou frakcí a oxidačním činidlem je v rozmezí 600 až 10, s výhodou 400 až 30. Hydrofilně-hydrofobní vlastnosti katalyzátoru je možno modifikovat změnou podmínek při syntéze, při níž se získávají molekulová síta nebo zakotvení organokřemičitých sloučenin na povrch mikroporézní nebo mesoporézní pevné látky nebo amorfního oxidu křemičitého a adaptací těchto materiálů ke specifickým vlastnostem reakčních složek. Začlenění titanu

do molekulového síta s obsahem pórů s kanaláky s 12 nebo větším počtem členů nebo do mesoporézních materiálů je možno uskutečnit přímou syntézou, při níž se prekursor titanu přidává k syntetizovanému gelu nebo následným přidáním sloučenin titanu na povrch mikroporézního a mesoporézního materiálu, čímž po kalcinaci vznikají izolovaná místa s obsahem titanu.

Jako příklady použitých katalyzátorů je možno uvést katalyzátory s použitím Ti-beta, Ti-MCM-41 a Ti-aerosilu a také katalyzátory s použitím Ti-MCM-41 a Ti-aerosilu s obsahem skupin Si-C.

Katalyzátory na bazi mikroporézního materiálu mají náseldující chemické složení ve svém bezvodém a kalcinovaném stavu.

$$y\ (A_{1/n}^{n+}\ XO_2)\ :\ t\ TO_2 :\ SiO_2\ :\ x\ TiO_2$$

kde
X znamená trojvazný prvek, například Fe, Al, B, Ga, Cr nebo směs těchto prvků,
y je v rozmezí 0 až 0,2,
A znamená mono-, di- nebo trojvazné kationty nebo jejich směs,
n znamená 1, 2 nebo 3,
T znamená čtyřvazné prvky, odlišné od Si a Ti, například V nebo Sn,
t je v rozmezí 0 a 1, s výhodou 0 až 0,2 a
x je v rozmezí 0,0001 a 1, s výhodou 0,001 a 0,5.

Jako příklad mikroporézního materiálu je možno popsat betazeolit s obsahem Ti. Způsob výroby tohoto materiálu

spočívá v tom, že se na teplotu 90 až 200 °C zahřívá reakční směs, která obsahuje zdroj křemíku (amorfní oxid křemičitý, koloidní oxid křemičitý, silikagel, tetraalkylorthokřemičitan a podobně, s výhodou amorfní oxid křemičitý nebo tetralkylorthokřemičitan), zdroj titanu (alkoxid nebo halogenid, s výhodou tetraethoxid, tetrapropoxid nebo tetrabutoxid titanu) kation, určující strukturu (s výhodou tetraethylamonium, TEA), vodu, popřípadě peroxid vodíku a popřípadě zdroj fluoridových aniontů (kyselina fluorovodíková, fluorid amonný a podobně) v nepřítomnosti kationtů alkalických kovů. V případě použití fluoridových aniontů se zdroj těchto aniontů a organických kationtů volí tak, že konečné pH po krystalizaci je v rozmezí 6 až 12, s výhodou 8 až 9,5. V případě, že se fluoridové aninty nepoužijí, je konečné pH vyšší než 10,5. Složení směsi pro syntézu je možno charakterizovat následujícím rozmezím molárních poměrů:
H_2O/SiO_2 = 4 až 50, s výhodou 4 až 20, zvláště 4 až 10,
$TEAOH/SiO_2$ = 0,125 až 0,80, s výhodou 0,15 až 0,72
HF/SiO_2 = 0 až 2
SiO_2/TiO_2 = 2 až 10 000
H_2O_2/TiO_2 = 0 až 50, s výhodou 0 až 20.

K usnadnění krystalizace může být vhodné přidat k reakční směsi krystaly zeolitu beta k naočkování. Tyto krystaly je možno přidat jako suchou pevnou látku, jako suspenzi krystalů ve vhodné kapalině nebo jako předem vytvořený gel.

V případě, že se při syntéze použití fluoridové anionty, je možno zeolit izolovat oddělením matečného louhu filtrací, kdežto v případě, že se fluoridové ionty nepoužijí, je nutné k oddělení pevných látek směs

14.01.04

odstředit. Tímt způsobem se získají vysoce krystalické materiály, jejichž difrakce v rtg-záření v podstatě odpovídá difrakci zeolitu beta podle US 28341, a které je možno kalcinovat k odstranění přítomného organického materiálu. Vhodným způsobem kalcinace je zahřívání na vzduchu, ve vakuu, v dusíku nebo v jiném inertním plynu na teplotu vyšší než 400 °C, s výhodou vyšší než 500 °C.

Materiály, získané v přítomnosti fluoridových aniontů jsou obecně více krystalické než materiály, syntetizované v prostředí s anionty OH^- vzhledem k nepřítomnosti skupin typu $Si-O^-$ nebo Si-OH. Zeolity, připravené v přítomnosti fluoridových iontů také mají vysloveně hydrofobní povahu v důsledku nepřítomnosti uvedených skupin, kdežto materiály, získané v nepřítomnosti fluoridových iontů mají hydrofilní vlastnosti podle publikace T. Blasco a další, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 75.

Katalyzátory na bazi zeolitu beta mají intenzivní pás ve spektru UV-Vis v blízkosti 220 nm, což potvrzuje přítomnost Ti a jsou účinné a selektivní obecně při oxidačních reakcích sulfidů a také alkyl- nebo arylsulfidů, thiofenu, alkylthiofenu, benzothiofenu, alkylbenzothiofenů bez jakéhokoliv omezení. Katalyzátor na bazi titanu a betazeolitu je také možno připravit v prostředí s obsahem iontů OH^- způsoby, popsanými v literatuře, například v publikacích D. R. C. Huybretchts a další, Exxon Chem. Pat., Inc., USA, WO 94/02245 A1, 1994, J. C. van der Waal a další, J. Mol. Catal. A: Chem., 124, 137, 1998, Microp. and Mesop. Mat., 25, 43, 1998, A. Corma a další, J. Catal., 145, 151, 1994 a 161, 11, 1996, T. Blasco a další, J. Phys. Chem. B, 102, 75, 1998.

14.01.04

Ve stádiu syntézy nebo po syntéze se do těchto katalyzátorů přivádějí látky s obsahem vazeb Si-C, čímž vznikne organicko-anorganický složený materiál, vhodný pro použití při způsobu odstraňovaní sloučenin podle vynálezu.

Podle dalšího specifického provedení vynálezu je možno prekurzor katalyzátoru na bazi mezoporézního materiálu typu MCM-41 vyjádřit následujícím molárním složením.

$y\ (A_{1/n}{}^{n+}\ XO_2)\ :\ t\ TO_2 :\ SiO_2\ :\ x\ TiO_2\ :\ sS$

kde
x je v rozmezí 0,001 až 0,1,
X znamená trojvazný prvek, například Fe, Al, B, Ga, Cr nebo směs těchto prvků,
y je v rozmezí 0 až 0,2, s výhodou 0 až 0,1,
A znamená jeden nebo větší počet mono-, di- nebo trojvazných kompenzačních kationtů nebo jejich směs a
n = 1, 2 nebo 3,
T znamená čtyřvazné prvky, odlišné od Si a Ti, například V nebo Sn a
t je v rozmezí 0 až 0,3, s výhodou 0 až 0,2,
S je organická sloučenina, například kationtové, aniontové nebo neutrální smáčedlo.

Kationtová smáčedla odpovídají obecnému vzorci $R_1R_2R_3R_4Q^-$, kde Q znamená atom dusíku nebo fosforu a alespoň jeden ze substituentů R_1, R_2, R_3 nebo R_4 znamená aryl nebo alkyl o více než 6 atomech uhlíku a méně než 36 atomech uhlíku, přičemž zbývající symboly znamenají symboly vodíku, aryl nebo alkyl o méně než 5 atomech uhlíku. Kationtová geminální smáčedla je možno vyjádřit obecným vzorcem $R_1R_2R_3QR_4QR_1R_2R_3$ nebo $R_1R_2R_3Q(R_4R_5QR_6QR_4R_5)QR_1R_2R_3$, kde Q znamená

atom dusíku nebo fosforu, alespoň jeden ze symbolů R_1 až R_6 znamená aryl nebo alkyl o více než 6 a méně než 36 atomech uhlíku a zbývající skupiny znamenají atomy vodíku, arylové nebo alkylové skupiny o méně než 5 atomech uhlíku nebo jejich směs. V těchto případech mohou dvě ze skupin R_1, R_2, R_3 nebo R_4 být propojeny za vzniku cyklických sloučenin, zahrnuta jsou také tak zvaná geminální smáčedla. Kationtová smáčedla mohou být uváděna do gelu při syntéze ve formě hydroxidu, halogenidu, dusičnanu, síranu, uhličitanu nebo křemičitanu nebo ve formě směsí těchto látek. Jako neomezující příklady je možno uvést cetyltrimethylammonium, dodecyltrimethylammonium, cetylpyridinium, cetyltrimethylfosfonium a podobně.

S může také vyjadřovat neutrální smáčedlo, odpovídající obecnému vzorci $R_1R_2R_3Q$, kde Q znamená atom dusíku nebo fosforu a alespoň jeden ze substituentů R_1, R_2 nebo R_3 znamená aryl nebo alkyl, obsahující více než 6 a méně než 36 atomů uhlíku, přičemž zbývající symboly znamenají atomy vodíku, arylové nebo alkylové skupiny o méně než 5 atomech uhlíku a jde tedy o dodecylamin, cetylamin nebo cetylpyridinium jako neomezující příklady. Jako neutrální smáčedla mohou působit také sloučeniny, které je možno vyjádřit obecným vzorcem nR-EO, jde o alkylpolyethylenoxidy, alkylarylpolyethylenoxidy a kopolymery alkylpolypropylenu a alkylethylenu, z dodávaných smáčedel lze uvést například Tergitol 15-S-9, Triton X-114, Igepal RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic a Sorbitan jako neomezující příklady. Je také možno zahrnout estery, odvozené od mastných kyselin a získané reakcí s alkoholy s krátkým řetězcem, cukry, aminokyselinami, aminy a polymery nebo kopolymery, odvozenými od polypropylenu, polyethylenu, polyakrylamidu nebo polyvinylalkoholu, jako neomezující

příklady je možno uvést lisolecithin, lecithin, dodecylether pentaoxyethylenu, fosfatyldilauryldiethanolamin, diglycerid digalaktózy a diglycerid monogalaktózy. Smáčedlo může být také aniontové smáčedlo, odpovídající obecnému vzorci RQ, kde R znamená aryl nebo alkyl, obsahující více než 6 a méně než 36 atomů uhlíku a Q znamená zbytek síranu, karboxylové skupiny nebo fosfátu, jako neomezující příklady je možno uvést dodecylsulfát, zbytek kyseliny stearové, aerosol OT a fosfolipidy, například fosfatylcholin a fosfatyldiethanolamin, s se může měnit v rozmezí 0 až 0,5.

Při syntéze mesoporézních katalyzátorů typu MCM-41 vznikají gely s molárním složením:

$y\ (A_{1/n}^{n+}\ XO_2)\ :\ t\ TO_2 :\ SiO_2\ :\ x\ TiO_2\ :\ sS\ :\ m\ TAAOH$

kde
x je v rozmezí 0,001 a 0,1,
X znamená trojvazný prvek, například Fe, Al, B, Ga, Cr nebo směsi těchto prvků,
y je v rozmezí 0 až 0,2, s výhodou 0 až 0,1,
A znamená 1 nebo větší počet kompenzačních mono-, di- nebo trojvazných kationtů nebo jejich směs,
n = 1, 2 nebo 3,
T znamená čtyřvazný prvek, odlišný od Si a Ti, například V nebo Sn a
t je v rozmezí 0 až 1, s výhodou 0 až 0,2,
S je kationtové, aniontové nebo nutrální smáčedlo, například některé ze svrchu uvedených smáčedel,
s je v rozmezí 0 až 5,

TAAOH je tetraalkylamonium-, tetraarylamonium- nebo arylalkylamoniumhydroxid, hydroxid amonný, hydroxid alkalického kovu, kovu alkalických zemin nebo jejich směs, m je v rozmezí 0 až 10.

Tyto materiály je možno syntetizovat tak, že se připraví roztok ve vodě, alkoholu nebo směsi vody a alkoholu s obsahem TAAOH. K tomuto roztoku se přidá za míchání při teplotě 0 a 90 °C zdroj čistého křemíku nebo jeho roztok. Konečně se přidá zdroj čistého titanu nebo jeho roztok. Jako zdroje Ti/Si je možno použít oxidy, oxihydroxidy, alkoxidy, halogenidy nebo jakékoliv soli, obecně jakoukoliv sloučeninu Ti a/nebo Si, která může být hydrolyzována za reakčních podmínek. Použitý roztok také obsahuje smáčedlo. Výsledná směs se míchá až do úplné homogenity, 0,1 minut až 60 hodin tak, aby došlo k odstranění části nebo veškerého množství alkoholu, který by se mohl stát součástí výsledného gelu.

Výsledná směs se vloží do autoklávu a zahřívá na teplotu 20 až 200 °C po dobu 10 minut až 60 hodin. Výsledná pevná látka se oddělí od matečného louhu, promyje se vodou, alkoholem nebo směsí vody a alkoholu a pak se suší.

Organický materiál, uzavřený v pórech výsledného materiálu je možno odstranit kalcinací při teplotách 300 až 1100 °C nebo působením směsi jedné nebo několika anorganických nebo organických kyselin v rozpouštědle, jako je voda, alkohol, uhlovodíky nebo směsi těchto látek. Jako kyseliny je možno použít kyselinu sírovou, dusičnou, chlorovodíkovou, chloristou, octovou, mono-, di- nebo trichloroctovou, mono-, di- nebo trifluoroctovou jako neomezující příklady. Účelem tohoto zpracování je odstranit

smáčedlo nebo jakýkoliv jiný organický zbytek, případně uzavřený v pórech katalyzátoru. Zpracování se provádí při teplotách 0 až 250 °C v jednom nebo větším počtu po sobě následujících extrakčních stupňů, přestože obvykle stačí 2 nebo 3 stupně k odstranění veškerého organického materiálu v pórech. Postup trvá 10 minut až 40 hodin v závislosti na použité kyselině nebo směsi kyselin, na extrakční teplotě, použitém rozpouštědle a poměru kapaliny a pevného materiálu, přičemž výhodný poměr je v rozmezí 5 až 100 g/g.

Uvedené materiály mají vysoký specifický povrch v rozmezí 200 až 1500 m^2/g a mají intenzivní pás ve spektru UV-Vis v oblasti 220 nm, což prokazuje přítomnost Ti v tetrahedrální formě.

Do těchto katalyzátorů se přivádějí v průběhu syntézy nebo po ní látky s obsahem vazeb Si-C, čímž vznikají organicko-anorganické složené materiály, použitelné při odstraňování sloučenin síry podle vynálezu.

Tyto katalyzátory jsou účinné a selektivní obecně při oxidaci sulfidů a také například pro oxidaci alkyl- nebo arylsulfidů, thiofenu, alkylthiofenů, benzothiofenu, alkylbenzothiofenů, dibenzothiofenu a alkyldibenzothiofenů bez zvláštního omezení.

Jak mikroporézní, tak mesoporézní materiály je možno po syntéze dále zpracovávat obecně silylací s účelem vytvořit na povrchu vazby čtyřvazného prvku a uhlíku, působí se organokovovými reakčními činidly, například organotitanovými, organocínovými sloučeninami, sloučeninami typu organogermánia nebo organosilanů. Jde zejména o sloučeniny, které je možno vyjádřit obecným vzorcem

14.01.04

$R_1R_2R_3(R')Y$, $R_1R_2(R')_2Y$, $R_1(R')_3Y$ nebo $R_1R_2R_3Y$-NH-Y $R_1R_2R_3$, kde R_1, R_2, R_3 jsou stejné nebo odlišné organické skupiny nebo atom vodíku nebo alkylové nebo arylové skupiny, popřípadě substituované aminy, thioly, sulfonovými skupinami, tetraalkylamonnými skupinami nebo kyselinami, R' s výhodou znamená skupinu, hydrolyzovatelnou za použitých podmínek, s výhodou zbytek alkoxidu nebo halogenidu a Y znamená čtyřvazný prvek, s výhodou Si, Ge, Sn nebo Ti. Ve výhodném provedení jsou reakčními složkami organosilanu, jako n-alkoxysilany, halogenidy, n-alkyldisilany a n-alkyldisilazany, jako hexamethyldisilazan, dipropyltetramethyldisilazan, difenyltetramethyldisilazan nebo tetrafenyldimethyldisilazan, z nichž nejvýhodnější je hexamethyldisilazan.

Bylo pozorováno, že mikroporézní a mezoporézní silylované materiály jsou účinnější při oxidaci sloučenin síry v naftových frakcích.

Podle dalšího specifického provedení způsobu podle vynálezu může být katalyzátorem pro oxidaci sloučenin síry organicko-anorganický složený materiál, který je tvořen amorfní anorganickou křemičitou pevnou látkou, chemicky vázanou s titanem v poměru 0,2 až 8 % hmotnostních titanu ve formě oxidu, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, přičemž materiál obsahuje křemík, vázaný na uhlík. Tyto amorfní anorganické křemičité pevné látky obsahují alespoň 90 % oxidu křemičitého, s výhodou jde o pyrogenní oxidy křemíku ze skupiny CAB-O-SIL a AEROSIL se specifickým povrchem v rozmezí 40 až 450 m^2/g a velikostí částic v rozmezí přibližně 0,007 až 0,05 μm. Dalšími výhodnými amorfními anorganickými křemičitými pevnými látkami jsou syntetické anorganické oxidy křemíku, například silikagel.

Tyto katalyzátory, tvořené amorfními křemičitými pevnými látkami mohou obsahovat kromě křemíku a titanu další prvky ze skupiny V, B, Zr, Mo a směsi těchto prvků v celkovém množství v oxidové formě méně než 8 %. Tyto katalyzátory také mohou obsahovat 0,01 až 4 % hmotnosní promotorů ze skupiny alkalických kovů, kovů alkalických zemin nebo směsí těchto látek ve formě oxidů.

Tyto látky jsou v průběhu syntézy nebo po ní podrobeny silylaci za vzniku vazeb Si-C, takže vznikají organicko-anorganické složené materiály, použitelné při odstraňovaní sloučenin síry podle vynálezu.

Výhodný postup pro výrobu katalyzátorů Ti-SiO_2, schopných odstranit sloučeniny síry z naftových frakcí, spočívá v tom, že se na amorfní oxid křemičitý, například typu AEROSIL působí sloučeninou titanu, jako oxidem, oxyhydroxidem, alkoxidem, halogenidem nebo jakoukoliv solí, s výhodou tetraethoxidem, tetrapropoxidem nebo tetrabutoxidem titanu.

Při odstraňování síry z naftových frakcí (nebo ze syntetických směsí, napodobujících plynový olej) je možno oxidaci uskutečnit v diskontinuálním reaktoru, v kontinuálně míchaném reaktoru CSTR, v reaktoru s fixovanou kontinuální vrstvou, s vířivou vrstvou nebo s vroucí vrstvou při použití organických nebo anorganických hydroperoxidů jako oxidačních činidel. V případě diskontinuálního reaktoru se pohybuje hmotnostní poměr naftové frakce ke katalyzátoru v rozmezí 5 až 500, s výhodou 10 až 300, hmotnostní poměr mezi naftovou frakcí a oxidačním činidlem je 600 až 10, s výhodou 400 až 30. Teplotní rozmezí je 20 až 150, s výhodou 40 až 120 °C a

14.01.04

doba reakce 2 minuty až 24 hodin. Produkty oxidační reakce se izolují destilací a/nebo extrakcí příslušným rozpouštědlem, tak aby bylo možno nezreagovaný podíl zcela nebo částečně přivádět zpět do reaktoru.

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady, které však nemají sloužit k omezení rozsahu vynálezu. Tyto příklady ilustrují přípravu katalyzátorů a jejich použití při selektivní oxidaci sloučenin síry v naftové frakci nebo v modelové směsi sloučenin síry s uhlovodíky, jde o dále popsané směsi.

Příklady provedení vynálezu

Složení naftové frakce LCO (CEPSA)
(Počáteční teplota varu 210 °C, konečná teplota varu vyšší než 300 °C.)

	Složka	% hmotnostní	S (ppm)
Uhlovodíky	Aromatické látky	95.8	-
	Iso-parafiny		-
	Naftheny		-
	Olefiny		-
	Parafiny		-
Sloučeniny se S	Merkaptany	4.2	1
	Thiofen		0
	2-methyl-thiofen		0
	3-methyl-thiofen		0
	C2-thiofen		1
	Tetrahydrothiofen		0
	C3-thiofen		2

14.01.04

	C4-thiofen		1
	Benzothiofen		401
	C1-benzothiofen		5841
	C2-benzothiofen		9478
	C3-benzothiofen		9911
	C4-benzothiofen		2628
	Di-benzothiofen		1177
	C1-dibenzothiofen		5355
	C2-Dibenzothiofen		6969
	C3-Dibenzothiofen		-

S v LCO (ppm) = 41764

Složení syntetické směsi

	Složka	% hmotnostní	S (ppm)
Uhlovodíky	Aromatické látky	99.9	-
	Iso-parafiny		-
	Parafiny		-
Sloučeniny se S	Thiofenové látky	0.1	0
	Alkylthiofenové látky		0
	Benzothiofen		300
	Alkylbenzothiofen		300
	Dibenzothiofen		300
	Alkyldibenzothiofen		0

S ve směsi (ppm) = 900

Frakce, získané hydrozpracováním frakce LCO.
(Počáteční teplota varu 207,1 °C, konečná teplota varu vyšší než 351,6 °C, stanoveno vzhledem k standardu D-2887.)

	Složka	% hmotnostní	S (ppm)
Uhlovodíky	Aromatické látky	99.998	-
	Iso-parafiny		-
	Naftheny		-
	Olefiny		-
	Parafiny		-
Sloučeniny se S	Mercaptany	0.002	0
	Thiofen		0
	Tetrahydrothiofen		0
	Alkylthiofeny		0
	Benzothiofen		0.3
	Alkylbenzothiofen		1.3
	Dibenzothiofen		0
	Alkyldibenzothiofeny		20.6
	S v LCO (ppm)		= 22.1

Ve všech případech byla detekce sloučenin síry prováděna analýzou směsi pomocí plynové chromatografie s použitím plamenového fotometrického detektoru PFPD (Specifický detektor S).

Příklad 1
Příprava mikroporézního materiálu typu beta s obsahem Ti v přítomnosti fluoridových aniontů

35 g tetraethylorthokřemičitanu TEOS se hydrolyzuje ve 41,98 g tetraethylamoniumhydroxidu TEAOH, 35% vodný roztok

14.01.04

a v přítomnosti 5,96 g 35% peroxidu vodíku. Pak se přidá 3,83 g tetraethoxidu titaničitého, výsledná směs se míchá a ethanol, vytvořený hydrolýzou TEOS se odpaří. Pak se přidá 4,15 g fluorovodíku jako 48% roztok ve vodě a dále se přidá suspenze 0,4 g zeolitu beta, zbaveného hliníku ve 2 g vody k naočkování. Bylo dosaženo následujícího molárního složení gelu:

TiO_2 : 10 SiO_2 : 6 TEAOH : 3,6 H_2O_2 : 80 H_2O : 6 HF

Výsledná směs se zahřívá v autoklávu, vyloženém PTFE na 140 °C, v průběhu zahřívání autokláv rotuje rychlostí 60 otáček za minutu. Po 20 dnech zahřívání se směs o pH 8,7 zfiltruje, získá se 23 g zeolitu beta, vysoce krystalického (více než 90 % ve srovnání se standardem) z každých 100 g gelu. Obsah titanu v zeolitu v jeho kalcinované a bezvodé formě, stanovený chemickou analýzou byl 7,3 %, vyjádřeno jako oxid titaničitý.

Příklad 2
Aktivace katalyzátoru z příkladu 1 kalcinací

Tento příklad popisuje kalcinaci zeolitu beta, připraveného v předchozím příkladu za vzniku katalyzátoru, který je možno použít při selektivní oxidaci sloučenin s obsahem síry.

Pevná látka, získaná v předchozím příkladu se kalcinuje 3 hodiny na vzduchu při teplotě 580 °C. Při difrakci v rtg-záření je možno potvrdit, že bylo udrženo krystalické složení materiálu.

14.01.04

Příklad 3
Použití materiálu z příkladu 2 jako selektivního katalyzátoru při selektivní oxidaci sloučenin síry v syntetické směsi

50 mg materiálu z příkladu 2 se vloží do skleněného reaktoru s teplotou 80 °C, obsahujícího 15 000 mg modelové směsi a 80 mg 35% roztoku peroxidu vodíku. Reakční směs se míchá, po 7 hodinách se odebere vzorek. Z celkového množství oxidačního činidla bylo spotřebováno 30 % na oxidaci sloučenin síry, přeměna na oxidované produkty byla 29,6 %, počáteční a konečné složení obsahu síry v reakční směsi bylo následující:

	S ve směsi (ppm) (specifický detektor S)
Počáteční	900
Konečná	634
Přeměna (%)	29,6

Příklad 3a
Použití materiálu z příkladu 2 jako selektivního katalyzátoru při selektivní oxidaci sloučenin síry ve frakci LCO.

200 mg materiálu z příkladu 2 se vloží do skleněného reaktoru s teplotou 80 °C, obsahujícího 5000 mg frakce LCO a 200 mg 35% roztoku peroxidu vodíku. Reakční směs se míchá a po 7 hodinách se odebere vzorek. 30 % oxidačního činidla bylo spotřebováno pro oxidaci sloučenin síry, přeměna na oxidované produkty byla 16,8 %. Výsledná směs byla zfiltrována a extrahována kapalinami při použití 1000 mg dimethylsulfoxidu DMSO jako rozpouštědlo ke zvýšení

14.01.04

odstranění sloučenin síry ve zpracovávané frakci. Získané hodnoty byly srovnávány s hodnotami, získanými přímou extrakcí z reakční směsi bez předchozí oxidace. Počáteční a konečné obsahy síry v reakční směsi byly následující:

	S v LCO (ppm) bez katalyzátoru před	extrakce po
Počáteční	41764	35861	15702
Konečná	34778		19973
Přeměna (%)	16,8		52,2

Příklad 4

Příprava mikroporézního materiálu typu beta s obsahem titanu v nepřítomnosti fluoridových aniontů

30 g tetraethylorthokřemičitanu TEOS se hydrolyzuje ve 34,9 g tetraethylamoniumhydroxidu, TEAOH, 35% vodný roztok v přítomnosti 4,93 g 35% peroxidu vodíku. Pak se přidá 2,19 g tetraethoxidu titaničitého, směs se míchá a ethanol, vytvořený hydrolýzou TeOS se odpaří. Pak se přidá suspenze 0,34 g zeolitu beta, zbaveného hliníku, v 1,5 g vody. Molární složení gelu je následující:

TiO_2 : 15 SiO_2 : 8,6 TEAOH : 5,3 H_2O_2; 107 H_2O

Výsledná směs se zahřívá v autoklávu, vyloženém PTFE na 140 °C, v průběhu zahřívání se autokláv otáčí rychlostí 60 otáček za minutu. Po 20 dnech zahřívání se směs o pH 11,8 odstředí, získá se 26,7 g zeolitu beta s vysokou krystalinitou (více než 90 % ve srovnání se standardem) na každých 100 g gelu. Obsah titanu v zeolitu v jeho kalcinované a bezvodé formě je 8,5 %, vyjádřeno ve formě oxidu titaničitého při stanovení chemickou analýzou.

14.01.04

Příklad 5
Aktivace katalyzátoru z příkladu 4 kalcinací

Tento příklad popisuje kalcinaci zeolitu beta z předchozího příkladu za vzniku katalyzátoru pro použití při selektivní oxidaci látek s obsahem síry.

Pevná látka, získaná v předchozím příkladu, se kalcinuje 3 hodiny na vzduchu při teplotě 580 °C. Difrakce v rtg-záření prokazuje, že došlo ke ztrátě krystalické struktury přibližně ve 25 % materiálu.

Příklad 6
Použití materiálu z příkladu 5 jako selektivního katalyzátoru při selektivní oxidaci síry v syntetické směsi

50 mg materiálu z příkladu 5 se vloží do skleněného reaktoru s teplotou 80 °C a s obsahem 15 000 mg modelové směsi spolu s 80 mg 35% roztoku peroxidu vodíku. Reakční směs se míchá, po 7 hodinách se odebere vzorek. Z celkového množství oxidačního činidla bylo 40 % spotřebováno k oxidaci sloučenin síry, přeměna na sulfurované produkty byla 19,6 %, počáteční a konečné obsahy síry v reakční směsi byly následující:

	S ve směsi (ppm) specifický detektor S
Počáteční	900
Konečná	723
Přeměna %	19,6

Příklad 7
Příprava mesoporézního materiálu s obsahem titanu

14.01.04

3,11 g cetyltrimethylamoniumbromidu CTAB se rozpustí ve 20,88 g vody. K roztoku se přidá 5,39 g tetramethylamoniumhydroxidu TMAOH a 0,21 g tetraethoxidu titanu TEOT a směs se míchá až do úplného rozpuštění titanu. Později se přidá 3,43 g oxidu křemičitého, čímž vznikne gel, který se míchá 1 hodinu při teplotě místnosti a při 250 otáčkách za minutu. Výsledná směs se uloží do autoklávu a zahřívá na 100 °C za autogenního tlaku systému celkem 48 hodin. Po této době se pevný podíl odfiltruje, důkladně se promyje destilovanou vodou a suší 12 hodin při teplotě 60 °C.

Příklad 8
Aktivace katalyzátoru z příkladu 7 kalcinací

3,00 g materiálu z příkladu 7 se vloží do křemíkového trubicového reaktoru a nechá se procházet proud dusíku 50 ml/min, přičemž teplota se zvyšuje až na 540 °C rychlostí 3 °C/min. Jakmile je dosažena požadovaná teplota, nechá se suchý dusík procházet ještě 60 minut a pak se nahradí proudem suchého vzduchu v množství 50 ml/min. Kalcinace se prodlouží ještě o 360 minut, načež se pevný podíl zchladí na teplotu místnosti. Toto tepelné zpracování umožní úplné odstranění jakéhokoliv organického materiálu, uzavřeného v pórech.

Výsledná pevná látka měla specifický povrch 950 m^2/g a pás ve spektru UV-Vis při 220 nm.

Příklad 9
Silylace materiálu z příkladu 8

14.01.04

2,0 g vzorku z příkladu 8 se dehydratuje při 100 °C a tlaku 0,133 Pa celkem 2 hodiny. Vzorek se zchladí a při teplotě místnosti se přidá roztok 1,88 g hexamethyldisilazanu $(CH_3)_3Si\text{-}NH\text{-}Si(CH_3)_3$ ve 30 g toluenu. Výsledná směs se vaří 90 minut při teplotě 120 °C pod zpětným chladičem a pak se promyje toluenem. Výsledný produkt se suší při 60 °C.

Získaná pevná látka má specifický povrch 935 m^2/g a pás ve spektru UV-Vis při 220 nm. Také spektrum ^{29}Si-MAS-RMN má rezonanční pás při -10 ppm, který je možno připsat přítomnosti vazeb Si-C.

Příklad 10
Použití materiálu z příkladu 9 jako selektivního katalyzátoru při oxidaci sloučenin síry v modelové směsi

50 mg materiálu z příkladu 10 se uloží do skleněného reaktoru s teplotou 80 °C a s obsahem 15 000 mg modelové směsi a 65 mg terc.butylhydroperoxidu. Reakční směs se míchá, po 7 hodinách se odebere vzorek. Z celkového množství oxidačního prostředku bylo 37 % spotřebováno pro oxidaci sloučenin síry, přeměna byla 49,4 %, počáteční a konečná koncentrace síry v reakční směsi byla následující:

	S ve směsi (ppm) specifický detektor S
Počáteční	900
Konečná	455
Přeměna %	49,4

Příklad 11

14.01.04

Aktivace materiálu z příkladu 7 chemickou extrakcí

5,5 g vzorku z příkladu 7 se zpracovává působením 276,4 g 0,05 M roztoku kyseliny sírové v ethanolu. Suspenze se vaří 1 hodinu pod zpětným chladičem. Pevný podíl se odfiltruje a promyje ethanolem až do neutrálního pH. Výsledný pevný podíl se 30 minut suší při 100 °C, získá se 3,51 g produktu. Tato pevná látka se podrobí druhému extrakčnímu stupni, při němž se 3,5 g pevné látky přidá k roztoku 0,15 M kyseliny chlorovodíkové ve směsi ethanolu a heptanu 48:52, přičemž podíl kapaliny k pevnému podílu je 50. Vzniklá suspenze se vaří 24 hodin pod zpětným chladičem za stálého míchání, pak se zfiltruje a promyje se ethanolem. Výsledný pevný podíl se suší 12 hodin při 60 °C.

Získaná pevná látka má specifický povrch 983 m^2/g a pás ve spektru UV-Vis při 220 nm.

Příklad 12
Silylace materiálu z příkladu 11

2,0 g vzorku materiálu z příkladu 11 se dehydratuje při 100 °C a tlaku 0,133 Pa 2 hodiny. Vzorek se zchladí a při teplotě místnosti se přidá roztok 1,88 g hexamethyldisilazanu $(CH_3)_3Si\text{-}NH\text{-}Si(CH_3)_3$ ve 30 g toluenu. Výsledná směs se vaří 90 minut při 120 °C a pak se promyje toluenem. Produkt se suší při 60 °C.

Pevná látka má specifický povrch 265 m^2/g a pás ve spektru UV-Vis při 220 nm. Také spektrum ^{29}Si-MAS-RMN má rezonanční pás při -10 ppm, který je možno připsat přítomnosti vazeb Si-C.

14.01.04

Příklad 13
Použití materiálu z příkladu 12 jako selektivního katalyzátoru pro selektivní oxidaci sloučenin síry v modelové směsi

50 mg materiálu z příkladu 12 se uloží do skleněného reaktoru s teplotou 80 °C a s obsahem 15 000 mg modelové směsi a 65 mg terc.butylhydroperoxidu. Reakční směs se míchá, po 7 hodinách se odebere vzorek. Z celkového množství oxidačního prostředku bylo 63 % spotřebováno pro oxidaci sloučenin síry, přeměna byla 99,0 %, počáteční a konečná koncentrace síry v reakční směsi byla následující:

	S ve směsi (ppm) specifický detektor S
Počáteční	900
Konečná	9
Přeměna %	99,6

Příklad 13a
Použití materiálu z příkladu 12 jako selektivního katalyzátoru pro selektivní oxidaci sloučenin síry v naftové frakci LCO

200 mg materiálu z příkladu 12 se vloží do skleněného reaktoru s teplotou 80 °C a s obsahem 5000 mg naftové frakce LCO a 200 mg terc.butylhydroperoxidu. Reakční směs se míchá, po 7 hodinách se odebere vzorek. Z celkového množství oxidačního činidla bylo spotřebováno 47 % k oxidaci sloučenin síry, přeměna byla 29,2 %. Výsledná směs se zfiltruje a podrobí kapalinové extrakci při použití 1000 mg dimethylsulfoxidu DMSO jako rozpouštědla pro zvýšení odstranění sloučenin síry ze zpracovávané frakce, získané

14.01.04

hodnoty se pak srovnávají s hodnotami, získanými přímou extrakcí reakční směsi bez předchozí oxidace. Počáteční a konečná koncentrace síry v reakční směsi byla následující:

	S v LCO (ppm) bez katalyzátoru		extrakce
		před	po
Počáteční	41764	33319	15702
Konečná	29560		8977
Přeměna (%)	29,2		78,5

Příklad 14

Použití mechanické směsi materiálů z příkladů 5 a 12 jako selektivního katalyzátoru při selektivní oxidaci sloučenin síry v modelové směsi

50 mg mechanické směsi v hmotnostním poměru 50:50 materiálů z příkladů 5 a 12 se uloží do skleněného reaktoru s teplotou 80 °C a s obsahem 15 000 mg modelové směsi a 80 mg 35% roztoku peroxidu vodíku, který se pomalu přidává 3,5 hodin. Reakční směs se míchá, po 7 hodinách se odebere vzorek. Z celkového množství oxidačního činidla bylo 50 % spotřebováno k oxidaci sloučenin síry, přeměna byla 77,0 %, počáteční a konečná koncentrace síry v reakční směsi je následující:

	S ve směsi (ppm) specifický detektor S
Počáteční	900
Konečná	207
Přeměna %	77,0

Příklad 14a

14.01.04

Použití mechanické směsi materiálů z příkladů 5 a 12 jako selektivního katalyzátoru při selektivní oxidaci sloučenin síry v modelové směsi

50 mg mechanické směsi v hmotnostním poměru 50:50 materiálů z příkladů 5 a 12 se uloží do skleněného reaktoru s teplotou 80 °C a s obsahem 15 000 mg modelové směsi a 65 mg terc.butylperoxidu. Reakční směs se míchá, po 7 hodinách se odebere vzorek. Z celkového množství oxidačního činidla bylo 57 % spotřebováno k oxidaci sloučenin síry, přeměna byla 99,9 %, počáteční a konečná koncentrace síry v reakční směsi je následující:

	S ve směsi (ppm) specifický detektor S
Počáteční	900
Konečná	1
Přeměna %	99,9

Příklad 15

Příprava materiálu typu amorfního oxidu křemičitého s obsahem titanu

Sloučenina titanu byla zakotvena na povrchu amorfního oxidu křemičitého Aerosil se specifickým povrchem přibližně 400 m^2/g (60 až 200 mesh) následujícím způsobem:

5 g SiO_2 bylo dehydratováno při teplotě 300 °C a při tlaku 0,133 Pa celkem 2 hodiny, načež byl přidán roztok 0,079 g titanocendichloridu ve 45 g bezvodého chloroformu. Výsledná suspenze byla míchána 1 hodinu při teplotě místnosti v argonové atmosféře. Ke vzniklé suspenzi byl přidán roztok 0,063 g triethylaminu v 10 g chloroformu. Bylo možno pozorovat uvolňování bílého plynu a barva roztoku se změnila z oranžově červené na oranžově žlutou.

14.01.04

Směs byla míchána ještě 1 hodinu. Pak byl pevný podíl izolován filtrací a přebytek reakčních činidel byl odstraněn důkladným promytím dichlormethanem a sušením 12 hodin při 60 °C.

Příklad 16
Použití materiálu z příkladu 15 jako selektivního katalyzátoru při selektivní oxidaci sloučenin síry v modelové směsi

50 mg materiálu z příkladu 15 se vloží do skleněného reaktoru s teplotou 80 °C a s obsahem 15 000 mg modelové směsi spolu s 80 mg 35% roztoku peroxidu vodíku. Reakční směs se míchá, po 7 hodinách se odebere vzorek. Z celkového množství oxidačního činidla bylo 30 % spotřebováno k oxidaci sloučenin síry, přeměna na sulfurované produkty byla 45,5 %, počáteční a konečné obsahy síry v reakční směsi byly následující:

	S ve směsi (ppm) specifický detektor S
Počáteční	900
Konečná	491
Přeměna %	45,5

Příklad 17
Použití materiálu z příkladu 2 jako selektivního katalyzátoru při selektivní oxidaci sloučenin síry v naftové frakci LCO po předchozím zpracování vodou

10 mg materiálu z příkladu 2 se vloží do skleněného reaktoru s teplotou 80 °C a s obsahem 5000 mg naftové frakce LCO (po zpracování vodou) a 25 mg 35% roztoku peroxidu vodíku. Reakční směs se míchá, po 7 hodinách se

14.01.04

odebere vzorek. Z celkového množství oxidačního činidla bylo spotřebováno 33 % k oxidaci sloučenin síry, přeměna byla 75,0 %. Oxidované sloučeniny síry je možno snadno ze směsi odstranit odfiltrováním katalyzátoru a extrakcí při použití DMSO nebo terc.butyletheru. Počáteční a konečná koncentrace síry v reakční směsi byla následující:

	S ve směsi LCO (ppm) specifický detektor S
Počáteční	22,0
Konečná	5,5
Přeměna %	75,0

Příklad 18

Použití materiálu z příkladu 12 jako selektivního katalyzátoru při selektivní oxidaci sloučenin síry v naftové frakci LCO po předchozím zpracování vodou

10 mg materiálu z příkladu 12 se vloží do skleněného reaktoru s teplotou 80 °C a s obsahem 5000 mg naftové frakce LCO (po zpracování vodou) a 20 mg terc.butylhydroperoxidu. Reakční směs se míchá, po 7 hodinách se odebere vzorek. Z celkového množství oxidačního činidla bylo spotřebováno 67 % k oxidaci sloučenin síry, přeměna byla 82,0 %. Oxidované sloučeniny síry je možno snadno ze směsi odstranit odfiltrováním katalyzátoru a extrakcí při použití DMSO nebo terc.butyletheru. Počáteční a konečná koncentrace síry v reakční směsi byla následující:

	S ve směsi LCO (ppm) specifický detektor S
Počáteční	22,0
Konečná	2,7
Přeměna %	82,0

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob odstraňování sloučenin síry z naftových frakcí, při němž se sloučeniny síry podrobí oxidační reakci, při níž se jako oxidační činidlo užije alespoň jeden hydroperoxid ze skupiny organických hydroperoxidů a anorganických hydroperoxidů v přítomnosti katalyzátoru, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátorem je alespoň jeden organicko-anorganický složený materiál, který obsahuje alespoň
- Si,
- Ti, a
- křemík, vázaný na uhlík.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátorem je směs řady odlišných organicko-anorganických složených materiálů, z nichž každý obsahuje
- Si,
- Ti, a
- křemík, vázaný na uhlík.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se užije organicko-anorganický složený materiál, získaný způsobem, při němž se reakční činidlo s obsahem skupin Si-C přidává v průběhu syntézy.

4. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se užije organicko-anorganický složený materiál, získaný silylací, provedenou po syntéze.

5. Způsob podle některého z nároků 1, 2, 3 a 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako organicko-

14.01.04

anorganický složený materiál užije mikroporézní molekulové síto, obsahující vazby Si-C.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako mikroporézní molekulové síto užije molekulové síto s póry, vytvořené jako prstence s alespoň 12 členy ze skupiny zeolitů, ALPO a SAPO.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se mikroporézní molekulové síto volí ze skupiny Ti-beta, T-ITQ-7, Ti-UTD-1, Ti-Mordenite, Ti-ALPO-5 a Ti-SAPO-5.

8. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se mikroporézní molekulové síto volí ze skupiny polymorfů zeolitu beta a jejich kombinací.

9. Způsob podle některého z nároků 5 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se užije mikroporézní molekulové síto s obsahem vazeb Si-C, které má v kalcinovaném a bezvodém stavu následující chemický vzorec:

$$y\ (A_{1/n}^{n+}\ XO_2)\ :\ t\ TO_2 :\ SiO_2\ :\ x\ TiO_2$$

kde
X znamená alespoň trojvazný prvek,
Y má hodnotu 0 až 0,2,
A znamená mono-, di- nebo trojvazné kationty nebo směsi těchto kationtů,
n = 1, 2 nebo 3,
T znamená alespoň jeden čtyřvazný prvek, odlišný od křemíku a titanu,
t znamená 0 až 1 a
x je v rozmezí 0,0001 a 1.

14.01.04

10. Způsob podle některého z nároků 5 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se užije mikroporézní molekulové síto, syntetizované v přítomnosti sloučenin, obsahujících skupiny Si-C.

11. Způsob podle některého z nároků 5 až 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se užije mikroporézní molekulové síto, které bylo podrobeno po syntéze silylaci s vytvořením vazeb Si-C.

12. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se užije mikroporézní molekulové síto syntetizované v prostředí, které obsahuje fluoridové ionty nebo ionty OH^-.

13. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se trojvazný prvek X volí ze skupiny Fe, Al, B, Ga, Cr a kombinací těchto prvků.

14. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se čtyřvazný prvek T volí z V a Sn.

15. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že t je v rozmezí 0 až 0,2.

16. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že x je v rozmezí 0,001 a 1.

17. Způsob podle některého z nároků 1, 2, 3 a 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako organicko-anorganický složený materiál užije mesoporézní molekulové síto, obsahující vazby Si-C.

14.01.04

18. Způsob podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se užije mezoporézní molekulové síto, získané z prekursoru s chemickým vzorcem

$$y\ (A^{n+}_{1/n}\ XO_2)\ :\ tTO_2:\ (1-m)S,\ O_2\ :\ xTiO_2\ :\ mR_{(4-p)}\ SiO_{p/2}\ :\ sS$$

kde
x je v rozmezí 0,005 až 0,1,
X znamená alespoň trojvazný prvek,
y je v rozmezí 0 až 0,2,
A znamená jeden nebo větší počet mono-, di- nebo trojvazných kompenzačních kationtů nebo jejich směs,
n = 1, 2 nebo 3,
T znamená čtyřvazné prvky, odlišné od křemíku a titanu,
t je v rozmezí 0 až 1, s výhodou 0 až 0,2,
S znamená organickou sloučeninu,
s je v rozmezí 0 až 0,5,
m je v rozmezí 10^{-6} až 0,66,
p je v rozmezí 3 až 1,
přičemž R znamená alkyl, aromatickou skupinu nebo kombinaci těchto skupin ze silylačního činidla, obsahujícího vazby Si-C.

19. Způsob podle nároku 18, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se při získání mesoporézního molekulového síta extrahuje organická sloučenina ve významu S chemickým způsobem.

20. Způsob podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se užije mesoporézní molekulové síto, zpracované po syntéze působením silylačního činidla k vytvoření nových vazeb Si-C.

14.01.04

21. Způsob podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se mesoporézní molekulové síto volí ze skupiny Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-HMS, Ti-SBA-15 a Ti-TUD-1.

22. Způsob odstraňování sloučenin síry z naftových frakcí podle nároku 17, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se užije mesoporézní molekulové síto, které se připraví z prekursoru s chemickým vzorcem

$$y\ (A_{1/n}^{n+}\ XO_2)\ :\ t\ TO_2 :\ SiO_2\ :\ x\ TiO_2\ :\ sS$$

kde
x je v rozmezí 0,005 a 0,1,
X znamená trojvazný prvek,
y je v rozmezí 0 až 0,2,
A znamená 1 nebo větší počet kompenzačních mono-, di- nebo trojvazných kationtů nebo jejich směs,
n = 1, 2 nebo 3,
T znamená čtyřvazný prvek, odlišný od Si a Ti,
t je v rozmezí 0 až 1, s výhodou 0 až 0,2,
S je organická sloučenina a
s je v rozmezí 0 až 5.

23. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se trojvazný prvek volí ze skupiny Fe, Al, B, Ga, Cr a směsí těchto prvků.

24. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se čtyřvazný prvek T volí z V a Sn.

25. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že t je v rozmezí 0 až 0,2.

14.01.04

26. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že S je smáčedlo ze skupiny kationtových smáčedel, iontových smáčedel a neutrálních smáčedel.

27. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že S znamená kationtové smáčedlo, které se volí ze
- sloučenin obecného vzorce $R_1R_2R_3R_4Q^+$, kde Q znamená atom dusíku nebo fosforu a alespoň jeden ze substituentů R_1, R_2, R_3 nebo R_4 znamená aryl nebo alkyl o více než 6 atomech uhlíku a méně než 36 atomech uhlíku, přičemž zbývající symboly znamenají symboly vodíku, aryl nebo alkyl o méně než 5 atomech uhlíku,
- geminálních smáčedel obecného vzorce $R_1R_2R_3QR_4QR_1R_2R_3$ nebo $R_1R_2R_3Q(R_4R_5QR_6QR_4R_5)QR_1R_2R_3$, kde Q znamená atom dusíku nebo fosforu, alespoň jeden ze symbolů R_1 až R_6 znamená aryl nebo alkyl o více než 6 a méně než 36 atomech uhlíku a zbývající skupiny znamenají atomy vodíku, arylové nebo alkylové skupiny o méně než 5 atomech uhlíku nebo jejich směs, přičemž mohou dvě ze skupin R_1, R_2, R_3 nebo R_4 být propojeny za vzniku cyklických sloučenin.

28. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve významu S užije kationtové smáčedlo ze skupiny cetyltrimethylammonium, dodecyltrimethylammonium, cetylpyridinium, cetyltrimethylfosfonium.

29. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se kationtové smáčedlo ve významu S přivádí při syntéze gelu, z nějž se připravuje prekursor, a to ve formě hydroxidu, halogenidu, dusičnanu, síranu, uhličitanu, křemičitanu nebo kombinací těchto látek.

14.01.04

30. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve významu S užije neutrální smáčedlo, které se volí ze skupiny:
- sloučeniny obecného vzorce $R_1R_2R_3Q$, kde Q znamená atom dusíku nebo fosforu a alespoň jeden ze substituentů R_1, R_2 nebo R_3 znamená aryl nebo alkyl, obsahující více než 6 a méně než 36 atomů uhlíku, přičemž zbývající symboly znamenají atomy vodíku, arylové nebo alkylové skupiny o méně než 5 atomech uhlíku,
- sloučeniny obecného vzorce nR-EO, jde o alkylpolyethylenoxidy, alkylarylpolyethylenoxidy a kopolymery alkylpolypropylenu a alkylethylenu, z dodávaných smáčedel lze uvést například Tergitol 15-S-9, Triton X-114, Igepal RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic a Sorbitan,
- estery, odvozené od mastných kyselin a získané reakcí s alkoholy s krátkým řetězcem, cukry, aminokyselinami, aminy a
- polymery nebo kopolymery, odvozené od polypropylenu, polyethylenu, polyakrylamidu nebo polyvinylalkoholu.

31. Způsob podle některého z nároků 22 a 30, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve významu S užije neutrální smáčedlo ze skupiny lisolecithin, lecithin, dodecylether pentaoxyethylenu, fosfatyldilauryldiethanolamin, diglycerid digalaktózy a diglycerid monogalaktózy.

32. Způsob podle některého z nároků 22 a 30, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve významu S užije neutrální smáčedlo ze skupiny dodecylamin, cetylamin a cetylpyridin.

33. Způsob podle nároku 32, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve významu S užije aniontové smáčedlo obecného vzorce RQ^-, kde R znamená aryl nebo alkyl, obsahující více než 6 a méně než 36 atomů uhlíku a Q znamená zbytek síranu, karboxylové skupiny nebo fosfátu.

34. Způsob podle některého z nároků 22 a 33, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako aniontové smáčedlo užije dodecylsulfát, zbytek kyseliny stearové, aerosol OT a fosfolipidy.

35. Způsob podle některého z nároků 22 a 33, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako aniontové smáčedlo ve významu S užije fosfatylcholin a fosfatyldiethanolamin.

36. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se při přípravě mesoporézního molekulového síta organická sloučenina ve významu S z prekursoru odstraní kalcinací v plynu ze skupiny vzduch, dusík a inertní plyny při teplotě v rozmezí 300 až 700 °C a vazby Si-C se získají silylací, následující po tomto postupu.

37. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se při získávání mesoporézního molekulového síta organická sloučenina ve významu S z prekursoru extrahuje chemickým způsobem a vazby Si-C se získají silylací, uskutečněnou po tomto postupu.

38. Způsob podle nároku 37, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se organická sloučenina extrahuje při použití roztoku kyseliny, a to ze skupiny organické a anorganické

kyseliny v rozpouštědle ze skupiny voda, alkoholy, uhlovodíky a směsi těchto látek.

39. Způsob podle nároku 22, v y z n a č u j í c í s e t í m, že mesoporézní molekulové síto obsahuje kromě Si a Ti ještě Ge, V, Sn nebo směsi těchto prvků.

40. Způsob podle nároku 38, v y z n a č u j í c í s e t í m, že mesoporézní molekulové síto obsahuje navíc Al, B, Ga, Fe, Cr nebo směsi těchto prvků.

41. Způsob podle některého z nároků 1, 2, 3 a 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se organicko-anorganická sloučenina volí ze skupiny anorganických a morfních křemičitých pevných látek, chemicky vázaných s titanem v množství 0,2 až 8 % hmotnostních titanu ve formě oxidu, vztaženo na celkovou hmotnost katalyzátoru, přičemž uvedené látky obsahují křemík, vázaný na uhlík.

42. Způsob podle nároku 41, v y z n a č u j í c í s e t í m, že amorfní anorganické křemičité pevné látky obsahují alespoň 90 % oxidu křemičitého.

43. Způsob podle nároku 41, v y z n a č u j í c í s e t í m, že amorfní anorganické křemičité pevné látky jsou pyrogenní oxidy křemíku ze skupiny CAB-O-SIL a AEROSIL se specifickým povrchem 40 až 450 m^2/g a s velikostí částic přibližně 0,007 až 0,05 μm.

44. Způsob podle nároku 42, v y z n a č u j í c í s e t í m, že amorfní anorganické křemičité pevné látky jsou syntetické anorganické oxidy křemíku.

45. Způsob podle nároku 44, v y z n a č u j í c í s e t í m, že syntetický anorganický oxid křemíku je silikagel.

46. Způsob podle nároku 41, v y z n a č u j í c í s e t í m, že křemičité pevné látky obsahují kromě křemíku a titanu další prvky ze skupiny V, B, Zr, Mo a směsí těchto prvků v množství méně než 8 % celkové hmotnosti, ve formě oxidů.

47. Způsob podle některého z nároků 41 až 46, v y z n a č u j í c í s e t í m, že křemičitá pevná látka obsahuje 0,01 až 4 % hmotnostní alespoň jednoho promotoru ze skupiny alkalických kovů, kovů alkalických zemin a směsí těchto látek ve formě oxidů.

48. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se oxidační reakce provádí v reaktoru, který se volí z diskontinuálních reaktorů, kontinuálně míchaných reaktorů typu tanků CSTR, kontinuálních reaktorů s pevnou vrstvou, reaktorů s vířivou vrstvou a reaktorů s vroucí vrstvou.

49. Způsob podle nároku 48, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se oxidace provádí v diskontinuálním reaktoru při hmotnostním poměru naftové frakce ke katalyzátoru v rozmezí 5 až 500 a při hmotnostním poměru naftové frakce a oxidačního činidla v rozmezí 600 až 10.

50. Způsob podle nároku 49, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr naftové frakce ke katalyzátoru je v rozmezí 10 až 300.

14.01.04

51. Způsob podle nároku 49, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr naftové frakce k oxidačnímu činidlu je v rozmezí 400 až 30.

52. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se oxidace provádí při teplotě 20 až 150 °C.

53. Způsob podle nároku 52, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se oxidace provádí při teplotě 40 až 120 °C.

54. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakční doba oxidace je v rozmezí 2 minuty až 24 hodin.

55. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se při oxidační reakci oddělí produkty ve stupni, který se volí z destilace, extrakce a kombinace těchto postupů při použití rozpouštědla a nezreagované produkty se alespoň částečně přivádějí zpět do reaktoru.

Zastupuje: