

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 725

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C01B 39/04 (2006.01)

C01B 39/02 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-327**
(22) Přihlášeno: **02.06.2016**
(40) Zveřejněno: **24.05.2017**
(Věstník č. 21/2017)
(47) Uděleno: **12.04.2017**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **24.05.2017**
(Věstník č. 21/2017)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 303890 B; CN 101353168 A; CN 101353171 A.

(73) Majitel patentu:
Unipetrol výzkumné vzdělávací centrum, a.s., Ústí
nad Labem, CZ

(72) Původce:
Věnceslava Tokarová, Ústí nad Labem, CZ
Stanislava Stiborová, Ústí nad Labem, CZ
Pavel Bělecký, Velké Březno, CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Budovatelů
2407, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby zeolitu Beta se sekundární
porozitou**

(57) Anotace:
Způsob výroby zeolitu Beta se sekundární porozitou
obsahujícího 0,2 až 0,6 cm³/g mezopórů spočívá v tom,
že se nejdříve připraví prekurzor smícháním 2900 až
3100 hmotnostních dílů solu kyseliny křemičité
obsahujícího 3 až 6 % hmotn. SiO₂ stabilizovaného
amoniakem, 15 až 16 hmotnostních dílů
hydrogenfluoridu amonného, 49 až 51 hmotnostních dílů
polyaluminiumchloridu obsahujícího 8 až 10 % hmotn.
Al a 20 až 22 % hmotn. chloridů a 390 až
410 hmotnostních dílů acidofilního mléka
neutralizovaného na pH 7. Pak se vzniklý prekurzor suší
v rozprašovací sušárně, poté se k 14 až 16 hmotnostním
dílů sušeného prekurzoru přidá 48 až 75 hmotnostních
dílů roztoku tetraethylamoniumhydroxidu o koncentraci
34 až 36 % hmotn., 1 až 23 hmotnostních dílů vody a
0,14 až 0,16 hmotnostních dílů očkovacích krystalů
zeolitu Beta a takto připravená směs se podrobí
hydrotermální syntéze při teplotě 155 až 165 °C
v autoklávu po dobu 70 až 75 hodin.

CZ 306725 B6

Způsob výroby zeolitu Beta se sekundární porozitouOblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby zeolitu Beta se sekundární porozitou použitelného jako katalyzátor v kyselé katalyzovaných reakcích zejména u reaktantů s velkými molekulami.

10

Dosavadní stav techniky

Uspořádané mezoporézní struktury MCM-41 a MCM-48 i jiné podobné materiály se začleněnými Al atomy do silikátové mřížky obsahují dostatečně široké póry a mají také velký specifický povrch, ale OH skupiny vázané na Al atomy nevykazují dostatečnou kyselost a stabilitu. Pro získání katalytického materiálu s dostatečně širokými póry a kyselými centry rovnocennými zeolitickým lze připravit zeolitu Beta s klasickými tetraedrickými Al centry, vhodnými například pro katalýzu Friedel Craftsových reakcí apod., a širokými póry v oblasti mezopórů.

Katalyzátor takového typu je možné připravit patentovaným postupem [Zhang Dan, Li Jiunhua, CN 104944437], kdy se nejprve připraví prekurzorový roztok pro Beta zeolit, ten se pak smíchá s vodným roztokem templátu pro vytvoření mezoporézního uspořádání, vzniklá surovina se ponoří do směsného roztoku ethanolu, glycerinu, 25% vodného roztoku tetraethyl-amonium-hydroxidu a vody, vysuší se, vzniklý prášek se podrobí hydrotermální syntéze a na konci tohoto složitějšího procesu se získá zeolitická struktura s mezoporézními stěnami. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy je jeho složitost a náročnost.

Podobný koncept byl uplatněn při syntéze kompozitu zeolitické struktury BEA s mezoporézním materiálem uspořádané hexagonální symetrie typu MCM-41 [Yean-Sang Ooi, Ridzuan Zakaria, Abdul Rahman Mohamed, Subhash Bhatia, Applied Catal., A 274, 15-23 (2004)] se stejnou nevýhodou složitosti a náročnosti přípravy.

Také je patentován zeolit Beta s Al i Zn atomy ve struktuře s objemem mezopórů 0,1 až 0,3 ml/g, který se připraví přidávkou Zn-Beta zeolitu do reakční směsi obsahující zdroje Si, Al, alkálii a vodu [Itabashi Keiji, Okubo Tatsuya, Iyoki Kenta, US 2015/086786]. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy je, že výsledný produkt není čistě aluminosilikátovým zeolitem pro kyselou katalýzu.

Jinou možností zabudování mezopórů do zeolitické struktury představuje dodatečná desilikace hotového zeolitu Beta [Xu Junqiang, Zhang Qiang, Guo Fang, Li Jun, CN 104860331, také Sn YinYong, Wang Yi, CN 104353484] roztokem NaOH či jiné alkálie. Nevýhodou těchto způsobů přípravy je, že v produktu jsou defekty v mřížce, které při desilikaci vznikají.

Mikro-mezoporézní Beta zeolit byl připraven také ze směsi hlinitanu sodného a tetraethyl-orthosilikátu s přidávkou kvartérní amoniové povrchově aktivní látky typu bola s koncovou hydrofilní 8-amino skupinou jako činidlem pro vznik struktury. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy je horší dostupnost surovin a obtížnější syntéza [Zhu Zhihong, Xi Hongxia, Zheng Liming, Sun Huihui, CN 104402020].

Výše uvedené nevýhody alespoň zčásti odstraňuje způsob výroby zeolitu Beta se sekundární porozitou podle vynálezu.

Podstata vynálezu

5 Způsob výroby zeolitu Beta se sekundární porozitou obsahujícího 0,2 až 0,6 cm³/g mezopórů, charakterizovaný tím, že se nejdříve připraví prekursor smícháním 2900 až 3100 hmotnostních
 10 dílů solu kyseliny křemičité obsahujícího 3 až 6 % hmotn. SiO₂ stabilizovaného amoniakem, 15 až 16 hmotnostních dílů hydrogenfluoridu amonného, 49 až 51 hmotnostních dílů polyaluminiumchloridu obsahujícího 8 až 10 % hmotn. Al a 20 až 22 % hmotn. chloridů a 390 až 410 hmotnostních dílů acidofilního mléka neutralizovaného na pH 7, pak se vzniklý prekursor
 15 suší v rozprašovací sušárně, poté se k 14 až 16 hmotnostním dílům sušeného prekursoru přidá 54 až 75 hmotnostních dílů roztoku tetraethylamoniumhydroxidu o koncentraci 34 až 36 % hmotn., 1 až 23 hmotnostních dílů vody a 0,14 až 0,16 hmotnostních dílů očkovacích krystalů zeolitu Beta a takto připravená směs se podrobí hydrotermální syntéze při teplotě 155 až 165 °C v auto-
 20 klávu po dobu 70 až 75 hodin.

15 Podstatou vynálezu je příprava sušeného prekursoru obsahujícího mléko jako zdroj porozity, z něhož po hydrotermální syntéze a kalcinaci promytého a vysušeného produktu vznikne vyhoř-
 20 ním mléka zeolit Beta se sekundární porozitou, tedy obsahující kromě mikropórů charakteristických pro tuto zeolitickou strukturu také mezopóry, je přidavek roztoku tetraethylamoniumhydroxidu v takovém množství, že díky vyššímu obsahu této sloučeniny v reakční směsi a také vyšší alkalitě lze dosáhnout většího objemu mezopórů než 0,15 cm³/g zeolitu a objem mezopórů
 25 vzrůstá s rostoucím obsahem tetraethylamoniumhydroxidu v reakční směsi.

25 Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

30 Syntéza zeolitu Beta se sekundární porozitou obsahujícího 0,2 až 0,6 cm³/g mezopórů

a) Příprava prekursoru s porogenem

35 Ke 3000 g solu kyseliny křemičité obsahujícího 5 % hmotn. SiO₂ stabilizovaného amoniakem na pH 10 bylo přidáno 15,6 g hydrogenfluoridu amonného za míchání, poté po kapkách během 15 min 50,16 g polyaluminiumchloridu obsahujícího 9 % hmotn. Al a 21 % hmotn. chloridů a nakonec 400 ml acidofilního mléka, před přidáním neutralizovaného amoniakem na pH 7. Po celou dobu přidávání surovin byla směs neustále míchána, poté byla za stálého míchání čerpá-
 40 na do rozprašovací sušárny s kotoučovým atomizérem a vysušena na práškový polotovar obsahující 20 % hmotn. hořlavých složek mléka, jak bylo vypočteno ze složení směsi a s ohledem na běžný obsah hořlavé sušiny v mléce cca 10 % hmotn. Mléko v sušeném prekursoru bylo zdrojem porozity pro budoucí zeolit Beta, bylo tudíž nazváno porogenem.

b) Syntéza zeolitu Beta se sekundární porozitou

45 Vzorky zeolitu Beta se sekundární porozitou byly připraveny ze sušeného prekursoru s porogenem, připraveného postupem uvedeným v předchozím odstavci, s různým obsahem tetraethylamoniumhydroxidu (dále také TEAOH) v reakční směsi. Jednotlivé reakční směsi (označené
 50 stejně jako produkty těchto syntéz B až G) měly složení uvedené v tabulce 1. Roztok TEAOH o koncentraci 35 % hmotn. byl přidán v množství odpovídajícím příslušnému látkovému množství TEAOH vztaženému na 1 g sušeného prekursoru s porogenem. Sušený prekursor s porogenem a očkovací krystaly byly přidány ve stejném množství do všech reakčních směsí. Voda byla
 55 přidána podle množství TEAOH tak, aby celkový obsah vody v reakční směsi zůstal konstantní na dvou konkrétních obsazích (53,7 g a 49,8 g), jak je vidět z tabulky 1. Navážené množství sušeného prekursoru (vždy 15 g) bylo přelito 35% roztokem TEAOH, byla přidána destilovaná voda

a očkovací krystaly podle tabulky 1, celá reakční směs byla vložena do autoklávu a v uzavřeném autoklávu míchaném rotací v sušárně probíhala syntéza při teplotě 140 °C po dobu 96 hodin. Po syntéze byla reakční směs zfiltrována, koláč na filtru promyt 500 ml vody, vysušen při teplotě 105 °C přes noc, kalcinován s průtokem vzduchu 3 l/min s nárůstem teploty 0,6 °C/min na 540 °C s prodlevou 480 min. Stopy kationtů alkalických kovů pocházejících z mléka byly odstraněny trojnásobnou iontovou výměnou. Iontová výměna probíhala mícháním s roztokem dusičnanu amonného o koncentraci 1 mol/l po dobu 120 min, poté byla suspenze zfiltrována a koláč na filtru promyt 500 ml vody. Promytý koláč byl míchán s čerstvým roztokem NH_4NO_3 stejné koncentrace opět po dobu 120 min, po filtraci a promytí byl tento postup opakován ještě potřetí. Poté byl produkt vysušen přes noc při teplotě 105 °C.

Tabulka 1: Složení reakční směsi pro syntézu zeolitu Beta se sekundární porozitou ze sušeného prekurzoru s porogenem

Vzorek	B	C	D	E	F	G
Sušený prekurzor s porogenem, g	15	15	15	15	15	15
35% roztok TEAOH, g	48	54	60	65	70	75
Destilovaná voda, g	22,5	14,7	14,7	7,55	4,3	1,05
Očkovací krystaly zeolitu Beta, g	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Celkový obsah vody ve směsi, g	53,7	49,8	53,7	49,8	49,8	49,8
mmol TEAOH/g polotovaru	7,606	8,556	9,507	10,299	11,091	11,884

Příklad 2

20 Srovnávací syntéza běžného zeolitu Beta

Jako zdroj křemíku pro přípravu běžného zeolitu Beta byl použit stejný sol kyseliny křemičité jako v příkladu 1. Jako zdroj hliníku byla, na rozdíl od příkladu 1, použita suspenze hydroxidu hlinitého značky Martigloss vyráběná firmou Martinswerk obsahující 65,15 % hmotn. $\text{Al}(\text{OH})_3$. Nejprve byl připraven prekurzor sušením směsi 6000 g křemičitého solu stabilizovaného amoniakem na pH 10 obsahujícího 3,6 % hmotn. SiO_2 a 35,92 g Martiglossu obsahujícího 65,15 % hmotn. $\text{Al}(\text{OH})_3$ v rozprašovací sušárně za vzniku sušeného práškového prekurzoru. Poté bylo 10,1 g vodného roztoku tetraethylamoniumhydroxidu o koncentraci 35 % hmotn. přilito k 6 g sušeného prekurzoru, dále bylo přidáno 9,28 g destilované vody a 0,06 g očkovacích krystalů zeolitu Beta. Obsah tetraethylamoniumhydroxidu v reakční směsi odpovídal 4,0 mmol na 1 g sušeného prekurzoru. Takto připravená reakční směs byla podrobena hydrotermální syntéze v autoklávu při teplotě 160 °C po dobu 72 hodin za míchání rotací autoklávu v sušárně. Po syntéze byla reakční směs zfiltrována, koláč na filtru promyt 500 ml vody, vysušen při teplotě 105 °C přes noc, kalcinován s průtokem vzduchu 3 l/min s nárůstem teploty 0,6 °C/min na 540 °C s prodlevou 480 min. Zeolit po syntéze obsahoval méně než 0,02 % hmotn. kationtů alkalických kovů, takže nebylo nutné provádět iontovou výměnu.

Příklad 3

40

Charakterizace zeolitů Beta připravených podle příkladů 1 a 2

Zeolity připravené podle receptur B až G lišících se množstvím TEAOH v reakční směsi i zeolit Beta připravený podle příkladu 2 byly charakterizovány metodou RTG difrakce. Bylo zjištěno, že všechny mají dobře vyvinutou strukturu zeolitu Beta bez cizorodých strukturních příměsí. Dále byl u všech vzorků stanoven metodou RTG fluorescenční spektrometrie molární poměr Si : Al a BET izoterma sorpce a desorpce dusíku. Tabulka 2 uvádí u jednotlivých receptur B až G s po-

rogenem podle příkladu 1 s danými obsahy TEAOH v reakční směsi při syntéze zeolitu i u syntézy podle receptury A bez porogenu podle příkladu 2 molární poměry Si : Al, specifický povrch a objem mikropórů a mezopórů. U receptury C byly provedeny dvě syntézy naprosto stejným způsobem a označeny C₁ a C₂. Z výsledků je vidět, že zatímco měrný povrch a objem mikropórů zůstává zhruba konstantní, objem mezopórů roste s rostoucím obsahem TEAOH ve směsi při syntéze zeolitu s poroginem podle příkladu 2.

Tabulka 2: Molární poměry Si : Al, BET povrch, objem mikropórů a mezopórů vzorků zeolitu Beta připravených podle příkladů 1 a 2.

receptura	TEAOH ve směsi mmol/g prekurzoru	(Si/Al) mol/mol	BET povrch m ² /g	mikropóry cm ³ /g	mezopóry cm ³ /g
A	4,00	12,5:1	601,3	0,209	-
B	7,61	15,1:1	667,8	0,220	0,133
C ₁	8,56	11,8:1	659,5	0,214	0,188
C ₂	8,56	11,8:1	661,5	0,202	0,174
D	9,51	12,3:1	663,1	0,201	0,280
E	10,30	12,0:1	667,0	0,215	0,401
F	11,09	12,0:1	663,6	0,215	0,458
G	11,88	12,0:1	673,9	0,203	0,597

Příklad 4

Alkylace naftalenu izopropylalkoholem katalyzovaná syntetizovanými zeolity Beta

U všech zeolitů Beta připravených podle příkladů 1 a 2 byly provedeny katalytické testy alkylace naftalenu izopropylalkoholem. Před provedením testu byly vzorky zeolitů kalcinovány s nárůstem teploty 1 °C/min na 450 °C s prodlevou 420 min a poté uschovány v exikátoru ve váženkách. Katalytická reakce byla provedena ve vsádkovém uspořádání ve skleněné Erlenmayerově baňce s plochým dnem o objemu 25 ml pod zpětným chladičem v lázni se silikonovým olejem za míchání magnetickým míchadlem. Reakce probíhala v dekahydronaftalenu jako rozpouštědlo při hmotnostním poměru katalyzátoru vůči dekahydronaftalenu 1 : 5 a molárním poměru naftalenu vůči izopropylalkoholu 1 : 0,7 při reakční teplotě 155 °C s pravidelnými odběry vzorku (první odběr 30 min od začátku reakce). Celková doba reakce byla 3 hodiny. Vzorky reakční směsi o hmotnosti 0,25 až 0,3 g byly odebírány injekční stříkačkou do odměrných baněk o objemu 25 ml, baňky byly poté doplněny cyklohexanem. Analýzy byly provedeny na plynovém chromatografu HP 6890 II a plamenově ionizačním detektorem na koloně Ultra 1 délky 25 m, s vnitřním průměrem 0,32 mm a tloušťkou 0,52 μm.

Hlavním produktem reakce byl monoizopropyl-naftalen (oba izomery byly vyhodnoceny jako suma), kromě toho vznikalo také malé množství diizopropyl-naftalenů (zhruba 3% konverze naftalenu). Jako výsledek testu byla vyhodnocena konverze naftalenu a selektivita na izopropyl-naftalen po 3 hodinách reakce. Obrázek 1 ukazuje závislost konverze naftalenu i selektivity na izopropyl-naftalen a je z něj patrné, že celková konverze naftalenu monotónně roste s rostoucím objemem mezopórů v zeolitu Beta, zatímco selektivita na izopropyl-naftalen nejprve klesá, ale poté začíná růst a u zeolitu s největším objemem mezopórů dosahuje při nejvyšší konverzi naftalenu hodnoty blízké se počáteční.

Průmyslová využitelnost

5 Způsob výroby zeolitu Beta se sekundární porozitou je průmyslově využitelný při katalýze reakcí
objemných molekul kyselého charakteru, například u alkylací nebo acylací molekul s kondenzo-
vanými aromatickými jádry.

10

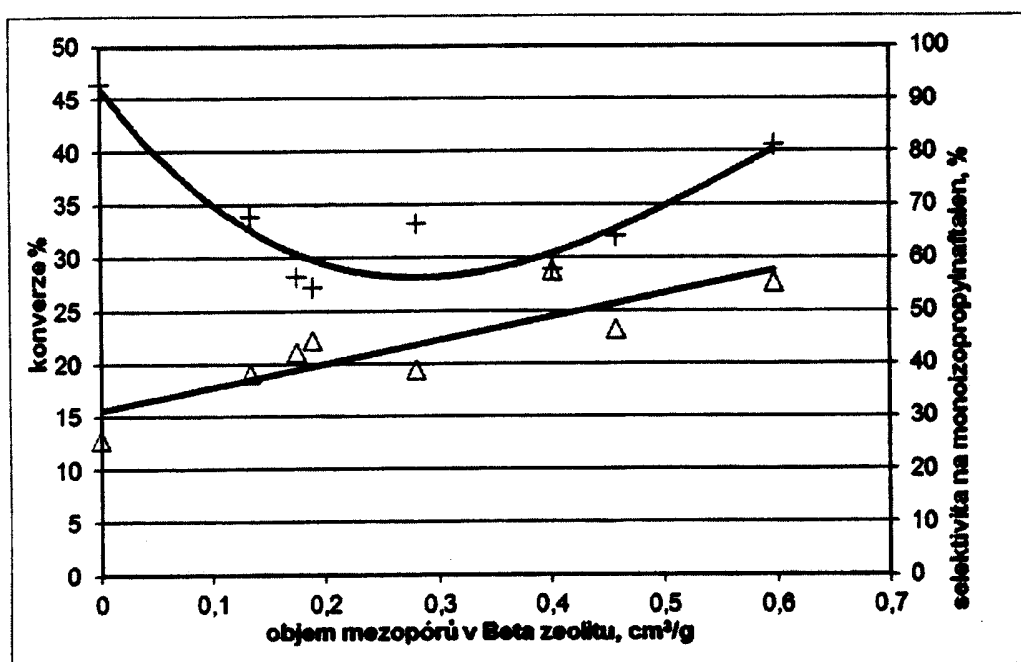
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby zeolitu Beta se sekundární porozitou obsahujícího 0,2 až 0,6 cm³/g mezopó-
15 rů, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se nejdříve připraví prekurzor smícháním 2900 až
3100 hmotnostních dílů solu kyseliny křemičité obsahujícího 3 až 6 % hmotn. SiO₂ stabilizova-
ného amoniakem, 15 až 16 hmotnostních dílů hydrogenfluoridu amonného, 49 až 51 hmotnost-
ních dílů polyaluminiumchloridu obsahujícího 8 až 10 % hmotn. Al a 20 až 22 % hmotn. chlori-
dů, a 390 až 410 hmotnostních dílů acidofilního mléka neutralizovaného na pH 7, pak se vzniklý
20 prekurzor suší v rozprašovací sušárně, poté se k 14 až 16 hmotnostním dílům sušeného prekurzo-
ru přidá 54 až 75 hmotnostních dílů roztoku tetraethylamoniumhydroxidu o koncentraci 34 až
36 % hmotn., 1 až 23 hmotnostních dílů vody a 0,14 až 0,16 hmotnostních dílů očkovacích kry-
stalů zeolitu Beta a takto připravená směs se podrobí hydrotermální syntéze při teplotě 155 až
165 °C v autoklávu po dobu 70 až 75 hodin.

25

1 výkres

30



Obrázek 1: Závislost konverze naftalenu (Δ) a selektivity na izopropylnaftalen (+) po 3 hodinách reakce na objemu pórů v zeolitu Beta

Konec dokumentu
