

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

302 624

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C01B 39/04 (2006.01)

C01B 39/02 (2006.01)

C01B 39/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2009-731**
(22) Přihlášeno: **05.11.2009**
(40) Zveřejněno: **18.05.2011**
(Věstník č. 20/2011)
(47) Uděleno: **23.06.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **03.08.2011**
(Věstník č. 31/2011)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 291568 B6; JP 54081200 A; JP 3252309 A.

(73) Majitel patentu:

Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad
Labem, CZ

(72) Původce:

Tokarová Věnceslava Dr. Ing., Ústí nad Labem, CZ

Doležal Jiří, Ústí nad Labem, CZ

Holíková Stanislava, Ústí nad Labem, CZ

Šťábová Gabriela Ing., Ústí nad Labem, CZ

Gonsiorová Olga Ing. Ph.D., Litvínov, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Stanislav Babický, Budovatelů 2407, Most, 43401

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby zeolitu Beta ze sušeného
polotovaru**

(57) Anotace:

Vynález se týká způsobu výroby zeolitu Beta ze sušeného polotovaru bez anorganických kationtů hydrotermální syntézou ze směsi, obsahující vodný roztok tetraethylamoniumhydroxidu, očkovací krystaly a polotovar. Sušený polotovar se připraví tak, že se k 8 hmotnostním dílům křemičitého solu stabilizovaného amoniakem obsahujícího 3 až 30 % hmotn. SiO₂ přidá 0,04 až 0,4 hmotnostních dílů kyseliny oxalové a 0,01 až 0,1 hmotnostních dílů hydrogenfluoridu amonného. Pak se přidá 0,1 až 1 hmotnostní díl polyaluminiumchloridu obsahujícího 9 % hmotn. Al. Pak se směs vysuší v rozprašovací sušárně. Získaný prášek se pak ještě přesuší v lískové sušárně při 250 až 260 °C.

CZ 302624 B6

Způsob výroby zeolitu Beta ze sušeného polotovaru

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby zeolitu Beta ze sušeného polotovaru připraveného sušením v rozprašovací sušárně.

10 Dosavadní stav techniky

Zeolit Beta je širokoporézní krystalický aluminosilikát struktury BEA, jehož syntéza byla poprvé patentována v roce 1967 [patent US 3 308 069]. Díky svým širokým pórům o velikosti 7,6 x 6,8 Å a silně kyselým katalytickým centřům se uplatňuje v celé řadě průmyslových výrobních procesů, například při výrobě kumenu, ethylbenzenu, při acylacích aromátů apod. Tento zeolit lze, stejně jako řadu jiných zeolitů, připravit nejsnáze z prostředí obsahujícího hydroxid sodný. Pro vznik krystalické struktury BEA je však třeba ještě přítomnosti tetraethylamoniových kationtů (TEA^+) jako templátu (šablony) umožňující přednostní vznik této struktury. Takto připravený zeolit je po syntéze v Na-formě, tedy v jeho katalyticky účinné formě, kyselé OH-skupiny vázané na Al-atomy zeolitické struktury jsou po syntéze přítomny ve formě $-\text{O}-\text{Na}$ skupin, což vyžaduje iontovou výměnu. Nicméně přítomnost TEA^+ kationtů, zabudovaných po syntéze do zeolitické struktury, iontové výměně zabraňuje, takže je nutná nejprve kalcinace zeolitu při teplotě cca 500 °C a teprve poté se provádí iontová výměna.

Z výše uvedených důvodů je výhodnější syntetizovat zeolit Beta bez přítomnosti NaOH, kdy použití TEA^+ kationtů ve formě tetraethylamoniumhydroxidu (TEAOH) zajistí potřebnou bazicitu reakční směsi, ovšem tento způsob přípravy je podstatně méně snadný než syntéza z prostředí NaOH [Cambor et al. Stud. Surf. Sci. Catal 105, 341–348 (1997)]. Reakční směs v tomto případě obsahuje vhodný zdroj Si, Al, vodný roztok TEAOH vhodné koncentrace a očkovací krystaly zeolitu Beta. Důležité je vyvarovat se přítomnosti Na^+ kationtů (i kationtů jiných alkalických kovů) v reakční směsi i třeba jen ve stopovém množství, neboť se chovají jako katalytické jedy. Výhoda obtížnějšího způsobu syntézy zeolitu Beta bez přítomnosti NaOH spočívá v tom, že k převedení do katalyticky aktivní formy je třeba jen kalcinace při teplotě cca 500 °C, kdy dojde k vypálení templátu a původní TEA^+ forma přechází na katalyticky aktivní $-\text{OH}$ skupiny. Iontová výměna není v tomto případě třeba.

Absence Na^+ kationtů v reakční směsi výrazně zužuje výběr vhodných surovin. V případě křemíku přichází v úvahu vysoce čistá silika, která je komerčně dostupná v potřebné čistotě jen jako pyrogenní (fumed) silika. Její nevýhodou je ale vedle vysoké ceny velmi nízká sypná hmotnost, prášivost a příliš vysoká absorptivita vody. Dalším zdrojem Si může být kapalný alkoxid křemíku zvaný tetraalkylorthosilikát, nejčastěji tetraethylorthosilikát (TEOS). Tento ethoxid křemíku přechází po hydrolyze ve vodném prostředí za přítomnosti TEAOH na silika sol za uvolňování ethanolu, který je třeba před syntézou odstranit ze směsi odpařením [EP9701349].

Jinou možností je příprava prekurzoru připraveného srážením vodního skla roztokem kyseliny sírové a síranu hlinitého, filtrací a promytím. Aby mohl být tento typ prekurzoru použit k syntéze zeolitu Beta bez přítomnosti kationtů alkalických kovů, musí z něj být důkladně odstraněn sodík iontovou výměnou s roztokem amonné soli, nejčastěji dusičnanu amonného [CZ 291568], za vzniku amoniakálních odpadních vod.

50

Použití zdroje Si a Al ve formě prekurzoru nebo jiného typu polotovaru pevného skupenství s homogenní distribucí Si a Al, avšak bez kationtů alkalických kovů, je pro syntézu zeolitu výhodné, avšak příprava polotovaru s těmito vlastnostmi je složitá. Aby bylo možné vyhnout se odstraňování sodných iontů z prekurzoru či polotovaru iontovou výměnou s roztokem amonné soli, je třeba použít příslušné čisté suroviny. Kromě výše zmíněných křemičitých surovin (pyro-

55

genní silika, TEOS) je v potřebné čistotě komerčně dostupný již jen sol kyseliny křemičité (silika sol) stabilizovaný amoniakem.

Použití silika solu s vhodným zdrojem hliníku je elegantním řešením a umožňuje vyhnout se iontové výměně, ale za podmínek potřebných ke vzniku zeolitické struktury BEA při absenci alkalií dochází k tvorbě gelu, což syntézu zeolitu znemožňuje. K tvorbě gelu při syntéze zeolitu Beta v autoklávu dochází i tehdy, když je použit neiontový zdroj Al (např. koloidní hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$, gibbsitové struktury ve formě suspenze nebo práškový AlOOH boehmitické struktury). Nevýhodou hydroxidů hlinitých je také to, že neumožňují ani zdaleka tak homogenní distribuci Al v reakční směsi jako roztok hlinitých iontů. Jakákoliv iontová sloučenina Al je však elektrolytem, což při obsahu Al odpovídajícímu molárnímu poměru $\text{Si}/\text{Al} = 12/1$ vede k okamžitému srážení gelu z křemičitého solu. Nejšetrnější je z hlediska elektrolytického chování polyaluminiumchlorid $\text{Al}(\text{OH})_3\text{Cl}_x$. I ten však způsobuje tvorbu gelu hned po přidání ke křemičitému solu (s obsahem 30 % SiO_2) stabilizovanému amoniakem, je-li přidán v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{Si}/\text{Al} = 12/1$. Pokud by se podařilo zabránit tvorbě gelu ve směsi koloidního silika solu a roztoku polyaluminiumchloridu, bylo by možné vysušením této směsi v rozprašovací sušárně získat polotovar, který by byl vhodný k syntéze zeolitu Beta bez kationtů alkalických kovů, aniž by bylo nutné z tohoto polotovaru odstraňovat kationty alkalických kovů iontovou výměnou s roztokem amonné soli.

Podstata vynálezu

Způsob výroby zeolitu Beta ze sušeného polotovaru obsahujícího méně než 0,01 % hmotn. kationtů alkalických kovů hydrotermální syntézou ze směsi, obsahující vodný roztok tetraethylamoniumhydroxidu, očkovací krystaly a polotovar, charakterizovaný tím, že polotovar se připraví tak, že se k 8 hmotnostním dílům křemičitého solu stabilizovaného amoniakem obsahujícího 3 až 30 % hmotn. SiO_2 přidá 0,04 až 0,4 hmotnostních dílů kyseliny oxalové a 0,01 až 0,1 hmotnostních dílů hydrogenfluoridu amonného, poté se přidá 0,1 až 1 hmotnostní díl polyaluminiumchloridu obsahujícího 9 % hmotn. Al, poté se směs vysuší v rozprašovací sušárně a získaný prášek se pak ještě přeruší v lískové sušárně při teplotě 250 až 260 °C.

Syntéza zeolitu Beta ze sušeného polotovaru podle vynálezu se jeví být řešením problému syntézy zeolitu Beta obsahujícího méně než 0,01 % hmotn. kationtů alkalických kovů z vhodného polotovaru, který je dostatečně čistý i bez iontové výměny. Obsah hlavních složek Si a Al v reakční směsi musí být v molárním poměru Si/Al nejméně 12/1.

Výhodou přípravy polotovaru a jeho použití pro syntézu zeolitu Beta ze sušeného polotovaru podle vynálezu je skutečnost, že kyselina oxalová díky tvorbě komplexu s hlinitými kationty zabráňuje tvorbě gelu při sušení směsi, z vysušeného polotovaru ji lze však snadno odstranit již při teplotě 250 až 260 °C. Fluoridové ionty, které zůstávají v polotovaru přítomné i po vysušení, naopak zabráňují tvorbě gelu při syntéze zeolitu Beta v autoklávu.

Příklad provedení vynálezu

Příprava sušeného polotovaru

Složení směsi pro sušení polotovaru TPaxF-09-1:

křemičitý sol Tosil A (30 % hmotn. SiO_2) stabilizovaný amoniakem	3000 g
kyselina oxalová dihydrát	150 g
polyaluminiumchlorid PAX-18 (9 % hmotn. Al, 21 % hmotn. Cl)	372 g
NH_4HF_2	34,2 g

Příprava směsi a sušení polotovaru:

5 K Tosilu A byla navážena kyselina oxalová, po 10 min míchání byl přidán PAX-18, po dalších 10 min míchání byl přidán NH_4HF_2 . Směs byla sušena v rozprašovací sušárně, poté byl získaný prášek přesušen přes noc po dobu cca 18 h při teplotě 250 až 260 °C a použit pro syntézu zeolitu Beta. Sušený polotovar byl označen TPaxF-09-1.

Syntéza zeolitu Beta ze sušeného polotovaru

10 Bylo naváženo 6,0 g sušeného polotovaru TPaxF-09-1 do teflonového kelímku. Poté bylo přidáno 10,1 g vodného roztoku obsahujícího 35 % hmotn. TEAOH, 9,28 g destilované vody a 0,06 g očkovacích krystalů zeolitu Beta. Pak byl kelímek uzavřen víčkem, vložen do autoklávu a poté probíhala syntéza v utěsněném autoklávu rotujícím v sušárně rychlostí 50 ot/min při teplotě 15 140 °C po dobu 96 hodin. Po ukončení syntézy byla reakční suspenze okyselena z původní hodnoty $\text{pH} = 12,15$ na $\text{pH} = 9,51$ 30% kyselinou dusičnou za intenzivního míchání, poté byla směs přefiltrována, filtrační koláč byl promyt 300 ml destilované vody a vysušen při teplotě 105 °C. Takto získaný zeolit Beta ze sušeného polotovaru s označením B-09-1 měl strukturu BEA s krystalinitou 116 % ve srovnání se standardním komerčním zeolitem Beta velmi dobré kvality.

Průmyslová využitelnost

25 Způsob výroby zeolitu Beta ze sušeného polotovaru podle vynálezu je průmyslově využitelný při výrobě zeolitu Beta s minimální produkcí nežádoucích odpadních vod, neboť není nutné provádět iontovou výměnu.

PATENTOVÉ NÁROKY

30 1. Způsob výroby zeolitu Beta ze sušeného polotovaru obsahujícího méně než 0,01 % hmotn. kationtů alkalických kovů hydrotermální syntézou ze směsi obsahující vodný roztok tetraethylamoniumhydroxidu, očkovací krystaly a polotovar, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polotovar se připraví tak, že se k 8 hmotnostním dílům křemičitého solu stabilizovanému amoniakem obsahujícího 3 až 30 % hmotn. SiO_2 přidá 0,04 až 0,4 hmotnostních dílů kyseliny oxalové a 0,01 až 0,1 hmotnostních dílů hydrogenfluoridu amonného, poté se přidá 0,1 až 1 hmotnostní díl polyaluminiumchloridu obsahujícího 9 % hmotn. Al, poté se směs vysuší v rozprašovací sušárně a 40 získaný prášek se pak ještě přesuší v liskové sušárně při teplotě 250 až 260 °C.

45

Konec dokumentu
