

C01B 39/02 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2023-501
(22) Přihlášeno: 19.12.2023
(40) Zveřejněno: 12.02.2025
(Věstník č. 7/2025)
(47) Uděleno: 02.01.2025
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 12.02.2025
(Věstník č. 7/2025)

(56) Relevantní dokumenty:
US 2022073360 A1; CN 107973304 A; CN 104261422 A; CZ 29674 U1.

(73) Majitel patentu:
ORLEN UniCRE a.s., Ústí nad Labem, Ústí nad
Labem-centrum, CZ
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.
v. i., Praha 8, Libeň, CZ

(72) Původce:
Dr. Ing. Věnceslava Tokarová, Ústí nad Labem,
Krásné Březno, CZ
Stanislava Stiborová, Ústí nad Labem, Severní
Terasa, CZ
Pavel Bělecký, Velké Březno, CZ
Mgr. Jiří Dědeček, CSc., DSc., Praha, CZ
Mgr. Kinga Patrycja Mlekodaj, Ph.D., 34-700
Rabka-Zdroj, PL

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby zeolitu se sekundární
porozitou působením horké vody**

(57) Anotace:
Způsob výroby zeolitu se sekundární porozitou spočívá v
tom, že se zeolit míchá s vodou v uzavřené nádobě při
teplotě 80 až 260 °C po dobu 4 až 100 hodin, poté se
směs nechá vychladnout, pevný produkt se separuje od
kapaliny a promyje. Výhodný způsob výroby spočívá v
tom, že zeolit je před úpravou v amonné,
tetraethylamoniové nebo H-formě.

Způsob výroby zeolitu se sekundární porozitou působením horké vody

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby zeolitu s mezopóry použitelného jako katalyzátor v kyselé katalyzovaných reakcích zejména u reaktantů s velkými molekulami, jako je krakování těžkých ropných frakcí, produktů pyrolýzy apod.

10

Dosavadní stav techniky

Uspořádané mezopórézní 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 zeolit Beta s klasickými tetraedrickými Al centry, vhodnými například pro katalýzu Friedel Craftsových reakcí, krakování, pyrolýze apod., a širokými póry v oblasti mezopórů.

20

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 mezopórézního uspořádání, vzniklá surovina se ponoří do směsného roztoku ethanolu, glycerínu, 25% vodného roztoku tetraethylamoniumhydroxidu a vody, vysuší se, vzniklý prášek se podrobí hydrotermální syntéze a na konci tohoto složitého procesu se získá zeolitická struktura s mezopórézními stěnami. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy je jeho složitost a náročnost.

Podobný koncept byl uplatněn při syntéze kompozitu zeolitické struktury BEA s mezopórézním 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 přidávkem Zn-Beta zeolitu do reakční směsi obsahující zdroje Si, Al, alkálii a vodu [Itabashi Keiji, Okubo Tatsuya, Iyoki Kenta, US 2015086786 A1]. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy je, že výsledný produkt není čistě aluminosilikátovým zeolitem pro kyselou katalýzu.

Jinou možnost zabudování mezopórů do zeolitické struktury představuje dodatečná desilikace hotového zeolitu Beta [Xu Junqiang, Zhang Qiang, Guo Fang, Li Jun, CN 104860331 A; také Sn YinYong, Wang Yi, CN 104353484 A] roztokem NaOH či jiné alkálie, eventuálně roztokem fluoridů. Do této kategorie spadá čínský patent [Ouyang Ying; Zhuang Li; Luo Yibin; Shu Xingtiancn CN 107973304 A], kde se kromě alkalických hydroxidů pro naleptání zeolitické struktury a vznik mezopórů používá také kyselina fluorokřemičitá, dále kyselina oxalová, citronová, ethylendiamintetraoctová aj. Nevýhodou těchto již dříve publikovaných a/nebo patentovaných způsobů přípravy je nutnost následné vypírky alkálií a/nebo fluoridů i organických kyselin a tím i tvorba odpadních vod.

Dále existuje patent japonských autorů chráněný v USA [Wakihara, Toru; Iyoki, Kenta; Onishi, Takako; Kikumasa, Kakeru, US 2022073360 A1], v němž se ve většině nároků popisuje působení horké vodní páry na zeolit při teplotách 900 °C a víc, což je pro zeolitické struktury devastující způsob, navíc energeticky náročný a vyžadující nákladné aparáty. Výjimku představuje nárok 8, kde se zeolit vystavuje působení roztoku fluoridů (nevýhody viz výše) nebo horké vody při teplotách 50 až 250 °C, avšak za dosti limitujících podmínek, neboť podle tohoto nároku (8) musí

zeolit obsahovat jen nízkou koncentraci Al (odpovídající poměru atomů Si/Al 50) nebo být zcela bez Al, čímž je jeho uplatnění v kyselé katalýze velmi omezené.

Publikované postupy zahrnují i přidavek uhlíkatých materiálů, které se během hydrotermální krystalizace zabudují do zeolitické struktury a v dalším zpracování, zahrnujícím též kalcinaci, dojde k vyhoření těchto materiálů za vzniku pórů nad rámec porozity definované danou zeolitickou strukturou. Nevýhodou, kromě ceny poměrně drahých uhlíkatých materiálů (často nanočástice uhlí), je větší obtížnost syntézy a velká citlivost na podmínky při výrobě takovýchto kompozitů.

Mikro-mezopórézní Beta zeolit byl připraven také ze směsi hlinitanu sodného a tetraethyl-orthosilikátu s přidavkem kvarterní amoniové povrchově aktivní látky typu bola s koncovou hydrofilní 8-amino skupinou jako činidlem pro vznik struktury. Podobný postup [Liu Yaohui; Zhao Jie; Yan Yuanyuan, CN 104261422 A] přímé syntézy kompozitu zeolitické struktury s mezopóry vychází z přidavku cetyltrimethylamoniumbromidu (CTAB) ke směsi pro syntézu zeolitu. Nevýhodou těchto způsobů přípravy je horší dostupnost surovin a obtížnější syntéza [Zhu Zhihong, Xi Hongxia, Zheng Liming, Sun Huihui, CN 104402020 A].

V České republice je zveřejněno také technické řešení [Tokarová Věnceslava, Stiborová Stanislava, Bělecký Pavel, CZ 29674 U1] pro zeolit beta s mezopóry, kde není uveden způsob přípravy, ale jen popis technických parametrů včetně objemu mezopórů maximálně 0,6 cm³/g zeolitu, což sice není málo, ale výhodnější by rozhodně byl větší objem mezopórů v zeolitu, který by umožnil lepší přístupnost objemných molekul substrátu při katalýze.

Výše uvedené nevýhody alespoň zčásti odstraňuje způsob výroby zeolitu s mezopóry podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Způsob výroby zeolitu se sekundární porozitou, charakterizovaný tím, že se zeolit míchá s vodou při teplotě 80 až 260 °C po dobu 4 až 100 hodin, poté se směs nechá vychladnout, pevný produkt se separuje od kapaliny a promyje.

Výhodný způsob výroby charakterizovaný tím, že zeolit je před úpravou v amonné, tetraalkylamoniové nebo H-formě.

Podstata způsobu výroby zeolitu s mezopóry podle vynálezu spočívá v tom, že na rozdíl od klasických postupů spočívajících v leptání zeolitické struktury hydroxidem sodným, fluorovodíkovou kyselinou nebo roztokem komplexních sloučenin, je možné postupem podle vynálezu jednoduše a bez nároku na drahé suroviny, jen s pouhou vodou, a tedy i bez ekologické zátěže odpadními vodami, připravit jednoduchou úpravou komerčně dostupného běžného zeolitu zeolit s významným podílem mezopórů. Tento postup se liší od klasické hydrotermální dealuminace vodní parou, jejíž účel je jiný, tedy odstranění části Al atomů ze zeolitické struktury, působením kapalné horké vody na zeolit (hot water treatment-HWT). Podle zvolené teploty je možné proces HWT provozovat v autoklávu, ale také jen pod refluxem. Tento postup umožňuje připravit zeolit s objemem mezopórů převyšujícím 0,7 i 0,8 cm³/g.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Vytvoření mezopórů metodou HWT (hot water treatment) u zeolitu beta

5 g práškového zeolitu beta, komerčně dostupného od firmy Zeolyst, bylo naváženo do teflonového kelímku o objemu 100 ml (vločky laboratorního autoklávu), načež bylo přidáno 50 g destilované vody, kelímek byl uzavřen, vložen do autoklávu a nechán rotovat v sušárně při předepsané teplotě zvolenou dobu, načež byl nechán vychladnout. Zvolené teploty při HWT byly 95 °C, 180 °C a 250 °C, doba 8, 12, 24 a 96 hodin.

Po ukončení HWT byl obsah kelímku kvantitativně převeden do odstředivkové zkumavky, odstředěn na centrifuze s otáčkami 10.000 ot/min 15 min, čirá kapalina byla odlita, poté byla přidána voda (50 g), obsah zkumavky důkladně zamíchán tyčinkou a opět odstředěn. Toto přidání vody, odstředění a odlití kapaliny bylo provedeno celkem 3x. Nakonec byla pevná fáze převedena na Petriho misku, vysušena při 105 °C a zvážena. Tímto způsobem byly určeny ztráty hmoty zeolitu během experimentu.

Produkt byl analyzován metodou XRF (RTG fluorescenční spektrometrie) pro prvkové složení a molární poměr Si/Al v zeolitu, XRD (RTG difrakce) a metodou fyzisorpce dusíku pro stanovení měrného povrchu a porozity.

Touto metodou HWT byly zpracovány různé vzorky aluminosilikátového zeolitu beta (dle IZA značení BEA) s rozdílným výchozím molárním poměrem Si/Al (vzorky označené B12, B19 a B2) a v různých iontových formách (tzn. s různými kationty kompenzujícími náboj na Al atomech ve skeletu), tedy: amonná (-NH₄), -tetraethylamoniová (-TEA), -H (H-forma vznikla po kalcinaci zeolitu z amonné nebo -TEA formy, kdy práškový zeolit v misce ve vrstvě o hloubce 5 až 8 mm byl zahříván v peci s průtokem vzduchu 3 l/min s nárůstem teploty 0,6 °C/min na 540 °C s prodlevou při konečné teplotě 8 hodin).

Příklad 2

Ztráty hmotnosti a charakterizace zeolitů po HWT podle příkladu 1 metodami XRF a XRD

RTG difrakce prokázala ve všech případech zachování krystalické struktury zeolitu beta (BEA), pouze při 180 °C a 250 °C docházelo k poklesu výšky peaků difraktogramu svědčící o poklesu krystalinity, nicméně struktura zůstala zachována.

HWT 24 hodin při 250 °C byly provedeny jen se zeolitem B19 v amonné i kalcinované (-H) formě. Došlo ke ztrátám hmotnosti 15,16 % v -NH₄ formě, resp. 33,43 % v H-formě a změně molárního Si/Al z původní hodnoty 21,34 na 21,46 v -NH₄ formě, resp. 18,73 v H-formě.

Tabulka 1 shrnuje podmínky HWT a výsledné molární poměry Si/Al podle XRF i ztráty hmotnosti zeolitu (%) po HWT při 95 °C a 180 °C. V některých případech (96 hodin při 95 °C a 180 °C) byla metoda HWT provedena jen H-formami zeolitů, proto jsou u -NH₄, resp. -TEA formy políčka tabulky proškrtnutá. Ztráty hmotnosti zeolitu svědčí o úbytku hmoty v zeolitické struktuře a z tohoto důvodu došlo ke vzniku sekundární porozity jako přídatku k původní porozitě zeolitické struktury.

Tabulka 1: Molární poměr Si/Al v původním zeolitu, po HWT a ztráty hmotnosti po HWT

Beta zeolit		původní	95 °C/ 8 h HWT	95 °C/ 12 h HWT	95 °C/ 24 h HWT	95 °C/ 96 h HWT	180 °C/ 24 h HWT	180 °C/ 96 h HWT
značení	forma	Si/Al	Si/Al / ztráta	Si/Al / ztráta	Si/Al / ztráta	Si/Al / ztráta	Si/Al / ztráta	Si/Al / ztráta
B12	-NH ₄	13,71	13,76/27,88%	12,63/22,69%	13,63/19,48%	-	13,89/23,12%	-
B19	-NH ₄	21,34	19,24/34,21%	20,29/16,12%	21,93/20,51%	-	20,72/20,08%	-
B2	-TEA	12,56	12,71/26,51%	11,93/24,73%	12,79/21,33%	-	11,83/31,9%	-
B12	-H	13,71	13,58/23,14%	13,8/19,6%	12,67/22,23%	12,7/18,18%	12,7/23,31%	12,7/12,32%
B19	-H	21,34	19,73/23,91%	21,49/20,83%	21,23/26,24%	21,0/15,98%	21,2/27,60%	19,2/14,46%
B2	-H	12,56	13,10/34,47%	11,86/26,64%	12,95/28,86%	11,9/28,31%	11,9/38,01%	11,9/24,70%

5

Příklad 3

Měrný povrch a porozita v původních zeolitech a po HWT podle příkladu 1

- 10 Měrný povrch a objem pórů celkový, objem mikropórů a mezopórů v zeolitech BEA struktury před a po HWT byly měřeny fyzisorpcí dusíku a s vyhodnocením metodou NLDFT po kalcinaci na 540 °C kvůli odplynění. Výsledky udávají tabulky 2 a 3.

- 15 Tabulka 2: Celkový objem pórů, mikropórů a mezopórů původních vzorků zeolitu beta B2, B12 a B19 a po HWT při 180 °C 24 a 96 h v TEA-, NH₄- a H-formě

Zeolit, forma	B2				B12				B19			
	TEA	H	H	H	NH ₄	H	H	H	NH ₄	H	H	H
	pů- vodní	180°C 24h	180°C 24h	180°C 96h	původní	180°C 24h	180°C 24h	180°C 96h	původní	180°C 24h	180°C 24h	180°C 96h
celk. obj.	0,924	0,838	0,690	0,597	0,987	0,889	0,931	0,851	0,414	0,360	0,349	0,389
mikrop.	0,207	0,115	0,101	0,085	0,172	0,110	0,089	0,060	0,206	0,130	0,124	0,157
mezop.	0,489	0,509	0,355	0,299	0,670	0,556	0,607	0,549	0,190	0,196	0,191	0,201
růst mezo- pórů, %	104,1	72,5	61,2	-	83,0	90,6	82,0	-	103,1	100,5	105,8	-

Tabulka 3: Celkový objem pórů, mikropórů a mezopórů původních vzorků zeolitu beta B2, B12 a B19 a po HWT při 95 °C 8, 12 a 24 h v TEA-, NH₄- a H-formě

poro- zita	B2	TEA ⁺	TEA ⁺	TEA ⁺	B12	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	B19	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺
cm ³ /g	pů- vodní	95 °C 8 h	95 °C 12 h	95 °C 24 h	pů- vodní	95 °C 8 h	95 °C 12 h	95 °C 24 h	pů- vodní	95 °C 8 h	95 °C 12 h	95 °C 24 h
celk.obj	0,924	1,009	0,994	0,712	0,987	1,086	0,998	1,070	0,414	0,449	0,484	0,494
mikrop.	0,207	0,192	0,211	0,006	0,172	0,189	0,153	0,184	0,206	0,204	0,209	0,219
mezop.	0,489	0,573	0,542	0,499	0,670	0,721	0,834	0,734	0,190	0,215	0,227	0,234
růst mezopórů, %		117,3	111,0	102,1		107,5	124,5	109,5		113,1	119,6	123,1
	B2	H ⁺	H ⁺	H ⁺	B12	H ⁺	H ⁺	H ⁺	B19	H ⁺	H ⁺	H ⁺
celk.obj		0,973	1,118	0,976		1,016	1,027	1,051		0,422	0,416	0,452
mikrop.		0,191	0,202	0,196		0,164	0,157	0,171		0,196	0,177	0,193
mezop.		0,553	0,699	0,548		0,680	0,696	0,711		0,197	0,203	0,222
růst mezopórů, %		113,0	143,0	112,0		101,4	103,9	106,1		103,5	106,6	116,6

5

Z výsledků je patrné, že při 180 °C dochází metodou HWT k nárůstu objemu mezopórů zeolitu beta zhruba o 3 až 5 % (jen v některých případech), zatímco při 95 °C je nárůst objemu mezopórů značně vyšší (až 143 % původní hodnoty). Srovnání výsledků HWT zeolitu B12 při 95 °C po dobu 8 i 12 hodin ukazuje, že se zeolitem v amonné formě lze za stejných podmínek dosáhnout vyššího nárůstu objemu mezopórů než v H-formě. Naproti tomu srovnání HWT při 95 °C se zeolitem B2 ukazuje, že H-forma umožňuje vyšší nárůst objemu mezopórů po 12 a 24 hodinách než TEA forma, zatímco po 8 hodinách je u -TEA formy zeolitu B2 nárůst objemu mezopórů o trochu vyšší než u H-formy. Konkrétní iontové formy zeolitu beta mohou tedy být v závislosti na podmínkách HWT výhodnější než jiné.

15

Příklad 4

Vytvoření mezopórů metodou HWT (hot water treatment) u zeolitů ferrierit, mordenit, ZSM-5

20

Metoda HWT byla aplikována i na zeolity struktury ferrierit, mordenit a ZSM-5 v amonné formě.

5 g práškového zeolitu v amonné formě bylo naváženo do teflonového kelímku o objemu 100 ml (vločky laboratorního autoklávu), načež bylo přidáno 50 g destilované vody, kelímek byl uzavřen, vložen do autoklávu a nechán rotovat v sušárně při předepsané teplotě zvolenou dobu, načež byl nechán vychladnout. Zvolená teplota při HWT byla 95 °C a 180 °C.

25

Po ukončení HWT byl obsah kelímku kvantitativně převeden do odstředivkové zkumavky, odstředěn na centrifuze s otáčkami 10 000 ot/min 15 min, čirá kapalina byla odlita, poté byla přidána voda (50 g), obsah zkumavky důkladně zamíchán tyčinkou a opět odstředěn. Toto přidání vody, odstředění a odlití kapaliny bylo provedeno celkem 3x. Nakonec byla pevná fáze převedena na Petriho misku, vysušena při 105 °C a zvážena. Tímto způsobem byly určeny ztráty hmoty zeolitu během experimentu. Seznam použitých zeolitů, dobu působení HWT při 95 °C i 180 °C a ztráty hmoty zeolitů po HWT uvádí tabulky 4 a 5.

30

Tabulka 4: HWT zeolitu ferrierit, mordenit a ZSM-5 v amonné formě při 95 °C s dobou působení 12 a 24 hodin a ztráty hmotnosti zeolitů

35

Pokus č.	zeolit	dobu	ztráty, % hmotn.
F1	Ferrierit	12 h	33,81
M1	Mordenit	12 h	30,80
Z1	ZSM-5	12 h	31,60
F2	Ferrierit	24 h	36,92
M2	Mordenit	24 h	37,02
Z2	ZSM-5	24 h	29,96

Tabulka 5: HWT zeolitu ferrierit, mordenit a ZSM-5 v amonné formě při 180 °C s dobou působení 6 a 18 hodin a ztráty hmotnosti zeolitů

5

Pokus č.	zeolit	dobu	ztráty,%hm.
F3	Ferrierit VF-08-07	6 h	19,04
M3	Mordenit po ion.vým.	6 h	13,02
Z3	ZSM-5 Si/Al=11,5*	6 h	18,32
F4	Ferrierit VF-08-07	18 h	29,26
M4	Mordenit po ion.vým.	18 h	27,15
Z4	ZSM-5 Si/Al=11,5*	18 h	18,81

Ztráty hmotnosti zeolitů svědčí o úbytku hmoty v zeolitické struktuře aplikací metody HWT a z tohoto důvodu dochází ke vzniku sekundární porozity jako přídavku k původní porozitě zeolitické struktury.

10

Průmyslová využitelnost

- 15 Způsob výroby zeolitu s mezopóry je průmyslově využitelný při katalýze reakcí objemných molekul kyselého charakteru, například u alkylací nebo acylací molekul s kondenzovanými aromatickými jádry a také katalyzátor v kysele katalyzovaných reakcích zejména u reaktantů s velkými molekulami, jako je krakování těžkých ropných frakcí, produktů pyrolýzy apod.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob výroby zeolitu se sekundární porozitou, **vyznačující se tím**, že se zeolit míchá s vodou v uzavřené nádobě při teplotě 80 až 260 °C po dobu 4 až 100 hodin, poté se směs nechá vychladnout, pevný produkt se separuje od kapaliny a promyje.
2. Způsob výroby zeolitu se sekundární porozitou podle nároku 1, **vyznačující se tím**, se jako zeolit použije aspoň jeden ze skupiny beta, ferrierit, mordenit a ZSM-5.
3. Způsob výroby zeolitu se sekundární porozitou podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolit je v amonné iontové formě.
- 10 4. Způsob výroby zeolitu se sekundární porozitou podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolit je v tetraethylamoniové iontové formě.
5. Způsob výroby zeolitu se sekundární porozitou podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolit je v H-iontové formě.