

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

308 006

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 20/283 (2006.01)

C01B 33/12 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-56**
(22) Přihlášeno: **03.02.2018**
(40) Zveřejněno: **16.10.2019**
(Věstník č. 42/2019)
(47) Uděleno: **04.09.2019**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **16.10.2019**
(Věstník č. 42/2019)

(56) Relevantní dokumenty:
Chandrasekar G. et al.: Preparation of SBA-15 extrudates: Evaluation of textural and mechanical properties, Journal of porous material, 2009, vol 16, pages 175-183.
WO 2014112661 A; WO 2014112660 A.

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

(72) Původce:
Ing. Zdeněk Tišler, Měděnec, CZ
Dr. José Miguel Hidalgo Herrador, Bítovany, CZ
Ing. Jan Horáček, Meziboří, CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Žatecká
2470/13, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:
Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15

(57) Anotace:
Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 spočívá v tom, že se mezoporézní silika SBA-15 suší při teplotě 80 až 140 °C po dobu 6 až 24 hodin, následně se vlhčí vodným roztokem obsahujícím 0,5 až 5 % hmotn. alginátu, pak se extruduje do roztoku pro srážení alginátu obsahujícího 1 až 5 % hmotn. alespoň jedné soli obsahující kationty vybrané ze skupiny zahrnující Ca²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, VO²⁺ a ZrO₂²⁺, pak se vzniklé extrudáty z roztoku vyjmou, promyjí demineralizovanou vodou, suší při teplotě 60 až 90 °C po dobu 8 až 24 hodin a pak se žíhají při teplotě 450 až 600 °C po dobu 4 až 12 hodin s rychlostí ohřevu 0,5 až 2 °C/min. Mezoporézní silika SBA-15 může obsahovat hliník, zirkon nebo titan.

CZ 308006 B6

Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu extrudace mezoporézní siliky SBA-15 pro přípravu katalyzátorů a sorpčních materiálů.

Dosavadní stav techniky

Tvarování katalyzátorů a katalyzátorových nosičů je důležité pro homogenitu toku reakční směsi reaktorem. Některé materiály se velmi špatně tvarují a je třeba používat přísady pojiv, které obvykle negativně ovlivňují texturní vlastnosti připraveného katalyzátorového nosiče. Mezi tyto obtížně tvarovatelné materiály patří také mezoporézní silika SBA-15. Tento materiál je připravován v práškové podobě. Odborná literatura (O. Chandrasekar a kol., *Preparation of SBA-15 extrudates: Evaluation of textural and mechanical properties*, Journal of Porous Materials (2009), 16, 2, 175–183, M. I. Pariente a kol., *Extrusion of Fe₂O₃/SBA-15 mesoporous material for application as heterogeneous Fenton-like catalyst*, AIMS Environmental Science, 2, 2, 154–168, D. Zhao a kol., Recent Progress in Mesostructured Materials: Proceedings of the 5th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS 2006) Shanghai, China, August 5-7, 2006 a patenty US 8741251 B2 a US 20130095025 A1) popisuje postupy využívající pojiva složená z aluminosilikátového materiálu (nejčastěji bentonitu, kaolinu, sepiolitu), tetraethylsilikátu (TEOS) s přísadou methyl celulózy nebo polyvinylalkoholu (PVA) pro lepší zpracovatelnost směsi. Nevýhodou těchto postupů jsou horší texturní vlastnosti, než má původní materiál, a zanesení dalších, obvykle nežádoucích, prvků do materiálu.

P. Topka a kol. (*Preparation of Al-SBA-15 pellets with low amount of additives: Effect of binder content on texture and mechanical properties. Application to Friedel-Crafts alkylation*, Chemical Engineering Journal 168 (2011) 433–440) popisují výrobu pelet 5x5 mm pomocí koloidního oxidu křemičitého jako pojiva. Nevýhodou tohoto postupu jsou horší texturní vlastnosti a zanesení další SiO₂ fáze do materiálu.

Další v literatuře (K. Jaroszewska a kol., *Hydroconversion of 1-methylnaphthalene over Pt/AlSBA-15-Al₂O₃ composite catalysts*, Applied Catalysis A: General 505 (2015) 116–130 a patenty US 20140124410 A1, US 20060141595 A1 a CN 102773115 A) popisovanou skupinou způsobů výroby extrudátů je extrudace směsi mezoporézní siliky SBA-15 spolu s materiály obsahujícími oxidy nebo hydroxidy hlinité (böhemit, pseudoböhemit, gama alumina). Nevýhodou tohoto způsobu výroby jsou horší texturní vlastnosti a zanesení obvykle nežádoucí Al₂O₃ fáze do materiálu.

Dalším v literatuře popisovaným (R. Cheraghali a kol., *Preparation, characterization and lead sorption performance of alginate-SBA-15 composite as a novel adsorbent*, Scientia Iranica (2013), 20, 3, 1028-1034 a patenty CN 101575135 B, CN 104353502 A, EP 1331033 A1, US 7172990 B2, US 7518023 B2, US 20010012816 A1, US 20070117714 A1 a US 6251823 B1) způsobem tvarování mezoporézní siliky SBA-15 je výroba kuliček pomocí alginátového postupu, při němž je z práškového materiálu SBA-15 a 0,5 až 5% roztoku alginátu vytvořena suspenze, která je následně kapána do roztoku, v němž se alginát sráží (rozpuštěné soli Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, ZrO₂²⁺). Nevýhodou je jiný získaný tvar a vlivem použití řídkých suspenzí také nižší pevnost.

Uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 podle vynálezu.

55

Podstata vynálezu

5 Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 je charakterizován tím, že se mezoporézní silika SBA-15 suší při teplotě 80 až 140 °C po dobu 6 až 24 hodin, následně se vlhčí vodným roztokem obsahujícím 0,5 až 5 % hmotn. alginátu, pak se extruduje do roztoku pro srážení alginátu obsahujícího 1 až 5 % hmotn. alespoň jedné rozpustné soli obsahující kationty vybrané ze skupiny zahrnující Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , VO^{2+} a ZrO_2^{2+} , pak se vzniklé extrudáty z roztoku vyjmou, promyjí demineralizovanou vodou, suší při teplotě 60 až 90 °C po dobu 8 až 24 hodin a pak se žihají při teplotě 450 až 600 °C po dobu 4 až 12 hodin s rychlostí ohřevu 0,5 až 2 °C/min.

10 Další výhodný způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 je charakterizován tím, že mezoporézní silika SBA-15 obsahuje alespoň jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující hliník, zirkon a titan.

15 Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 podle vynálezu spočívá v tom, že se připravená mezoporézní silika SBA-15 suší při teplotě 80 až 140 °C po dobu 6 až 24 hodin, následně se vlhčí 0,5 až 5% roztokem alginátu ve vodě do konzistence potřebné pro extrudaci. Extrudace se provede do 1 až 5% roztoku soli, ve které dojde k vysrážení alginátu a tím zafixování tvaru extrudátu. Vzniklé extrudáty se vyjmou ze srážecího roztoku, promyjí demineralizovanou vodou, suší při teplotě 60 až 90 °C po dobu 8 až 24 hodin a pak se žihají při teplotě 450 až 600 °C po dobu 4 až 12 hodin s rychlostí ohřevu 0,5 až 2 °C/min. Uvedený postup lze aplikovat i na mezoporézní siliku SBA-15 obsahující ve struktuře další prvky kromě křemíku, např. hliník, zirkon, titan, atd.

25 Alginát se sráží téměř ve všech roztocích obsahujících vícemocné kationty solí, jako jsou např. Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{4+} , VO^{2+} , ZrO_2^{2+} . Vzhledem k tomu, že po vyžihání část této soli v extrudátech zůstane navázána na alginát, je výhodné použít ke srážení takový kationt, který bude co nejméně ovlivňovat požadované vlastnosti nebo naopak bude přínosem a bude mezoporézní siliku SBA-15 dopovat složkou, která vlastnosti extrudátů mezoporézní siliky SBA-15 zlepší, např. při výrobě kobaltového katalyzátoru se srážení provede do roztoku Co^{2+} soli apod. Extrudace s přídavkem alginátu vede ke strukturám obsahujícím mimo primární porézní struktury, pocházející z pórů vlastní mezoporézní siliky SBA-15 (póry o velikosti v řádu jednotek nm), také sekundární strukturu pórů danou použitou koncentrací roztoku alginátu (póry o velikosti v řádu stovek nm). Tyto póry jsou výhodné z hlediska transportu reaktantů a produktů při katalýze.

40 V porovnání s dosavadními způsoby má způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 podle vynálezu výhodu v tom, že (i) způsob extrudace je technologicky nenáročný, (ii) připravené extrudáty mají dostatečnou pevnost a dobré texturní vlastnosti, (iii) umožňuje použít běžná zařízení pro výrobu katalyzátorů, (iv) umožňuje vycházet z běžně dostupných materiálů.

Příklady uskutečnění vynálezu

45 Příklad 1

Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 se provádí tak, že se mezoporézní silika SBA-15, vysušená při teplotě 100 °C po dobu 18 h, vlhčí 1% roztokem alginátu a pak se vzniklá pasta extruduje do 2% roztoku chloridu vápenatého. Vzniklé extrudáty mezoporézní siliky SBA-15 se poté vyjmou z roztoku, promyjí na síť demineralizovanou vodou, suší při teplotě 65 °C po dobu 24 h a žihají při teplotě 550 °C po dobu 6 hodin s nárůstem teploty 1 °C za minutu.

Charakteristika vyrobených extrudátů mezoporézní siliky SBA-15:

55

Parametr	Hodnota	Rožměř
Celkový intruzní objem	2,67	cm ³ /g
Celkový specifický povrch	588,10	m ² /g
Velikost mezopórů	4,85	nm
Velikost makropórů	757,40	nm
Objem makropórů	1,99	cm ³ /g
Objem mezopórů	0,68	cm ³ /g

Příklad 2

- 5 Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se mezoporézní silika SBA-15 suší při teplotě 140 °C po dobu 8 hodin, vlhčí 2% roztokem alginátu a extruduje do 4% roztoku chloridu vápenatého. Získané extrudáty mezoporézní siliky SBA-15 se suší při teplotě 80 °C po dobu 8 hodin a žíhají při teplotě 500 °C po dobu 10 hodin s nárůstem teploty 1,5 °C za minutu.

- 10 Charakteristika vyrobených extrudátů mezoporézní siliky SBA-15:

Parametr	Hodnota	Rožměř
Celkový intruzní objem	2,49	cm ³ /g
Celkový specifický povrch	595,30	m ² /g
Velikost mezopórů	4,85	nm
Velikost makropórů	615,80	nm
Objem makropórů	1,77	cm ³ /g
Objem mezopórů	0,72	cm ³ /g

Příklad 3

- 15 Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se mezoporézní silika SBA-15 vlhčí 4% roztokem alginátu.

Charakteristika vyrobených extrudátů mezoporézní siliky SBA-15:

Parametr	Hodnota	Rožměř
Celkový intruzní objem	1,86	cm ³ /g
Celkový specifický povrch	487,60	m ² /g
Velikost mezopórů	4,85	nm
Velikost makropórů	494,10	nm
Objem makropórů	1,17	cm ³ /g
Objem mezopórů	0,69	cm ³ /g

20

Příklad 4

- 25 Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se vzniklá pasta mezoporézní siliky SBA-15 a roztoku alginátu extruduje do 2% roztoku dusičnanu kobaltnatého a místo mezoporézní siliky SBA-15 se použije Ti-SBA-15, tj. mezoporézní silika s obsahem titanu.

Příklad 5

- 30 Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se vzniklá pasta mezoporézní siliky SBA-15 a roztoku alginátu extruduje do 2% roztoku dusičnanu nikelnatého.

Příklad 6

5 Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se vzniklá pasta mezoporézní siliky SBA-15 a roztoku alginátu extruduje do 2% roztoku dusičnanu hlinitého a místo mezoporézní siliky SBA-15 se použije Al-SBA-15, tj. mezoporézní silika s obsahem hliníku.

Příklad 7

10 Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se vzniklá pasta mezoporézní siliky SBA-15 a roztoku alginátu extruduje do 2% roztoku síranu vanadylu.

Příklad 8

15 Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se vzniklá pasta mezoporézní siliky SBA-15 a roztoku alginátu extruduje do 2% roztoku chloridu zirkonylu a místo mezoporézní siliky SBA-15 se použije Zr-SBA-15, tj. mezoporézní silika s obsahem zirkonu.

20

Průmyslová využitelnost

25 Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15 podle vynálezu je průmyslově využitelný při výrobě heterogenních katalyzátorů nebo sorpčních materiálů pro plyny a kapaliny.

PATENTOVÉ NÁROKY

30

1. Způsob extrudace mezoporézní siliky SBA-15, **vyznačující se tím**, že se mezoporézní silika SBA-15 suší při teplotě 80 až 140 °C po dobu 6 až 24 hodin, následně se vlhčí vodným roztokem obsahujícím 0,5 až 5 % hmotn. alginátu, pak se extruduje do roztoku pro srážení alginátu obsahujícího 1 až 5 % hmotn. alespoň jedné soli obsahující kationty vybrané ze skupiny zahrnující Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , VO^{2+} a ZrO_2^{2+} , pak se vzniklé extrudáty z roztoku vyjmou, promyjí demineralizovanou vodou, suší při teplotě 60 až 90 °C po dobu 8 až 24 hodin a pak se žihají při teplotě 450 až 600 °C po dobu 4 až 12 hodin s rychlostí ohřevu 0,5 až 2 °C/min.
- 40 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že mezoporézní silika SBA-15 obsahuje alespoň jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující hliník, zirkon a titan.