

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

308 123

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B01J 29/40 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-302**
(22) Přihlášeno: **22.06.2018**
(40) Zveřejněno: **15.01.2020**
(Věstník č. 3/2020)
(47) Uděleno: **04.12.2019**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **15.01.2020**
(Věstník č. 3/2020)

(56) Relevantní dokumenty:
CZ 298836 B1; US 5741906 A; CN 102658195 A; WO 2018065474 A; CN 103772204 A.

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

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

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby tvarovaného katalyzátoru s
dealuminovaným zeolitem ZSM-5**

(57) Anotace:
Způsob výroby tvarovaného katalyzátoru s
dealuminovaným zeolitem ZSM-5 spočívá v tom, že k 30
až 40 hmotnostním dílům práškového dealuminovaného
zeolitu ZSM-5 obsahujícího tetrapropylamoniové
kationty se přidá 15 až 25 hmotnostních dílů
tetraethylorthosilikátu, 6 až 9 hmotnostních dílů
alespoň jedné složky obsahující oleylovou skupinu a 2 až 8
hmotnostních dílů polyethylenglykolu o molekulové
hmotnosti 400 g/mol. Výsledná směs se protlačuje přes
matici s otvory o velikosti 2 až 3 mm. Vzniklé extrudáty
se vysuší při teplotě 90 až 110 °C a poté kalcinují
v proudu vzduchu při teplotě 520 až 540 °C po dobu 8 až
10 hodin. Složkou obsahující oleylovou skupinu může
být kyselina olejová nebo rostlinný olej.

CZ 308123 B6

Způsob výroby tvarovaného katalyzátoru s dealuminovaným zeolitem ZSM-5

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby tvarovaného katalyzátoru s dealuminovaným zeolitem ZSM-5 použitelného v reakcích, kde je výhodná řízená kyselost katalyzátoru.

Dosavadní stav techniky

Dealuminované zeolity, u kterých byla po předchozí syntéze část Al atomů ze struktury odstraněna za účelem snížení počtu kyselých center, nacházejí uplatnění v řadě katalytických procesů. Vedle masově používaného dealuminovaného zeolitu Y, u něhož dealuminace zvyšuje hydrotermální stabilitu, se uplatňuje také částečně dealuminovaný zeolit ZSM-5, u něhož řízená dealuminace umožňuje řízenou kyselost, která je výhodná v řadě katalytických procesů. V průmyslovém měřítku však musí být zeolit použit nikoliv ve formě prášku, ale tvarovaný a prachu prostý. Řízená kyselost jako žádoucí vlastnost finálního katalyzátoru znemožňuje použití jakýchkoliv poživ i dalších přídavných látek obsahujících Al i kationty alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin v tvarovací hmotě.

Záleží také na tom, jakým způsobem byl práškový zeolit ZSM-5 dealuminován a v jakém stavu před dealuminací byl. Zeolit ZSM-5 se běžně vyrábí za přítomnosti značného množství tetrapropylamoniových kationtů (dále též TPA⁺) v reakční směsi při hydrotermální krystalizaci zeolitu. Tyto TPA⁺ kationty jsou během hydrotermální krystalizace zabudovány uvnitř struktury a lze je odstranit následnou kalcinací promytého a vysušeného zeolitu. Zeolit ZSM-5 lze dealuminovat též až po kalcinaci, pro adjustaci řízené kyselosti je však výhodné dealuminovat pouze vysušený práškový zeolit, neboť v takových případech dealuminace probíhá pouze částečně, a to zejména na povrchu, neboť póry zeolitu jsou přinejmenším zčásti blokovány TPA⁺ kationty. Důsledkem dealuminace je pak přinejmenším částečný rozpad sekundárních částic (aglomerátů) zeolitického prášku, což spolu s přítomností TPA⁺ kationtů, které se do značné míry chovají jako povrchově aktivní látky, vede k tixotropii, která způsobuje problematické chování zejména v hydrofilním prostředí. Za těchto okolností není snadné připravit z práškového zeolitu ZSM-5 obsahujícího TPA⁺ kationty extrudáty vhodné pro průmyslové aplikace. Je ovšem možné TPA⁺ kationty odstranit kalcinací ještě před tvarováním, ale technologicky mnohem výhodnější je nejprve připravit extrudáty a ty pak kalcinovat, neboť konečná kalcinace extrudátů se musí provádět v každém případě už kvůli odstranění vody přítomné v pórech, která zůstává v extrudátech po pouhém vysušení přítomna. Proto je výhodné kalcinovat až finální extrudovaný katalyzátor, což vede k nutnosti vyrovnat se s tixotropií zeolitického prášku při omezujících podmínkách daných požadovanou řízenou kyselostí, kterým vyhovuje pouze alkálií prosté křemičité pojivo. Například prášková silika je možným pojivem, pro tvarování i finální vlastnosti je však výhodnější kapalný zdroj SiO₂ vzhledem k mnohem menším částicím pojiva a tím i mnohem lepší homogenitě katalyzátoru. To vede z prvního pohledu k volbě křemičitého solu, ale tento sol jednak obsahuje alkálie, hlavně však hydrofilita křemičitého solu nijak nepotlačuje tixotropii, což velmi ztěžuje tvarování. Důležitou úlohou při tvarování dealuminovaného zeolitu ZSM-5 obsahujícího TPA⁺ kationty je proto nalezení vhodného pojiva i dalších přísad tak, aby se tvarovací hmota nechovala tixotropně a její vlastnosti umožnily protlačování extrudátů přes matrici.

Obecně vzato, postupy přípravy dealuminovaných zeolitických katalyzátorů ZSM-5 pro průmyslové procesy se patentové literatuře příliš nevyskytují. Použití dealuminovaného ZSM-5 je uvedeno ve způsobu syntézy diizopropylaminu z roku 2014 [CN 103772204 A, Xu Tong, Al Mobin, Qiao Kai, Li Yuancheng, Yuan Yi], v němž se uvádí jako katalyzátor zeolit ZSM-5 převedený iontovou výměnou do draselné formy po předchozí dealuminaci a desilikaci, avšak tento katalyzátor není nikterak tvarován, takže jeho použití v průmyslovém procesu je tímto

značně omezeno.

Korejský dokument z roku 2003 [KR 20030047252 A, Yoon Yeong Gi] popisuje katalytickou jednotku pro snížení uhlovodíkových emisí, v níž se rovněž vyskytuje dealuminovaný ZSM-5, avšak v tomto katalyzátoru je rovněž přítomna aktivovaná alumina, což je nevýhodné, pokud je třeba řízená kyselost katalyzátoru.

Dealuminovaný ZSM-5 v tvarované formě je použit také pro dealkylaci alkyaromátů. Jako pojivo pro jeho tvarování je použita silika buď v práškové formě, jako gelovitá sraženina či gel nebo jako křemičitý sol [WO 2018065474 A1, Li Hong-Xin, Sabater Pujadas Gisela, Van Vengchel Ingrid, Yanson Yuriy].

Všechny výše uvedené postupy mají nějakou nevýhodu. Buď neřeší tvarování zeolitického prášku, nebo je v katalyzátoru přítomna alumina, případně, pokud je jako pojivo použita silika, je buď prášková, což vede k menší homogenitě tvarovací hmoty, nebo je ve formě gelu či křemičitého solu, což díky hydrofilitě vede k tixotropii, pokud jsou v dealuminovaném zeolitu ZSM-5 přítomny TPA⁺ kationty.

Výše uvedené nevýhody alespoň zčásti odstraňuje způsob výroby tvarovaného katalyzátoru s dealuminovaným zeolitem ZSM-5 podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Způsob výroby tvarovaného katalyzátoru s dealuminovaným zeolitem ZSM-5, charakterizovaný tím, že k 30 až 40 hmotnostním dílům práškového dealuminovaného zeolitu ZSM-5 obsahujícího tetrapropylamoniové kationty se přidá 15 až 25 hmotnostních dílů tetraethylorthosilikátu, 6 až 9 hmotnostních dílů alespoň jedné složky obsahující oleylovou skupinu a 2 až 8 hmotnostních dílů polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 400 g/mol, výsledná směs se protlačuje přes matici s otvory o velikosti 2 až 3 mm, vzniklé extrudáty se vysuší při teplotě 90 až 110 °C a poté kalcinují v proudu vzduchu při teplotě 520 až 540 °C po dobu 8 až 10 hodin.

Výhodný způsob výroby tvarovaného katalyzátoru s dealuminovaným zeolitem ZSM-5, charakterizovaný tím, že složkou obsahující oleylovou skupinu je kyselina olejová.

Další výhodný způsob výroby tvarovaného katalyzátoru s dealuminovaným zeolitem ZSM-5, charakterizovaný tím, že složkou obsahující oleylovou skupinu je rostlinný olej.

Podstata způsobu výroby tvarovaného katalyzátoru s dealuminovaným zeolitem ZSM-5 podle vynálezu je založena na takovém složení tvarovací směsi, které potlačuje tixotropní chování práškového dealuminovaného zeolitu ZSM-5 obsahujícího tetrapropylamoniové kationty, a přitom dodává tvarovací směsi potřebnou tekutost nezávisle na stavu klidu či pohybu hmoty při dostatečné plasticitě, která umožňuje rotaci ve šneku extrudéru, avšak bez problematické lepivosti. Tyto vlastnosti jsou dosaženy současným použitím kapalného, avšak zcela bezvodého zdroje siliky (tetraethylorthosilikátu), bezvodé povrchově aktivní látky (olejové nebo oleylovou skupinu obsahující složky) a kapalného polyethylenglykolu dodávajícího tvarovací směsi plasticitu. Kapalné, avšak zcela bezvodé složky tvarovací směsi také umožňují prodloužit dobu zpracovatelnosti tvarovací směsi, neboť vzhledem k nepřítomnosti vody nedochází k rychlé hydrolyze tetraethylorthosilikátu, která by vedla ke ztrátě tekutosti tvarovací směsi.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Způsob výroby tvarovaného katalyzátoru s dealuminovaným zeolitem ZSM-5 obsahujícího TPA⁺ kationty

5 V misce bylo pečlivě smícháno a zahrnuto 40 g práškového dealuminovaného zeolitu ZSM-5, 22 g tetraethylorthosilikátu (dále též TEOS), 7 g kyseliny olejové a 7 g polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 400 g/mol (dále též PEG 400). Výsledná směs byla protlačena přes matrici s kruhovými otvory o průměru 2 mm. Vzniklé extrudáty byly vysušeny při teplotě 105 °C a poté kalcinovány v peci v proudu vzduchu o rychlosti 3 l/min na misce s nárůstem teploty 0,6 °C/min na teplotu 540 °C s prodlevou 8 h.

10

Příklad 2

Způsob výroby tvarovaného katalyzátoru s dealuminovaným zeolitem ZSM-5 obsahujícího TPA⁺ kationty s pozměněnými poměry některých složek tvarovací směsi oproti příkladu 1

15

V misce bylo pečlivě smícháno a zahrnuto 30 g práškového dealuminovaného zeolitu ZSM-5, 16,5 g TEOS, 9 g rostlinného oleje a 2,625 g PEG 400. Výsledná směs byla protlačena přes matrici s kruhovými otvory o průměru 3 mm. Vzniklé extrudáty byly vysušeny při teplotě 95 °C a poté kalcinovány v peci v proudu vzduchu o rychlosti 3 l/min na misce s nárůstem teploty 0,5 °C/min na teplotu 520 °C s prodlevou 10 h.

20

Příklad 3

25 Srovnávací příklad přípravy tvarovaného dealuminovaného zeolitu ZSM-5 obsahujícího TPA⁺ kationty za použití vodného křemičitého solu

V misce bylo pečlivě smícháno a zahrnuto 40 g práškového dealuminovaného zeolitu ZSM-5, 22 g křemičitého solu obsahujícího 30 % hmotn. SiO₂ stabilizovaného amoniakem, 8 g 2% vodného roztoku cetyltrimethylamoniumbromidu a 2 g PEG 400. Takto připravená směs byla ale příliš tekutá a po protlačení přes matrici s kruhovými otvory o průměru 3 mm nevnikly extrudáty, ale vytekla tekutá jednodlitá hmota. Po přidání 2,5 g práškového dealuminovaného zeolitu ZSM-5 k této směsi se tekutost tvarovací hmoty znatelně snížila, avšak hmota se chovala tixotropně, což znamenalo, že v klidu byla téměř netekutá, ale jakýmkoliv mícháním či otáčivým pohybem ve šneku extrudátu ztekutěla natolik, že opět extrudáty nevznikly. Nakonec bylo k hmotě uvedeného složení znovu přidáno 2,5 g prášku dealuminovaného zeolitu ZSM-5, ale směs se stala hrdkovitou a netvarovatelnou.

30

35

40 Průmyslová využitelnost

Způsob výroby tvarovaného katalyzátoru s dealuminovaným zeolitem ZSM-5 je průmyslově využitelný při výrobě katalyzátoru použitelného v reakcích, kde je výhodná řízená kyselost katalyzátoru.

45

PATENTOVÉ NÁROKY

50

1. Způsob výroby tvarovaného katalyzátoru s dealuminovaným zeolitem ZSM-5, **vyznačující se tím**, že k 30 až 40 hmotnostním dílům práškového dealuminovaného zeolitu ZSM-5 obsahujícího tetrapropylamoniové kationty se přidá 15 až 25 hmotnostních dílů tetraethylorthosilikátu, 6 až 9 hmotnostních dílů alespoň jedné složky obsahující olejovou skupinu a 2 až 8 hmotnostních dílů polyethylenglykolu o molekulové hmotnosti 400 g/mol,

55

výsledná směs se protlačuje přes matrici s otvory o velikosti 2 až 3 mm, vzniklé extrudáty se vysuší při teplotě 90 až 110 °C a poté kalcinují v proudu vzduchu při teplotě 520 až 540 °C po dobu 8 až 10 hodin.

- 5 2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že složkou obsahující oleylovou skupinu je kyselina olejová.
3. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že složkou obsahující oleylovou skupinu je rostlinný olej.

10