

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244124 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **433556**

(22) Data zgłoszenia: **2020.04.15**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.10.18 BUP 29/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.04 WUP 49/2023**

(51) MKP:

C01B 39/04 (2006.01)

C01B 33/26 (2006.01)

-
- (73) Uprawniony z patentu:
**UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU, Poznań, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
**AGNIESZKA FELICZAK-GUZIŁ,
Łagiewniki Kościelne, PL
IZABELA NOWAK, Swarzędz, PL
EWELINA MUSIELAK, Gostyń, PL**
- (74) Pełnomocnik:
**rzecz. pat. Joanna Matkowska-Peszko,
Poznań, PL**
-

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania zeolitów hierarchicznych syntezowanych na bazie fojazytu
oraz niejonowych środków strukturotwórczych**

PL 244124 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zeolitów hierarchicznych syntezowanych na bazie fojazytu oraz niejonowych środków strukturotwórczych charakteryzującego się pierwotną porowatością w zakresie poniżej 2 nm oraz niejonowych środków strukturotwórczych.

Zeolity (krystaliczne glinokrzemiany o ogólnym wzorze $Me_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}]zH_2O$, gdzie Me – kationy o ładunku n (+1 i/lub +2), $y/x = 1-5$ oraz $z/x = 1-4$), to materiały mikroporowate o rozmiarze porów < 2 nm według klasyfikacji IUPAC charakteryzujące się między innymi obecnością mocnych centrów kwasowych, ściśle zdefiniowanego systemu porów oraz dużej powierzchni właściwej. Ich główną wadą jest to, że materiały te wykazują ograniczenia dyfuzyjne dla bardziej rozgałęzionych cząsteczek, a transport reagentów o rozmiarach zbliżonych do średnicy mikroporów jest utrudniony, stąd w reakcji katalitycznej bierze udział jedynie zewnętrzna część ziarna zeolitu a jego wnętrze jest katalitycznie nieaktywne. Niedoskonałości te, można wyeliminować poprzez zastosowanie tzw. zeolitów hierarchicznych, charakteryzujących się posiadaniem wtórnej porowatości czyli obecnością co najmniej jednego, dodatkowego układu porów, głównie w zakresie mezoporów od 2 nm do 50 nm według klasyfikacji IUPAC. W porównaniu do klasycznych zeolitów zastosowanie zeolitów hierarchicznych jako katalizatorów reakcji katalitycznych może wpływać na zwiększenie aktywności katalitycznej oraz zmniejszenie podatności katalizatora na dezaktywację co zostało przedstawione w publikacji M. Hartmann, A. Gonche, W. Schwieger, *Chemical Society Reviews*, 2016, 45, 3313; R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk, *ChemCatChem Catalysis*, 2011, 3, 67, A. Feliczak-Guzik, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 259, 33–45. Dodatkowo, materiały te, w porównaniu do mikroporowatych zeolitów, eliminują ograniczenia dyfuzyjne dla większych i rozgałęzionych cząsteczek o rozmiarach zbliżonych do średnicy mikroporów. Problem ten został omówiony w publikacji przez J.M. Müller, G.C. Mesquita, S.M. Franco, L.D. Borges, J.L. deMacedo, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Microporous Mesoporous Materials*, 2015, 204, 50.

Znanych jest szereg procedur otrzymywania materiałów hierarchicznych obejmujących między innymi zastosowanie zarodków zeolitów, twarde/miękkie templatowanie czy też dealuminację bądź desilikację przedstawione w E. Koohsaryan, M. Anbia, *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37, 447–467; Karge, G. Hellmut, Weitkamp and Jens, Springer-Verlag, *Molecular sieves science and technology, in Post-synthesis modification I*, ed., Berlin Heidelberg, 2002, vol. 3. Dotychczas zeolity hierarchiczne otrzymuje się poprzez:

- zastosowanie techniki napyłania surfaktantem F127 [US2010/0297002A1; <https://patents.google.com/patent/US20100297002A1>];
- syntezę materiałów hierarchicznych na bazie wszystkich zeolitów ujętych w „Atlas of zeolite framework types”, 5th revised Edition, 2001 z zastosowaniem niejonowych środków strukturotwórczych w środowisku kwaśnym, z dodatkiem 400 μ l (0,1%) wody amoniakalnej przy użyciu ultradźwięków [EP1627853B1; <https://patents.google.com/patent/EP1627853B1/en>];
- syntezę mezoporowatego zeolitu typu fojazytu z zastosowaniem amfifilowego organosilanu, którym jest chlorek [N,N-trimetylo-3-(trimetoksylilo)propylo]oktadecylo-dimetyloamoniowy (TPOAC) jako środka strukturotwórczego [CN103214003B; <https://patents.google.com/patent/CN103214003B>];
- syntezę zeolitów hierarchicznych typu fojazytu i ich zastosowania jako adsorbentów zeolitycznych w postaci aglomeratów z niskim poziomem spoiwa [EP3177381; <https://grab.uprp.pl/sites/PatentyEuropejskie/PatentyEuropejskie/Patenty%20europejskie/EP3177381T3.pdf>]. Synteza zaproponowana przez twórców wynalazku bazuje na zmieszaniu roztworu glinianu zawierającego 119 g wodorotlenku sodu (NaOH) oraz 128 g trihydratu tlenku glinu ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, zawierający 65,2% wagowych Al_2O_3) i 195,5 g wody z roztworem krzemianu zawierającego 565,3 g krzemianu sodu, 55,3 g NaOH i 1997,5 g wody. Następnie do mieszaniny reakcyjnej wprowadzono 27,3 g roztworu TPOAC w 60% w MeOH, gdzie stosunek molowy TPOAC/ $Al_2O_3 = 0,04$;
- preparatykę syntetycznego fojazytu, otrzymywanego poprzez zastosowanie wodorotlenku sodu, koloidalnej krzemionki, proszku koloidalnego oraz komercyjnego zeolitu Y UOP (LZY-62) o wielkości kryształitów od 0,5 nm do 3 nm oraz stosunku molowym Si/Al, wynoszącym 2,5. W trakcie trwania syntezy modyfikacji poddano stosunek Si/Al oraz temperaturę syntezy [EP3089942B1; <https://patents.google.com/patent/EP3089942>];

- syntezę zeolitów hierarchicznych na bazie ZSM-5 oraz Na β . Synteza w/w materiałów bazowała na dodaniu do roztworu TPAOH (wodrotlenku tetrapropyloamoniowego), wody oraz glianianu sodu TPABr, całość poddano mieszaniu aż do całkowitego rozpuszczenia substratów. Następnie dodano ortokrzemian tetraetylu. Temperatura procesu wynosiła 338K [US8951498B2; <https://patents.google.com/patent/US8951498B2>];
- syntezę zeolitu hierarchicznego typu fujazytu o niższej zawartości sodu w stosunku do komercyjnego zeolitu Y [EP2570386; <https://patents.google.com/patent/EP2570386>].

Niejonowe środki strukturotwórcze to grupa związków, charakteryzujących się obecnością niejonowych grup hydrofilowych, w których część polarna jest bezpośrednio połączona z łańcuchem hydrofobowym. Grupy eterowe i alkoholowe stanowią najczęściej polarne głowy surfaktantów opisał w publikacji Zieliński R.: *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowanie*. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2009. Niejonowe środki strukturotwórcze, z punktu widzenia właściwości użytkowych, są tanie oraz biodegradowalne.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu otrzymywania zeolitów hierarchicznych syntezowanych na bazie fojazytu, charakteryzującego się pierwotną porowatością w zakresie poniżej 2 nm oraz niejonowych środków strukturotwórczych do uzyskania zeolitu hierarchicznego z dodatkowym układem porów.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania zeolitów hierarchicznych syntezowanych na bazie fojazytu oraz niejonowych środków strukturotwórczych charakteryzującego się pierwotną porowatością w zakresie poniżej 2 nm oraz niejonowych środków strukturotwórczych, który polega na dodaniu do mieszaniny reakcyjnej zawierającej wodę, alkohol etylowy i zeolit typu fojazyt oraz wodę amoniakalną, który polega na tym, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się niejonowy środek strukturotwórczy eter oktadecylowy glikolu polietylenowego w ilości 0,35 g (C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)_nOH, n~10) lub 0,35 g kopolimeru blokowego polioksypropylenowo-polioksyetylenowego, dalej uzyskaną mieszaninę poddaje się działaniu ultradźwięków o częstotliwości 37 kHz, w temperaturze 298 do 345K korzystnie 338K przez 15–45 minut korzystnie 30 minut, następnie do mieszaniny reakcyjnej przy ciągłym mieszaniu mieszadłem magnetycznym dodaje się ortokrzemian tetraetylu w ilości 0,28–1,00 g korzystnie 0,56 grama, przy czym proces grzania oraz mieszania mieszaniny reakcyjnej prowadzi się przez 1–18 korzystnie 4 h w temperaturze 298–345K korzystnie 338K, do uzyskania zeolitu hierarchicznego z dodatkowym układem porów, po czym z mieszaniny w znany sposób wyodrębnia się produkt.

Nieoczekiwanie okazało się, że zeolit hierarchiczny na bazie fojazytu oraz niejonowych środków strukturotwórczych, można otrzymać stosując znaną preparatykę materiału [A. Feliczak-Guzik, M. Sprynskyy, I. Nowak, M. Jaroniec, B. Buszewski, *Journal of Colloid and Interface Science* 2018, 516, 379–383; A. Feliczak-Guzik, M. Sprynskyy, I. Nowak, B. Buszewski, *Catalysts* 2018, 8, 31–43]. Do mieszaniny reakcyjnej zawierającej wodę, alkohol etylowy, zeolit komercyjny typu fojazytu, charakteryzującego się pierwotną porowatością w zakresie poniżej 2 nm oraz wodę amoniakalną dodaje się niejonowy środek strukturotwórczy np. eter oktadecylowy glikolu polietylenowego lub Pluronic F127 i poddaje działaniu ultradźwięków od 15 do 60 minut w temperaturze w zakresie od 298 do 353K. Następnie, całość przenosi się na mieszadło magnetyczne dodając TEOS w zakresie od 0,28 g do 1,12 g i miesza od 1 h do 24 h w temperaturze w zakresie od 298 do 353K, po czym z mieszaniny w znany sposób wyodrębnia się produkt.

Według wynalazku korzystnym jest prowadzenie procesu z zastosowaniem następujących ilości substratów: 0,5 g zeolitu komercyjnego posiadającego pierwotną porowatość w zakresie poniżej 2 nm, 0,35 g środka strukturotwórczego, 100 g wody, 60 g alkoholu etylowego, 1,25 g wody amoniakalnej oraz 0,56 g TEOS-u.

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku charakteryzuje się pełnym wykształceniem sygnałów charakterystycznych dla zeolitów hierarchicznych, obserwowanych na dyfraktogramach.

Zeolit hierarchiczny na bazie fojazytu posiadającego pierwotną porowatość w zakresie poniżej 2 nm oraz surfaktantów niejonowych wykazuje niską aktywność katalityczną, co może zostać zmodyfikowane na drodze modyfikacji postsyntetycznej lub bezpośrednio, w trakcie prowadzenia syntezy poprzez wprowadzenie jonów metali przejściowych, takich jak, np.: niob, ruten, platyna, pallad, wanad, tantal.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

0,5 g zeolitu typu fojazytu, charakteryzującego się pierwotną porowatością w zakresie poniżej 2 nm, zdyspergowano w mieszaninie zawierającej 0,35 g eteru oktadecylowego glikolu polietylenowego,

100 g wody, 60 g alkoholu etylowego oraz 1,25 g wody amoniakalnej i traktowano ultradźwiękami przez 30 minut. Następnie dodawano 0,56 g ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i mieszano przez 4 h. Uzyskany produkt przefiltrowano oraz przemywano mieszaniną woda-etanol. Surfaktant niejonowy usuwano w procesie kalcynacji w temperaturze 823K przez 5 h w atmosferze otoczenia.

Przykład II

0,5 g zeolitu typu fojazytu, charakteryzującego się pierwotną porowatością w zakresie poniżej 2 nm, zdyspergowano w mieszaninie zawierającej 0,35 g Pluronic F127, 100 g wody, 60 g alkoholu etylowego oraz 1,25 g wody amoniakalnej i traktowano ultradźwiękami przez 30 minut. Następnie dodawano 0,56 g ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) i mieszano przez 4 h. Uzyskany produkt przefiltrowano oraz przemywano mieszaniną woda-etanol. Surfaktant niejonowy usuwano w procesie kalcynacji w temperaturze 823K przez 5 h w atmosferze powietrza.

Przykład III

Postępowano analogicznie, jak w przykładzie I, zmieniając ilość TEOS na 0,28 g.

Przykład IV

Postępowano analogicznie, jak w przykładzie I, zmieniając ilość TEOS na 1,00 g.

Przykład V

Postępowano analogicznie, jak w przykładzie II, zmieniając ilość TEOS na 0,28 g.

Przykład VI

Postępowano analogicznie, jak w przykładzie II, zmieniając ilość TEOS na 1,00 g.

Przykład VII

Postępowano analogicznie, jak w przypadku I oraz II modyfikując czas traktowania ultradźwiękami na 15 minut.

Przykład VIII

Postępowano analogicznie, jak w przypadku I oraz II modyfikując czas traktowania ultradźwiękami na 45 minut.

Przykład IX

Postępowano analogicznie, jak w przypadku I oraz II modyfikując temperaturę syntezy na 298K.

Przykład X

Postępowano analogicznie, jak w przypadku I oraz II modyfikując temperaturę syntezy na 345K.

Przykład XI

Postępowano analogicznie, jak w przypadku I oraz II modyfikując czas ogrzewania/mieszania mieszaniny reakcyjnej na 1 h.

Przykład XII

Postępowano analogicznie, jak w przypadku I oraz II modyfikując czas ogrzewania/mieszania mieszaniny reakcyjnej na 18 h.

Według przykładów I–XII uzyskano zeolit hierarchiczny z dodatkowym układem porów.

Wyniki:

Na fig. 1 przedstawiono dyfraktogram zeolitu komercyjnego typu fojazytu oraz zeolitu hierarchicznego uzyskanego w przykładach od I do XII.

Na fig. 2 przedstawiono izotermy adsorpcji N₂ i odpowiadający im rozkład rozmiaru porów dla zeolitu hierarchicznego otrzymanego w przykładach od I do XII (część górna rysunku) oraz zeolitu komercyjnego typu fojazytu (część dolna rysunku).

W tabeli 1 przedstawiono parametry struktury porowatej dla zeolitu komercyjnego typu fojazytu oraz zeolitów hierarchicznych otrzymanych w przykładach od I do XII.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania zeolitów hierarchicznych syntezowanych na bazie fojazytu oraz niejonowych środków strukturotwórczych porowatością w zakresie poniżej 2 nm oraz niejonowych środków strukturotwórczych, który polega na dodaniu do mieszaniny reakcyjnej zawierającej wodę, alkohol etylowy i zeolit typu fojazyt oraz wodę amoniakalną, **znamienny tym**, że do mieszaniny reakcyjnej dodaje się niejonowy środek strukturotwórczy eter oktadecylowy glikolu polietylenowego w ilości 0,35 g (C₁₈H₃₇(OCH₂CH₂)_nOH, n~10) lub 0,35 g kopolimeru blokowego polioksypropylenowo-polioksyetylenowego, dalej uzyskaną mieszaninę poddaje się

działaniu ultradźwięków o częstotliwości 37 kHz, w temperaturze 298 do 345K korzystnie 338K przez 15–45 minut korzystnie 30 minut, następnie do mieszaniny reakcyjnej przy ciągłym mieszaniu mieszadłem magnetycznym dodaje się ortokrzemian tetraetylu w ilości 0,28–1,00 g korzystnie 0,56 grama, przy czym proces grzania oraz mieszania mieszaniny reakcyjnej prowadzi się przez 1–18 korzystnie 4 h w temperaturze 298–345K korzystnie 338K, do uzyskania zeolitu hierarchicznego z dodatkowym układem porów, po czym z mieszaniny w znany sposób wyodrębnia się produkt.

Rysunki

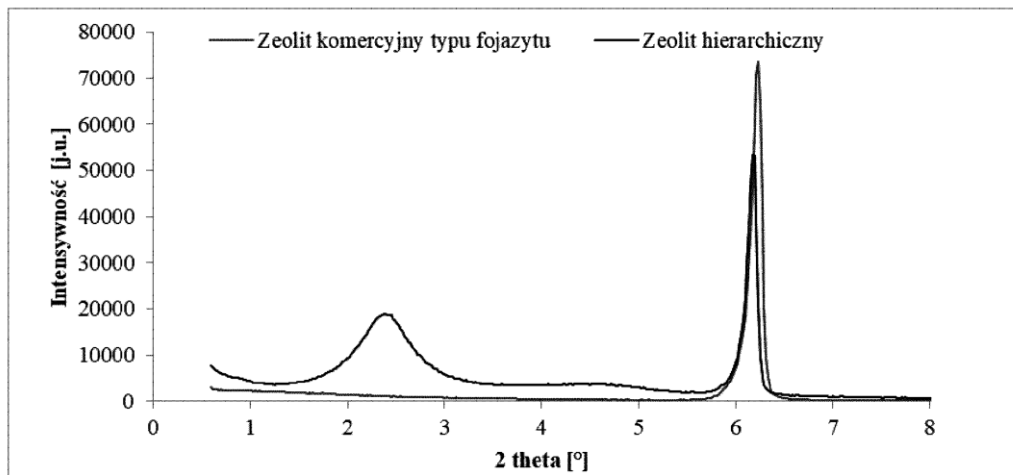


Fig. 1

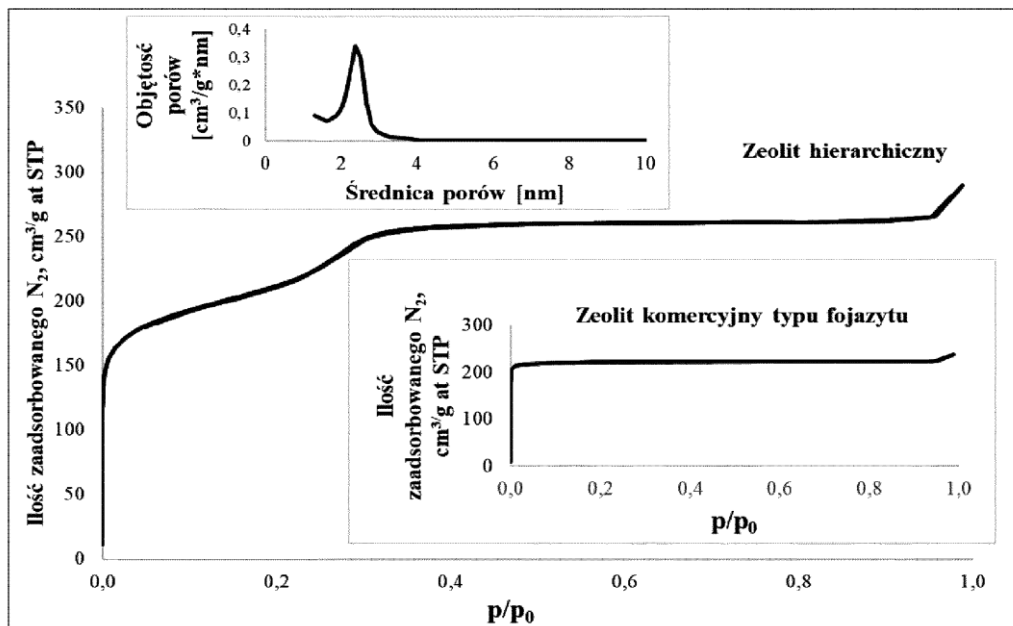


Fig. 2

Materiał	Powierzchnia właściwa BET (m ² /g)	Objętość porów (cm ³ /g)		Rozmiar mezoporów (nm)
		Całkowita objętość porów	Objętość mikroporów	
Zeolit komercyjny typu fojazytu	~720	~0,40	~0,35	-
Zeolit hierarchiczny	~750-1000	~0,45-0,65	~0,10-0,25	~3,0-4,0