

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2017-832

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C01B 39/04 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.12.2017**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **19.12.2018**
(Věstník č. 51/2018)

(71) Přihlašovatel:
Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., Ústí nad Labem, Ústí nad Labem-centrum, CZ
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. i., Praha 8, Libeň, CZ

(72) Původce:
Kinga Mlekodaj, Praha 8, Libeň, CZ
Veronika Pashkova, Praha 8, Libeň, CZ
Jiří Dědeček, Praha 8, Kobylisy, CZ
Dr. Ing. Věnceslava Tokarová, Ústí nad Labem, Krásné Březno, CZ

(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., tř. Budovatelů
2407/20, 434 01 Most

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob výroby zeolitu SSZ-13

(57) Anotace:
Způsob výroby zeolitu SSZ-13 spočívá v tom, že se ke směsi 90 až 110 hmotnostních dílů roztoku křemičitanu sodného obsahujícího 25 až 28 % hmotn. SiO₂ a 5 až 7 hmotnostních dílů zeolitu obsahujícího Si a Al v molárním poměru Si:Al = 1 až 30 přidá 50 až 55 hmotnostních dílů roztoku N,N,N-trimethyl-1-adamantylamoniumhydroxidu o koncentraci 38 až 42 % hmotn., vzniklá směs se míchá po dobu 30 min a pak proběhne syntéza v autoklávu při teplotě 135 až 145 °C po dobu 5 až 7 dní. Zeolitem může být zeolit Y, zeolit X, zeolit A, zeolit ZSM-5 nebo zeolit USY.

Způsob výroby zeolitu SSZ-13

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby zeolitu SSZ-13 použitelného jako katalyzátor pro konverzi methanolu na olefiny nebo k selektivní katalytické redukci oxidů dusíku.

10 Dosavadní stav techniky

Zeolit SSZ-13 s topologií mřížky analogickou v přírodě se vyskytujícímu zeolitu chabazit byl spolu s postupem jeho výroby patentován v roce 1985 firmou Chevron [Stacey I. Zones, US 4544538]. Tento zeolit SSZ-13 s molárním poměrem Si : Al větším než 5 : 1 má aplikační
15 potenciál, je použitelný jako katalyzátor v konverzi methanolu na olefiny nebo k selektivní katalytické redukci oxidů dusíku. Tento původní patent uvádí ve svých nárocích kromě vlastního zeolitu SSZ-13 také způsob jeho výroby založený na syntéze vycházející z vodné směsi obsahující kromě zdroje křemíku, hliníku (případně též jiných obdobných prvků jako Ge, resp. Ga) též roztok N,N,N-trimethyl-1-adamantylammonium hydroxidu nebo jiných obdobných
20 dusíkatých sloučenin. Krystalický zeolit SSZ-13 vzniká z této směsi při teplotě 100 °C, přičemž další patentové nároky upřesňují obecně udaný zdroj křemíku na koloidní suspenzi siliky nebo vodný roztok křemičitanu.

V dalších letech byly patentovány různé způsoby výroby zeolitu SSZ-13. Například způsoby
25 výroby vedoucí k zeolitu SSZ-13 o molárním poměru Si : Al menším než 7,5 : 1 [Bull Ivor, Moini Ahmad, Rai Mukta, WO 2010054034] nebo o molárním poměru Si : Al v rozsahu 7,5 až 25 : 1 a střední velikosti částic nad 1,5 μm [Ariga KO, Aoyama Hidekazu, EP 2368849], dále způsoby výroby zeolitu SSZ-13 nahrazující aspoň část drahé organodusíkaté sloučeniny použité v postupu dle patentu firmy Chevron levnějším tetramethylamoniumhydroxidem [Ivor Bull,
30 Mueller Ulrich, WO 2011064186].

Dále byl patentován způsob výroby zeolitu SSZ-13 z popílku [Liyang Liu, Xin Fang, Yanli Song, Shenglu Li, Tao Du, Shuai Che, CN 105314645] jako levného zdroje Si a Al a obdobně též
35 způsob výroby zeolitu SSZ-13 s použitím faujasitu [JP 2015101506, Yamaguchi Yoko, Tsuruta Shunji, Nakajima Akira].

Nevýhodou všech výše uvedených způsobů výroby zeolitu SSZ-13 je omezení obsahu Si a Al v zeolitu SSZ-13 buď na nízké, nebo vysoké molární poměry Si : Al.

40 Výše uvedené nevýhody alespoň zčásti odstraňuje způsob výroby zeolitu SSZ-13 podle vynálezu.

Podstata vynálezu

45 Způsob výroby zeolitu SSZ-13, charakterizovaný tím, že se ke směsi 90 až 110 hmotnostních dílů roztoku křemičitanu sodného obsahujícího 25 až 28 % hmotn. SiO₂ a 5 až 7 hmotnostních dílů zeolitu obsahujícího Si a Al v molárním poměru Si : Al = 1 až 30 : 1 přidá 50 až 55 hmotnostních dílů roztoku N,N,N-trimethyl-1-adamantylamoniumhydroxidu o koncentraci 38 až 42 % hmotn.,
50 vzniklá směs se míchá po dobu 30 min a pak proběhne syntéza v autoklávu při teplotě 135 až 145 °C po dobu 5 až 7 dní.

Výhodný způsob výroby zeolitu SSZ-13, charakterizovaný tím, že zeolitem je zeolit Y obsahující Si a Al v molárním poměru Si : Al = 2 až 3 : 1.

55 Další výhodný způsob výroby zeolitu SSZ-13, charakterizovaný tím, že zeolitem je zeolit X

obsahující Si a Al v molárním poměru Si : Al = 1 až 2: 1.

Další výhodný způsob výroby zeolitu SSZ-13, charakterizovaný tím, že zeolitem je zeolit A obsahující Si a Al v molárním poměru Si : Al = 1 až 1,2 : 1.

5

Další výhodný způsob výroby zeolitu SSZ-13, charakterizovaný tím, že zeolitem je zeolit ZSM-5 obsahující Si a Al v molárním poměru Si : Al = 12 až 15 : 1.

10

Další výhodný způsob výroby zeolitu SSZ-13, charakterizovaný tím, že zeolitem je zeolit USY obsahující Si a Al v molárním poměru Si : Al = 6 až 30 : 1.

15

Podstatou způsob výroby zeolitu SSZ-13 podle vynálezu je použití různých typů zeolitu jako zdroje Si i Al k syntéze zeolitu SSZ-13, které vede k řízenému molárnímu poměru Si : Al ve výsledném zeolitu SSZ-13 v širokém rozsahu. Dosažení vyššího molárního poměru u zeolitu SSZ-13 vede k silnějším centrům kvůli větší vzdálenosti mezi nimi, větší rozsah molárního poměru Si : Al v produktu umožňuje ladit obsah Al podle cílové katalytické aplikace a tím zlepšuje uplatnění v průmyslu. I v rámci jedné zeolitické struktury (FAU, tj. faujasit) různé typy této zeolitické struktury, lišící se molárním poměrem Si : Al, běžně značené X, Y a USY, poskytují různé molární poměry Si : Al ve výsledném zeolitu SSZ-13. Obzvláště výhodné pro syntézu SSZ-13 je použití zeolitu A, který je mnohem levnější než všechny ostatní syntetické zeolity, vyráběné pro aplikace v katalýze, neboť tento zeolit se vyrábí pro masové použití v pracích prášcích.

20

25

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

30

Ke 240 g destilované vody bylo přidáno 100 g roztoku křemičitanu sodného obsahujícího 26,5 % hmotn. SiO₂ a po míchání této směsi po dobu 15 min bylo přidáno 6 g zeolitu Y v sodné formě s molárním poměrem Si: Al = 2,8 : 1 jako jediného zdroje Al s následným mícháním výsledné směsi po dobu 30 min. Poté bylo přidáno 52,6 g roztoku N,N,N-trimethyl-1-adamantylamoniumhydroxidu o koncentraci 40 % hmotn., směs byla po dobu dalších 30 min

35

míchána a pak umístěna do autoklávu rotujícího v sušárně, kde proběhla tvorba struktury zeolitu SSZ-13 při teplotě 140 °C s dobou syntézy 6 dní. Po syntéze byla pevná fáze izolována, promyta destilovanou vodou, sušena při teplotě 77 °C a poté kalcinována v proudu vzduchu s nárůstem teploty 1 °C/min na teplotu 500 °C s prodlevou 24 hodin.

40

Produkt měl dle RTG difrakce strukturu zeolitu SSZ-13 a molární poměr Si : Al = 7 : 1,0.

Příklad 2

45

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 byl proveden podle příkladu 1 jen s tím rozdílem, že místo zeolitu Y byl použit zeolit X v sodné formě s molárním poměrem Si : Al = 1,2 : 1 o stejné hmotnosti.

Produkt měl dle RTG difrakce strukturu zeolitu SSZ-13 a molární poměr Si : Al = 5,2 : 1.

50

Příklad 3

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 byl proveden podle příkladu 1 jen s tím rozdílem, že místo zeolitu Y byl použit zeolit A v sodné formě s molárním poměrem Si : Al = 1 : 1 o stejné hmotnosti.

55

Produkt měl dle RTG difrakce strukturu zeolitu SSZ-13 a molární poměr Si : Al = 5,6 : 1.

Příklad 4

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 byl proveden podle příkladu 1 jen s tím rozdílem, že místo zeolitu Y byl použit zeolit ZSM-5 v sodné formě s molárním poměrem Si : Al = 12,5 : 1 o stejné hmotnosti.

Produkt měl dle RTG difrakce strukturu zeolitu SSZ-13 a molární poměr Si : Al = 12,9 : 1.

10 Příklad 5

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 byl proveden podle příkladu 1 jen s tím rozdílem, že místo běžného zeolitu Y s obvyklým molárním poměrem Si : Al = 2 až 3 : 1 byl použit průmyslově dealuminovaný ultrastabilní zeolit Y (USY) s poměrem Si : Al = 6 : 1 v sodné formě o stejné hmotnosti.

Produkt měl dle RTG difrakce strukturu zeolitu SSZ-13 a molární poměr Si : Al = 11,6 : 1.

20 Příklad 6

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 byl proveden podle příkladu 1 jen s tím rozdílem, že místo běžného zeolitu Y s obvyklým molárním poměrem Si : Al = 2 až 3 : 1 byl použit průmyslově dealuminovaný ultrastabilní zeolit Y (USY) s poměrem Si : Al = 30 : 1 v sodné formě o stejné hmotnosti.

Produkt měl dle RTG difrakce strukturu zeolitu SSZ-13 a molární poměr Si : Al = 16 : 1.

30

Průmyslová využitelnost

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 podle vynálezu je průmyslově využitelný pro výrobu katalyzátoru pro konverzi methanolu na olefiny nebo k selektivní katalytické redukci oxidů dusíku.

35

PATENTOVÉ NÁROKY

40

1. Způsob výroby zeolitu SSZ-13, **vyznačující se tím**, že se ke směsi 90 až 110 hmotnostních dílů roztoku křemičitanu sodného obsahujícího 25 až 28 % hmotn. SiO₂ a 5 až 7 hmotnostních dílů zeolitu obsahujícího Si a Al v molárním poměru Si : Al = 1 až 30 : 1 přidá 50 až 55 hmotnostních dílů roztoku N,N,N-trimethyl-1-adamantylamoniumhydroxidu o koncentraci 38 až 42 % hmotn., vzniklá směs se míchá po dobu 30 min a pak proběhne syntéza v autoklávu při teplotě 135 až 145 °C po dobu 5 až 7 dní.

45

2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolitem je zeolit Y obsahující Si a Al v molárním poměru Si : Al = 2 až 3 : 1.

50

3. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolitem je zeolit X obsahující Si a Al v molárním poměru Si : Al = 1 až 2 : 1.

4. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolitem je zeolit A obsahující Si a Al v molárním poměru Si : Al = 1 až 1,2 : 1.

55

5. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolitem je zeolit ZSM-5 obsahující Si a Al v molárním poměru Si : Al = 12 až 15 : 1.
- 5 6. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zeolitem je zeolit USY obsahující Si a Al v molárním poměru Si : Al = 6 až 30 : 1.