

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 536

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C01B 39/44 (2006.01)

B01J 29/65 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2017-705**
(22) Přihlášeno: **02.11.2017**
(40) Zveřejněno: **14.11.2018**
(Věstník č. 46/2018)
(47) Uděleno: **03.10.2018**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **14.11.2018**
(Věstník č. 46/2018)

(56) Relevantní dokumenty:

CN 103058222 A; CN 102464337 A; EP 2917151 A; EP 2133309 A; FR 2578829 A; EP 0012473 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., tř. Budovatelů
2407/20, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby zeolitu ferrierit

(57) Anotace:
Způsob výroby zeolitu ferrierit spočívá v tom, že se
nejprve smíchá 10 hmotnostních dílů práškového
aluminosilikátu se 2,5 až 12 hmotnostními díly zdroje
křemíku obsahujícího 25 až 99 % hmotn. SiO₂, pak se
přidá 0,4 až 0,6 hmotnostních dílů NaOH, 0,8 až 1
hmotnostní díl KOH, 0,2 až 0,4 hmotnostních dílů
očkovacích krystalů zeolitu ferrierit a 50 až 60
hmotnostních dílů vody, pak se vzniklá směs míchá 10 až
20 min a poté se podrobí hydrotermální syntéze při
teplotě 155 až 165 °C v autoklávu po dobu 70 až 100
hodin. Jako zdroj křemíku se může použít amorfni silika
nebo křemičitý sol.

CZ 307536 B6

Způsob výroby zeolitu ferrierit

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby zeolitu ferrierit použitelného jako katalyzátor při izomeraci lineárních olefinů na izoolefiny a při selektivní katalytické redukci oxidů dusíku v odpadních plynech.

10

Dosavadní stav techniky

Zeolit ferrierit patří mezi aluminosilikátové zeolity s vyšším obsahem Al ve skeletu a v oblasti katalýzy má své specifické aplikace, mezi které patří například selektivní katalytická redukce oxidů dusíku v odpadních plynech na dusík a izomerace lineárních alkenů na rozvětvené. Proto je také patentována řada katalyzátorů na bázi zeolitu ferrierit modifikovaného postsyntézními úpravami. Syntézy zeolitu ferrierit jsou také patentovány. Například se jedná o syntézu malých krystalů zeolitu ferrierit vycházející ze siliky jako zdroje Si, aluminy a dalších surovin zahrnujících též organické látky řídící vznik ferrieritové struktury [Petushkov Anton, Li Hong Xin, Cormier William, IN 3946DEN2015] nebo jiný postup syntézy zeolitu ferrierit [Cormier William E, Sand Leonard B, US 4017590]. Další způsob syntézy zeolitu ferrierit vychází ze zdroje Si, zdroje Al, alkálie a organické látky řídící vznik dané struktury [Long Shen, Yongmin Qiao, Huiyu Du, CN 102530979], [Pasquale Gary Michael, Murray Brendan Dermot, ZA9604757], [Evans Wayne E, US 4795623], [Vaughan David Evan William, Edward Grant Campbell, US 4088739] s přidavkem lithia během hydrotermální syntézy. Nevýhodou těchto postupů je použití samostatných surovin jako zdrojů Si a Al. Při hydrotermální syntéze ferrieritové struktury nedochází totiž k úplnému rozpouštění pevných složek s následnou krystalizací z roztoku, ale uplatňuje se též částečně mechanismus přestavby pevné fáze na danou krystalickou strukturu. Pokud pevná fáze obsahuje pouze Si nebo pouze Al, má to za následek nedokonalou homogenitu v distribuci Si a Al v zeolitu ferrierit.

Homogenního prostředí při syntéze zeolitu ferrierit se dosahuje použitím roztoku křemičitanu sodného či draselného nebo jejich kombinace jako zdroje Si a alkalického hlinitanu jako zdroje Al, z nichž se nejprve připraví amorfni aluminosilikát, který se následně podrobí hydrotermální syntéze za vzniku zeolitu ferrierit [Arika Junji, Miyazaki Hiroshi, Igawa Kazushige, Itabashi Keiji, US 4650654]. Nevýhodou je zde však poněkud složitý postup, kdy se nejprve připraví amorfni polotovar a teprve potom následuje syntéza zeolitu ferrierit.

Dále je patentován postup syntézy zeolitu ferrierit z prostředí bez kationtů alkalických kovů pouze s použitím organických látek, které jsou kromě řízení vzniku dané struktury též nositelem potřebné alkality reakční směsi [Pinar Prieto Ana Belen, Perez Pariente Joaquin, Gomez-Hortigueela Sainz Luis, US 2010168490]. Tento postup umožňuje vyhnout se opakovaným iontovým výměnám pro odstranění kationtů alkalických kovů, ale jeho nevýhodou je použití drahých organických surovin i tvorba nežádoucích exhalací během následné kalcinace zeolitu ferrierit v oxidační atmosféře.

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

Podstata vynálezu

Způsob výroby zeolitu ferrierit, charakterizovaný tím, že se nejprve smíchá 10 hmotnostních dílů práškového aluminosilikátu se 2,5 až 12 hmotnostními díly zdroje křemíku obsahujícího 25 až 99 % hmotn. SiO₂, pak se přidá 0,4 až 0,6 hmotnostních dílů NaOH, 0,8 až 1 hmotnostní díl KOH, 0,2 až 0,4 hmotnostních dílů očkovacích krystalů zeolitu ferrierit a 50 až 60 hmotnostních

dílů vody, pak se vzniklá směs míchá 10 až 20 min a poté se podrobí hydrotermální syntéze při teplotě 155 až 165 °C v autoklávu po dobu 70 až 100 hodin.

5 Další výhodný způsob výroby zeolitu ferrierit, charakterizovaný tím, že se jako zdroj křemíku použije alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující křemičitý sol obsahující 25 až 40 % hmotn. SiO₂ a práškovou siliku.

Důležitou částí způsobu výroby zeolitu ferrierit podle vynálezu je syntéza zeolitu ferrierit vycházející z komerčně dostupného homogenního práškového zdroje Si i Al, doplněného o další zdroj Si, očkovací krystaly zeolitu ferrieritu a NaOH + KOH, bez předchozí přípravy polotovarů. Výhodou způsobu výroby zeolitu ferrierit podle vynálezu je, že reakční směs pro hydrotermální syntézu neobsahuje další organické látky. Homogenita komerčně dostupného zdroje Si + Al, pouze doplněného o další zdroj Si kvůli dosažení potřebného poměru Si vůči Al ve ferrieritové struktuře, umožňuje velmi levnou a zejména jednoduchou syntézu zeolitu ferrierit. Při hydrotermální syntéze během probíhající krystalizace dochází totiž pouze k částečnému rozpouštění pevné fáze a následné krystalizaci z roztoku a zároveň také k částečné přestavbě pevné fáze z amorfni na krystalickou. Při použití pevného zdroje Si a jiného pevného zdroje Al nelze spoléhat na to, že vznikne dostatečně homogenní prostředí pro tvorbu čisté ferrieritové struktury. Bylo by však možné úspěšnou krystalizaci na zeolit ferrierit podpořit přidávkou organických látek, což je nevýhodné jednak ekonomicky, ale zejména by bylo nutné tyto organické látky po syntéze odstranit. Na druhé straně příprava amorfniho polotovaru, jeho separace a promytí od alkálií a následná syntéza zeolitu ferrierit představuje jednak složitější postup, jednak vede k tvorbě odpadních vod. Způsob syntézy zeolitu ferrierit podle vynálezu představuje dobrý kompromis spojující jednoduchost postupu a použití levných surovin.

25

Příklady uskutečnění vynálezu

30 Příklad 1

Laboratorní způsob výroby zeolitu ferrierit z práškových zdrojů Si i Al s různým obsahem vody v reakční směsi:

35 Do každého ze dvou teflonových kelímků, kterými jsou vložky do autoklávu, bylo naváženo 10 g práškového aluminosilikátu sodného ZEOLEX 23 (vyrábí J. M. Huber India Private Limited), 3 g práškové siliky ZEODENT-113 téhož výrobce, 0,907 g pevného KOH, 0,485 g pevného NaOH, 0,3 g očkovacích krystalů zeolitu ferrierit a 43,6 g vody (vzorek 1a), resp. 58,2 g vody (vzorek 1b), načež byl obsah každého kelímku 15 min míchán hřídelovým míchadlem při 400 ot/min a po vložení kelímků do autoklávů a jejich uzavření probíhala hydrotermální syntéza při teplotě 160 °C po dobu tří dnů (3 x 24 h od dosažení reakční teploty) při otáčení autoklávu v sušárně rychlostí 50 ot/min. Poté byly autoklávy ponechány vychladnout, obsah kelímků byl zfiltrován, pevná fáze v obou případech na filtru promyta vodou a vysušena v sušárně při teplotě 105 °C. Produkty byly analyzovány metodou RTG difrakce a v obou případech vznikl zeolit ferrierit čisté struktury bez cizorodých strukturních příměsí.

45

Příklad 2

50 Čtvrtprovozní způsob výroby zeolitu ferrierit podle vzorku 1b z příkladu 1 s různou dobou hydrotermální krystalizace:

Čtvrtprovozní výroba zeolitu ferrierit byla provedena se stejným složením reakční směsi jako u vzorku 1b z příkladu 1 lišící se pouze dobou hydrotermální syntézy v autoklávu. Do kádinky bylo dáno 186 g siliky ZEODENT-113, 620 g aluminosilikátu sodného ZEOLEX 23, 30 g NaOH, 56 g

55

KOH, 18,6 g očkovacích krystalů zeolitu ferrierit a 3,6 kg vody. Násada byla nejprve 15 min míchána, poté byla nalita do autoklávu o objemu 5 dm³. Hydrotermální syntéza probíhala při teplotě 160 °C při míchání s otáčkami odpovídajícími frekvenci 33 Hz po dobu 3 x 24 h (vzorek Vf1), resp. 4 x 24 h (vzorek Vf2) od dosažení reakční teploty. Po ukončení hydrotermální syntézy byl autokláv nechán vychladnout, reakční směs byla zfiltrována, pevná fáze na filtru promyta 5 l vody a vysušena při teplotě 105 °C přes noc. Oba produkty měly dle RTG difrakce čistou strukturu zeolitu ferrierit bez cizorodých strukturních příměsí.

10 Příklad 3

Laboratorní způsob výroby zeolitu ferrierit s křemičitým solem a práškovým zdrojem Si i Al s různou dobou hydrotermální syntézy:

15 Do každého ze dvou teflonových kelímků, kterými jsou vložky do autoklávu, bylo naváženo 10 g práškového aluminosilikátu sodného ZEOLEX 23, přidáno 10 g křemičitého solu obsahujícího 30 % hmotn. SiO₂ stabilizovaného amoniakem (vyrábí Vodní sklo, a.s.) na pH 10, dále 0,906 g pevného KOH, 0,485 g pevného NaOH, 0,3 g očkovacích krystalů zeolitu ferrierit a 51,2 g vody, načež byl obsah každého kelímku 15 min míchán hřídelovým míchadlem při 400 ot/min a po
20 vložení kelímků do autoklávů a jejich uzavření probíhala hydrotermální syntéza při teplotě 160 °C po dobu tří dnů (3 x 24 h od dosažení reakční teploty) u vzorku 3a, resp. po dobu čtyř dnů u vzorku 3b, při otáčení autoklávu v sušárně rychlostí 50 ot/min. Poté byly autoklávy ponechány vychladnout, obsah kelímků byl zfiltrován, pevná fáze v obou případech na filtru promyta vodou a vysušena v sušárně při teplotě 105 °C. Produkty byly analyzovány metodou RTG difrakce a
25 v obou případech vznikl zeolit ferrierit čisté struktury bez cizorodých strukturních příměsí.

Příklad 4

30 Čtvrtprovozní způsob výroby zeolitu ferrierit podle vzorku 3b z příkladu 3:

Čtvrtprovozní způsob výroby zeolitu ferrierit byl proveden se stejným složením reakční směsi jako v příkladu 3 s dobou hydrotermální syntézy v autoklávu stejnou jako u vzorku 3b, tedy 4 dny (4 x 24 h od dosažení reakční teploty). Do kádinky bylo dáno 620 g aluminosilikátu sodného ZEOLEX 23, 620 g křemičitého solu obsahujícího 30 % hmotn. SiO₂ stabilizovaného amoniakem na pH 10, 30,1 g NaOH, 56,2 g KOH, 18,6 g očkovacích krystalů zeolitu ferrierit a 3176 kg vody. Násada byla nejprve 15 min míchána, poté byla nalita do autoklávu o objemu 5 dm³. Hydrotermální syntéza probíhala při teplotě 160 °C při míchání s otáčkami odpovídajícími
35 frekvenci 33 Hz po dobu 4 x 24 h od dosažení reakční teploty. Po ukončení hydrotermální syntézy byl autokláv nechán vychladnout, reakční směs byla zfiltrována, pevná fáze na filtru promyta 5 l vody a vysušena při teplotě 105 °C přes noc. Produkt měl dle RTG difrakce čistou strukturu zeolitu ferrierit.

45 Průmyslová využitelnost

Způsob výroby zeolitu ferrierit je průmyslově využitelný při výrobě katalyzátorů pro selektivní katalytické redukce oxidů dusíku v odpadních plynech na dusík nebo při katalytické izomeraci lineárních alkenů na rozvětvené.

50

PATENTOVÉ NÁROKY

55

1. Způsob výroby zeolitu ferrierit, **vyznačující se tím**, že se nejprve smíchá 10 hmotnostních dílů práškového aluminosilikátu se 2,5 až 12 hmotnostními díly zdroje křemíku obsahujícího 25 až 99 % hmotn. SiO_2 , pak se přidá 0,4 až 0,6 hmotnostních dílů NaOH, 0,8 až 1 hmotnostní díl KOH, 0,2 až 0,4 hmotnostních dílů očkovacích krystalů zeolitu ferrierit a 50 až 60 hmotnostních dílů vody, pak se vzniklá směs míchá 10 až 20 min a poté se podrobí hydrotermální syntéze při teplotě 155 až 165 °C v autoklávu po dobu 70 až 100 hodin.
2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako zdroj křemíku použije alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující křemičitý sol obsahující 25 až 40 % hmotn. SiO_2 a práškovou siliku.