

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-762**
(22) Přihlášeno: **20.10.2010**
(40) Zveřejněno: **27.06.2012**
(Věstník č. 26/2012)
(47) Uděleno: **02.05.2013**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **12.06.2013**
(Věstník č. 24/2013)

(11) Číslo dokumentu:

303 889

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C01B 39/02 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
CZ 291568 B6; CN 101353171 A; CN 1249270 A.

(73) Majitel patentu:
Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad
Labem, CZ
(72) Původce:
Tokarová Věnceslava Dr. Ing., Ústí nad Labem, CZ
Krupová Dagmar, Ústí nad Labem, CZ
Holíková Stanislava, Ústí nad Labem, CZ
(74) Zástupce:
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Budovatelů 2407, Most,
43401

(54) Název vynálezu:
**Způsob výroby sušeného polotovaru pro
syntézu zeolitů**

(57) Anotace:
Způsob výroby sušeného polotovaru pro syntézu zeolitů
spočívá v tom, že se připraví směs smícháním nejméně tří
složek, a to křemičitého solu obsahujícího 2 až 6 % hmotn.
SiO₂, zdroje Al v množství odpovídajícím 1/20 až 1/12
látkového množství Si a mléka jako porogenu v množství 25
až 150 ml na 1000 g křemičitého solu. Pak se tato směs suší v
rozprašovací sušárně. Vysušerý prášek se smíchá s 200 ml 4
až 8% hmotn. roztoku kyseliny octové na 100 g sušeného
prášku a pak se promyje a vysuší. Jako zdroj Al lze použít
polyaluminiumchlorid hlinitý a do směsi lze též přidat
hydrogenfluorid amonný.

CZ 303889 B6

Způsob výroby sušeného polotovaru pro syntézu zeolitů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby sušeného polotovaru pro syntézu zeolitů sušením směsi potřebných surovin v rozprašovací sušárně. Tento polotovar je pak vhodnou surovinou pro syntézu zeolitů, v jejichž částicích jsou kromě mikropórů krystalické zeolitické struktury též mezopóry.

Dosavadní stav techniky

Syntéza zeolitů je obor, který se rozvíjí již desítky let. Existuje celá řada postupů, které vedou k syntéze krystalických zeolitických struktur mnoha typů. Klasické aluminosilikátové zeolity se připravují obvykle ze zdroje křemíku, kterým může být křemičitan sodný (pevný či ve formě roztoku), křemičitý sol, pyrogenní silika, jiný druh siliky nebo tetraalkoxysilan. Dále je v reakční směsi pro přípravu aluminosilikátového zeolitu přítomen vždy zdroj hliníku (hlinité ionty, hydroxid hlinitý apod.). Další suroviny již závisejí na typu připravovaného zeolitu. Jedná se nejčastěji o zdroj bazicity (alkalické hydroxidy, nejčastěji NaOH, někdy též KOH či kvarterní amoniové baze) a další přísady.

Byly publikované postupy syntézy aluminosilikátových zeolitů z polotovarů obsahujících Si i Al v molárním poměru potřebném pro syntézu žádaného typu zeolitu. Výhodou těchto polotovarů je obecně homogenita rozložení Si a Al. Další možné výhody jsou již specifické pro konkrétní typy syntetizovaných zeolitů.

Způsob syntézy zeolitu Beta poskytující vysoký výtěžek při použití alternativních surovin křemíku a hliníku byl popsán v amerických patentech [US 4 847 055 a US 5 427 765]. V těchto patentech byl pro syntézu zeolitu Beta použit speciálně připravený srážený amorfni aluminosilikát o definované uniformní velikosti částic, který má i při vysokém podílu sušiny nízkou viskozitu a je tedy dobře míchatelný. Kationty alkalických kovů jsou přítomné v reakčních směsích, na které jsou aplikovány postupy uvedené v příkladech i v patentových nárocích obou patentových spisů.

Podobný homogenní zdroj Si a Al jako prekurzor pro syntézu zeolitů bez přítomnosti kationtů alkalických kovů v reakční směsi lze připravit srážením vodného skla roztokem kyseliny sírové a síranu hlinitého, filtrací, promytím a iontovou výměnou roztokem amonné soli, nejčastěji dusičnanu amonného [CZ 291 568].

Stejný typ prekurzoru, avšak bez následné iontové výměny, byl též použit pro syntézu zeolitu ZSM-5 s řízenou velikostí krystalů [CZ 299 372].

Je popsán také způsob syntézy zeolitu ZSM-5 s molárním poměrem Si:Al rovným nebo větším než 10:1 s použitím amorfniho aluminosilikátového nukleačního gelu [EP 150 256].

Homogenní směsi Si a Al jako polotovar pro syntézu zeolitů může být připravena též rozmícháním vhodných surovin a sušením vzniklé směsi v rozprašovací sušárně. Vhodným zdrojem Si je křemičitý sol, zdrojem Al je polyaluminiumchlorid PAX-18. Další přísadou je kyselina oxalová, která váže hlinité ionty v komplexu a tím zabraňuje vzniku gelu. Příprava tohoto typu polotovaru je popsána v patentové přihlášce [CZ-PV 2009-731].

Výše uvedené polotovary jsou vhodné pro syntézu klasických aluminosilikátových zeolitů s krystalickou mikropórní strukturou. Nicméně požadavky na syntézu složitých a objemných organických molekul, sloužících jako výchozí suroviny pro farmaceutický a kosmetický průmysl, vedly k potřebě katalytických materiálů s podobnými vlastnostmi jako mají klasické aluminosilikátové zeolity, avšak s větší velikostí pórů. Byly připraveny nové mezopórní materiály MCM-

41, MCM-48 a další nejprve s čistě křemičitanovou strukturou, později i se zabudovanými dalšími prvky (nejen Al, ale i Ti, V, Sn a dalšími). Tyto mezopórézní materiály mají oproti klasickým zeolitům velikost pórů cca 4 nm i více. Avšak jejich nevýhoda je, že zabudování Al i jiných atomů do jejich struktury nevede ke stejným acidobazickým vlastnostem jako u zeolitů. Zatímco v zeolitech mají Al-atomy charakter Broenstedovských kyselých center, u mezopórézních struktur vytváří centra Lewisovská. Navíc, na rozdíl od klasických zeolitů, jsou mezopórézní hlinito-křemičitanové materiály podstatně méně hydrotermálně stabilní.

Ve světě je věnováno značné úsilí vývoji hlinitokřemičitanových mikro-mezopórézních kompozitů, které by ve své mezopórézní struktuře obsahovaly zeolitické částice a díky tomu měly kyselější i stabilnější Al-centra [Yu Liu, Wenzhong, Zhang, Thomas J. Pinnavaia: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (2001), 40].

Relativně jednodušším způsobem syntézy mikro-mezopórézních kompozitů se zeolitickými katalytickými centry, oproti syntéze mezopórézních struktur se zabudovanými zeolitickými částicemi, je syntéza klasických mikropórézních aluminosilikátových zeolitů s mezopóry uvnitř krystalů. Toto je možné například post-syntézni úpravou s roztokem hydroxidu sodného, který rozpustí část křemíku při zachování hlinitanových center, čímž vytvoří v krystalech póry. Nevýhodou této úpravy je narušení zeolitické struktury.

Existují též postupy, při nichž se mezopóry vytvářejí již při syntéze zeolitu. Dle těchto postupů se pracuje s kapalnými zdroji Si i Al (TEOS, Al-isopropoxid), k nimž je kromě kvartérní amoniové báze a vody přidáno komerčně vyráběné nanouhlí (tzv. makrotemplátování). Kolem částic nanouhlí se během syntézy vytvoří zeolitická struktura. Po syntéze, separaci, promytí a vysušení je produkt kalcinován, přičemž po úniku oxidačních produktů spalování nanouhlí vzniknou v zeolitické struktuře mezopóry. Tento postup se používá pro syntézu mezopórézního ZSM-5 [Yousheng Tao, Hirofumi Kanoh, Lloyd Abrams, Katsumi Kaneko: *Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications*, ChemInform Volume 37, Issue 21]. Nevýhodou tohoto postupu syntézy zeolitu s mezopóry jsou dosti drahé suroviny pro syntézu v produkčním měřítku.

Výše uvedené nevýhody alespoň zčásti odstraňuje způsob výroby sušeného polotovaru pro syntézu zeolitů podle vynálezu, neboť tento polotovar umožňuje připravit zeolit s mezopóry zabudovanými v částicích s krystalickou zeolitickou strukturou.

Podstata vynálezu

Způsob výroby sušeného polotovaru pro syntézu zeolitů, spočívající v tom, že se připraví směs smícháním nejméně tří složek, a to křemičitého solu obsahujícího 2 až 6 % hmotn. SiO₂, zdroje Al v množství odpovídajícím 1/20 až 1/12 látkového množství Si a Mléka v množství 25 až 150 ml na 1000 g křemičitého solu, pak se tato směs suší v rozprašovací sušárně, vysušený prášek se smíchá s 200 ml 4 až 8% hmotn. roztoku kyseliny octové na 100 g sušeného prášku a pak se promyje a vysuší.

Možná varianta způsobu výroby sušeného polotovaru pro syntézu spočívá v tom, že se jako zdroj Al použije polyaluminiumchlorid hlinitý obsahující 9 % hmotn. Al v množství 15 až 17 g na 1000 g křemičitého solu a jako další složka se přidá hydrogenfluorid amonný v množství 6 až 7 g na 1000 g křemičitého solu.

Sušený polotovar připravený způsobem podle vynálezu, který je vhodnou surovinou pro syntézu zeolitů s mezopóry, je výhodný v tom, že kromě základních stavebních prvků zeolitu (Si, Al) obsahuje též porogen, tj. homogenně rozptýlenou látku organického či biologického původu takové chemické povahy, že při následné syntéze zeolitu se ze sušeného polotovaru významně nevyluhuje a alespoň část této látky zůstává přítomna po syntéze ve finálním krystalickém zeoli-

tu. V tomto vynálezu je jako porogen použito mléko, v němž jsou po vysušení polotovaru vysráženy bílkoviny okyselením kyselinou octovou, čímž se zabráňuje vyluhování během syntézy zeolitu. Po separaci zeolitu z reakční směsi, promytí a vysušení je zeolit kalcinován, porogen shoří a v produktu zůstanou póry o velikosti odpovídající velikosti částic rozptýleného porogenu.

5

Příklady provedení vynálezu

Příprava sušeného polotovaru pro syntézu zeolitů, a to s trvanlivým mlékem jako porogenem a polyaluminiumchloridem jako zdrojem Al:

10

Ke 3000 g křemičitého solu stabilizovaného amoniakem na pH = 10 s obsahem 3,6 % hmotn. SiO₂ bylo za míchání přidáno 18,2 g NH₄HF₂, pomalu během 15 minut přikapáno 51,3 PAX-18 (tj. polyaluminiumchloridu hlinitého obsahujícího 9 % hmotn. Al a 21 % hmotn. chloridových iontů) a nakonec bylo přilito 400 ml nízkotučného trvanlivého mléka (0,5 % hmotn. tuku). Tato směs byla sušena v rozprašovací sušárně. Ve vysušeném polotovar byl molární poměr Si:Al = 12:1.

15

Vysušený polotovar byl poté míchán 30 minut s 8 % hmotn. roztokem kyseliny octové (200 ml/-100 g), ihned poté zfiltrován, promyt na filtru do vymizení kyselé reakce a vysušen v laboratorní sušárně při teplotě 105 °C. V polotovar byl po této úpravě molární poměr Si:Al = 61,3 : 1, což znamená, že více než 80 % hmotn. Al se ze sušeného polotovaru při této úpravě vyloužilo do kapalně fáze. takto upravený polotovar byl použit k syntéze zeolitu ZSM-5.

20

Syntéza zeolitu ZSM-5:

25

Do teflonového kelímku bylo dáno 6 g polotovaru pro syntézu zeolitů, 6,104 g destilované vody, 6,748 g 40 % hmotn. tetrapropylamoniumhydroxidu a 0,06 g očkovacích krystalů zeolitu ZSM-5. Kelímek byl uzavřen do autoklávu, v němž probíhala syntéza při teplotě 160 °C po dobu 2 dnů za otáčení autoklávu v sušárně. Poté byl autokláv nechán vychladnout, otevřen obsah kelímku zfiltrován a promyt, promytý koláč vysušen při teplotě 105 °C a analyzován. Vzniklý dobře krystalický zeolit ZSM-5 s krystalinitou 108 %, v zeolitu byl molární poměr Si : Al = 21 : 1. V zeolitu byl obsah organického uhlíku 1,13 % hmotn. C, což odpovídá 2,85 % hmotn. sušeného mléka a znamená to, že i po syntéze zeolitu zůstalo zachováno zhruba 45 % hmotn. porogenu.

30

35

Průmyslová využitelnost

Způsob výroby sušeného polotovaru pro syntézu zeolitů je použitelný k syntéze zeolitů, které mají ve svých krystalech kromě mikropórů přítomny též mezopóry.

40

PATENTOVÉ NÁROKY

45

1. Způsob výroby sušeného polotovaru pro syntézu zeolitů, **vyznačující se tím**, že se připraví směs smícháním nejméně tří složek, a to křemičitého solu obsahujícího 2 až 6 % hmotn. SiO₂, zdroje Al v množství odpovídajícím 1/20 až 1/12 látkového množství Si a mléka v množství 25 až 150 ml na 1000 g křemičitého solu, pak se tato směs suší v rozprašovací sušárně, vysušený prášek se smíchá s 200 ml 4 až 8 % hmotn. roztoku kyseliny octové na 100 g sušeného prášku a pak se promyje a vysuší.

50

2. Způsob výroby podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se jako zdroj Al použije polyaluminiumchlorid hlinitý obsahující 9 % hmotn. Al v množství 15 až 17 g na 1000 g křemičitého solu a jako další složka se přidá hydrogenfluorid amonný v množství 6 až 7 g na 1000 g křemičitého solu.

5

10

Konec dokumentu
