

(19)



NL Octrooi Centrum

(11)

2007457**(12) C OCTROOI**

(21)

Aanvraagnummer: **2007457**

(51)

Int.Cl.:

C01B 39/54 (2006.01)**C01B 37/04** (2006.01)**C01B 37/06** (2006.01)**B01J 29/83** (2006.01)

(22)

Aanvraag ingediend: **22.09.2011**

(30)

Voorrang:
22.09.2010 DE 102010046245

(43)

Aanvraag gepubliceerd:
04.04.2012

(47)

Octrooi verleend:
21.06.2012

(45)

Octrooischrift uitgegeven:
27.06.2012

(73)

Octrooihouder(s):
**SÜD-CHEMIE AG te München,
BONDSREPUBLIEK DUITSLAND (DE).**

(72)

Uitvinder(s):
**Silke Sauerbeck te Bruckmühl (DE).
Rolf Kurzhals te Queis (DE).
Dirk Täschner te Bitterfeld (DE).**

(74)

Gemachtigde:
Ir. H.V. Mertens c.s. te Rijswijk.

(54)

Bereiding van aluminofosfaten onder terugwinning van templatén.

(57)

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op de bereiding van aluminofosfaten onder terugwinning van templatén die de stappen omvat:

- a) het verschaffen van een reactiemengsel vaneen aluminiumbron, een fosfaatbron en een templaat in water,
 - b) het omzetten van de educten tot een aluminofosfaat in een reactor onder hydrothermale condities,
 - c) het afdalen van de druk in een reactor en het opvangen van een templaathoudend mengsel dat uit de reactor ontwijkt,
 - d) het scheiden van het templaat uit het mengsel,
 - e) het terugleiden van het templaat naar stap a),
- waardoor een goedkope en milieuvriendelijke werkwijze resulteert, omdat onder terugwinning van templatén opnieuw aluminofosfaten kunnen worden verkregen.

NL C 2007457

Dit octrooi is verleend ongeacht het bijgevoegde resultaat van het onderzoek naar de stand van de techniek en schriftelijke opinie. Het octrooischrift wijkt af van de oorspronkelijk ingediende stukken. Alle ingediende stukken kunnen bij NL Octrooi Centrum worden ingezien.

Bereiding van aluminofosfaten onder terugwinning van templat

5 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op de bereiding van aluminofosfaten onder terugwinning van templat.

De structuurindeling van poreuze aluminofosfaten verloopt volgens de "Structure Commission of the International Zeolite Association" op grond van hun poriëngrootte
10 overeenkomstig de IUPAC-regels (International Union of Pure and Applied Chemistry). De kristallijnen stoffen worden in meer dan tweehonderd verschillende verbindingen in twee dozijn verschillende structuren (topologieën) verkregen. Geclassificeerd als klein-, middel- en grootporige verbindingen hebben ze poriëngroottes van 0,3 tot 0,8 nm. De karakteristieke poriëngrootte wordt bij de synthese ook beïnvloed door de toegepaste organische
15 structuurbepalende templat naast de syntheseparameters zoals pH, druk en temperatuur.

Aluminofosfaten vinden toepassing als absorptiemiddelen, als actieve en selectieve katalysatoronderdelen voor processen bij de raffinage van aardolie, in stationaire en mobiele afgasreiniging, alsmede bij conversiereacties van oxygenaten of aromaten, en veel meer.
20

De structuurroosters van aluminofosfaten zijn opgebouwd uit regelmatige driedimensionale ruimtelijke netwerken met karakteristieke poriën en kanalen, die één-, twee- of driedimensionaal met elkaar verweven kunnen zijn. De gecalcineerde structuren zijn opgebouwd uit tetraëdrische eenheden (AlO_4 , PO_4 , eventueel SiO_4), die bestaan uit telkens
25 viervoudig door zuurstof gecoördineerd aluminium en fosfor, alsmede eventueel silicium (SAPO). De tetraëdrische eenheden worden als primaire constructie-eenheden bestempeld waarvan de verbinding leidt tot de vorming van secundaire constructie-eenheden (poriën, kanalen enz.).

Aluminofosfaten zijn ladingneutraal op grond van het vereffende aantal aluminium- en fosforatomen. Door isomorfe uitwisseling van fosfor met silicium ontstaan in silico-
aluminofosfaten (SAPO) boventallige negatieve ladingen die door inbouw van extra kationen in het systeem van poriën en kanalen worden vereffend. De mate van fosfor-silicium-
uitwisseling bepaalt zo het aantal kationen dat nodig is voor de vereffening, en daarmee de
35 maximale belading van de verbinding met positief geladen kationen, bijv. waterstof- of metaalionen. Door de inbouw van kationen worden de katalytische eigenschappen van de aluminofosfaten bepaald, en kunnen die met betrekking tot hun activiteit en selectiviteit als katalysatorbestanddelen worden verbeterd door gerichte ionenwisseling.

Met metaal uitgewisselde aluminofosfaten vinden verschillende toepassingen vanwege hun veelsoortige katalytische eigenschappen. Bekend zijn met metaal uitgewisselde aluminofosfaten met silicium (SAPO), ijzer (FeAPO), titanium (TiAPO), chroom (CrAPO),
5 mangaan (MnAPO), gallium (GaAPO), zink, (ZnAPO), kobalt (CoAPO), nikkel (NiAPO) en veel meer.

Aluminofosfaten kunnen met verschillende werkwijzen worden vervaardigd. Meestal worden deze met hydrothermale kristallisatie vervaardigd, waarbij wordt uitgegaan van
10 aluminium-, fosfaat- of siliciumbronnen (in het geval van silico-aluminofosfaten).

Verschiede werkwijzen voor de vervaardiging van aluminofosfaten waarbij structuur-
bepalende templatē worden ingezet, zijn bekend in de stand van de techniek. Door het
15 toevoegen van templatē kunnen zo de gewenste structuren worden verkregen.

Zo beschrijft DE 38 73 626 T2 een werkwijze voor de vervaardiging van niet-
zeolitische moleculaire zeven, uitgaande van voorgevormde lichamen uit alumina of silica-
alumina onder toevoeging van diverse oxiden en organische templatē. US 4.440.871
beschrijft een hydrothermale werkwijze om gesubstitueerde aluminofosfaten, silico-
20 aluminofosfaten te verkrijgen uitgaande van silicium, aluminium en fosfor in aanwezigheid van organische, structuurbepalende templatē. Met metaal uitgewisselde aluminofosfaten kunnen volgens EP 0 132 708 in aanwezigheid van metalen, aluminium- en fosforbronnen met behulp van templatē worden verkregen. Ook EP 0 159 624 B2 beschrijft de productie van met metaal uitgewisselde silico-aluminofosfaten met behulp van een hydrothermale
25 synthese uitgaande van geschikte silicium-, aluminium- en fosfaatbronnen, alsmede structuurbepalende templatē.

Stikstofhoudende organische en anorganische stoffen worden gebruikt als structuurbepalende templatē, o.a. quaternaire ammoniumkationen, amines, (primaire,
30 secundaire, tertiaire of cyclische), azines, imines of alkanolamines e.a. Verder kunnen verschillende metaalcomplexen of ionische vloeistoffen worden ingezet die tegelijk als templaāt en oplosmiddel fungeren.

Templaātmoleculen worden in de poriēn van de aluminofosfaten ingebouwd en
35 beïnvloeden zo de grootte van de secundaire constructie-eenheden bij de synthese. Daarbij kan de toepassing van een gelijk templaāt tot de vorming van verschillende aluminofosfaat-structuren leiden, resp. kan door toepassing van verschillende templatē dezelfde structuur verkregen worden.

Bij deze werkwijzen die uit de stand van de techniek bekend zijn, bestaat toch het nadeel dat zeer grote hoeveelheden aan structuurbepalende templatens moeten worden ingezet. Daarbij blijft een groot deel van het ingezette templaats in de moederloog achter bij het scheiden van de producten die aansluitend worden gevormd. Voorts bevat het systeem van poriën en rooster van het kristallijne aluminofosfaat nog veel templaats dat pas grotendeels door calcineren bij hoge temperaturen (350 – 500 °C) of door absorptie (EP 1 873 470 A2) in een verdere processtap moet worden verwijderd.

Er bestaat daarom een behoefte om een werkwijze voor de bereiding van kristallijne aluminofosfaten met behulp van synthese met templaats te verschaffen, waarbij het verbruik aan organische structuurbepalende templatens gering is en waarmee templatens efficiënt en met minimale kosten zonder extra moeite uit het synthesesmengsel kunnen worden teruggewonnen.

De onderhavige uitvinding heeft derhalve tot doel een werkwijze voor de bereiding van aluminofosfaten te verschaffen die met een klein verbruik aan templatens de synthese van kristallijne aluminofosfaten mogelijk maakt.

Volgens de uitvinding wordt dit doel bereikt door een werkwijze voor de bereiding van aluminofosfaten die de stappen omvat van:

- a) het verschaffen van een reactiemengsel uit een aluminiumbron, een fosfaatbron en een templaats in water,
- b) het omzetten van de educten tot een aluminofosfaat in een reactor onder hydrothermale condities,
- c) afdrukken van de druk in de reactor en het opvangen van een templaathoudend mengsel dat uit de reactor ontwijkt,
- d) het scheiden van het templaats uit het mengsel,
- e) het terugleiden van het templaats naar stap a).

Verrassenderwijs kan tot 50% van het ingezette templaats uit het reactiemengsel worden teruggewonnen met behulp van het afdrukken van druk, en opnieuw voor de bereiding van aluminofosfaten worden ingezet.

Het in het mengsel aanwezige templaats wordt onder scheiding van het condensaat afgescheiden, verkregen en kan in stap a) van de werkwijze volgens de uitvinding worden teruggeleid.

Onder aluminofosfaten (algemene formule $(\text{Al-PO}_4\text{-n})$) worden in het kader van de onderhavige uitvinding microporeuze aluminofosfaten verstaan.

Daaronder worden aluminofosfaten (AIPO) van het volgende type verstaan: AIPO-5, AIPO-8, AIPO-11, AIPO-16, AIPO-17, AIPO-17, AIPO-18, AIPO-20, AIPO-31, AIPO-34, AIPO-35, AIPO-36, AIPO-37, AIPO-40, AIPO-41, AIPO-42, AIPO-44, AIPO-47, AIPO-56. AIPO-5 heeft bijzondere voorkeur.

Onder het begrip aluminofosfaat wordt in het kader van de onderhavige uitvinding een kristallijne substantie uit de groep van aluminofosfaten met een ruimtelijke netwerkstructuur, volgens de definitie van de International Mineralogical Association (D.S. Coombs et al., Can. Mineralogist, 35, 1997, 1571) verstaan. Onderhavige aluminofosfaten worden volgens IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en de "Structure Commission of the International Zeolite Association" ingedeeld op grond van hun poriëngrootte. De ruimtelijke netwerkstructuur heeft karakteristieke poriën en kanalen, die op hun beurt via op de hoeken verweven tetraëders (AlO_4 , SiO_4 , PO_4) één-, twee- of driedimensionaal met elkaar verbonden kunnen zijn. De Al/P/Si-tetraëders worden als primaire constructie-eenheden aangeduid, waarvan de verwevenheid tot de vorming van de typische roosterstructuur leidt.

Als wordt uitgegaan van aluminofosfaten worden door isomorfe uitwisseling van fosfor door bijvoorbeeld silicium zogenaamde silicofosfaten verkregen die overeenkomen met de algemene formule $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ (watervrij).

Aluminofosfaten die een gedeeltelijke vervanging van fosfor door silicium bezitten, met een Si/(Al+P)-verhouding van 0,01 : 1 tot 0,5 : 1, bij voorkeur van 0,02 : 1 tot 0,2 : 1, zijn zeer geschikt.

In een uitvoeringsvorm van de uitvinding kunnen microporeuze silico-aluminofosfaten (SAPO) van het volgende type worden ingezet: SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-48, SAPO-56. SAPO-5, SAPO-11, SAPO-34 hebben bijzonder voorkeur.

Een deel van het fosfor in de aluminofosfaten volgens de uitvinding kan door titanium, ijzer, mangaan, koper, kobalt, chroom, zink en/of nikkel worden vervangen. Deze worden gewoonlijk als FeAPOs, TiAPOs, MnAPOs, CuAPOs, CoAPOs, CrAPOs, ZnAPOs of NiAPOs aangeduid. Bijzonder geschikt zijn de types MAPO-5, MAPO-8, MAPO-11, MAPO-16, MAPO-17, MAPO-18, MAPO-20, MAPO-31, MAPO-34, MAPO-35, MAPO-36, MAPO-37, MAPO-40,

MAPO-41, MAPO-42, MAPO-44, MAPO-47, MAPO-48, MAPO-56 (met M= Ti, Fe, Cu, Co, Cr, Zn, Ni).

5 Behalve silicium kunnen de aluminofosfaten volgens de uitvinding nog verdere metalen bezitten. Als bijzonder voordelig blijkt de ionenwisseling met titanium, ijzer, mangaan, koper, kobalt, chroom, zink en nikkel. Bijzonder geschikt zijn TiSAPO, FeSAPO, MnSAPO, CuSAPO, CoSAPO, CrSAPO, ZnSAPO, NiSAPO.

10 Volgens de uitvinding kunnen de SAPOs ook gedoteerd zijn, waarbij het metaal in het rooster is ingebouwd. Als bijzonder voordelig zijn doteringen met titanium, ijzer, mangaan, koper, kobalt, chroom, zink en nikkel gebleken. Bijzonder geschikt zijn FeAPSO, TiAPSO, MnAPSO, CuAPSO, CrAPSO, ZnAPSO, CoAPSO en NiAPSO.

15 Deze kunnen als microporeuze MAPSOs beschikbaar zijn (M= Ti, Mn, Cu, Cr, Zn, Co, Ni), zoals MAPSO-5, MAPSO-8, MAPSO-11, MAPSO-16, MAPSO-17, MAPSO-18, MAPSO-20, MAPSO-1 MAPSO-34, MAPSO-35, MAPSO-36, MAPSO-37, MAPSO-40, MAPSO-41, MAPSO-42, MAPSO-44, MAPSO-47, MAPSO-56. Met bijzondere voorkeur worden MAPSO-5, MAPSO-11 of MAPSO-34 ingezet.

20 Een aluminofosfaat volgens de uitvinding kan voorts ten minste een verder metaal bevatten, gekozen uit de groep bestaande silicium, titanium, ijzer, mangaan, koper, kobalt, chroom, zink en nikkel. Door het inbouwen van een of meer andere metalen worden de adsorptie-eigenschappen van de aluminofosfaten nog verbeterd. Deze worden gewoonlijk als SiMAPOs, FeMAPOs, TiMAPOs, MnMAPOs, CuMAPOs, CoMAPOs, CrMAPOs, ZnMAPOs
25 of NiMAPOs aangeduid.

Voorts kunnen ook zeolieten worden verkregen met de werkwijze volgens de uitvinding. Zeolieten hebben naast kanalen in het bijzonder holle ruimtes die voor elk zeoliet karakteristiek zijn. De zeolieten worden volgens hun topologie in verschillende structuren
30 ingedeeld. Het zeolietrooster bevat holle ruimtes in de vorm van kanalen en kooien die normaliter met watermoleculen en extra roosterkationen zijn bezet, welke uitgewisseld kunnen worden. Op een aluminiumatoom komt een overvloedige negatieve lading die door kationen wordt gecompenseerd. Het binnenste van het poriënsysteem vormt het katalytisch actieve oppervlak. Hoe meer aluminium en hoe minder silicium een zeoliet bevat, des te
35 geconcentreerder is de negatieve lading in diens rooster en des te meer polair is diens binnenste oppervlak. De poriëngrootte en structuur wordt behalve door de parameters bij de bereiding (d.w.z. de toepassing en de aard van de templatens, pH, druk, temperatuur,

aanwezigheid van entkristallen) door de Si/Al-verhouding bepaald, die het grootste deel van het katalytische karakter van een zeoliet bepaalt.

Door de aanwezigheid van twee- of driewaardige kationen als centrum van de tetraëder in het zeolietrooster bevat het zeoliet een negatieve lading in de vorm van zogenaamde anionplaatsen, in de nabijheid waarvan zich de overeenkomstige kationenposities bevinden. De negatieve lading wordt door de inbouw van kationen in de poriën van het zeolietmateriaal gecompenseerd.

In een zuivere niet-iongewisselde zeolieten zijn dat gewoonlijk H^+ -ionen die eigenschappen als van Brønstedzuren induceren, die echter ook tegen ander M^{n+} -ionen kunnen worden uitgewisseld. Bij de klassieke Al-houdende zeolieten zijn Al^{3+} -ionen deze driewaardige kationen die een Brønstedaciditeit indiceren. Dienovereenkomstig bevatten zuivere silicaten en titaniumsilicaten geen Brønstedaciditeit en geen mogelijkheid om H^+ -ionen tegen andere ionen uit te wisselen.

De zeolieten worden hoofdzakelijk onderscheiden volgens de geometrie van de holtes die door het starre netwerk van de SiO_4/AlO_4 -tetraëders worden gevormd. De ingangen tot de holtes worden door 8, 10 of 12 ringen gevormd waarbij het dan gaat om smal-, middel- of breedporige zeolieten. Bepaalde zeolieten vertonen een gelijkvormige structuurbouw, bij voorbeeld de ZSM-5 of MFI-topologie, met lineaire of zigzagvormig verlopende kanalen. Bij andere grenzen grotere holtes achter de poriënopeningen, bijv. bij de Y- of A-zeolieten, met de topologie FAD en LTA.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van het zeoliet volgens de uitvinding is dit gekozen uit een groep bestaande uit AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER, KFI, LTA, LTL, MAZ, MOR, MEL, MTW, LEV, OFF, TON en CHA, waarbij de topologieën BEA, MFI, FER, MOR, MTW en CHA een bijzondere voorkeur hebben.

Onder "templaat" worden volgens de uitvinding voornamelijk organische en anorganische stikstofhoudende verbindingen verstaan, die als structuurbepalende middelen (SDA) aan het reactiemengsel worden toegevoegd om zo kristallijnen aluminofosfaten te krijgen. Structuurbepalende templatens beïnvloeden de vorming van het kristalrooster gedurende de synthese. Ze steunen de kristalgroei omdat de tetraëdereenheden (AlO_4 , PO_4 , SiO_4) zich met de templaاتمoleculen verbinden en zo het voorstadium voor de karakteristieke roosterstructuur vormen. Bovendien wordt door een toevoeging van templaat ook de chemische potentiaal veranderd, waardoor de energie, die moet worden aangewend voor de roostervorming, gedurende de synthese wordt verminderd door verbinding met de

templaten. Deze energetische stabilisering wordt bereikt door wisselwerkingen tussen het
templaat en de tetraëdereenheden (zoals waterstofbrugverbindingen, van der Waalskrachten,
elektrostatistische en London-interacties). Zo beïnvloeden de grootte, de vorm en de chemische
eigenschappen van de templatens de resulterende structuur, daar een speciale

5 roosterstructuur met poriën en kanalen door het templaat wordt gevormd en gestabiliseerd.

De invloed van het templaat bij de kristalvorming van aluminofosfaten hangt verder af
van zijn oplosbaarheid en stabiliteit bij de geschikte hydrothermale synthesecondities. De
structuurbepalende werking kan worden geïnduceerd door zowel toegevoegde organische als
10 anorganische moleculen, die ladingsneutraal of ionisch kunnen zijn.

Daarbij kan onderscheid gemaakt worden tussen “echte” structuurbepalende
templaten zoals het tetrapropylammonium-kation en templatens die slechts als
“poriënvulmiddel” dienen. Afhankelijk van het siliciumgehalte kan bij SAPOs bij voorbeeld het
15 zich vormende kristalrooster worden gestabiliseerd via hydrofobe interacties met
poriënvulmiddelen zoals langketenige, bifunctionele amines, volumineuze amines of
alcoholen.

Ammoniumzouten, quaternaire ammoniumzouten (primaire, secundaire, tertiaire of
20 cyclische) amines, alkanolamines, azines, diamines, heterocyclische stikstofhoudende
stoffen, alkyl-gesubstitueerde amines, alkanolamines, imines vinden toepassing als templaat.

De templatens worden daarbij gekozen uit een groep bestaande uit: tetramethylammonium-,
tetraëthylammonium-, tetrapropylammonium, tetrabutylammonium-, n-butylammonium-,
25 hydroxide, fluoride, chloride, bromide, jodide, nitraat, di-n-propylamine, tripropylamine,
triethylamine, triëthanolamine, diëthanolamine, polyamine, 1,6-hexaandiamine, 1,3-
propaandiamine, triëthyleentetramine-, hydroxide, fluoride, chloride, bromide, jodide, nitraat,
piperidine, cyclohexaanamine, 2-methylpyridine, N,N-dimethylbenzylamine, N,N-
diëthylethanolamine, dicyclohexylamine, N,N-dimethylethanolamine, choline, N,N'-
30 dimethylpiperazine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octaan, N-methyldiëthanolamine, N-
methylethanolamine, N-methylpiperidine, chinuclidine, N,N'-dimethyl-1,4-
diazabicyclo[2,2,2]octaanion, di-n-butylamine, neopentylamine, di-n-pentylamine,
isopropylamine, t-butylamine, n-butylamine, ethyleendiamine, pyrrolidine, 2-imidazolidon,
hexamethylimine, 4,4-dimethyl-4-azonia-tricyclo[5,2,2,0,2,6]undec-8-ene hydroxide (OSDA).

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt
triëthylamine (TEA) als templaat gebruikt.

Verder worden ook andere organische verbindingen zoals polymeren, alcoholen (één- en meerwaardige alcoholen), ketonen, polyethyleenglycol of zwavelhoudende verbindingen onder templatens verstaan.

5 In het volgende wordt onder hydrothermale condities verstaan dat in een reactor de omzetting van een aluminiumbron, een fosfaatbron en eventueel een siliciumbron alsmede eventueel metalen M (met M= Ti, Fe, Mn, Cu, Co, Cr, Zn, Ni) samen met organische structuurbepalende templatens in een waterige oplossing plaatsvindt bij een druk van 1 tot 50 bar, bij voorkeur bij 1 tot 25 bar, bij een temperatuur van 50 tot 300 °C, bij voorkeur van 70 tot 10 250 °C gedurende een periode van enige uren, 1 tot 24 uur, tot meerdere dagen, 1 dag tot 10 dagen. Door de toevoeging van de templatens wordt bij de toegepaste hydrothermale condities de gewenste poriën- en roosterstructuur om de betreffende templaatmoleculen heen gebouwd, d.w.z. ze fungeren als kristallisatiekiemen. Door de verandering van de hydrothermale condities zoals de druk en temperatuur kan de roosterstructuur verder worden 15 beïnvloed.

Door additionele werking van straling met microgolven kan de korrelgrootte van de kristallijnen aluminofosfaten verkleind worden waardoor nanodeeltjes van aluminofosfaten verkregen worden.

20

Een reactor volgens de uitvinding een drukbestendig, verwarmbaar, cilindrisch stalen drukvat. De reactor kan verder van een roeras en roerorganen zijn voorzien. Desgewenst heeft de reactor een inrichting voor liften en laten zakken.

25 Het volumen van een zodanige reactor bedraagt 1 tot 200 liter, maar kan ook 1000 tot 100.000 liter bedragen.

Zij kan worden bedreven bij temperaturen tussen 70 en 250 °C, bij voorbeeld via elektrische verwarming, in een oliebad of in stoom en bij een druk in het gebied van 1 bar tot 30 100 bar. De reactor kan bij voorbeeld zijn voorzien van een veiligheids-hogedruksysteem met een snelle afsluiting, drukbestendig ventiel en een klassieke dubbele mantel.

Aluminiumoxide, pseudo-boehmiet, natriumaluminaat, aluminosilicaten enz. kan worden toegepast als aluminiumbron.

35

Verder kan elke fosforoxide, waterstof/diwaterstoffosfaat, fosforzuur in geschikte zuiverheid worden toegepast als fosfaatbron in de werkwijze volgens de uitvinding. Net zoals

metaalfosfaten MPO_4 met $M = Li, Na, K, Ca, Mg, Sr, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Zn, Pb, Ti, Fe, Mn, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Co, Cr, Zn, Ni, Rh, Ru, Te, Tl$.

5 De metaalverbindingen die voor de synthese worden toegepast kunnen als oxides, zouten met anorganische resten of met organische resten worden ingezet, afhankelijk van het reactiemengsel, zodat een goede oplosbaarheid wordt gegarandeerd.

10 Elke siliciumbron zoals SiO_2 -poeder, silicasolen, aluminosilicaten enz. kan in de werkwijze volgens de uitvinding worden ingezet.

Voor het bepalen van de gemiddelde deeltjesgrootte van het SiO_2 -poeder wordt een Malvern Mastersizer (verkregen van Malvern Instruments GmbH, Duitsland) toegepast. Het SiO_2 -poeder werd in pro analyse n-hexaan gebracht voor het meten.

15 Volgens de uitvinding kan het SiO_2 ook in een zuiverheid van $\geq 99,99\%$ worden ingezet. Daarbij heeft dat het bijzondere voordeel dat via dat gebruik silico-aluminofosfaten worden verkregen die een bijzonder hoge temperatuurstabiliteit bij hoge temperaturen bezitten.

20 Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding heeft het SiO_2 -poeder een BET oppervlak van 35 tot 70 m^2/g . Bij voorkeur heeft het SiO_2 -poeder een BET oppervlak van 40 tot 65 m^2/g , met meer voorkeur van 45 tot 55 m^2/g . De hoge BET oppervlakken van het SiO_2 -poeder leidt tot een toegenomen reactiviteit bij de omzetting tot silico-aluminofosfaten.

25 Het BET oppervlak van het SiO_2 -poeder wordt bepaald met behulp van adsorptie met stikstof volgens DIN 66131 en DIN 66132. Een publicatie van de BET methode kan worden gevonden in J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 309.

30 Volgens een verdere voordelige uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding heeft het aluminiumhydroxide-poeder een gemiddelde deeltjesgrootte van 10 tot 200 μm , met meer voorkeur van 20 tot 150 μm , en in het bijzonder van 20 tot 100 μm .

35 De terugwinning van het templaar uit het reactiemengsel wordt volgens de uitvinding gedaan via het openen van de hete onder druk staande reactor. Daarbij wordt het hete onder druk staande reactiemengsel met templaar, gas, water eventueel oplosmiddel eventueel verontreinigingen via een verbinding naar een verdere of een gesloten vat geleid, waarin het reactiemengsel wordt opgevangen, waarbij dit onder expansie afkoelt en condenseert. Zo

wordt een oplossing van het reactiemengsel in de verdere reactor verkregen die kan worden gescheiden in zijn bestanddelen. Het is bijzonder voordelig dat vanwege de expansie van het onder druk staande reactiemengsel geen verdere toevoer van energie nodig is om een oplossing te verkrijgen en om zo het templaaf eenvoudig uit het reactiemengsel in de eerste reactor af te scheiden.

Volgens de uitvinding wordt de oplossing die middels condensatie in de verdere reactor is verkregen, en die templaaf, water eventueel oplosmiddel omvat, in de aparte bestanddelen gescheiden zodat het templaaf weer in een verdere synthese kan worden ingezet. Daarbij is het bijzonder voordelig dat het reactiemengsel dat in het reactiemengsel omvat, uit de hete, onder druk staande reactor kan worden verwijderd door het openen daarvan, terwijl dit door het afdruk van de druk afkoelt (Joule-Thomson effect) en in een verdere reactor als oplossing ontstaat. Daarbij kan de samenstelling van het ontvlokkende reactiemengsel gestuurd worden. Aanvankelijk krijgt men een onder druk staand reactiemengsel dat voornamelijk uit templaaf en organische licht-vluchtige bestanddelen bestaat; naarmate men langer een open verbinding tussen de eerste reactor en de tweede reactor onderhoudt, heeft het opgevangen reactiemengsel meer water. Daarom is het bijzonder voordelig als de eerste reactor maar "kort" geopend wordt, afhankelijk van de hoeveelheid reactiemengsel, omdat op deze manier een templaafhoudende oplossing in de verdere reactor ontstaat. In het bijzonder via een open verbinding gedurende langere tijd worden in toenemende mate ook verontreinigingen uit de eerste reactor naar de verdere reactor geleid, waardoor het scheiden om zuiver templaaf te krijgen moeilijker wordt. Het scheiden kan eventueel vervallen of is ten minste veel eenvoudiger als er weinig water in zit, waardoor er op kosten en resources bespaard kan worden.

Het is voordelig dat voornamelijk water en templaaf verwijderd worden door middel van het verwijderen van het hete onder druk staande reactiemengsel, en dat het templaaf daar zuiver wordt verkregen na het afscheiden van het aandeel water. Bijproducten die in het reactiemengsel zitten of eductresten blijven in de reactor achter en worden later met het product verkregen en in een aparte stap afgescheiden.

Volgens de uitvinding wordt nu een deel van het templaafhoudende mengsel verwijderd uit de reactor. Er wordt juist zo veel verwijderd dat het product nog als een suspensie aanwezig is in de reactor, zodat die gemakkelijk kan worden verwijderd uit de reactor, bijv. door pompen.

Volgens de uitvinding wordt een templaaf toegepast dat slechts tot op zekere hoogte in water oplosbaar is. Daarbij is het bijzonder voordelig als het templaaf onoplosbaar is in

polaire oplosmiddelen. Dit heeft het voordeel dat de terugwinning uit het condensaat makkelijker wordt, en ook hier kan worden bespaard op tijd en kosten. Op deze manier is een gemakkelijk geworden scheiding van het templaat uit het condensaat mogelijk, welke scheiding bij voorbeeld kan worden uitgevoerd door middel van decanteren.

5

De werkwijze volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd bij een druk van 1 tot 50 bar, waarbij de drukomstandigheden sterk variëren afhankelijk van de gewenste structuur van het aluminosfosfaat. Een druk in het gebied tussen 4 en 25 bar heeft bijzondere voorkeur, omdat de hydrothermale synthese optimaal verloopt onder deze omstandigheden van druk.

10

De omzetting van educten tot aluminofosfaten volgens de uitvinding vindt bij voorkeur plaats bij een temperatuur van 120 tot 250 °C, met bijzondere voorkeur wordt de omzetting bij een temperatuur van 160 tot 200 °C uitgevoerd. Dit heeft het voordeel dat de omzettingssnelheid bij de aangegeven temperaturen erg hoog is en de reactietijd kan worden gereduceerd, afhankelijk van de gewenste structuur.

15

Nadat de omzetting verlopen is wordt volgens de uitvinding de druk in de reactor afgelaten als die nog heet is en onder druk staat. Dat kan langzaam of in één klap via een regeleenheid (klep, regelaar, doorlaatafsluiter etc.) uitgevoerd worden. Afhankelijk van het volumen van de reactor kan het afdrukken van de druk stapsgewijs worden uitgevoerd; daarbij wordt slechts zoveel condensaat opgevangen in de verdere reactor dat het product dat in de reactor achterblijft nog een suspensie is, zodat dit gemakkelijk kan worden verkregen uit de reactor door middel van pompen of een uitlaatklep.

20

Volgens de uitvinding wordt meer templaat dan water uit het reactiemengsel verwijderd door middel van het afdrukken van de druk van het reactiemengsel. Dat komt door het lagere kookpunt van de templaatcomponent in vergelijking met dat van de waterige moederloog. Zo blijft ook voldoende water achter in de reactor zodat het product nog een suspensie is. Een bijzonder voordeel van het verwijderen van organisch templaat uit het reactiemengsel zit 'm daarin dat hoofdzakelijk water in het reactiemengsel als afvalwater achterblijft. Daardoor wordt de verwerking van het afvalwater eenvoudiger, economischer en vooral milieuvriendelijker.

25

30

Afhankelijk van de grootte van de belading die in de reactor wordt omgezet wordt ongeveer een kwart tot de helft van de daarin aanwezige vloeistof verwijderd. Het is belangrijk dat het reactieproduct nog een suspensie is.

35

In een uitvoeringsvorm volgens de uitvinding wordt vanwege de reactiecondities in de reactor (hoge temperaturen en hoge drukken) via het aflaten van de druk in de reactor het reactiemengsel met een templaat als uittredend gas in een verdere reactor opgevangen en daarin gecondenseerd.

5

Verder treedt er volgens de uitvinding een temperatuursverandering op via het aflaten van de druk van het onder druk staande mengsel, waardoor het hete onder druk staande gas in de verdere reactor afkoelt en condenseert. De mate en de richting van de temperatuursverandering is daarbij afhankelijk van het Joule-Thomson effect, die door de Joule-Thomson coëfficiënt μ_{JT} wordt beschreven. Via het aflaten van de druk van het uittredende gas treedt afkoeling op, waardoor een oplossing met condensaat verkregen wordt. Met de vergelijking

10

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

kan het Joule-Thomson effect worden beschreven. Afhankelijk van de temperatuur en de druk van het condensaat in de reactor kan met behulp van de μ_{JT} het aflaten van de druk en het behoud van het condensaat worden geoptimaliseerd. Onder handhaving van de enthalpie H kan het gasvormige condensaat vanuit een volume V_1 bij T_1 en een druk p_1 (in de reactor) worden geleid naar een verdere reactor waarin een volume V_2 , een temperatuur T_2 en een druk p_2 heersen. Omdat het gas geen kinetische energie kan opbouwen, verloopt het leiden van V_1 naar V_2 door een verbindingsstuk tussen de reactor en de verdere reactor, via welke het condensaaathoudende gas vanuit volume V_1 vanwege de druk p_1 "uit zichzelf" door het verbindingsstuk naar V_2 stroomt. Daarbij wordt volumearbeid verricht, onder vereffening van druk. De vrijkomende energiehoeveelheid $p_1 V_1$ komt dus overeen met de maximale temperatuurafkoeling die het condensaaathoudende gas ondergaan kan. Daardoor verandert ook de interne energie U van het condensaat vanwege de verrichte volumearbeid. De hiervoor benodigde arbeid $p_2 V_2$ moet door het gas worden opgebracht. Daarvoor wordt het behoud van energie gebruikt: de interne energie U van het gas verandert vanwege de verrichte arbeid en vanwege de wet van behoud van energie $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$. Omdat de interne energie afhangt van de temperatuur verandert zij met de verandering van de temperatuur T_1 en de druk p_1 in de reactor terwijl het gas afkoelt en expandeert tot T_2 en p_2 . Vandaar geldt voor de Joule-Thomson-coëfficiënt

15

20

25

30

$$\mu_{JT} = \Delta T (T_1 - T_2) / \Delta p (p_1 - p_2) > 0$$

resp.

$$\mu_{JT} = \Delta T (T_1 - T_2) / \Delta p (p_1 - p_2) < 0$$

35

De Joule-Thomson-coëfficiënt kan daarbij waarden van $\mu_{JT} > 0$ resp. $\mu_{JT} < 0$ aannemen. Bij positieve waarden wordt energie in de vorm van warmte aan de omgeving afgegeven, bij negatieve waarden neemt het gas energie uit de omgeving op. In dit geval moet $\mu_{JT} > 0$ zijn zodat het gas kan afkoelen en in de verdere reactor afkoelt.

5

Terwijl het hete onder druk staande reactiemengsel uit de reactor wordt verwijderd en naar een verdere reactor wordt geleid, koelt dit af vanwege het aflaten van de druk (Joule-Thomson effect). Het mengsel kan eventueel nog extra op actieve manier worden gekoeld doordat de verdere reactor wordt gekoeld of bij voorbeeld een warmtewisselaar daarmee geïntegreerd is, of door actieve koeling van de daarna aangebrachte verdere reactor, bijv. door een ijsbad, droog ijs, koude mengsels enz. Een dergelijke koeling leidt ertoe dat het gasvormige hete reactiemengsel sneller afkoelt en er sneller een oplossing van het reactiemengsel ontstaat dat templaats omvat. Daarbij is het bijzonder voordelig dat het proces zeer snel kan worden uitgevoerd en dus geen lange wachttijden ontstaan in het syntheseproces voordat een nieuwe synthese kan worden gestart of resterend reactiemengsel als condensaat kan worden verkregen.

Het is bijzonder voordeling als het in het condensaat zittende water wordt bevroren vanwege de extra actieve koeling bij het koelproces voor de afkoeling vanwege het Joule-Thomson effect. Daarbij worden temperaturen van 0 °C tot ongeveer -5 °C gebruikt om het condensaat te bevriezen. Omdat water al bij relatief hoge temperatuur (0 °C) en het aanwezige organische templaats pas bij relatief lage temperaturen bevroert, kan zo op simpele en eenvoudige manier het condensaat in templaats en water worden gescheiden en opgevangen, omdat ook eventuele aanwezige vaste stoffen via het bevriezen van het condensaat daarmee kunnen worden afgescheiden. Daarbij is het nadelig te lage temperaturen te gebruiken omdat op een gegeven moment teveel templaats kan méé-bevriezen en zo niet meer kan worden teruggewonnen.

De verdere reactor kan daarbij een reactor zijn die kan worden verwarmd, of alternatief, worden gekoeld, en die op een bepaalde temperatuur kan worden gehouden, afhankelijk van de temperatuur van het gas, zodat een optimale condensatie van het hete reactiemengsel kan worden verkregen in de verdere reactor. Die kan ook van een klep zijn voorzien waarmee de gastoevoer uit de reactor kan worden geregeld. Verder kan die ook t een afvoerinrichting zoals bijv. een kraan voor de oplossing, bezitten. Verder kan de verdere reactor ook met een reinigingsinstallatie zijn verbonden, of in een vorm worden uitgevoerd dat de verdere reactor als scheidingsinrichting, bijvoorbeeld een geschikt vat voor een rotatieverdampers kan worden gebruikt.

Daarbij kan de reiniging door middel van mechanische methoden verlopen, zoals decanteren, schudden, scheiden, destilleren, extraheren e.a. Daarbij is het voordelig als de scheiding eenvoudig, snel en efficiënt verloopt. Verder kunnen ook chromatografische methodes, zoals HPLC worden ingezet, of apparaten zoals bijv. een rotatieverdamer die met behulp van vacuüm een scheiding van het condensaat mogelijk maakt. Verdere methodes die hier gebruikt kunnen worden zijn bij de vakman bekend.

Als verdere reinigingsstappen nodig zijn, bijv. om eventuele vaste stoffen resp. onomgezette educten te scheiden van het templaar dan kan een verdere filtratiestap worden uitgevoerd, zodat zuiver templaar wordt verkregen dat geschikt is om in een verdere synthese te worden ingezet.

Volgens de uitvinding wordt het verkregen condensaat gescheiden in diens aparte bestanddelen. Die bestaan uit een waterige fase en een daarin niet of slechts in geringe mate mengbare organische fase. Het bestanddeel water wordt afgescheiden waardoor er zeer zuiver templaar kan worden teruggewonnen dat zonder verdere reiniging weer kan worden ingezet in stap a) van de werkwijze volgens de uitvinding.

Volgens de werkwijze volgens de uitvinding kan ook een ingezet, reeds teruggewonnen templaar weer opnieuw worden gebruikt en teruggewonnen. Het aantal terugwincycli is daarbij niet beperkt. Daardoor wordt de werkwijze bijzonder voordelig omdat zo de hoeveelheid aan vers templaar die moet worden toegevoerd, laag gehouden kan worden.

Gedeelte van gebruikte methodes

In het vervolg zijn de gebruikte methodes en apparaten vermeld die echter niet als beperkend moeten worden beschouwd.

De röntgendiffractogrammen werden met een röntgendiffractometer van de firma Pananalytical gemeten met gebruikmaking van CuK α -straling.

De syntheses werden uitgevoerd in een 2,0 l geroerd vat van het type 3 en in een autoclaaf van het type Kiloclave (10 l) van de firma Büchi AG (Zwitserland) met maximaal volume.

Voorbeelden

De uitvinding wordt hierna aan de hand van voorbeelden nader toegelicht, die niet als beperkend moeten worden beschouwd.

Voorbeeld 1: Synthese van AIPO-5 onder terugwinning van template

AIPO-5 werd door middel van hydrothermale synthese verkregen waarbij werd uitgegaan van een molaire gelsamenstelling in een verhouding van 1,1 TEA : 1,0 Al_2O_3 : 53 H_2O : 1,0 P_2O_5 . Daarbij werden 2000 g van de molaire gelsamenstelling naar AIPO-5 omgezet
5 bij 185 °C in een 2,0 l geroerd vat van het type 3 van de firma Büchi AG gedurende 12 uur. De druk in de autoclaaf bedroeg 18 bar. Na de succesvolle omzetting van de educten werd de autoclaaf nog heet en onder druk staand geopend en via een buissysteem met een verder in een ijsbad gekoeld (0 °C) drukvat verbonden. Door het openen ontweek het onder druk staande reactiemengsel uit de autoclaaf en werd in het drukvat verzameld. De verbinding
10 werd ongeveer 30 min open gehouden zodat ongeveer 50% van het reactiemengsel, voornamelijk gasvormig reactiemengsel, ontweek. Door het afdrukken van de druk en de actieve koeling door het ijsbad condenseerde een oplossing. De oplossing bevatte voornamelijk TEA omdat pas later water en andere bestanddelen uit de reactor ontwijken. De verkregen oplossing werd van resten water bevrijd door uitschudden en als zuiver TEA verkregen.
15 Daarbij bedroeg het deel van het teruggewonnen middel TEA 50%, betrokken op de ingezette hoeveelheid. Het verkregen reactieproduct AIPO-5 werd uit de reactor gepompt als suspensie, die vooral water bevatte, van verontreinigingen ontdaan, gedroogd, en gewonnen. De opbrengst, betrokken op de ingezette niet-vluchtige oxides, bedroeg 86%. Het product werd door middel van röntgendiffractometrie (XRD) ten aanzien van diens kristalliniteit en
20 zuiverheid onderzocht. Het zo verkregen AIPO-5 bleek een röntgenografische kristalliniteit van 97% te bezitten.

De plaats van de reflecties in het röntgendiffractogram laat duidelijk zien dat het hier AIPO-5 van een goede kwaliteit en kristalliniteit betreft.

Voorbeeld 2: Synthese van AIPO-5 onder gebruikmaking van teruggewonnen template

AIPO-5 werd door middel van hydrothermale synthese verkregen waarbij werd uitgegaan van een molaire gelsamenstelling in een verhouding van 1,1 TEA : 1,0 Al_2O_3 : 53 H_2O : 1,0 P_2O_5 . Daarbij was 50% van het ingezette TEA teruggewonnen TEA uit een eerdere synthese van AIPO-5. Voor de synthese werden 2000 g van de molaire gelsamenstelling naar AIPO-5 omgezet bij 185 °C en 18 bar in een 2,0 l geroerd vat van het type 3 van de firma Büchi AG gedurende 12 uur. Na de succesvolle omzetting van de educten werd de autoclaaf
35 nog heet en onder druk staand geopend en via een buissysteem met een verder in een ijsbad gekoeld (0 °C) drukvat verbonden. Door het openen ontweek het onder druk staande reactiemengsel uit de autoclaaf en werd in het drukvat verzameld. De verbinding werd ongeveer 30 min open gehouden zodat ongeveer 50% van het reactiemengsel, voornamelijk

gasvormig reactiemengsel, ontweek. Door het afdrukken van de druk en de actieve koeling door het ijsbad condenseerde een oplossing. De oplossing bevatte voornamelijk TEA omdat pas later water en andere bestanddelen uit de reactor ontwijken. De verkregen oplossing werd van resten water bevrijd door uitschudden en als zuiver TEA verkregen. Daarbij bedroeg het
5 deel van het teruggewonnen middel TEA 50%, betrokken op de ingezette hoeveelheid. Het verkregen reactieproduct AIPO-5 werd uit de autoclaaf reactor gepompt als suspensie, die vooral water bevatte, van verontreinigingen ontdaan, gedroogd, en gewonnen. De opbrengst, betrokken op de ingezette niet-vluchtige oxides, bedroeg 87%. Het product werd door middel van röntgendiffractometrie (XRD) ten aanzien van diens kristalliniteit en zuiverheid
10 onderzocht en vergeleken met een AIPO-5 dat slechts met verse, niet teruggewonnen TEA was gesynthetiseerd en gewonnen. Het zo verkregen AIPO-5 bleek ondanks het inzetten van teruggewonnen TEA de karakteristieke reflectieposities te bezitten en een röntgenografische kristalliniteit van 98 % te hebben. De plaats van de reflecties in het röntgendiffractogram laat duidelijk zien dat het hier AIPO-5 van een goede kwaliteit en kristalliniteit betreft. Het gebruik
15 van teruggewonnen TEA bij de synthese van AIPO-5 heeft dus geen negatieve gevolgen op de productkwaliteit.

Voorbeeld 3: Synthese van FeAPO-5 onder terugwinning van templaaf

FeAPO-5 werd door middel van hydrothermale synthese verkregen waarbij werd
20 uitgegaan van een molaire gelsamenstelling in een verhouding van 1,1 TEA : 0,9 Al₂O₃ : 0,2 FeSO₄ : 53 H₂O : 1,0 P₂O₅. Daarbij werden 2000 g van de molaire gelsamenstelling naar FeAPO-5 omgezet bij 175 °C in een 2,0 l geroerd vat van het type 3 van de firma Büchi AG gedurende 12 uur. De druk in de autoclaaf bedroeg 18 bar. Na de succesvolle omzetting van de educten werd de autoclaaf nog heet en onder druk staand geopend en via een
25 buissysteem met een verder in een ijsbad gekoeld (0 °C) drukvat verbonden. Door het openen ontweek het onder druk staande reactiemengsel uit de autoclaaf en werd in het drukvat verzameld. De verbinding werd ongeveer 45 min open gehouden zodat ongeveer 50% van het reactiemengsel, voornamelijk gasvormig reactiemengsel, ontweek. Door het afdrukken van de druk en de actieve koeling door het ijsbad condenseerde een oplossing. De
30 oplossing bevatte voornamelijk TEA omdat pas later water en andere bestanddelen uit de reactor ontwijken. De verkregen oplossing werd van resten water bevrijd door decanteren en als zuiver TEA verkregen. Daarbij bedroeg het deel van het teruggewonnen middel TEA 50%, betrokken op de ingezette hoeveelheid. Het verkregen reactieproduct FeAPO-5 werd uit de autoclaaf reactor gepompt als suspensie, die vooral water bevatte, van verontreinigingen
35 ontdaan, gedroogd, en gewonnen. De opbrengst, betrokken op de ingezette niet-vluchtige oxides, bedroeg 87%. Het product werd door middel van röntgendiffractometrie (XRD) ten aanzien van diens kristalliniteit en zuiverheid onderzocht en vergeleken met een FeAPO-5 dat slechts met verse, niet teruggewonnen TEA was gesynthetiseerd en gewonnen. Het

verkregen FeAPO-5 bleek karakteristieke reflectieposities te bezitten en een röntgenografische kristalliniteit van 98 % te hebben. De plaats van de reflecties in het röntgendiffractogram laat duidelijk zien dat het hier FeAPO-5 van een goede kwaliteit en kristalliniteit betreft.

5

Voorbeeld 4: Synthese van FeAPO-5 onder gebruikmaking van teruggewonnen templa

FeAPO-5 werd door middel van hydrothermale synthese verkregen waarbij werd
10 uitgegaan van een molaire gelsamenstelling in een verhouding van 1,1 TEA : 0,9 Al_2O_3 : 0,2 FeSO_4 : 53 H_2O : 1,0 P_2O_5 . Daarbij was 50% van het ingezette TEA teruggewonnen TEA uit een eerdere synthese van FeAPO-5. Voor de synthese werden 2000 g van de molaire gelsamenstelling naar FeAPO-5 omgezet bij 175 °C en 18 bar in een 2,0 l geroerd vat van het type 3 van de firma Büchi AG gedurende 12 uur.

15

Na de succesvolle omzetting van de educten werd de autoclaaf nog heet en onder druk staand geopend en via een buissysteem met een verder in een ijsbad gekoeld (0 °C) drukvat verbonden. Door het openen ontweek het onder druk staande reactiemengsel uit de autoclaaf en werd in het drukvat verzameld. De verbinding werd ongeveer 30 min open
20 gehouden zodat ongeveer 50% van het reactiemengsel, voornamelijk gasvormig reactiemengsel, ontweek. Door het aflaten van de druk en de actieve koeling door het ijsbad condenseerde een oplossing. De oplossing bevatte voornamelijk TEA omdat pas later water en andere bestanddelen uit de reactor ontwijken. De verkregen oplossing werd van resten water bevrijd door decanteren en als zuiver TEA verkregen. Daarbij bedroeg het deel van het
25 teruggewonnen middel TEA 50%, betrokken op de ingezette hoeveelheid.

Het verkregen reactieproduct FeAPO-5 werd uit de autoclaaf gepompt als suspensie, die vooral water bevatte, van verontreinigingen ontdaan, gedroogd, en gewonnen. De opbrengst, betrokken op de ingezette niet-vluchtige oxides, bedroeg 87%. Het product werd
30 door middel van röntgendiffractometrie (XRD) ten aanzien van diens kristalliniteit en zuiverheid onderzocht en vergeleken met een FeAPO-5 dat slechts met verse, niet teruggewonnen TEA was gesynthetiseerd en gewonnen. Het verkregen FeAPO-5 bleek ondanks het inzetten van teruggewonnen TEA de karakteristieke reflectieposities te bezitten en een röntgenografische kristalliniteit van 98 % te hebben. De plaats van de reflecties in het
35 röntgendiffractogram laat duidelijk zien dat het hier FeAPO-5 van een goede kwaliteit en kristalliniteit betreft. Het gebruik van teruggewonnen TEA bij de synthese van FeAPO-5 heeft dus geen negatieve gevolgen op de productkwaliteit.

Voorbeeld 5: Synthese van SAPO-34 onder terugwinning van templa

SAPO-34 werd door middel van hydrothermale synthese verkregen waarbij werd uitgegaan van een molaire gelsamenstelling in een verhouding van 1 isopropylamine : 1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,4 SiO_2 : 40 H_2O . Daarbij werden 2000 g van de molaire gelsamenstelling naar SAPO-34 omgezet bij 165 °C in een 2,0 l geroerd vat van het type 3 van de firma Büchi AG gedurende 48 uur. De druk in de reactor bedroeg 15 bar. Na de succesvolle omzetting van de educten werd de autoclaaf nog heet en onder druk staand geopend en met een drukbestendige rondkolf verbonden die met een ijsbad werd gekoeld. Door het openen ontweek het onder druk staande reactiemengsel uit de autoclaaf en werd het in de drukbestendige rondkolf verzameld. De verbinding werd ongeveer 40 min open gehouden zodat ongeveer 50% van het reactiemengsel, voornamelijk gasvormig reactiemengsel, ontweek. Door het afdrukken van de druk en de actieve koeling door het ijsbad condenseerde een oplossing. De oplossing bevatte voornamelijk water, naast isopropylamine. De verkregen oplossing werd door middel van destillatie van resten water gescheiden en als zuiver isopropylamine gewonnen. Daarbij bedroeg het deel van het teruggewonnen middel isopropylamine 50%, betrokken op de ingezette hoeveelheid. Het verkregen reactieproduct SAPO-34 werd uit de autoclaaf gepompt als suspensie, die vooral water bevatte, van verontreinigingen ontdaan, gedroogd, en gewonnen. De opbrengst, betrokken op de ingezette niet-vluchtige oxides, bedroeg 90%. Het product werd door middel van röntgendiffractometrie (XRD) ten aanzien van diens kristalliniteit en zuiverheid onderzocht. Het zo verkregen SAPO-34 bleek een röntgenografische kristalliniteit van 98% te bezitten.

Voorbeeld 6: Synthese van SAPO-34 onder gebruikmaking van teruggewonnen templa

SAPO-34 werd door middel van hydrothermale synthese verkregen waarbij werd uitgegaan van een molaire gelsamenstelling in een verhouding van 1 isopropylamine : 1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,4 SiO_2 : 40 H_2O . Daarbij was 50% van het ingezette isopropylamine teruggewonnen templa uit een eerdere synthese van SAPO-34. Daarbij werden 2000 g van de molaire gelsamenstelling naar SAPO-34 omgezet bij 165 °C in een 2,0 l geroerd vat van het type 3 van de firma Büchi AG gedurende 48 uur. De druk in de autoclaaf bedroeg 15 bar. Na de succesvolle omzetting van de educten werd de autoclaaf nog heet en onder druk staand geopend en met een drukbestendige rondkolf verbonden die met een ijsbad werd gekoeld. Door het openen ontweek het onder druk staande reactiemengsel uit de autoclaaf en werd het in de drukbestendige rondkolf verzameld. De verbinding werd ongeveer 40 min open gehouden zodat ongeveer 50% van het reactiemengsel, voornamelijk gasvormig reactiemengsel, ontweek. Door het afdrukken van de druk en de actieve koeling door het ijsbad condenseerde een oplossing. De oplossing bevatte voornamelijk water, naast

isopropylamine. De verkregen oplossing werd door middel van destillatie van resten water gescheiden en als zuiver isopropylamine gewonnen. Daarbij bedroeg het deel van het teruggewonnen middel isopropylamine ongeveer 50%, betrokken op de ingezette hoeveelheid. Het verkregen reactieproduct SAPO-34 werd uit de reactor gepompt als suspensie, die vooral water bevatte, van verontreinigingen ontdaan, gedroogd, en gewonnen. De opbrengst, betrokken op de ingezette niet-vluchtige oxides, bedroeg 83%. Het product werd door middel van röntgendiffractometrie (XRD) ten aanzien van diens kristalliniteit en zuiverheid onderzocht en vergeleken met een SAPO-34 dat slechts met verse, niet teruggewonnen isopropylamine was gesynthetiseerd en gewonnen. Het zo verkregen SAPO-34 bleek een röntgenografische kristalliniteit van 95% te bezitten. De plaats van de reflecties in het röntgendiffractogram laat duidelijk zien dat het hier SAPO-34 van een goede kwaliteit en kristalliniteit betreft. Het gebruik van teruggewonnen isopropylamine bij de synthese van SAPO-34 heeft dus geen negatieve gevolgen op de productkwaliteit.

Voorbeeld 7. Synthese van ZSM-5 onder terugwinning van templaaf

Er werd een oplossing van natriumaluminaat bereid uitgaande van aluminiumoxide, NaOH, siliciumdioxide, triethylamine en water. De molaire samenstelling van het mengsel bedroeg $80 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,6 \text{ Na}_2\text{O} : 7,2 \text{ TEA} : 1168 \text{ H}_2\text{O}$. Het mengsel werd geroerd totdat een homogeen reactiemengsel werd verkregen. Het mengsel werd in een autoclaaf van het type Kiloclave (10 l) van de firma Büchi gedaan en onder roeren verwarmd. Bij een druk van 15 bar werd het reactiemengsel 6 h geroerd bij een temperatuur van 150 °C. Aansluitend liet men het mengsel bij 150 °C zo lang zonder een verdere beweging staan tot de gewenste kristallietgrootte van ZSM-5 werd bereikt. Aansluitend werd de autoclaaf nog heet en onder druk staand geopend en via een buissysteem met een stalen drukvat verbonden dat met een NaCl-ijsmengsel werd gekoeld. Door het openen ontweek het onder druk staande reactiemengsel uit de autoclaaf en werd het in het drukvat verzameld. De autoclaaf werd ongeveer 20 min open gehouden zodat ongeveer 50% van het reactiemengsel, voornamelijk gasvormig reactiemengsel ontweek. Door het afdrukken van de druk en de actieve koeling door het ijsbad condenseerde een oplossing in het drukvat. De oplossing bevatte voornamelijk water naast triethylamine. De verkregen oplossing werd van resten water ontdaan door uitschudden en als zuiver triethylamine gewonnen. Daarbij bedroeg het deel van het teruggewonnen middel triethylamine ongeveer 50%, betrokken op de ingezette hoeveelheid. Het verkregen reactieproduct ZSM-5 werd uit de autoclaaf gepompt als suspensie die vooral water bevatte, van verontreinigingen ontdaan gedroogd en gewonnen. De opbrengst betrokken op het gebruikte niet-vluchtige oxides bedroeg 88%. Het product werd met behulp van röntgendiffractometrie (XRD) onderzocht op zijn kristalliniteit en zuiverheid. Het verkregen ZSM-5 bleek een röntgenografische kristalliniteit van 99% te bezitten. De plaats

van de reflecties in het röntgendiffractogram laat duidelijk zien dat het hier ZSM-5 van goede kwaliteit en kristalliniteit betreft.

Voorbeeld 8: Synthese van ZSM-5 onder gebruikmaking van teruggewonnen templa

- 5 Er werd een oplossing van natriumaluminaat bereid uitgaande van aluminiumoxide, NaOH, siliciumdioxide, tetrapropylammoniumbromide en water. De molaire samenstelling van het mengsel bedroeg $80 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,6 \text{ Na}_2\text{O} : 7,2 \text{ TPABr} : 1168 \text{ H}_2\text{O}$. Daarbij was 50% van het ingezette TPABr teruggewonnen TPABr uit een eerdere synthese van ZSM-5. Het mengsel (8 l) werd in een autoclaaf van het type Kiloclave (10 l) van de firma Büchi gedaan
- 10 en onder roeren verwarmd. Bij een druk van 15 bar werd het reactiemengsel 6 h geroerd bij een temperatuur van 150 °C. Aansluitend liet men het mengsel bij 150 °C zo lang zonder een verdere beweging staan tot de gewenste kristallietgrootte van ZSM-5 werd bereikt. Aansluitend werd de autoclaaf nog heet en onder druk staand geopend en via een buissysteem met een stalen drukvat verbonden dat met een NaCl-ijsmengsel werd gekoeld.
- 15 Door het openen ontweek het onder druk staande reactiemengsel uit de autoclaaf en werd het in het drukvat verzameld. De autoclaaf werd ongeveer 20 min open gehouden zodat ongeveer 50% van het reactiemengsel, voornamelijk gasvormig reactiemengsel ontweek. Door het aflaten van de druk en de actieve koeling door het ijsbad condenseerde een oplossing in het drukvat. De oplossing bevatte voornamelijk water naast
- 20 tetrapropylammoniumbromide. De verkregen oplossing werd van resten water ontdaan door uitschudden en als zuiver tetrapropylammoniumbromide gewonnen. Daarbij bedroeg het deel van het teruggewonnen middel tetrapropylammoniumbromide ongeveer 50%, betrokken op de ingezette hoeveelheid. Het verkregen reactieproduct ZSM-5 werd uit de reactor gepompt als suspensie die vooral water bevatte, van verontreinigingen ontdaan gedroogd en
- 25 gewonnen. De opbrengst betrokken op het gebruikte niet-vluchtige oxides bedroeg 88%. Het product werd met behulp van röntgendiffractometrie (XRD) onderzocht op zijn kristalliniteit en zuiverheid en vergeleken met een ZSM-5 dat slechts met verse, niet teruggewonnen tetrapropylammoniumbromide gesynthetiseerd en gewonnen werd. Het zo verkregen ZSM-5 bleek een röntgenografische kristalliniteit van 95% te bezitten. De plaats van de reflecties in
- 30 het röntgendiffractogram laat duidelijk zien dat het hier ZSM-5 van goede kwaliteit en kristalliniteit betreft. Het gebruik van teruggewonnen tetrapropylammoniumbromide bij de synthese van ZSM-5 heeft dus geen negatieve gevolgen op de productkwaliteit.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de bereiding van aluminofosfaten die de stappen omvat:

- 5 a) het verschaffen van een reactiemengsel van een aluminiumbron, een fosfaatbron en een plaat in water,
b) het omzetten van de educten tot een aluminofosfaat in een reactor onder hydrothermale condities,
c) het afdrukken van de druk in een reactor en het opvangen van een plaathoudend
10 mengsel dat uit de reactor ontwijkt,
d) het scheiden van het plaat uit het mengsel,
e) het terugleiden van het plaat naar stap a).

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat additioneel een organisch
15 oplosmiddel aan het reactiemengsel wordt toegevoegd.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het plaat als een structuurbepalend middel wordt gebruikt.

20 4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat als structuurbepalend middel een organisch stikstofhoudend middel wordt gebruikt, gekozen uit de groep bestaande uit di-n-propylamine, tripropylamine, triethylamine, triethanolamine, diethanolamine, polyamine, 1,6-hexaandiamine, 1,3-propaandiamine, piperidine, cyclohexaanamine, 2-methylpyridine, N,N-dimethylbenzylamine, N,N-diethylethanolamine, dicyclohexylamine, N,N-
25 dimethylethanolamine, choline, N,N'-dimethylpiperazine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octaan, N-methyldiethanolamine, N-methylethanolamine, N-methylpiperidine, chinuclidine, N,N'-dimethyl-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octaanion, di-n-butylamine, neopentylamine, di-n-pentylamine, isopropylamine, t-butylamine, n-butylamine, ethyleendiamine, pyrrolidine, 2-imidazolidon, hexamethylimine, 4,4-dimethyl-4-azonia-tricyclo[5,2,2,0,2,6]undec-8-
30 hydroxide (OSDA).

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het stikstofhoudende middel in polaire oplosmiddelen onoplosbaar is.

35 6. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat een wateroplosbaar plaat met behulp van extractie resp. destillatie van het polaire oplosmiddel kan worden gescheiden.

7. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat de omzetting bij een druk van 1 bar tot 50 bar wordt uitgevoerd.

5 8. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies 1 tot 7, met het kenmerk, dat de omzetting bij een temperatuur van 50 °C tot 300 °C wordt uitgevoerd.

10 9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het ontwijkende mengsel na het afdalen van druk als een uittredend gas in een verdere reactor opgevangen en gecondenseerd wordt.

10 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het condensaat wordt gescheiden in een waterige en een organische fase.

15 11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de organische fase van het condensaat opnieuw gebruikt wordt.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK
Octrooiaanvraag 2007457

Classificatie van het onderwerp ¹ : C01B39/54, C01B37/04, C01B37/06, B01J29/83	Onderzochte gebieden van de techniek ¹ : C01B, B01J
Computerbestanden: EPODOC, WPI	Omvang van het onderzoek: Volledig
Datum van de onderzochte conclusies: 22 september 2011	Niet onderzochte conclusies ² :

Van belang zijnde literatuur

Categorie ³	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) nr.:
X	US 5296208 A (LESCH), 22 maart 1994 * het gehele document, in het bijzonder kolom 3 regels 33-43, kolom 4 regels 15-43, kolom 6 regels 3-10, voorbeelden * -----	1-11
Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 4 april 2012		De bevoegde ambtenaar: Dr. M.W. de Lange NL Octrooiencentrum

¹ Gedefinieerd volgens International Patent Classification (IPC).

² Voor motivering zie toelichting in de schriftelijke opinie.

³ Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: octrooiliteratuur gepubliceerd op of na de indieningsdatum van de onderhavige aanvraag en waarvan de indieningsdatum of de voorrangsdatum ligt voor de indieningsdatum van de onderhavige aanvraag.
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR. 2007457

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport. De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 17 april 2012.

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door NL Octrooicentrum gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
---	--	-------------------------	-----------------------------------	-------------------------

US5296208	A	1994-03-22		
-----------	---	------------	--	--

SCHRIFTELIJKE OPINIE
Octrooiaanvraag 2007457

Indieningsdatum: 22 september 2011	Vorrangsdatum: 22 september 2010
Classificatie van het onderwerp ¹ : C01B39/54, C01B37/04, C01B37/06, B01J29/83	Aanvrager: Süd-Chemie

Deze schriftelijke opinie bevat een toelichting op de volgende onderdelen:

- | | |
|--|--|
| ☒ Onderdeel I | Basis van de schriftelijke opinie |
| ☒ Onderdeel II | Vorrang |
| ☐ Onderdeel III | Vaststelling nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid niet mogelijk |
| ☐ Onderdeel IV | De aanvraag heeft betrekking op meer dan één uitvinding |
| ☒ Onderdeel V | Gemotiveerde verklaring ten aanzien van nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid |
| ☐ Onderdeel VI | Andere geciteerde documenten |
| ☐ Onderdeel VII | Overige gebreken |
| ☒ Onderdeel VIII | Overige opmerkingen |

De bevoegde ambtenaar:

Dr. M.W. de Lange

NL Octrooicentrum

¹ Gedefinieerd volgens International Patent Classification (IPC).

Onderdeel I Basis van de schriftelijke opinie

Deze schriftelijke opinie is opgesteld op basis van de meest recente conclusies ingediend voor aanvang van het onderzoek.

Onderdeel II Voorrang

Deze schriftelijke opinie is opgesteld onder de aanname dat eventueel ingeroepen voorrang geldig is, tenzij hieronder anders is aangegeven. Controleren van de voorrang maakt geen deel uit van het reguliere onderzoek naar de stand van de techniek.

Onderdeel V Gemotiveerde verklaring ten aanzien van nieuwheid, inventiviteit en industriële toepasbaarheid

1. Verklaring

Nieuwheid	Ja:	Conclusies	1-11
	Nee:	Conclusies	
Inventiviteit	Ja:	Conclusies	1-11
	Nee:	Conclusies	
Industriële toepasbaarheid	Ja:	Conclusies	1-11
	Nee:	Conclusies	

2. Literatuur en toelichting

D1 = US 5296208 A (LESCH), 22 maart 1994

Uit D1 is bekend een werkwijze voor de bereiding van aluminofosfaten die de stappen omvat van:

- het verschaffen van een reactiemengsel van een aluminiumbron, een fosfaatbron en een templaar in water,
- het omzetten van de educten tot een aluminofosfaat in een reactor onder hydrothermale condities,
- het opvangen van een mengsel van templaar en water dat uit de reactor ontwijkt,
- het scheiden van het templaar uit het mengsel,
- het terugleiden van het templaar naar stap a).

Zie in het bijzonder kolom 4 regels 15-43, voorbeelden. Dat het gewonnen templaar wordt teruggeleid (voor de productie van de volgende batch aluminofosfaten) blijkt uit de passage in kolom 2 regels 33-43 waarin de werkwijze wordt gepresenteerd als een verbetering t.o.v. bestaande methoden waar het templaar moet worden vervangen, hetgeen hoge kosten met zich meebrengt.

Bij de werkwijze bekend uit D1 vindt het omzetten en afvoeren van het mengsel van templaats en water plaats onder constante druk. Een klep (22) wordt geopend zodat het mengsel kan ontsnappen terwijl de druk constant wordt gehouden door toevoer van stoom (via lijn 18) of stikstof (via lijn 16) om zo de vorming van extra aluminofosfaat mogelijk te maken. Er is daarom geen sprake van aflaten (= verlagen) van de druk in de reactor. Dit verschil maakt dat conclusie 1 nieuw is t.o.v. D1.

De vakman zal echter onmiddellijk inzien dat ook zonder toevoer van stoom of stikstof door het openen van de klep (22) van de reactor, waar een hoge druk heerst, ten minste een deel van het mengsel van templaats en water aanwezig in de bovenruimte ('headspace') kan ontsnappen naar buiten. In dat geval is er sprake van aflaten van de druk. Onafhankelijke conclusie 1 is daarom niet inventief.

De volgconclusies bevatten maatregelen die ofwel bekend zijn uit D1 ofwel bij de synthese van aluminofosfaten gebruikelijk zijn. Deze conclusies vallen daarom met conclusie 1.

Onderdeel VIII Overige opmerkingen

De volgende opmerkingen met betrekking tot de duidelijkheid van de conclusies, beschrijving, en figuren, of met betrekking tot de vraag of de conclusies naderwerkbaar zijn, worden gemaakt:

Conclusie 10 verwijst abusievelijk naar conclusie 10 in plaats van 9.