

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

301 937

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C01B 39/38 (2006.01)

C01B 39/04 (2006.01)

B01D 9/02 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-91**
(22) Přihlášeno: **05.02.2010**
(40) Zveřejněno: **04.08.2010**
(Věstník č. 31/2010)
(47) Uděleno: **25.06.2010**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **04.08.2010**
(Věstník č. 31/2010)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 299372; GB 1567948; RU 2174952; EP 306238; AO 269653; US 4954326.

(73) Majitel patentu:

Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad
Labem, CZ
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i.,
Praha 8, CZ

(72) Původce:

Bortnovsky Oleg Ing. Ph.D., Ústí nad Labem, CZ
Tokarová Věnceslava Dr. Ing., Ústí nad Labem, CZ
Wichterlová Blanka Ing. DrSc., Praha 6, CZ
Dědeček Jiří Mgr. CSc., Praha 8, CZ
Sobalík Zdeněk Doc. Ing. CSc., Praha 6, CZ
Gonsiorová Olga Ing. Ph.D., Litvínov, CZ
Balgová Vendula Ing. Ph.D., Valtice, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Stanislav Babický, Budovatelů 2407, Most, 43401

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby zeolitů pentasilové struktury s
řízenou distribucí hliníkových atomů ve skeletu**

(57) Anotace:

Při způsobu výroby mikroporézních zeolitů BEA, MFI a FER pentasilové struktury s řízenou distribucí hliníkových atomů v hliníkokřemičitém tetraedricky koordinovaném skeletu v tzv. Al párech v $(Al-O-(Si-O)_{n-2}-Al)$ sekvencích lokalizovaných v jednom kruhu a jako tzv. izolované Al atomy v různých kružích v $Al-O-(Si-O)_{n-2}-Al$ sekvencích se rozdílné distribuce Al atomů v hliníkokřemičitém skeletu dosahuje hydrotermální syntézou s použitím vhodné kombinace různých zdrojů křemíku a hliníku, využívající jejich rozdílnou reaktivitu, přítomnosti solí alkalických kovů a použitím křemičitých nebo hliníkokřemičitých amorfních nano-rozměrných prekurzorů s kontrolovanou reaktivitou, očkovacích krystalů a rozdílných dob zrání reakční směsi. Skelet zeolitů pentasilové struktury s molárním poměrem Si : Al = 8 : 1 až 40 : 1 obsahuje 5 až 85 % atomů hliníku ve formě Al párů a 15 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

CZ 301937 B6

Způsob výroby zeolitů pentasilové struktury s řízenou distribucí hliníkových atomů ve skeletu

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby zeolitů pentasilové struktury s řízenou distribucí hliníkových atomů ve skeletu.

10

Dosavadní stav techniky

15 Zeolity jsou krystalické hlinitokřemičitany, kde koordinace trivalentního hliníku v tetraedricky koordinovaném křemičitém skeletu vyvolává negativní náboj skeletu. V syntetizovaných zeolitech je tento negativní náboj kompenzován organickými bázemi, protony, amonnými kationty, kationty alkalických kovů nebo alkalických zemin.

20 Zeolity BEA, MFI a FER, patřící do skupiny zeolitů pentasilových struktur, vykazují nízkou koncentraci Al ve skeletu (molární poměr Si : Al > 8 : 1, zpravidla Si : Al > 12 : 1) a vytvářejí póry v rozsahu cca 5,3 až 6,6 Å (Baerlocher, Ch.; Meier, W. M.; Olson D. H.: Atlas of Zeolite Framework Types, 5th Ed. Elsevier, 2001), které odpovídají velikosti organických molekul. Molekulárně síťový efekt odvozený z této skutečnosti je využíván ve tvarové selektivitě zeolitů při syntéze a transformaci organických látek a v separačních procesech. Syntéza zeolitů BEA, MFI a FER struktury je zaměřena na řízení velikosti krystalitů, zejména krystalitů o rozměrech 25 menších než 1 μm až do rozměrů nanokrystalů (Kuechl, D. E.; Benin, A. I.; Knight, L. M.; Abrevaya, H.; Wilson, S. T.; Sinkler, W.; Mezza, T. M.; Willis, R. R.: Microp. Mesop. Mater. 127 (2010) 104 a patentové spisy US 6951638, US 5672331, ES 21241420) s výhodou s použitím prekurzorových gelů (CZ 299372), které umožňují snadný transport reaktantů v katalytických a separačních procesech. Dále patent US 6524984 popisuje přípravu zeolitických 30 krystalů na povrchu křemenných mikrokuliček a přípravu krystalů neobsahujících na povrchu skeletální hliníkové atomy a od nich odvozená povrchová protonová a kationtová aktivní centra. Patenty EP 055356 a US 5200168 popisují dealuminaci skeletu zeolitů hydrotermálním opracováním a kyselými nebo komplexotvornými činidly. Patentové spisy US 5763347, US 5110478 a JP 2000026115 uvádějí způsoby syntézy zeolitů umožňující růst zeolitických krystalitů na pevných 35 podložkách a ve formě filmů pro jejich aplikace v membránových reaktorech.

Syntéza zeolitů pentasilových BEA, MFI a FER struktur se provádí za hydrotermálních podmínek v alkalickém prostředí při pH cca 10, zpravidla za přítomnosti amonných organických bází jako templátů, v případě zeolitů MFI struktury o molárním poměru Si : Al < 30 : 1, s výhodou za 40 přítomnosti etanolu nebo isopropanolu a amoniaku, a FER struktury bez přítomnosti organických templátů, viz patent US 4650654.

Patentový spis GB 1567948 uvádí syntézu zeolitů MFI struktury s použitím zárodečných krystalů s pentasilovou strukturou. Patentové spisy WO 2006087337 a EP 1707533 popisují přípravu 45 vysoce reaktivních křemičitých nebo hlinitokřemičitých gelů a jejich výhodné použití jako zdrojů Si a Al pro urychlení krystalizace při hydrotermální syntéze zeolitů BEA nebo MFI struktury. Postup podle patentu CZ 299372 využívá takovýchto gelů k syntéze krystalů zeolitů MFI struktury s řízenou velikostí částic v rozsahu 100 až 200 nm. Avšak žádný z těchto čtyř postupů se nezabývá řízením distribuce hliníkových atomů ve skeletu zeolitu.

50

Patentový spis RU 2174952 je zaměřen na syntézu zeolitů MFI struktury s rovnoměrným chemickým složením v krystalu zeolitu, tj. homogenní distribuci Al atomů podél os krystalu. Nevýhodou této syntézy je, že se nezabývá distribucí Al atomů ve skeletu zeolitu.

Žádný z výše uvedených patentů se však nezabývá cílenou syntézou zeolitů s rozdílnou distribucí Al atomů ve skeletu. Pro zeolity MFI struktury bylo ukázáno, že distribuce hliníkových atomů ve skeletu není náhodná, neřídí se statistickými pravidly, ale je řízena kinetickými nebo energetickými parametry jejich syntézy (Dědeček, J.; Kaucký, D.; Wichterlová, B.: Chem. Commun. (2001) 970 a Dědeček, J.; Kaucký, D.; Wichterlová, B., Gonsiorová O.: Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2001) 5 406). Tato skutečnost předjímá možnost řízení distribuce Al ve skeletu zeolitů pentasilových struktur při jejich přípravě.

Distribucí hliníkových atomů v hliníkokřemičitém skeletu se zde rozumí koncentrace tzv. Al párů (tj. Al–O–(Si–O)_{1,2}–Al sekvencí v jednom skeletálním kruhu) a koncentrace tzv. izolovaných Al atomů lokalizovaných v různých kruzích v Al–O–(Si–O)_{n>2}–Al sekvencích (Dědeček, J.; Kaucký, D.; Wichterlová, B., Gonsiorová O.: Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2001) 5 406). Významné je, že se jedná o distribuci hliníkových atomů ve skeletálních T polohách, ne však o distribuci hliníkových atomů mezi skeletálními a mimoskeletálními polohami, jako např. u dealuminovaných zeolitů, stejně tak ne o změnu prostorové koncentrace hliníku, jak se vyskytuje zpravidla ve velkých krystalech.

Hodnota molárního poměru Si : Al ve skeletu zeolitů pentasilových BEA, MFI a FER struktur se určuje z kvantitativní analýzy ²⁹Si a ²⁷Al MAS NMR spekter zeolitů. Al–O–Si–O–Al sekvence ve skeletu, určované z kvantitativní analýzy Si(2Si2Al) atomů z ²⁹Si MAS NMR spekter, se v pentasilových strukturách prakticky nevyskytují (zpravidla < 3 % Al). Koncentrace Al–O–(Si–O)₂–Al sekvencí ve skeletu (Al párů) se určuje z intenzit d–d pásů Vis spekter Co(II)–zeolitů (s maximálním stupněm výměny Co(II) iontů v kationtových polohách) dehydratovaných při teplotě 450 °C po dobu 3 hodin a odpovídajících absorpčních koeficientů pro kationtové polohy Co(II) iontů v zeolitických pentasilových BEA, MFI a FER strukturách (Dědeček, J.; Čapek, L.; Kaucký, D.; Wichterlová B.: J. Catal. 211 (2002) 198, resp. Dědeček, J.; Kaucký, D.; Wichterlová, B.: Microp. Mesop. Mater. 35–36 (2000) 483 a resp. Kaucký, D.; Dědeček, J.; Wichterlová, B.: Microp. Mesop. Mater. 31 (1999) 75). Koncentrace izolovaných Al atomů (Al–O–(Si–O)_{n>2}–Al) je dána rozdílem koncentrace Al ve skeletu a koncentrace Al atomů v Al párech.

H–formy zeolitů BEA, MFI a FER pentasilové struktury jsou vysoce aktivními selektivními katalyzátory pro kyselé katalyzované reakce pro přeměnu metanolu na olefiny a aromáty (EP 0114498 a EP 0150740), alkylaci benzenu nebo toluenu olefiny na alkybenzeny nebo alkyltolueny (CA 2106028, EP 0160335, WO 2006060158), izomeraci a krakování parafinů (US 5095168, IT 1240646) s využitím vysoké kyselosti jejich protonů a tvarové selektivity pórů. Zajímavé redoxní vlastnosti ve srovnání s částicemi oxidů kovů na amorfních anorganických nosičích vykazují iontově vyměněné kationty přechodových kovů (Cu, Co, Fe) a jejich oxokationtové komplexy v zeolitech BEA, MFI a FER pentasilové struktury zejména v reakcích selektivní redukce NO_x v oxidační atmosféře amoniakem nebo uhlovodíky (WO 0241991, US 2007248517, EP 1754527, EP 1973633), rozkladu N₂O na molekulární složky (US 5171553) a v oxidaci uhlovodíků N₂O na selektivní oxidační produkty (WO 9527691).

Bylo ukázáno, že selektivita kyselé katalyzovaných reakcí přeměn uhlovodíků na H–MFI zeolitech je ovlivněna distribucí hliníkových atomů ve skeletu, která řídí lokalizaci a vlastnosti nábojově kompenzovaných protonových center (Sazama, P.; Dědeček, J.; Gábová, V.; Wichterlová, B.; Spoto, G.; Bordiga, S.: J. Catal. 254 (2008) 180). Distribuce Al ve skeletu, resp. přítomnost Al párů kompenzujících izolované Cu(II) ionty v Cu–MFI zeolitech řídí rovněž rychlost selektivní redukce NO_x dekanem na N₂ (Čapek, L.; Dědeček, J.; Wichterlová, B.; Cider, L.; Jobson, E.; Tokarová, V.: Appl. Catal. B–Environ. 60 (2005) 147–153), významné reakce pro aplikaci eliminace NO_x z exhalátů dieselových motorů. Naopak vysoká aktivita Co–BEA zeolitů v selektivní redukci NO_x–N₂ propanem v exhalátech plynových elektráren s vysokým obsahem vody je způsobena přítomností Co–oxo částic nábojově kompenzovaných izolovanými Al atomy ve skeletu (Čapek, L.; Sazama, P.; Dědeček, J.; Wichterlová, B.: J. Catal., 2010 v tisku).

Nevýhodou dosavadních způsobů syntéz zeolitů BEA, MFI a FER pentasilové struktury je, že neumožňují řízení distribuce hliníku mezi Al páry a izolované Al atomy ve skeletu zeolitů.

Výše uvedené nedostatky alespoň z části odstraňuje způsob výroby zeolitů pentasilové BEA, MFI a FER struktury s řízenou distribucí hliníkových atomů ve skeletu podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Způsob výroby zeolitů pentasilové struktury s řízenou distribucí hliníkových atomů ve skeletu spočívá v tom, že se zdroj alespoň jedné látky vybrané ze skupiny zahrnující hliník a křemík smíchá alespoň s vodným roztokem nejméně jedné látky vybrané ze skupiny, zahrnující hydroxid sodný, hydroxid draselný, hlinitan sodný, etanol, amoniak, kvarterní amonný organický templát, kterým je nejméně jedna látka vybraná ze skupiny, zahrnující tetraethylamoniumbromid, tetrapropylamoniumbromid, tetraethylamoniumhydroxid, tetrapropylamoniumhydroxid, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou Si : Al = 7,5 : 1 až 90 : 1 a H₂O : SiO₂ = 5 : 1 až 50 : 1, reakční směs se nechá zrát při laboratorní teplotě za míchání po dobu nejméně 10 minut a pak se nechá krystalizovat za hydrotermálních podmínek při teplotě 130 až 170 °C po dobu nejméně 15 hodin, přičemž skelet vzniklého zeolitu obsahuje Si a Al v molárním poměru Si : Al = 8 : 1 až 40 : 1 a je charakterizovaný tím, že kinetika syntézy zeolitu se řídí výběrem zdroje alespoň jedné látky vybrané ze skupiny zahrnující hliník a křemík, přičemž tento zdroj je vybraný zejména ze skupiny zahrnující zdroj o specifickém povrchu 600 až 1000 m²/g a stupni sesíťování 15 až 90 %, přičemž skelet vzniklého zeolitu obsahuje 5 až 85 % atomů hliníku ve formě Al párů a 15 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že se nejprve připraví amorfni prekurzor o specifickém povrchu 600 až 800 m²/g a stupni sesíťování 70 až 90 % tak, že se při pH 7,5 až 8 vysráží vodný roztok křemičitanu sodného s obsahem 10 až 20 % hmotn. SiO₂ a 2,9 až 5,9 % hmotn. Na₂O vodným roztokem, který obsahuje nejméně jednu látku vybranou ze skupiny, zahrnující síran hlinitý a dusičnan hlinitý s celkovým obsahem 1 až 5 % hmotn. Al₂O₃, 10 až 40 % hmotn. H₂SO₄ a 10 až 40 % hmotn. HNO₃, a pak se od vysráženého prekurzoru oddělí kapalná fáze.

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že se nejprve připraví amorfni prekurzor o specifickém povrchu 700 až 1000 m²/g a stupni sesíťování 15 až 30 % tak, že se vysráží vodný roztok solu kyseliny křemičité s obsahem 10 až 40 % hmotn. SiO₂ vodným roztokem, který obsahuje nejméně jednu látku vybranou ze skupiny, zahrnující dusičnan hlinitý s obsahem 0,5 až 2 % hmotn. Al₂O₃, polyaluminiumchlorid s obsahem až 20 % hmotn. Al₂O₃ a 2,5 až 5 % hmotn. HNO₃, a pak se od vysráženého prekurzoru oddělí kapalná fáze.

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že se zdroj křemíku, kterým je sol kyseliny křemičité, smíchá s vodným roztokem obsahujícím hlinitan sodný, hydroxid sodný a směs templátu, obsahující vodný roztok hydroxidu amonného a tetraethylamoniumbromidu, a s očkovacími krystaly zeolitu struktury BEA v množství až 10 % hmotn. vzhledem k součtu obsahů SiO₂ a Al₂O₃ v reakční směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou Si : Al = 12 : 1 až 25 : 1, tetraethylamonium bromid: Si = 0,2 : 1 až 0,5 : 1, Na : Si = 0,05 : 1 až 0,3 : 1 a NH₄OH : Si = 0,5 : 1 až 2 : 1, reakční směs nechá zrát a pak krystalizovat při teplotě 130 až 150 °C po dobu nejméně 5 dnů, přičemž skelet vzniklého zeolitu BEA struktury s molárním poměrem Si : Al = 12 : 1 až 25 : 1 obsahuje 40 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že se zdroj křemíku a hliníku, kterým je amorfni prekurzor s molárním poměrem Si : Al = 12 : 1 až 20 : 1 promytý roztokem dusičnanu amonného o koncentraci 0,5 mol/l, smíchá s vodným roztokem obsahujícím tetraethylamoniumhydroxid a s očkovacími krystaly zeolitu struktury BEA v množství až 10 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO₂ a Al₂O₃ v reakční směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou tetraethylamonium-

hydroxid : $\text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ až $1 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 5 : 1$ až $20 : 1$, reakční směs se nechá zrát a pak krystalizovat při teplotě 130 až 150 °C po dobu 2 až 5 dnů, přičemž skelet vzniklého zeolitu BEA struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $20 : 1$ obsahuje 30 až 65 % atomů hliníku ve formě Al párů.

5

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že zdrojem křemíku a hliníku je látka připravená reakcí křemičitanu sodného za míchání po dobu nejméně 60 minut při laboratorní teplotě s roztokem nejméně jedné látky vybrané ze skupiny, zahrnující dusičnan hlinitý a chlorid hlinitý, a s vodným roztokem obsahujícím tetrapropylamoniumhydroxid, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 20 : 1$ až $90 : 1$, tetrapropylamoniumhydroxid : $\text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ až $0,6 : 1$, $\text{OH} : \text{Si} = 0,3 : 1$ až $0,6 : 1$, a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 20 : 1$ až $30 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 60 minut a pak krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu nejméně 3 dnů, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $40 : 1$ obsahuje 80 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

15

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že zdrojem křemíku a hliníku je látka připravená reakcí tetraethylorthosilikátu rozpuštěného v etanolu za míchání po dobu nejméně 60 minut při laboratorní teplotě s nejméně jednou látkou vybranou ze skupiny, zahrnující aluminium-tri-sec-butoxid a dusičnan hlinitý, a s vodným roztokem obsahujícím tetrapropylamoniumhydroxid, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 20 : 1$ až $90 : 1$, tetrapropylamonium hydroxid : $\text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ až $0,6 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0 : 1$ až $0,2 : 1$, $\text{OH} : \text{Si} = 0,3 : 1$ až $0,4 : 1$, etanol : $\text{SiO}_2 = 1 : 1$ až $1,8 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 20 : 1$ až $45 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 60 minut a pak krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu nejméně 3 dnů, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $40 : 1$ obsahuje 80 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

20

25

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že zdrojem křemíku a hliníku je látka připravená reakcí tetraethylorthosilikátu rozpuštěného v etanolu za míchání po dobu nejméně 60 minut při laboratorní teplotě s nejméně jednou látkou vybranou ze skupiny, zahrnující chlorid hlinitý a hydroxid hlinitý, rozpuštěnou ve vodě za přídavku sodíkových kationtů ve formě nejméně jedné látky vybrané ze skupiny, zahrnující NaOH a Na_3PO_4 , v množství až 56 mmol Na^+ iontů na 100 ml reakční směsi, a s vodným roztokem obsahujícím tetrapropylamoniumhydroxid, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 7,5 : 1$ až $45 : 1$, tetraethylamonium hydroxid : $\text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ až $0,6 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0 : 1$ až $0,2 : 1$, $\text{OH} : \text{Si} = 0,3 : 1$ až $0,4 : 1$, etanol : $\text{SiO}_2 = 1 : 1$ až $1,8 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 20 : 1$ až $30 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 60 minut a pak krystalizovat při teplotě 140 až 160 °C po dobu nejméně 3 dnů, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 15 : 1$ až $40 : 1$ obsahuje 26 až 58 % atomů hliníku ve formě Al párů.

30

35

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že se amorfni prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny, zahrnující etanol, amoniak, hydroxid sodný a hlinitan sodný, a s očkovacími krystaly MFI struktury v množství $0,2$ až 2 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO_2 a Al_2O_3 v reakční směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $20 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,02 : 1$ až $0,15 : 1$ a $\text{NH}_4\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,2 : 1$ až $1 : 1$, etanol : $\text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ až $0,8 : 1$, $\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ až $0,3 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 10 : 1$ až $20 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 10 minut a pak krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu 15 až 48 hodin, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $20 : 1$ obsahuje 60 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

40

45

50

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že se amorfni prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny, zahrnující etanol, amoniak, hydroxid sodný a hlinitan sodný, a s očkovacími krystaly MFI struktury v množství $0,2$ až 2 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO_2 a Al_2O_3 v reakční směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $20 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,02 : 1$ až $0,15 : 1$ a $\text{NH}_4\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,2 : 1$ až $1 : 1$,

55

etanol : $\text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ až $0,8 : 1$, $\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ až $0,3 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 4 : 1$ až $8 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 10 minut a pak se nechá krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu 15 až 48 hodin, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $20 : 1$ obsahuje 30 až 60 % atomů hliníku ve formě Al párů.

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že se amorfni prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny, zahrnující hydroxid sodný, hlinitan sodný a tetrapropylamoniumbromid, a s očkovacími krystaly MFI struktury v množství 0,2 až 2 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO_2 a Al_2O_3 ve směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al}$ nejméně $20 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,02 : 1$ až $0,15 : 1$ a tetrapropylamonium bromid: $\text{SiO}_2 = 0,002 : 1$ až $0,01 : 1$, $\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ až $0,3 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 4 : 1$ až $8 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 12 hodin, pak se k reakční směsi přidá voda, přičemž molární poměr $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 20 : 1$ až $30 : 1$, a pak se reakční směs nechá krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu 15 až 48 hodin, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 20 : 1$ až $40 : 1$ obsahuje 60 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že se amorfni prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny, zahrnující hydroxid sodný, hlinitan sodný a tetrapropylamoniumbromid, a s očkovacími krystaly zeolitu MFI struktury v množství 0,2 až 2 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO_2 a Al_2O_3 ve směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al}$ nejméně $20 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,02 : 1$ až $0,15 : 1$, tetrapropylamonium bromid: $\text{SiO}_2 = 0,002 : 1$ až $0,01 : 1$, $\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ až $0,3 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 6 : 1$ až $10 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 12 hodin, k reakční směsi se přidá voda, přičemž molární poměr $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 15 : 1$ až $30 : 1$, a pak se reakční směs nechá krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu 15 až 48 hodin, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 20 : 1$ až $40 : 1$ obsahuje 30 až 50 % atomů hliníku ve formě Al párů.

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že se amorfni prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny, zahrnující hydroxid sodný a hydroxid draselný, a s očkovacími krystaly FER struktury v množství 2 až 4 % hmotn. vůči součtu obsahu SiO_2 a Al_2O_3 ve směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 8 : 1$, $\text{Na} : \text{Si} = 0,05 : 1$ až $0,3 : 1$, $\text{K} : \text{Si} = 0,075 : 1$ až $0,15 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{Si} = 15 : 1$ až $25 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 10 minut a pak krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu nejméně 2 dní, přičemž skelet vzniklého zeolitu FER struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 8 : 1$ až $20 : 1$ obsahuje 30 až 60 % atomů hliníku ve formě Al párů.

Způsob výroby je dále charakterizovaný tím, že se amorfni prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny, zahrnující hydroxid sodný a hydroxid draselný, a s očkovacími krystaly FER struktury v množství 2 až 4 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO_2 a Al_2O_3 ve směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 8 : 1$ až $20 : 1$, $\text{Na} : \text{Si} = 0,05 : 1$ až $0,3 : 1$, $\text{K} : \text{Si} = 0,075 : 1$ až $0,15 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{Si} = 15 : 1$ až $25 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 10 minut a pak krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu nejméně 2 dní, přičemž skelet vzniklého zeolitu FER struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 8 : 1$ až $20 : 1$ obsahuje 40 až 85 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

Předmětem vynálezu je syntéza zeolitů BEA, MFI a FER struktury s přípravou zeolitických produktů o žádané koncentraci hliníkových atomů v Al párech a koncentraci izolovaných Al atomů ve skeletu, přičemž celková koncentrace Al atomů ve skeletu je sumou dvojnásobku koncentrace Al párů a koncentrace izolovaných Al atomů. Dosahovaný rozsah koncentrace hliníkových atomů v Al párech je v rozmezí 5 až 85 % a koncentrace izolovaných Al atomů v rozmezí 15 až 95 % celkové koncentrace hliníkových atomů ve skeletu zeolitu. Cíleným výběrem výchozích zdrojů křemíku a hliníku, jejich vlastností a procesních podmínek syntézy jsou získány zeolity BEA,

MFI a FER struktury s hliníkovými atomy ve skeletu zeolitu s převahou buď ve formě Al párů a nebo ve formě izolovaných Al atomů. Podle toho, zda je požadován zeolit struktury BEA, MFI nebo FER, je současně voleno i složení reakčního gelu a podmínky syntézy tak, aby docházelo ke vzniku zeolitu odpovídající struktury.

5
 Syntéza zeolitů BEA, MFI a FER struktury s řízenou distribucí hliníkových atomů ve skeletu podle vynálezu využívá rozdílnou reaktivitu zdrojů hliníku a křemíku a rozdílnou reaktivitu křemičitých a hlinitokřemičitých prekurzorů, určenou specifickým povrchem a stupněm sesíťování prekurzoru. Dále je distribuce Al ve skeletu zeolitů BEA, MFI a FER struktury řízena použitím 10 alkalických solí nebo alkalických silikátů, použitím organických bází, zárodečných krystalitů a různou délkou doby zrání.

Vynález se týká použití vhodné kombinace různých zdrojů hliníku, zpravidla $AlCl_3$, $Al(NO_3)_3$, NaOH a aluminium-tri-sec-butoxid, a zdrojů křemíku, zpravidla tetraethylorthosilikátu, Na-silikátu, solu kyseliny křemičité a amorfni nanosiliky, využívající jejich rozdílnou reaktivitu. 15 Výhodou je použití křemičitých nebo hlinitokřemičitých prekurzorů s definovanou velikostí amorfních částic a řízenou reaktivitou, danou jejich specifickým povrchem a stupněm sesíťování, organických bází, anorganických kationtů a podmínek vedení syntézy (použití očkovacích krystalitů, doba zrání reakční směsi) pro požadovanou distribuci Al ve skeletu zeolitických produktů 20 syntézy.

Prekurzor je suspenze jemně vysráženého amorfniho křemičitanu nebo hlinitokřemičitanu o definované velikosti částic v rozsahu 3 až 10 nm o specifickém povrchu 300 až 1000 m^2/g a stupni sesíťování 15 až 90 %, která je málo viskózní a dobře míchatelná i při vysokém obsahu sušiny. 25 Rovnoměrné rozložení atomů hliníku v prekurzoru vede k pravidelnému uspořádání hliníkových atomů ve struktuře zeolitu a zamezuje tvorbě fázových nečistot.

Výhodou použití křemičitého nebo hlinitokřemičitého prekurzoru o různé reaktivitě je možnost řízení uvolňování skeletálních složek do kapalné fáze. Reaktivita křemičitých a hlinitokřemičitých prekurzorů závisí na jejich specifickém povrchu. Jeho měření je založeno na principu sorpce 30 hydroxylových iontů na křemičitých nebo hlinitokřemičitých fázových rozhraních titrační metodou ve vodných suspenzích. Reaktivita křemičitých a hlinitokřemičitých prekurzorů dále závisí na stupni sesíťování. Jeho charakterizace je založena na skutečnosti, že množství SiO_2 uvolněného z prekurzoru do kapalné fáze prostřednictvím alkálií klesá se stupněm propojení křemíkových 35 atomů do rozvětvených struktur.

Rychlost uvolňování skeletálních Si a Al složek do kapalné fáze, tj. reaktivitu prekurzoru, je nutno řídit podle hodnoty molárního poměru Si : Al zeolitického produktu.

40 U produktů s výsledným molárním poměrem Si : Al < 20 : 1 je tvorba amorfniích nanočástic s charakterem zeolitické struktury podpořena použitím prekurzoru střední reaktivity se specifickým povrchem 600 až 800 m^2/g a stupněm sesíťování SiO_2 70 až 90 %, tj. s hustým provázáním hlinitokřemičitých řetězců do rozvětvených struktur, kdy je 70 až 90 % atomů Si propojeno přes kyslíkové atomy s více než dvěma sousedními křemíkovými atomy.

45 U produktů s výsledným molárním poměrem Si : Al > 20 : 1 je tvorba amorfniích nanočástic s charakterem zeolitické struktury podpořena použitím prekurzoru vysoké reaktivity se specifickým povrchem 700 až 1000 m^2/g a stupněm sesíťování SiO_2 15 až 30 %, tj. řídkým provázáním hlinitokřemičitých řetězců, kdy je pouze 15 až 30 % atomů Si propojeno s více než dvěma 50 sousedními křemíkovými atomy.

Koncentrace Al párů při stejné koncentraci hliníkových atomů v produktu se zvyšuje se zvyšující se koncentrací nanočástic (amorfniích vzhledem k RTG) v reakční směsi v počátečním stadiu hydrotermální syntézy, která vzrůstá s delší dobou zrání reakční směsi. Zvyšování molárního 55 poměru Si : Al produkovaného zeolitu v rozmezí 12 : 1 až 30 : 1 vyžaduje zvyšování koncentrace

oligomerních, tj. mono-penta-atomárních částic SiO_2 (Al_2O_3) uvolňovaných ze zdrojů skeletálních složek do kapalné fáze reakční směsi.

5 Vyšší relativní koncentrace Al párů u produktů s $\text{Si} : \text{Al} > 20 : 1$ se dosahuje zvýšením reaktivity zdrojů skeletálních složek, tj. výhodným použitím monomolekulárního tetraethylorthosilikátu ve srovnání s polymerní amorfni nanosilikou a Na-silikátem a výhodným použitím AlCl_3 ve srovnání s $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a Al-tercbutoxidem.

10 Vysoké relativní koncentrace izolovaných Al atomů ve skeletu zeolitů se dosahuje výhodným použitím vysoké koncentrace Na^+ iontů ve formě Na-solí nebo Na-silikátu, kratší dobou zrání reakční směsi a použitím křemičitých a hlinitokřemičitých prekurzorů s těmito parametry:

- a) specifický povrch 700 až 1000 m^2/g a stupeň sesíťování SiO_2 15 až 30 % pro zeolity s výsledným $\text{Si} : \text{Al} < 20 : 1$;
 15 b) specifický povrch 600 až 800 m^2/g a stupeň sesíťování SiO_2 70 až 90 % pro zeolity s výsledným $\text{Si} : \text{Al} > 20 : 1$.

Vysoké relativní koncentrace Al párů ve skeletu zeolitů se dosahuje použitím hlinitokřemičitých prekurzorů s těmito parametry:

- a) specifický povrch 600 až 800 m^2/g a stupeň sesíťování SiO_2 70 až 90 % pro zeolity s výsledným $\text{Si} : \text{Al} < 20 : 1$;
 20 b) specifický povrch 700 až 1000 m^2/g a stupeň sesíťování SiO_2 15 až 30 % pro zeolity s výsledným $\text{Si} : \text{Al} > 20 : 1$.

25 Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

30 Způsob výroby zeolitu BEA struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 16,1 : 1$ s vysokou relativní koncentrací izolovaných Al atomů.

231 g solu kyseliny křemičité s obsahem 27,07 % hmotn. SiO_2 bylo smícháno se 6,70 g hlinitanu sodného a 3,98 g hydroxidu sodného ve 43,5 g vody a s vodným roztokem obsahujícím 66 g tetraethylamoniumbromidu rozpuštěného ve 124 g 25% roztoku NH_4OH a 100 g vody a jeho
 35 mícháním po dobu 30 min. Výsledná reakční směs byla intenzivně míchána po dobu 10 min.

Poté bylo do reakční směsi přidáno 1,25 g očkovacích krystalů zeolitu BEA struktury a směs podrobena zrání za stálého míchání po dobu 2 hodin při laboratorní teplotě. Reakční směs byla
 40 umístěna do míchaného autoklávu o objemu 750 ml, kde probíhala krystalizace zeolitu struktury BEA při teplotě 140 °C po dobu 6 dní. Produktem byl zeolit BEA struktury s molárními poměry, zjištěnými rentgenovou spektrální analýzou, a to $\text{Si} : \text{Al} = 16,1 : 1$ a $\text{Na} : \text{Al} = 0,23 : 1$. Molární poměr $\text{Si} : \text{Al}$ ve skeletu produktu byl určen z kvantitativní analýzy ^{29}Si a ^{27}Al MAS NMR spekter a odpovídal hodnotě určené rentgenovou spektrální analýzou. Koncentrace $\text{Si}(2\text{Si}2\text{Al})$ atomů
 45 ($\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ sekvencí ve skeletu), určená z ^{29}Si MAS NMR spekter, byla < 3 % rel. obsahu Al v zeolitu. Koncentrace $\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_2-\text{Al}$ sekvencí ve skeletu (Al párů) byla určena z intenzit d-d pásů Vis spekter Co(II)-BEA zeolitu s maximálním stupněm výměny Co(II) iontů v kationtových polohách, dehydratovaného při 450 °C po dobu 3 hodin, a odpovídajících absorpčních koeficientů. Koncentrace izolovaných Al atomů ($\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_{n>2}-\text{Al}$) byla vypočítána jako rozdíl mezi koncentrací Al atomů ve skeletu a koncentrací Al v Al párech. Zeolit BEA
 50 vykazoval 61 % Al ve formě izolovaných Al atomů.

Příklad 2

Způsob výroby zeolitu struktury BEA s molárním poměrem Si : Al = 13,5 : 1 s vysokou relativní koncentrací hliníku v Al párech.

5

Zdrojem skeletálních složek byl hlinitokřemičitý prekurzor střední reaktivity o specifickém povrchu 800 m²/g a stupni sesíťování 85 % o molárním poměru Si : Al = 14 : 1, připravený srážením roztoku vodního skla s obsahem 15 % hmotn. SiO₂ a 4,4 % hmotn. Na₂O a roztoku síranu hlinitého a kyseliny sírové s obsahem 3,3 % hmotn. Al₂O₃ a 26,0 % hmotn. sol při pH 7,5 až 8, zfiltrovaný a zbavený síranů a sodíku promytím a iontovou výměnou roztokem dusičnanu amonného. Pak byl přidán vodný roztok tetraethylamoniumhydroxidu tak, aby byl molární poměr v reakční směsi tetraethylamoniumhydroxidu : Si = 0,3 : 1. Pro urychlení průběhu reakce byly přidány očkovací krystaly v množství 1 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO₂ a Al₂O₃ v reakční směsi z předpokládané celkové hmotnosti produktu. Molární poměr H₂O : Si byl přídatkem vody upraven na hodnotu 12 : 1. Po 10 minutách zrání reakční směsi za stálého míchání následovala hydrotermální syntéza v míchaném autoklávu při teplotě 135 °C po dobu 72 hodin. Krystalický produkt byl oddělen filtrací od roztoku, promyt destilovanou vodou a sušen na vzduchu.

Produktem byl zeolit BEA struktury s molárním poměrem Si : Al = 13,5 : 1, zjištěným rentgenovou spektrální analýzou. Zeolit BEA dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 65 % Al atomů ve formě Al párů.

Příklad 3

25

Způsob výroby zeolitu MFI struktury s molárním poměrem Si : Al = 28,6 : 1 vysokou relativní koncentrací izolovaných Al atomů.

0,74 g aluminium-tri-sec-butoxidu bylo rozpuštěno v 10 ml destilované vody, pak přidáno 22,6 g tetraethylorthosilikátu a 5 ml etanolu při laboratorní teplotě za stálého míchání. Výsledná reakční směs byla míchána po dobu 90 min při laboratorní teplotě. Pak bylo rozpuštěno 40,75 ml tetrapropylamoniumhydroxidu v 40 ml destilované vody a mícháno po dobu 90 min. Pak byly obě reakční složky smíchány a směs podrobena zrání za stálého míchání po dobu 90 min. Krystalizace zeolitu probíhala po dobu 5 až 7 dní při teplotě 150 až 170 °C.

35

Produktem byl zeolit MFI struktury s molárním poměrem Si : Al = 28,6 : 1, zjištěným rentgenovou spektrální analýzou. Zeolit MFI dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 94 % Al atomů ve formě izolovaných Al atomů.

40

Příklad 4

Způsob výroby zeolitu MFI struktury s molárním poměrem Si : Al = 14,6 : 1 s vysokou relativní koncentrací izolovaných Al atomů.

45

1,4 g Al(NO₃)₃.9H₂O bylo rozpuštěno v 10 ml destilované vody, pak bylo přidáno 24,5 g křemičitanu sodného (27 % hmotn. SiO₂, 10 % hmotn. NaOH). Výsledná reakční směs byla míchána po dobu 90 min při laboratorní teplotě. 40,75 ml tetrapropylamoniumhydroxidu bylo rozpuštěno ve 40 ml destilované vody a mícháno po dobu 90 min. Pak byly obě složky smíchány a směs podrobena zrání za stálého míchání po dobu 90 min. Krystalizace zeolitu probíhala po dobu 5 až 7 dní při teplotě 150 až 170 °C.

50

Produktem byl zeolit MFI struktury s molárním poměrem Si : Al = 14,6 : 1, zjištěným rentgenovou spektrální analýzou. Zeolit MFI dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 92 % Al atomů ve formě izolovaných Al atomů.

55

Příklad 5

5 Způsob výroby zeolitu MFI struktury s molárním poměrem Si : Al = 20,9 : 1 s vysokou relativní koncentrací hliníku v Al párech.

10 0,87 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno v 10 ml destilované vody a poté přidáno 22,6 g tetraethylorthosilikátu a 5 ml etanolu při laboratorní teplotě za stálého míchání. Pak bylo za stálého míchání přidáno 15 ml roztoku NaOH obsahujícího 36 mmol NaOH. Směs byla míchána 90 min při laboratorní teplotě. Pak bylo přidáno 40,75 ml tetrapropylamoniumhydroxidu, rozpuštěného předem ve 40 ml destilované vody a míchaného po dobu 90 min. Reakční směs byla nechána zrát za stálého míchání po dobu 90 min. Krystalizace zeolitu probíhala po dobu 5 až 7 dní při teplotě 150 až 170 °C.

15 Produktem byl zeolit MFI struktury s molárním poměrem Si : Al = 20,9 : 1 zjištěným rentgenovou spektrální analýzou. Zeolit MFI dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 58 % Al atomů ve formě Al párů.

20 Příklad 6

Způsob výroby zeolitu struktury MFI s molárním poměrem Si : Al = 12,1 : 1 s vysokou relativní koncentrací izolovaných Al atomů.

25 Zdrojem skeletálních složek byl hlinitokřemičitý prekurzor vysoké reaktivity o specifickém povrchu 950 m²/g, a stupni sesíťování 20 % a molárním poměru Si : Al = 13 : 1, připravený srážením solu kyseliny křemičité s obsahem 30 % hmotn. SiO_2 vodným roztokem hydroxichloridu hlinitého s obsahem 15 % hmotn. Al_2O_3 . Poté byl přidán etanol a vodný roztok NaOH. Molární poměr v reakční směsi byl etanol : Si = 0,5 : 1, amoniak : Si = 0,25 : 1 a OH : Si = 0,13 : 1, 30 H_2O : Si = 18 : 1. Po desetiminutovém zrání reakční směsi za stálého míchání následovala hydrotermální syntéza v míchaném autoklávu při teplotě 160 °C po dobu 20 hodin. Krystalický produkt byl oddělen filtrací od roztoku, promyt destilovanou vodou a sušen na vzduchu.

35 Produktem byl zeolit MFI struktury s molárním poměrem Si : Al = 12,1 : 1, zjištěným rentgenovou spektrální analýzou. Zeolit MFI dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 90 % Al atomů ve formě izolovaných Al atomů.

40 Příklad 7

Způsob výroby zeolitu MFI struktury s molárním poměrem Si : Al = 13,0 : 1 s vysokou relativní koncentrací Al párů.

45 2,51 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bylo rozpuštěno ve 30 ml destilované vody, pak bylo přidáno 25 g silika solu (30 % hmotn.). Poté bylo rozpuštěno 0,7 g NaOH v destilované 29 g vody a smícháno s 20,8 g 25% hmotn. hydroxidu amonného a s 8 g etanolu. Obě reakční složky byly poté smíchány za stálého míchání. Reakční směs vykazovala následující molární poměry: Si : Al = 12 : 1, 50 H_2O : Si = 41 : 1, OH : Si = 0,14 : 1, etanol : Si = 1,4 : 1 a NH_4OH : Si = 1,19 : 1. Směs byla podrobena zrání za míchání po dobu 10 min. Krystalizace reakční směsi probíhala v promíchávaném autoklávu po dobu 50 hodin při teplotě 167 °C.

Produktem byl zeolit MFI struktury s molárním poměrem Si : Al = 13,0 : 1, zjištěným rentgenovou spektrální analýzou. Zeolit MFI dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 84 % Al atomů ve formě Al párů.

55

Příklad 8

Způsob výroby zeolitu struktury MFI s molárním poměrem Si : Al = 12,4 : 1 s vysokou relativní koncentrací Al párů.

5

Zdrojem skeletálních složek byl křemičitý prekurzor střední reaktivity o specifickém povrchu 700 m²/g a stupni sesíťování 80 % připravený srážením roztoku vodního skla s obsahem 15 % hmotn. SiO₂, 4,4 % hmotn. Na₂O a roztoku kyseliny sírové s obsahem 23,0 % hmotn. SO₄²⁻ při pH 7,5 až 8,0, zfiltrovaný a zbavený síranu sodného promytím. Pak byl přidán etanol, amoniak, vodný roztok NaOH a hlinitan sodný. Molární poměry v reakční směsi byly etanol : Si = 0,5 : 1, amoniak: Si = 0,25 : 1, OH : Si = 0,18 : 1 a Si : Al = 14:1. Pro urychlení průběhu reakce byly přidány očkovací krystaly zeolitu struktury MFI v množství 1 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO₂ a Al₂O₃ v reakční směsi. Molární poměr H₂O : Si v reakční směsi byl 5 : 1. Po desetiminutovém zrání reakční směsi za stálého míchání následovala hydrotermální syntéza v promíchávaném autoklávu při teplotě 160 °C po dobu 20 hodin. Poté byl krystalický produkt oddělen od roztoku filtrací, promyt destilovanou vodou a sušen na vzduchu.

20

Produktem byl zeolit MFI struktury s molárním poměrem, zjištěným rentgenovou spektrální analýzou, Si : Al = 12,4 : 1. Zeolit MFI dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 50 % Al atomů ve formě Al párů.

Příklad 9

Způsob výroby zeolitu struktury MFI s molárním poměrem Si : Al = 35,0 : 1 s vysokou relativní koncentrací izolovaných Al atomů.

Zdrojem skeletálních složek byl hlinitokřemičitý prekurzor střední reaktivity o specifickém povrchu 800 m²/g, stupni sesíťování 85 % a molárním poměru Si : Al = 40 : 1, připravený srážením roztoku vodního skla s obsahem 15 % hmotn. SiO₂ a 4,4 % hmotn. Na₂O a roztoku síranu hlinitého a kyseliny sírové s obsahem 1,2 % hmotn. Al₂O₃ a 25 % hmotn. SO₄²⁻ při pH 7,5 až 8,0, následně zfiltrovaný a zbavený síranu sodného promytím. Pak byl přidán tetrapropylamoniumbromid a vodný roztok NaOH. Molární poměr v reakční směsi byl tetrapropylamoniumbromid : Si = 0,006 : 1, OH : Si = 0,13 : 1 a H₂O : Si = 8 : 1. Pro urychlení průběhu reakce byly přidány očkovací krystaly v množství 1 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO₂ a Al₂O₃ v reakční směsi. Reakční směs byla ponechána za stálého míchání zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Pak byla přidána voda, aby molární poměr H₂O : Si = 21 : 1. Následovala hydrotermální syntéza v míchaném autoklávu při teplotě 160 °C po dobu 20 hodin. Poté byl krystalický produkt oddělen od roztoku filtrací, promyt destilovanou vodou a sušen na vzduchu.

40

Produktem byl zeolit MFI struktury s molárním poměrem, zjištěným rentgenovou spektrální analýzou, Si : Al = 35,0 : 1. Zeolit MFI dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 90 % Al atomů ve formě izolovaných Al atomů.

45

Příklad 10

Způsob výroby zeolitu struktury MFI s molárním poměrem Si : Al = 34,2 : 1 s vysokou relativní koncentrací Al párů.

50

Zdrojem skeletálních složek byl hlinitokřemičitý prekurzor vysoké reaktivity o specifickém povrchu 800 m²/g, stupni sesíťování 20 % a molárním poměru Si : Al = 40 : 1, připravený srážením solu kyseliny křemičité s obsahem 40 % hmotn. SiO₂ vodným roztokem polyaluminiumchloridu s obsahem 15 % hmotn. Al₂O₃. Ke zdrojům skeletálních složek byly přidány tetrapropylamoniumbromid a vodný roztok NaOH. Molární poměr v reakční směsi byl tetrapropylamonium-

55

bromid : Si = 0,006 : 1, OH : Si = 0,13 : 1 a H₂O : Si = 8 : 1. Pro urychlení průběhu reakce byly přidány očkovací krystaly v množství 1 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO₂ a Al₂O₃ v reakční směsi. Reakční směs byla ponechána za stálého míchání zrát po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Pak byla přidána voda, aby molární poměr H₂O : Si = 21 : 1. Následovala hydrotermální syntéza v míchaném autoklávu při teplotě 160 °C po dobu 20 hodin. Krystalický produkt byl oddělen filtrací od roztoku, promyt destilovanou vodou a sušen na vzduchu.

Produktem byl zeolit MFI struktury s molárním poměrem, zjištěným rentgenovou spektrální analýzou, Si : Al = 34,2 : 1. Zeolit MFI dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 51 % Al atomů ve formě Al párů.

Příklad 11

Způsob výroby zeolitu struktury MFI s molárním poměrem Si : Al = 30,1 : 1 s vysokou relativní koncentrací Al párů.

Zdrojem skeletálních složek byl křemičitý prekurzor vysoké reaktivity o specifickém povrchu 800 m²/g a stupni sesíťování 20 %, připravený srážením solu kyseliny křemičité s obsahem 40 % hmotn. SiO₂ vodným roztokem kyseliny dusičné s obsahem 5 % hmotn. HNO₃. K prekurzoru byly přidány tetrapropylamoniumbromid, vodný roztok NaOH a hlinitan sodný. Molární poměr v reakční směsi byl tetrapropylamoniumbromid : Si = 0,006 : 1, OH : Si = 0,13 : 1, Si : Al = 40 : 1 a H₂O : Si = 8 : 1. Pro urychlení průběhu reakce byly přidány očkovací krystaly v množství 1 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO₂ a Al₂O₃ v reakční směsi. Reakční směs byla podrobena zráním za stálého míchání po dobu 12 hodin při laboratorní teplotě. Pak byla přidána voda, aby molární poměr H₂O : Si = 21 : 1. Následovala hydrotermální syntéza v míchaném autoklávu při teplotě 160 °C po dobu 20 hodin. Krystalický produkt byl oddělen filtrací od roztoku, promyt destilovanou vodou a sušen na vzduchu.

Produktem byl zeolit MFI struktury s molárním poměrem, zjištěným rentgenovou spektrální analýzou, Si : Al = 30,1 : 1. Zeolit MFI dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 60 % Al atomů ve formě Al párů.

Příklad 12

Způsob výroby zeolitu struktury FER s molárním poměrem Si : Al = 9,8 : 1 s vysokou relativní koncentrací Al párů.

Zdrojem skeletálních složek byl hlinitokřemičitý prekurzor střední reaktivity o specifickém povrchu 650 m²/g, stupni sesíťování 80 % a molárním poměru Si : Al = 14 : 1 připravený srážením roztoku vodního skla s obsahem 20 % hmotn. SiO₂, 5,9 % hmotn. Na₂O, roztoku síranu hlinitého a kyseliny sírové s obsahem 3,3 % hmotn. Al₂O₃ a 26,0 % hmotn. SO₄²⁻ při pH 7,5 až 8,0, zfiltrovaný a zbavený síranů promytím. K prekurzoru byl přidán KOH a NaOH. Molární poměr byl KOH : Si = 0,1 : 1 a NaOH : Si = 0,075 : 1. Dále byla k reakční směsi přidána voda, aby molární poměr H₂O : Si = 20 : 1. Pro urychlení průběhu reakce byla reakční směs naočkována 3 % hmotn. krystalů ferrieritu vůči součtu obsahů SiO₂ a Al₂O₃ v reakční směsi. Po desetiminutovém zráním za stálého míchání následovala hydrotermální syntéza v promíchávaném autoklávu po dobu 72 hodin při teplotě 160 °C.

Produktem byl zeolit FER struktury s molárním poměrem, zjištěným rentgenovou spektrální analýzou, Si : Al = 9,8 : 1. Zeolit FER dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 65 % Al atomů ve formě Al párů.

Příklad 13

5 Způsob výroby zeolitu struktury FER s molárním poměrem Si : Al = 10,2 : 1 s vysokou relativní koncentrací izolovaných Al atomů.

Zdrojem skeletálních složek byl hlinitokřemičitý prekurzor vysoké reaktivity o specifickém povrchu 850 m²/g, stupni sesítování 15 % a molárním poměru Si : Al = 14 : 1, připravený srážecím solu kyseliny křemičité s obsahem 30 % hmotn. SiO₂ a roztoku dusičnanu hlinitého s obsahem 1,0 % hmotn. Al₂O₃ a 3,7 % hmotn. NO₃⁻. K prekurzoru byl přidán KOH a NaOH. Molární poměr byl KOH : Si = 0,1 : 1 a NaOH : Si = 0,075 : 1. Dále byla k reakční směsi přidána voda, aby molární poměr byl H₂O : Si = 20 : 1. Pro urychlení průběhu reakce byla reakční směs naočkována 3 % hmotn. krystalů ferrieritu vůči součtu obsahů SiO₂ a Al₂O₃ v reakční směsi. Po desetiminutovém zrání za stálého míchání následovala hydrotermální část syntézy v promíchávaném autoklavu po dobu 72 hodin při teplotě 160 °C.

Produktem byl zeolit FER struktury s molárním poměrem Si : Al = 10,2 : 1, zjištěným rentgenovou spektrální analýzou. Zeolit FER dle metodiky popsané v příkladu 1 vykazoval 80 % Al atomů ve formě izolovaných Al atomů.

Průmyslová využitelnost

25 Způsob výroby zeolitů pentasilové struktury s řízenou distribucí hliníkových atomů ve skeletu je průmyslově využitelný při výrobě zeolitů a z nich odvozených katalyzátorů, obsahujících kationty přechodových kovů pro redox reakce, selektivní redukce NO_x amoniakem a uhlovodíky, rozklad oxidu dusného a selektivní oxidace uhlovodíků, a katalyzátory obsahující protony pro kyselé katalyzované transformace olefinů, transformace metanolu na olefiny nebo aromáty a křakování a isomerace parafinů.

PATENTOVÉ NÁROKY

35 1. Způsob výroby zeolitů pentasilové struktury s řízenou distribucí hliníkových atomů ve skeletu spočívá v tom, že se zdroj alespoň jedné látky vybrané ze skupiny zahrnující hliník a křemík, smíchá alespoň s vodným roztokem nejméně jedné látky vybrané ze skupiny zahrnující hydroxid sodný, hydroxid draselný, hlinitan sodný, etanol, amoniak, kvarterní amonný organický templát, kterým je nejméně jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující tetraethylamoniumbromid, tetrapropylamoniumbromid, tetraethylamoniumhydroxid, tetrapropylamoniumhydroxid, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou Si : Al = 7,5 : 1 až 90 : 1 a H₂O : SiO₂ = 5 : 1 až 50 : 1, reakční směs se nechá zrát při laboratorní teplotě za míchání po dobu nejméně 10 minut a pak se nechá krystalizovat za hydrotermálních podmínek při teplotě 130 až 170 °C po dobu nejméně 15 hodin, přičemž skelet vzniklého zeolitu obsahuje Si a Al v molárním poměru Si : Al = 8 : 1 až 40 : 1 **vyznačující se tím**, že kinetika syntézy zeolitu se řídí výběrem zdroje alespoň jedné látky vybrané ze skupiny zahrnující hliník a křemík, přičemž tento zdroj je vybraný zejména ze skupiny zahrnující zdroj o specifickém povrchu 600 až 1000 m²/g a se stupněm sesítování 15 až 90 %, přičemž skelet vzniklého zeolitu obsahuje 5 až 85 % atomů hliníku ve formě Al párů a 15 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

55 2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se nejprve připraví amorfní prekurzor o specifickém povrchu 600 až 800 m²/g a se stupněm sesítování 70 až 90 % tak, že se při pH 7,5 až 8 vysráží vodný roztok křemičitanu sodného s obsahem 10 až 20 %

hmotn. SiO_2 a 2,9 až 5,9 % hmotn. Na_2O vodným roztokem, který obsahuje nejméně jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující síran hlinitý, dusičnan hlinitý s celkovým obsahem 1 až 5 % hmotn. Al_2O_3 , 10 až 40 % hmotn. H_2SO_4 a 10 až 40 % hmotn. HNO_3 , a pak se od vysráženého prekurzoru oddělí kapalná fáze.

5

3. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se nejprve připraví amorfní prekurzor o specifickém povrchu 700 až 1000 m^2/g a se stupněm sesítování 15 až 30 % tak, že se vysráží vodný roztok solu kyseliny křemičité s obsahem 10 až 40 % hmotn. SiO_2 vodným roztokem, který obsahuje nejméně jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující dusičnan hlinitý s obsahem 0,5 až 2 % hmotn. Al_2O_3 , polyaluminiumchlorid s obsahem až 20 % hmotn. Al_2O_3 a 2,5 až 5 % hmotn. HNO_3 , a pak se od vysráženého prekurzoru oddělí kapalná fáze.

10

4. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se zdroj křemíku, kterým je sol kyseliny křemičité, smíchá s vodným roztokem obsahujícím hlinitan sodný, hydroxid sodný a směs templátu, obsahující vodný roztok hydroxidu amonného a tetraethylamoniumbromidu, a s očkovacími krystaly zeolitu struktury BEA v množství až 10 % hmotn. vzhledem k součtu obsahů SiO_2 a Al_2O_3 v reakční směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $25 : 1$, tetraethylamonium bromid : $\text{Si} = 0,2 : 1$ až $0,5 : 1$, $\text{Na} : \text{Si} = 0,05 : 1$ až $0,3 : 1$ a $\text{NH}_4\text{OH} : \text{Si} = 0,5 : 1$ až $2 : 1$, reakční směs se nechá zrát a pak krystalizovat při teplotě 130 až 150 °C po dobu nejméně 5 dnů, přičemž skelet vzniklého zeolitu BEA struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $25 : 1$ obsahuje 40 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

15

20

5. Způsob výroby podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že se zdroj křemíku a hliníku, kterým je amorfní prekurzor s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $20 : 1$ promytý roztokem dusičnanu amonného o koncentraci 0,5 mol/l, smíchá s vodným roztokem obsahujícím tetraethylamoniumhydroxid a s očkovacími krystaly zeolitu struktury BEA v množství až 10 % hmotn. vzhledem k součtu obsahů SiO_2 a Al_2O_3 v reakční směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou tetraethylamoniumhydroxid : $\text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ až $1 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 5 : 1$ až $20 : 1$, reakční směs se nechá zrát a pak krystalizovat při teplotě 130 až 150 °C po dobu 2 až 5 dnů, přičemž skelet vzniklého zeolitu BEA struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $20 : 1$ obsahuje 30 až 65 % atomů hliníku ve formě Al párů.

25

30

6. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zdrojem křemíku a hliníku je látka připravená reakcí křemičitanu sodného za míchání po dobu nejméně 60 minut při laboratorní teplotě s roztokem nejméně jedné látky vybrané ze skupiny zahrnující dusičnan hlinitý a chlorid hlinitý, a vodný roztok obsahuje tetrapropylamoniumhydroxid, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 20 : 1$ až $90 : 1$, tetrapropylamoniumhydroxid : $\text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ až $0,6 : 1$, $\text{OH} : \text{Si} = 0,3 : 1$ až $0,6 : 1$, a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 20 : 1$ až $30 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 60 minut a pak krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu nejméně 3 dnů, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $40 : 1$ obsahuje 80 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

35

40

7. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zdrojem křemíku a hliníku je látka připravená reakcí tetraethylorthosilikátu rozpuštěného v etanolu za míchání po dobu nejméně 60 minut při laboratorní teplotě s nejméně jednou látkou vybranou ze skupiny zahrnující aluminium-tri-sec-butoxid a dusičnan hlinitý, a vodný roztok obsahuje tetrapropylamoniumhydroxid, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 20 : 1$ až $90 : 1$, tetrapropylamoniumhydroxid : $\text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ až $0,6 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0 : 1$ až $0,2 : 1$, $\text{OH} : \text{Si} = 0,3 : 1$ až $0,4 : 1$, etanol : $\text{SiO}_2 = 1 : 1$ až $1,8 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 20 : 1$ až $45 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 60 minut a pak krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu nejméně 3 dnů, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $40 : 1$ obsahuje 80 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

45

50

55

8. Způsob výroby podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zdrojem křemíku a hliníku je látka připravená reakcí tetraethylorthosilikátu rozpuštěného v etanolu za míchání po dobu nejméně 60 minut při laboratorní teplotě s nejméně jednou látkou vybranou ze skupiny zahrnující chlorid hlinitý a hydroxid hlinitý, rozpuštěnou ve vodě, za přídavku sodíkových kationtů ve formě nejméně jedné látky vybrané ze skupiny zahrnující NaOH a Na_3PO_4 , v množství až 56 mmol Na^+ iontů na 100 ml reakční směsi, a vodný roztok obsahuje tetrapropylamoniumhydroxid, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 7,5 : 1$ až $45 : 1$, tetraethylamonium hydroxid : $\text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ až $0,6 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0 : 1$ až $0,2 : 1$, $\text{OH} : \text{Si} = 0,3 : 1$ až $0,4 : 1$, etanol : $\text{SiO}_2 = 1 : 1$ až $1,8 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 20 : 1$ až $30 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 60 minut a pak krystalizovat při teplotě 140 až 160 °C po dobu nejméně 3 dnů, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 15 : 1$ až $40 : 1$ obsahuje 26 až 58 % atomů hliníku ve formě Al párů.
9. Způsob výroby podle nároku 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se amorfnní prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující etanol, amoniak, hydroxid sodný a hlinitan sodný, a s očkovacími krystaly MFI struktury v množství 0,2 až 2 % vůči součtu obsahů SiO_2 a Al_2O_3 v reakční směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $20 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,02 : 1$ až $0,15 : 1$ a $\text{NH}_4\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,2 : 1$ až $1 : 1$, etanol : $\text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ až $0,8 : 1$, $\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ až $0,3 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 10 : 1$ až $20 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 10 minut a pak krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu 15 až 48 hodin, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $20 : 1$ obsahuje 60 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.
10. Způsob výroby podle nároku 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se amorfnní prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující etanol, amoniak, hydroxid sodný a hlinitan sodný, a s očkovacími krystaly MFI struktury v množství 0,2 až 2 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO_2 a Al_2O_3 v reakční směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $20 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,02 : 1$ až $0,15 : 1$ a $\text{NH}_4\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,2 : 1$ až $1 : 1$, etanol : $\text{SiO}_2 = 0,3 : 1$ až $0,8 : 1$, $\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ až $0,3 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 4 : 1$ až $8 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 10 minut a pak se nechá krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu 15 až 48 hodin, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 12 : 1$ až $20 : 1$ obsahuje 30 až 60 % atomů hliníku ve formě Al párů.
11. Způsob výroby podle nároku 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se amorfnní prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující hydroxid sodný, hlinitan sodný a tetrapropylamoniumbromid, a s očkovacími krystaly MFI struktury v množství 0,2 až 2 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO_2 a Al_2O_3 ve směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al}$ nejméně $20 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,02 : 1$ až $0,15 : 1$ a tetrapropylamonium bromid : $\text{SiO}_2 = 0,002 : 1$ až $0,01 : 1$, $\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ až $0,3 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 4 : 1$ až $8 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 12 hodin, pak se k reakční směsi přidá voda, přičemž molární poměr $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 20 : 1$ až $30 : 1$, a pak se reakční směs nechá krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu 15 až 48 hodin, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem $\text{Si} : \text{Al} = 20 : 1$ až $40 : 1$ obsahuje 60 až 95 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.
12. Způsob výroby podle nároku 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se amorfnní prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující hydroxid sodný, hlinitan sodný a tetrapropylamoniumbromid, a s očkovacími krystaly zeolitu MFI struktury v množství 0,2 až 2 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO_2 a Al_2O_3 ve směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou $\text{Si} : \text{Al}$ nejméně $20 : 1$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,02 : 1$ až $0,15 : 1$, tetrapropylamonium bromid : $\text{SiO}_2 = 0,002 : 1$ až $0,01 : 1$, $\text{OH} : \text{SiO}_2 = 0,1 : 1$ až $0,3 : 1$ a $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 6 : 1$ až $10 : 1$, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 12 hodin, pak se k reakční směsi přidá voda, přičemž molární poměr $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 15 : 1$ až $30 : 1$, a pak se

reakční směs nechá krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu 15 až 48 hodin, přičemž skelet vzniklého zeolitu MFI struktury s molárním poměrem Si : Al = 20 : 1 až 40 : 1 obsahuje 30 až 50 % atomů hliníku ve formě Al párů.

5 13. Způsob výroby podle nároku 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se amorfni prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující hydroxid sodný a hydroxid draselný, a s očkovacími krystaly FER struktury v množství 2 až 4 % hmotn. vůči součtu obsahu SiO₂ a Al₂O₃ ve směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou
10 Si : Al = 8 : 1, Na : Si = 0,05 : 1 až 0,3 : 1, K : Si = 0,075 : 1 až 0,15 : 1 a H₂O : Si = 15 : 1 až 25 : 1, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 10 minut a pak krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu nejméně 2 dní, přičemž skelet vzniklého zeolitu FER struktury s molárním poměrem Si : Al = 8 : 1 až 20 : 1 obsahuje 30 až 60 % atomů hliníku ve formě Al párů.

15 14. Způsob výroby podle nároku 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se amorfni prekurzor smíchá s vodným roztokem obsahujícím nejméně jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující hydroxid sodný a hydroxid draselný, a s očkovacími krystaly FER struktury v množství 2 až 4 % hmotn. vůči součtu obsahů SiO₂ a Al₂O₃ ve směsi, přičemž molární poměry v reakční směsi jsou
20 Si : Al = 8 : 1 až 20 : 1, Na : Si = 0,05 : 1 až 0,3 : 1, K : Si = 0,075 : 1 až 0,15 : 1 a H₂O : Si = 15 : 1 až 25 : 1, reakční směs se nechá zrát za míchání po dobu nejméně 10 minut a pak krystalizovat při teplotě 150 až 170 °C po dobu nejméně 2 dní, přičemž skelet vzniklého zeolitu FER struktury s molárním poměrem Si : Al = 8 : 1 až 20 : 1 obsahuje 40 až 80 % atomů hliníku ve formě izolovaných Al atomů.

25

Konec dokumentu

30