

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 308 130

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

*C01B 39/04* (2006.01)  
*B01J 35/04* (2006.01)  
*B01J 29/06* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-652**  
(22) Přihlášeno: **27.11.2018**  
(40) Zveřejněno: **15.01.2020**  
**(Věstník č. 3/2020)**  
(47) Uděleno: **04.12.2019**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **15.01.2020**  
**(Věstník č. 3/2020)**

(56) Relevantní dokumenty:  
CN 106927474 A; CN 106745034 A; CN 107804855 A; CN 106986354 A; CN 106629761 A.

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

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

(74) Zástupce:  
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Žatecká  
2470/13, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:  
**Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací**

(57) Anotace:  
Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací spočívá v tom, že se ke směsi 4 až 8 hmotnostních dílů oxidu křemičitého a 0,5 až 1 hmotnostního dílu hydroxidu hlinitého přidá roztok připravený rozpuštěním 0,7 až 0,9 hmotnostních dílů hydroxidu sodného v 4 až 10 hmotnostních dílů roztoku N,N,N-trimethyl-1-adamantylamoniumhydroxidu o koncentraci 20 až 30 % hmotn. Vzniklá směs se homogenizuje a následně mele po dobu 15 až 30 min. Poté se směs podrobí syntéze v autoklávu při teplotě 135 až 145 °C po dobu 90 až 150 hodin. Výhodný způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací spočívá v tom, že jako oxid křemičitý se použije pyrogenní nebo srážená silika.

CZ 308130 B6

## Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací

### Oblast techniky

5

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

10

### Dosavadní stav techniky

Zeolit SSZ-13 s topologií mřížky analogickou v přírodě se vyskytujícímu zeolitu chabazit byl spolu s postupem jeho výroby patentován v roce 1985 firmou Chevron [Stacey I. Zones, US 4544538]. Tento zeolit SSZ-13 s molárním poměrem Si : Al větším než 5 : 1 má aplikační potenciál, je použitelný jako katalyzátor v konverzi methanolu na olefiny nebo k selektivní katalytické redukci oxidů dusíku. Tento původní patent uvádí ve svých nárocích kromě vlastního zeolitu SSZ-13 také způsob jeho výroby založený na syntéze vycházející z vodné směsi obsahující kromě zdroje křemíku, hliníku (případně též jiných obdobných prvků jako Ge, resp. Ga) též roztok N,N,N-trimethyl-1-adamantylammoniumhydroxidu nebo jiných obdobných dusíkatých sloučenin. Krystalický zeolit SSZ-13 vzniká z této směsi při teplotě nejméně 100 °C, ale spíše 130 až 150 °C, přičemž další patentové nároky upřesňují obecně udaný zdroj křemíku na koloidní suspenzi siliky nebo vodný roztok křemičitanu.

V dalších letech byly patentovány různé způsoby výroby zeolitu SSZ-13. Například způsoby výroby vedoucí k zeolitu SSZ-13 o molárním poměru Si : Al menším než 7,5 : 1 [Bull Ivor, Moini Ahmad, Rai Mukta, WO 2010054034] nebo o molárním poměru Si : Al v rozsahu 7,5 až 25 : 1 a střední velikostí částic nad 1,5 μm [Ariga Ko, Aoyama Hidekazu, EP 2368849], dále způsoby výroby zeolitu SSZ-13 nahrazující aspoň část drahé organodusíkaté sloučeniny použité v postupu dle patentu US 4544538 firmy Chevron levnějším tetramethylammoniumhydroxidem [Ivor Bull, Mueller Ulrich, WO 2011064186].

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

Nevýhodou všech výše uvedených způsobů výroby zeolitu SSZ-13 je kapalná reakční směs a nutnost jejího míchání při teplotě vyžadující vyšší než atmosférický tlak, z čehož plyne pro průmyslové měřítko nevýhodné použití míchaného autoklávu s ucpávkou.

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

### Podstata vynálezu

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací, charakterizovaný tím, že se ke směsi 4 až 8 hmotnostních dílů oxidu křemičitého a 0,5 až 1 hmotnostního dílu hydroxidu hlinitého přidá roztok připravený rozpuštěním 0,7 až 0,9 hmotnostního dílu hydroxidu sodného ve 4 až 10 hmotnostních dílů roztoku N,N,N-trimethyl-1-adamantylammoniumhydroxidu o koncentraci 20 až 30 % hmotn., vzniklá směs se homogenizuje a následně mele po dobu 15 až 30 min a poté se směs podrobí syntéze v autoklávu při teplotě 135 až 145 °C po dobu 90 až 150 hodin.

Výhodný způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací, charakterizovaný tím, že

jako oxid křemičitý se použije pyrogenní silika.

Další výhodný způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací, charakterizovaný tím, že jako oxid křemičitý se použije srážená silika.

5

Podstatou způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací podle vynálezu je mechanismus tvorby struktury SSZ-13 v suchém gelu za statických podmínek po předchozí mechanochemické úpravě směsi mletím v planetárním mlýně. Díky tomu syntéza probíhá jen s minimálním množstvím činidla pro tvorbu struktury a vody, což kromě úspory za toto činidlo (N,N,N-trimethyl-1-adamantylamoniumhydroxid) vede k vysoce koncentrované reakční směsi a tím i vysokému výtěžku z jedné násady, čímž se efektivně využije výrobní zařízení. Výhodou statických podmínek je také to, že autokláv nemusí být míchaný, a tudíž vybavený drahou ucpávkou.

15

#### Příklady uskutečnění vynálezu

##### Příklad 1

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací byl proveden tak, že do misky planetárního mlýna o objemu 250 ml bylo dáno 6 g pyrogenní siliky Aerosil 200 a přidáno 0,8 g hydroxidu hlinitého o stechiometrii  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Dále byl do misky přidán roztok připravený rozpuštěním 0,8 g hydroxidu sodného v 10 g roztoku N,N,N-trimethyl-1-adamantylamoniumhydroxidu o koncentraci 25 % hmotn. V takto připravené směsi byl molární poměr  $\text{Si} : \text{Al} = 10 : 1$ . Směs byla v misce krátce homogenizována paličkou, načež bylo přidáno 45 korundových koulí o průměru 15 mm a po uzavření misky byla směs mleta v planetárním mlýně po dobu 20 min při 400 ot/min. Směs po tomto mletí změnila konzistenci na pastu. Takto připravený gel byl převeden do autoklávu s teflonovou vložkou a ponechán stát v sušárně po dobu 96 hodin při teplotě 140 °C. Po ukončení syntézy byl autokláv nechán vychladnout, pak otevřen, produkt byl izolován z reakční suspenze filtrací a na filtru promyt destilovanou vodou, načež byl sušen při teplotě 77 °C a poté kalcinován v proudu vzduchu s nárůstem teploty 1 °C/min na teplotu 500 °C s prodlevou 24 hodin. Produkt měl čistou strukturu zeolitu SSZ-13 bez cizorodých strukturních příměsí.

##### Příklad 2

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací byl proveden podle příkladu 1 jen s tím rozdílem, že místo 96 hodin probíhala syntéza v autoklávu 144 hodin. Produkt měl čistou strukturu zeolitu SSZ-13 bez cizorodých strukturních příměsí.

40

##### Příklad 3

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací byl proveden podle příkladu 1 jen s tím rozdílem, že místo pyrogenní siliky byla použita srážená silika TIXOSIL 38A a hydroxid sodný (opět 0,8 g) byl rozpuštěn ve 4 g roztoku N,N,N-trimethyl-1-adamantylamoniumhydroxidu o koncentraci 25 % hmotn. Bylo pozorováno, že na rozdíl od směsi připravené podle příkladu 1, která měla po mletí v planetárním mlýně konzistenci pasty, tato směs byla po mletí na pohled suchá. Produkt měl čistou strukturu zeolitu SSZ-13 bez cizorodých strukturních příměsí.

##### Příklad 4

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací byl proveden podle příkladu 3 jen s tím rozdílem, že místo 96 hodin probíhala syntéza v autoklávu 144 hodin. Produkt měl čistou strukturu zeolitu SSZ-13 bez cizorodých strukturních příměsí.

55

## Příklad 5

5 Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací byl proveden podle příkladu 3 jen s tím rozdílem, že místo 0,8 g bylo přidáno 1,0 g hydroxidu hlinitého. Produkt měl čistou strukturu zeolitu SSZ-13 bez cizorodých strukturních příměsí.

## Příklad 6

10 Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací byl proveden podle příkladu 3 jen s tím rozdílem, že místo 0,8 g bylo přidáno 0,5 g hydroxidu hlinitého. Produkt měl čistou strukturu zeolitu SSZ-13 bez cizorodých strukturních příměsí.

## Příklad 7

15 Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací byl proveden podle příkladu 1 jen s tím rozdílem, že místo mletí v planetárním mlýně byla připravená směs před uzavřením do autoklávu jen ručně třena v hmoždíři po dobu 5 minut. Produkt byl amorfní.

## 20 Příklad 8

Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací byl proveden podle příkladu 3 jen s tím rozdílem, že místo mletí v planetárním mlýně byla připravená směs před uzavřením do autoklávu jen ručně třena v hmoždíři po dobu 5 minut. Produkt byl amorfní.

25

Průmyslová využitelnost

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

35

**PATENTOVÉ NÁROKY**

40 1. Způsob výroby zeolitu SSZ-13 s mechanochemickou aktivací, **vyznačující se tím**, že se ke směsi 4 až 8 hmotnostních dílů oxidu křemičitého a 0,5 až 1 hmotnostního dílu hydroxidu hlinitého přidá roztok připravený rozpuštěním 0,7 až 0,9 hmotnostního dílu hydroxidu sodného v 4 až 10 hmotnostních dílů roztoku N,N,N-trimethyl-1-adamantylamoniumhydroxidu o koncentraci 20 až 30 % hmotn., vzniklá směs se homogenizuje a následně mele po dobu 15 až 30 min a poté se směs podrobí syntéze v autoklávu při teplotě 135 až 145 °C po dobu 90 až 150 hodin.

45

2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako oxid křemičitý se použije pyrogenní silika.

50 3. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako oxid křemičitý se použije srážená silika.