

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 11 11 80

(21) (PV 7602-80)

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 29 07 83

211981

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 01 B 33/28

(75)

Autor vynálezu

VYBÍHAL JAROMÍR ing., LITVÍNOV

(54) Způsob přípravy krystalických zeolitů

Vynález se týká způsobu přípravy krystalických zeolitů typu ZSM, který spočívá v hydrotermickém zpracování reakční směsi SiO_2 ve formě silikasolu nebo vodního skla nebo aluminosilikátu, aluminátu sodného nebo jiné soli hliníku za přídavku aminů, alkanolaminů ve vhodném vzájemném molárním poměru, buď samostatných, nebo ve spojení s katalytickými kovovými substancemi. Krystalizace probíhá při pH 7 až 12 při teplotě 90 až 220 °C a tlaku 0,01 až 30 MPa po dobu 1 až 100 dní. Krystalický zeolit se pak suší, formuje a žihá.

Získají se krystalické zeolity vhodné k využití v katalytických a odsorpčních pochodech.

Tento vynález pojednává o způsobu přípravy krystalických zeolitů typu ZSM spočívajícím v hydrotermickém zpracování reakční směsi SiO_2 ve formě silikasolu nebo vodního skla nebo aluminosilikátu, aluminátu sodného nebo jiné soli hliníku za přídavku aminů, alkanolaminů ve vhodném vzájemném molárním poměru, buď samotných nebo ve spojení s katalytickými kovovými substancemi.

Krystalické aluminosilikáty označované jako ZSM jsou mimořádně stabilní syntetické aluminosilikáty obecného složení:

$0,9 \text{ až } 0,2 \text{ H}_{2/n}\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 5 \text{ až } 100 \text{ SiO}_2 : z\text{H}_2\text{O}$, kde

M = nejméně jeden kation,

n = jeho valence,

z = 0 až 40.

M je vybráno obvykle ze skupiny obsahující směs alkalických kovových kationů, zejména sodíku, a tetraalkylamonium kationů alkyl skupin, které přednostně obsahují 2 až 5 uhlíkových atomů. Původní kationy mohou být nahrazeny podle použité techniky přípravy buď částečně nebo úplně jinými kationy výměnou iontů. Výměna kationů zahrnuje zejména tetraalkylamonium kationy, kovové iony, amoniové iony, vodíkové iony a jejich směsi.

Zejména vhodné jsou kationy, které dávají zeolitu katalytickou aktivitu pro konverzi uhlíků. Mezi ně patří zejména vodík, kovy vzácných zemin, hliník, kovy II., IV., VI. a VIII. skupiny periodické soustavy prvků atd. Molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se pohybuje u ZSM v rozmezí 10 až 200 a tyto zeolity se vyznačují zvláště vysokým stupněm termické stability, která jim dává možnost využití v procesech probíhajících při zvýšené teplotě. Zeolity typu ZSM mají definovanou krystalickou strukturu rozlišitelnou RTG difrakcí, stanovenou definovanou standardní technikou za použití K-alfa doubletů mědi a odečtení Bragova úhlu na spektrometru.

Zeolity typu ZSM se obvykle připravují z roztoků tetraethylamonium hydroxidu nebo tetraethylamonium bromidu spolu s Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 a vodou, přičemž uvedené složky jsou v poměru vhodném pro vytvoření reakční směsi asi v tomto rozmezí:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5 až 100
$\text{Na}_2\text{O}/\text{tetraalkylamoniumhydroxid}$	0,5 až 0,20
$\text{tetraalkylamoniumhydroxid}/\text{SiO}_2$	0,08 až 1,0
$\text{H}_2\text{O}/\text{tetraalkylamoniumhydroxid}$	80 až 200

Takto vzniklá reakční směs se zahřívá při vhodné teplotě a tlaku řadu dní za tvorby krystalické formy, načež se reakční produkt oddělí od matečního louhu, filtruje, promývá a tepelně zpracuje. Rozměr a tvar krystalů a také doba krystalizace závisí do značné míry na složení výchozí reakční směsi a na pracovních podmínkách použitých při krystalizaci.

Poněvadž použití některých výchozích složek pro přípravu zeolitů ZSM, jako např. tetraalkylamonium sloučenin, je poměrně nákladné a ne vždy dostupné, jsou stále hledány jednodušší a hospodárnější postupy přípravy krystalických zeolitů.

Bylo nyní zjištěno, že lze připravit krystalické zeolity typu ZSM z reakční směsi obsahující malé množství organických sloučenin dusíku, které jsou snadno průmyslově dostupné, jako např. aminů nebo alkanolaminů, za použití nízkého poměru hydroxidu k SiO_2 a současného naočkování výchozí reakční směsi krystalky zeolitu z předchozí výrobní šarže. Výše uvedené nedostatky tedy nemá. Způsob přípravy krystalických zeolitů tepelným zpracováním směsi obsahující SiO_2 , Al_2O_3 , alkálie, H_2O a aminy podle vynálezu jehož podstata spočívá v tom, že reakční směs aluminátu sodného nebo anorganické nebo organické sloučeniny hliníku spolu se silikasolem obsahujícím pod 1 % Na_2O nebo vodním sklem sodným s molárním poměrem $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmezí 10 až 200 a molárním poměrem $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 0,01 až 2,0 se za přídavku alkylaminů nebo alkanolaminů v molárním poměru k SiO_2 0,01 až 2,0 při pH 7 až 12 podrobí krystalizaci za teploty 90 až 220 °C a tlaku 0,1 až 30 MPa po dobu 1 až 100 dní, načež vzniklý krystalický zeolit se po vymytí alkalií na obsah pod 1 % suší při teplotě 100 až 200 °C, formuje a žihá při teplotě 400 až 750 °C. K výchozí reakční směsi se může před tepelným zpracováním přidat 0,1 až 20 % krystalického zeolitu vyrobeného v předchozí šarži.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že snížení obsahu organického dusíku v získaném krystalickém zeolitu se dosáhne naočkováním výchozí reakční směsi krystalky zeolitu z předchozí výrobní šarže, nebo přídavkem alkoholu s NH_4OH , nebo přídavkem hexametylendiaminu, monoetanolaminu, monopropanolaminu, dietanolaminu, nebo propylaminu či isopropylaminu apod. Je možno však k reakční směsi přidávat sodné nebo amonné soli sulfonových mastných kyselin, arylalkylsulfonáty, alkyletanolaminové soli atd. Tyto sloučeniny se používají jako povrchové aktivní látky. Tak lze připravit krystalický zeolit s nízkým obsahem dusíku, výměnou alkalického kovu obvykle Na^+ , vodíkem H^+ nebo amoniem NH_4^+ či jiným kovem bez použití předchozí kalcinace.

Takto vyrobený zeolit může být kontaminován roztokem soli požadovaného kationu, zejména v kombinaci hydrogenačně aktivních prvků jako např. wolframu, molybdenu, niklu, kobaltu, chromu, platiny, renia, paladia atd. ve formě roztoků jejich solí apod. Pro získání krystalických zeolitů s nízkým obsahem alkalií, zejména Na_2O lze upravit pH výchozí reakční směsi na hodnotu 7 až 12, popřípadě přídavkem dusičnanu nebo síranu hlinitého, nebo kyselinami, např. H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl , HF , H_3BO_3 , nebo organickými kyselinami, jako např. HCOOH , CH_3COOH atd. Přídavek různých solí, jako například

Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaF , NaCl , Na_3PO_4 , Na-acetát atd. zkracuje dobu potřebnou ke krystalizaci.

Typické pracovní podmínky pro přípravu uvedených krystalických zeolitů spočívají v přípravě reakční směsi z výchozích složek, jimiž jsou aluminát sodný připravený rozpouštěním hydrátu hlinitého ve vodném roztoku NaOH , nebo rozpouštěním síranu hlinitého, nebo chloridu hlinitého nebo dusičnanu hlinitého, nebo jiné sloučeniny hliníku, jako např. alkylaluminium, alkoholátová, která spojením s např. technickým vodním sklem sodným nebo silikasolem prostým alkalií nebo s obsahem Na_2O pod 1 % vytvoří řídkou suspenzi, ke které se přidá mono- nebo dietanolamin nebo hexametylendiamin, propyl- nebo isopropylamin a neředí se vodou, načež se vzniklá suspenze dokonale promíchá, čímž vznikne homogenní pasta obvykle o pH 7 až 12, ke které se přidá ještě vhodné množství, výhodně 1 až 10 %, krystalků zeolitu z předchozí šarže.

Takto vzniklá suspenze se přelee do vhodné nádoby opatřené mícháním a vyhříváním. Reakční směs se udržuje při teplotě 90 až 220 °C, výhodně 150 až 175 °C a tlaku 0,1 až 3,00 MPa po dobu 1 až 100 dní, výhodně 24 až 150 h, za občasného míchání reakční směsi.

Digestce gélů se provádí tak dlouho, až se vytvoří krystalická forma zeolitu, což závisí do značné míry na složení výchozí reakční směsi, dále na použité teplotě a době krystalizace.

Po skončení krystalizace se reakční směs nechá ochladit, filtruje se a promývá buď vodou nebo zředěnou kyselinou solnou, dusičnou nebo NH_4OH , NH_4NO_3 , NH_4Cl atd. Promytý vlhký koláč zbavený alkalií jen částečně nebo pod 1 % Na_2O se suší, nebo napřed sytí katalytickými substancemi, formuje se a dále tepelně zpracuje.

Je možno buď vlhký koláč z filtru nebo po jeho vysušení práškový produkt obsahující 20 až 30 % H_2O buď přímo nebo po nasycení katalytickými substancemi formovat tabletací nebo extrudací a podobně, nebo nejprve zpracovat s vhodným množstvím amorfního SiO_2 buď silikasolu nebo silikagelu, popřípadě hydrátu hlinitého, aluminu apod., a pak teprve ve směsi s těmito složkami formovat.

Sušení krystalického zeolitu se provádí při teplotě 100 až 200 °C a kalcinace při 350 až 750 °C po dobu 2 až 48 hod. Také lze zeolit podrobit tepelnému zpracování za použití páry při teplotě 400 až 750 °C a inertního plynu.

Použije-li se při tepelném zpracování krystalického zeolitu nižší teploty, např. 180 až 400 °C, pak je třeba volit tlak 1 až 20 MPa. Složení připraveného krystalického zeolitu a jeho krystalická forma do značné míry závisí na poměru jednotlivých komponent výchozí reakční směsi. Výchozí reakční směs může být připravena buď šaržově nebo kontinuálně. Molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se může pohybovat v rozmezí 10 až 200, mol. poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ v rozmezí 0,01 až 2,0, mol. poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ v rozmezí 10 až 500, mol. poměr

alkylaminů nebo alkanolaminů k SiO_2 v rozmezí 0,01 až 2,0.

Při naočkování reakční směsi krystalky zeolitu vyrobeného z předchozí šarže se množstvím přidávaných krystalků pohybuje v rozmezí 0,1 až 20 %, vztaheno na hmotu vyrobeného produktu, případně přidané množství aminů nebo alkanolaminů činí 0,01 až 20 %, vztaheno na SiO_2 .

Termické zpracování reakční směsi probíhá obvykle 2 až 5 dnů, čímž se vytvoří krystalky požadované formy. Pevný produkt se oddělí od matečného louhu, přičemž zbylý matečný louh po úpravě lze opět použít. Získaný pevný produkt se promývá vodou nebo technikou výměny iontů za použití široké řady solí, zejména chloridů, nitrátů nebo síranů apod. Pak se pevný produkt ještě pere vodou, suší a žihá. Náhradou Na^+ v syntetizované formě zeolitu kationty H^+ nebo NH_4^+ se specifické uspořádání Al, Si a O atomů, které tvoří základní formu krystalické mřížky zeolitu, prakticky nemění.

Takto připravené aluminosilikáty mohou být buď ve tvaru prášku, granul, extrudátu, tablet atd. Mohou být však formovány do různého tvaru po dokonalé homogenizaci s jinými materiály jako s hlinkou, bentonitem, kaolinem, amorfním SiO_2 gelem, aluminou.

Tyto materiály, jako např. hlínky, křemeliny, hydrogely aluminu, silikasoly, vykonávají funkci pojidel katalyzátoru a slouží pro zvýšení pevnosti a otěru formovaného katalyzátoru, ale mohou také do značné míry ovlivnit vlastnosti, aktivitu i selektivitu katalyzátoru, zejména jsou-li přidány ve větším množství.

K tomuto účelu lze použít různých porézních materiálů, jako aluminosilikátů, práškových siloxidů, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ve formě kogelů atd. Relativní množství těchto práškových oxidů nebo oxidických gelů použitých jako maticí může kolísat v rozmezí 1 až 90 %. Krystalické zeolity lze formovat buď samostatně ve formě práškové nebo gelové tabletací nebo extrudací, nebo lze formování provádět ve směsi s kalolisovým koláčem hydrogelu hlinitého, se silikasolem nebo silikagelem, a to spolu s katalytickou hmotou obsahující aluminu, molybden, wolfram, nikl, kobalt nebo s přírodními silikáty, jako např. křemelinou, bělicí hlinkou, kaolinem, za přídavku kyselin organických nebo anorganických pro peptizaci apod.

Lze též formovat směsi kalolisovaného koláče Co-Mo- Al_2O_3 -katalyzátoru nebo W-Ni- Al_2O_3 -katalyzátoru nebo Ni-Mo- Al_2O_3 -katalyzátoru za přídavku krystalického zeolitu. Krystalický zeolit lze přidávat do suspenze při srážení, popřípadě do suspenzní nádrže k vysrážené krystalické hmotě Co-Mo-katalyzátoru, Ni-W-katalyzátoru, Ni-Mo-katalyzátoru atd.

Takto připravené krystalické zeolity buď samotné nebo ve směsi s amorfním SiO_2 a kovovými substancemi, jako např. Pt, Re, Pd, W, Mo, Ni, Co, V, Cr, Ti, Cu, F, P, B, Ge, Tl, Ta, Mg atd., mohou být použity pro zpracování uhlovodíků

nebo uhlovodíkových frakcí, zejména pro hydrogenaci, hydrokrakování, dehydrogenaci, isomeraci, alkylaci, hydrogenační rafinaci S-, N- a O-sloučenin, hydrogenaci olefinů, diolefinů a aromátů, dealkylaci alkylaromátů, hydrataci olefinů atd.

Mohou být rovněž použity pro katalytické odparafinování při výrobě mazacích olejů, při výrobě tryskových paliv s nízkým bodem tuhnutí, při syntéze alkoholů, zejména metanolu na benzíny apod. Způsob podle vynálezu je osvětlen následujícími příklady:

Příklad 1

Hydrát hlinitý obsahující 60 % Al_2O_3 se v množství 28 g rozpustí zahřátím v 65 g 40 % NaOH . Za kontinuálního míchání se tento roztok aluminátu sodného smíchá s 1000 g vodného roztoku silikasolu s obsahem 30 % SiO_2 a 0,5 % Na_2O . Vznikne řídká suspenze o $\text{pH} = 11$, ke které se přidá 250 g dietanolaminu 98 %, rozpuštěného v 1000 ml vody. Vzniklá suspenze se přilije do tlakové nádoby a zahřívá po dobu asi 93 h při teplotě 195 °C a za občasného promíchávání. Po této době se obsah reakční směsi v nádobě ochladí, sfiltruje a promývá destilovanou vodou a střídavě NH_4OH a HNO_3 . Pro promývání se použije asi 340 litrů vody. Odfiltrovaný koláč se pak suší při 105 °C po dobu asi 24 hodin. Získá se asi 340 g práškového produktu, který podle RTG-analýzy vykazuje složení krystalického zeolitu typu ZSM-8 zhruba 90 % a zbytek tvoří amorfni SiO_2 . Produkt obsahuje 87 % SiO_2 , 5 %

Al_2O_3 , 0,45 % Na_2O , 0,05 % K_2O , ztráta žíháním při 750 °C 7,5 %.

Příklad 2

Použije se výchozí reakční směs stejného složení jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že k výchozí suspenzi před tepelným zpracováním se přidá asi 20 g krystalického zeolitu z předchozího pokusu. Krystalky tohoto ZSM zeolitu se naočkuje výchozí reakční směs před hydrotermickým zpracováním. Teplota se udržuje kolem 175 °C po dobu asi 95 h za občasného promíchání reakční směsi. Po této době se získaný produkt v množství asi 350 g práškového krystalického zeolitu ZSM-8 propere od alkálií, smíchá s asi 150 g 25% silikasolu, vysuší, tabletuje a vyžihá při 600 °C po dobu asi 4 h.

Příklad 3

Asi 100 g krystalického $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí v 300 ml H_2O a vysráží 1300 g technického vodního skla obsahujícího asi 30 % SiO_2 . Vzniklá suspenze má $\text{pH} = 11$. Pak se přidá 250 g dietanolaminu v 500 ml vody. Vzniklá řídká suspenze se po dokonalé homogenizaci zahřívá v tlakové nádobě při teplotě 175 °C po dobu asi 95 h za občasného promíchání. Pak se obsah reakční směsi ochladí, sfiltruje a promývá střídavě destilovanou vodou, HNO_3 a NH_4OH . Vlhký, promytý koláč se suší a získá se práškový ZMS-5 v množství 300 g. Složení produktu bylo toto: 93 % SiO_2 , 2 % Al_2O_3 , 0,47 % Na_2O , 0,05 % K_2O , ztráta žíháním při 600 °C 4,5 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy krystalických zeolitů tepelným zpracováním směsi obsahující SiO_2 , Al_2O_3 , alkálie H_2O a aminy vyznačený tím, že reakční směs aluminátu sodného nebo anorganické nebo organické sloučeniny hliníku spolu se silikasolem obsahujícím pod 1 % Na_2O , nebo vodním sklem sodným s molárním poměrem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmezí 10 až 200 a molárním poměrem $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 0,01 až 2,0 se za přídatku alkylaminů nebo alkanolaminů v mol. poměru k SiO_2 0,01 až 2,0

při $\text{pH} = 7$ až 12 podrobí krystalizaci za teploty 90 až 220 °C a tlaku 0,1 až 30 MPa po dobu 1 až 100 dní, načež vzniklý krystalický zeolit se po vymytí alkálií na obsah pod 1 % suší při teplotě 100 až 200 °C, formuje a žihá při teplotě 400 až 750 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že k výchozí reakční směsi před tepelným zpracováním se přidá 0,1 až 20 % krystalického zeolitu vyrobeného v předchozí šarži.