



(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 95-00378

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: 24.02.95

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.04.96 BOPI nr. 4/96

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 538 958; US 5.185.310

(45) Data eliberării și eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: S.C. CAROM S.A., Onești, județul Bacău, RO

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Nicolae Bălbă, Nicolae Naum, Valentin Anastasiu, Lucian Vințan, Mihai Lupașcu, Aurel Mîncu, Gheorghe Iofcea, Iulian Asaftei, Crinel Holerga, RO

Mandatar:

(54) Procedeu de preparare a unui silicoaluminofosfat cristalin, de tip SAPO-5

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de preparare a unui zeolit de tip SAPO-5, cu structură microporoasă și rezistență termică și chimică înaltă, pentru utilizări multiple în adsorbție și în cataliză organică, îndeosebi, în industria petrolieră și petrochimică. Invenția are aplicații în procesarea petrolului, prin cracare, hidrocracare, izomerizare, alchilare, oligomerizare, disproporționare, dehidrociclizare și în

conversia metanolului, la olefine sau benzine. Invenția are la bază cristalizarea hidrotermală a unor hidrogeluri cu formula generală $mR(Si_xAl_yP_z)nH_2O$, obținute din sulfat de aluminiu, silice Romsil, acid fosforic, o bază organică și apă deionizată.

Revendicări: 1
Figuri: 3

RO 110809 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu avantajos de preparare hidrotermală a unui silicoaluminofosfat cristalin, microporos, de tip SAPO-5, cu rol de adsorbent sau de catalizator.

Zeolitul SAPO-5 face parte din familia de site moleculare SAPO - n a căror compoziție, în stare anhidră, corespunde formulei $O-O,3R \cdot (Si_xAl_yP_z)O_2$, în care, R este o componentă organică cu rol formator de rețea iar x , y și z sunt fracțiunile molare ale atomilor Si, Al și P, prezenți în unitățile tetraedrice ale rețelei.

Asemănător zeoliților silico-aluminoși, silicoaluminofosfatul SAPO-5 posedă o rețea rigidă tridimensională alcătuită din unități tetraedrice (T) alternante $[SiO_2]$, $[AlO_2^-]$ și $[PO_2^+]$ legate prin atomi de oxigen. În acest fel, se obține o structură microporoasă ce conține canale monodimensionale neintersectabile alcătuite din inele răsucite de 4 și 6 atomi T. Deschiderea acestor canale corespunde inelului de 12 atomi de oxigen și are diametrul de maxim 0,8 nm.

Zeolitul SAPO-5 este asemănător din punct de vedere structural cu sita moleculară AIPO -5, a cărei rețea anorganică alcătuită numai din tetraedre alternante $[AlO_2^-]$ și $[PO_2^+]$ este neutră din punct de vedere electric. SAPO -5 cristalizează în sistemul hexagonal, iar celula elementară are parametrii $a = 1,373$ nm și $c = 0,848$ nm.

Introducerea siliciului tetravalent în rețeaua neutră de aluminofosfat poate avea ca rezultat încărcarea negativă a rețelei, iar pentru neutralizare trebuie să fie prezenți cationi metalici sau hidrogen. Prezența cationilor metalici și a hidrogenului explică capacitatea de schimb ionic și aciditatea Brönsted a rețelei SAPO -5, tăria și concentrația centrelor acide depinde de încorporarea siliciului în rețeaua de aluminofosfat. Si^{4+} poate fi încorporat în rețeaua de aluminofosfat prin substituția Al^{3+} , a P^{5+} sau a ambilor cationi $Al^{3+} + P^{5+}$. Substituția cu Al^{3+} conduce la o rețea anorganică cu sarcină pozitivă, cea cu P^{5+} la o rețea negativă iar cea simultană cu $Al^{3+} + P^{5+}$ lasă rețeaua

cu sarcina neschimbată. Cea mai mare importanță o prezintă substituția P^{5+} cu Si^{4+} , când se obține o rețea cu sarcină negativă neutralizată de protoni, care este bogată în grupe hidroxilice SiOH, POH și SiOHAL, ultimele constituind centrele acide puternice de tip Brönsted.

Zeolitul SAPO-5 este utilizat ca adsorbent hidrofilic pentru separarea și purificarea unor specii moleculare polare, dar mai ales drept catalizator sau suport de catalizator în cracarea n - butanului, cumenului, n - hexanului, decanului, în izomerizarea *orto* și *meta* - xilenului, în oligomerizarea propilenei, în alchilarea izoparafinelor și a arenelor cu alchene, alchilarea toluenului cu metanol, în conversia metanolului, în disproportio-narea toluenului, xilenilor, trimetil-benzenilor, în dehidrociclizarea parafinelor cu mai mult de 6 atomi de carbon la arene sau în hidrofinare pentru hidrodescompunerea compuşilor cu sulf, azot sau hidrogen.

Proprietățile catalitice unice datorate acidității moderate, stabilitatea termică ridicată (până la 1370°K) a rețelei, capacitatea redusă de a produce cocs, cât și durata mare de lucru în condiții de severitate, au stimulat sinteza produselor de tip SAPO -5, pentru obținerea lor cu randament maxim, cu cristalinitate de 100 %, cu puritate monofazică și cu dimensiuni și forme anumite.

Sunt cunoscute mai multe procedee de preparare pe cale hidrotermală a unor solide microporoase cu structură SAPO -5. Toate aceste procedee se aseamănă prin aceea că folosesc o sursă de silice - sol de silice coloidală sau silice amorfă solidă, o sursă de alumină-alumină hidratată de tip pseudoboehmit, $\alpha-Al_2O_3$, hidrargilit, triizopropilat de aluminiu, o sursă de fosfor - acid ortofosforic concentrat cu 85 % H_3PO_4 , dar se deosebesc prin natura compusului organic folosit ca agent de moderare a structurii, prin ordinea de adăugare a reactanților, cât și prin durata și temperatura de lucru. Prin amestecarea reactanților se obține un sistem dispers geliform de silicoaluminofosfat care

prin încălzire sub presiune autogenă între 423 - 498° K, cristalizează cel mai adesea după 24 de h.

Drept molecule "model" capabile să introducă formarea structurii SAPO - 5, s-au folosit, în special, compuși organici cu azot, ca de exemplu, hidroxid de tetrapropilamoniu în soluție apoasă 40 %, tripropilamină, N,N-dietil aminoetanol, hidroxidul de tetraetilamoniu sau hidroxidul de tetrabutilamoniu în soluție apoasă 40 % (brevet SUA, nr. 4440871, Eur. Pat. 103117, U.K. Pat. 2155916A, Eur. Pat. 147991, JP Pat. 091140).

Procedeele menționate mai sus prezintă dezavantaje prin aceea că necesită o sursă specială de aluminiu - alumină hidratată tip boehmit sau triizopropilat de aluminiu, iar ca molecule "model" pentru nucleiere și creștere a cristalelor, baze organice cu azot, în special baze cuaternare de amoniu, care sunt corozive și dificil de preparat.

Problema pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea condițiilor de reacție pentru obținerea unor silicoaluminofosfați cristalini de tip SAPO - 5, prin folosirea sulfatului de aluminiu ca sursă de aluminiu, alături de silica Romsil, acidul fosforic, trietilamina și apa deionizată.

Procedeeul, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că folosind sulfatul de aluminiu ca sursă de aluminiu și trietilamina ca agent moderator, obținându-se un silicoaluminofosfat cu formula generală $mR(Si_xAl_yP_z)nH_2O$ în care, $m = 2,1 \dots 3,2$ moli Et_3N , $n = 26 \dots 63$ moli H_2O , fracțiunile molare, $x = 0,069 \dots 0,270$, $y = 0,342 \dots 0,514$ și $z = 0,373 \dots 0,470$, având un pH final de 6 ... 7 care se supune gelifierii la temperatura camerei și apoi cristalizării hidrotermale într-o autoclavă cu agitare mecanică și încălzire electrică, la 463°K, timp de 24 ... 72 h.

Procedeeul, conform invenției, constă în aceea, că pentru obținerea unui produs cu cristalinitate și puritate maximă, o soluție de sulfat de aluminiu în care s-a adăugat trietilamina cu formarea unei suspensii de hidroxid de aluminiu foarte reactiv, se amestecă cu o soluție

de acid fosforic în care s-a dispersat silica amorfă - Romsil cu formarea unui gel de silicoaluminofosfat având compoziția exprimată sub forma generală, $mR(Si_xAl_yP_z)nH_2O$ în care m și n reprezintă numărul de moli de bază (R) și de apă corespunzător unui mol de $(Si_xAl_yP_z)O_2$, iar x , y și z sunt fracțiunile molare ale siliciului, aluminului și fosforului din amestec (suma lor fiind egală cu unitatea). Valorile constantelor m , n , x , y , z pentru amestecurile studiate sunt cuprinse în intervalele :

$m = 2,1 \dots 3,2$, $n = 26 \dots 63$, $x = 0,069 \dots 0,270$, $y = 0,342 \dots 0,514$ și $z = 0,373 \dots 0,470$

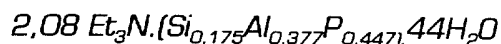
Gelurile de silicoaluminofosfat obținute, cristalizează la 463 °K după un timp de 24 ... 72 h.

Procedeeul, conform invenției, prezintă ca avantaje că folosește ca materii prime surse de silica și alumină care nu necesită o puritate avansată, putând fi utilizate așa cum rezultă din producția industrială curentă, și trietilamină ca agent modelator, în locul bazelor cuaternare de amoniu, cu obținerea unor structuri SAPO - 5 cu puritate fizică și cristalinitate de 100 %.

Se dau, mai jos, 5 exemple de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1, 2 și 3, care reprezintă difractogramele X caracteristice produselor, conform exemplurilor date.

Exemplul 1. Se dizolvă 115 g sulfat de aluminiu hidratat în 100 ml apă distilată prin încălzire la 313 ... 323 °K, după care se răcește la temperatura camerei și se adaugă sub agitare 114 g trietilamină (soluția A). Separat se prepară o soluție din 45 g acid ortofosforic 89 % H_3PO_4 și 161 ml de apă distilată în care se adaugă 10 g silica Romsil (soluția B). Soluția acidă (B) se adaugă sub agitare peste suspensia alcalină (A) de hidroxid de aluminiu și se mai adaugă 100 ml apă.

Gelul format corespunde compoziției

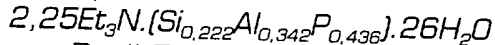


După 24 h de cristalizare la 463 °K,

produsul se filtrează, se spală cu apă deionizată și apoi se usucă la 378 °K. Se obțin 53 g de produs SAPO-5, monofazic și cu cristalinitate de 100 %. Analiza chimică indică următoarele valori: pierderi la calcinare (6 h la 923 °K în curent de aer) 14 %, 19,02 % SiO_2 , 31,34 % Al_2O_3 , 49,65 % P_2O_5 ceea ce corespunde rețelei anhidre ($\text{Si}_{0,194}\text{Al}_{0,377}\text{P}_{0,429}$). Produsul adsoarbe 19,0 % apă, 9,0 % *n*-hexan, 9,7 % benzen și 9,5 % ciclohexan.

Exemplul 2. Se dizolvă 425 g sulfat de aluminiu hidratat în 400 ml apă distilată prin încălzire la 313 ... 323°K, după care se răcește și se adaugă sub agitare 500 g trietilamină (soluția A). Separat se prepară o soluție din 190 g acid fosforic 89 % H_3PO_4 și 600 ml de apă distilată în care se adaugă 64 g silice Romsil (soluția B). Suspensia (B) se adaugă peste (A) sub agitare puternică, iar în final se mai adaugă 200 ml apă distilată.

Gelul format corespunde compoziției

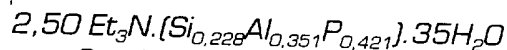


După 72 h de cristalizare la 463 °K, produsul se filtrează, se spală cu apă deionizată, iar apoi se usucă la 378 °K. Se obțin 515 g de produs SAPO-5, cu cristalinitate 100 %. Analiza chimică corespunde următoarelor valori: pierdere la calcinare 17 %, iar compoziția rețelei anhidre este ($\text{Si}_{0,225}\text{Al}_{0,376}\text{P}_{0,400}$). Produsul adsoarbe 20,80 % apă, 9,2 % *n*-hexan, 9,6 % benzen și 9,6 % ciclohexan.

Difractograma probei SAPO-5, din exemplul 2, este prezentată în fig. 1.

Exemplul 3. Se dizolvă 904 g sulfat de aluminiu hidratat în 800 ml apă distilată prin încălzire la 313 ... 323 °K, după care se răcește și se adaugă sub agitare 1200 g (soluția A). Separat se prepară o soluție din 358 g acid fosforic 89% H_3PO_4 în 1288 g apă deionizată în care se adaugă 128 g silice Romsil (soluția B). Suspensia (B) se adaugă peste (A) sub agitare, se adaugă 400 ml apă deionizată, se lasă la temperatura camerei 24 h, după care se supune cristalizării hidrotermale într-o autoclavă metalică la 463°K, timp de 48 de h.

Gelul format corespunde compoziției :



Se obțin 475 g de produs spălat și uscat la 383 °K.

Analiza chimică indică următoarele valori: pierdere la calcinare, 15 %, 22,77 % SiO_2 , 31,39 % Al_2O_3 și 45,84 % P_2O_5 , respectiv, ($\text{Si}_{0,231}\text{Al}_{0,375}\text{P}_{0,394}$).

Produsul adsoarbe 19,40 % apă, 9,0 % *n*-hexan, 10,2 % benzen și 9,5 % ciclohexan.

Difractograma corespunzătoare este prezentată în fig. 2.

Principalele linii de difracție d_{hkl} , unghiurile de difracție θ_{hkl} , (radiația $\text{Cu}_{K\alpha}$) și intensitățile lor relative $I/I_0 \cdot 100$, sunt prezentate în comparație cu datele din brevet SUA nr. 4440871 în tabelul următor :

Distanța interplanară d_{hkl} , Å		Unghiul de difracție θ_{hkl} ($\lambda \text{ Cu}_{K\alpha}$)		Intensitate relativă $I/I_0 \cdot 100$	
SAPO-5 conform ex.3 (383 °K)	SAPO-5 conform br.SUA 4440871	ex.3 (383°K)	brevet SUA 4440871	ex.3 (383°K)	brevet SUA 4440871
11,785	12,00 - 11,56	3,70	3,675 - 3,825	100	52 - 100
6,817	6,94 - 6,76	6,40	6,375 - 6,55	12,8	7 - 18
5,977	5,99 - 5,91	7,40	7,4 - 7,55	17,4	13 - 25

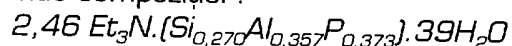
4,473	4,53 - 4,45	9,85	9,8 - 9,975	43,6	31 - 56
4,202	4,25 - 4,17	10,55	10,45 - 10,65	51,3	30 - 100
3,962	3,99 - 3,93	11,15	11,15 - 11,30	76,9	44 - 100
3,581	3,62 - 3,59	12,40	12,30 - 12,40	5,6	2 - 5
3,422	3,45 - 3,41	12,90	12,90 - 13,075	28,2	19 - 37
3,065	3,089 - 3,053	14,45	14,45 - 14,625	12,3	8 - 21
2,965	2,998 - 2,954	14,95	14,95 - 15,125	13,3	11 - 12
2,654	2,691 - 2,648	16,80	16,65 - 16,925	5,1	2 - 5
2,586	2,607 - 2,578	17,20	17,2 - 17,4	11,8	9 - 16
2,421	2,442 - 2,417	18,40	18,40 - 18,6	3	2 - 3
2,378	2,398 - 2,374	18,80	18,75 - 18,95	10,3	6 - 13

În fig. 3 este prezentată difractograma probei SAPO-5 obținută după exemplul 3, după calcinare în aer la 923 °K timp de 6 h. Se obține aceeași difractogramă cu observația că are loc o creștere a intensității picurilor principale, cât și o deplasare foarte mică către unghiuri de difracție mai mari.

Exemplul 4. Se dizolvă 113 g sulfat de aluminiu hidratat în 100 ml apă distilată prin încălzire la 313 ... 323 °K, iar după răcire se adaugă 150 g trietilamină (soluția A). Separat se prepară soluție din 39 g acid fosforic concentrat 89 % H_3PO_4 în 161 g apă deionizată în care se adaugă 16 g silice Romsil (soluția B). Suspensia B se adaugă peste A sub agitare, se adaugă final 100 ml apă deionizată, și se controlează pH-ul gelului care trebuie să fie 6 ... 7.

Gelul de silicoaluminofosfat cores-

punde compoziției :



După 24 de h de cristalizare la 463 °K produsul se filtrează, se spală cu apă deionizată și se usucă la 378 °K. Se obțin 61 g de produs cu cristalinitate maximă.

Analiza chimică indică următoarele valori: pierderi la calcinare, 13,5 %, 25,25 % SiO_2 , 32,23 % Al_2O_3 și 42,52 % P_2O_5 . Compoziția rețelei anhidre: $(Si_{0,383}Al_{0,363})$.

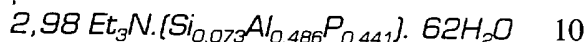
Produsul adsoarbe 19,70 % apă, 9,10 % *n*-hexan, 10,2 % benzen și 9,7 % ciclohexan.

Analiza cu raze X arată 100 % SAPO-5.

Exemplul 5. Se dizolvă 133,3 g sulfat de aluminiu hidratat în 226 ml apă deionizată prin încălzire la 313 ... 323 °K, iar după răcire se adaugă 133 g trietilamină (soluția A). Separat se pre-

pară soluție din 40 g acid fosforic concentrat 89 % H_3PO_4 în 200 g apă deionizată în care se adaugă 4,36 g silice Romsil (soluția B). . Suspensia B se adaugă peste A sub agitare, după care se supune cristalizării sub presiune autogenă la 463 °K timp de 24 de h.

Gelul inițial corespunde compoziției:



Produsul final, constituit din cristale distincte, corespunde compoziției chimice :

pierdere la calcinare, 14,0 %, 6,33 % SiO_2 , 42,16 % Al_2O_3 și 50,8 % P_2O_5 . Compoziția rețelei anhidre este : $(Si_{0,063}Al_{0,489}P_{0,385})$.

Capacitatea de adsorbție variază de la 23,80 % pentru apă, la 9,9 % pentru *n*-hexan, 12,4 % pentru benzen și 9,9 % pentru ciclohexan.

Revendicare

Procedeu de preparare a unui silicoaluminofosfat cristalin, de tip SAPO-5, cu rețea variabilă în siliciu, prin sinteza hidrotermală din geluri preparate din sulfat de aluminiu, apă și trietilamină cu silice Romsil dispersată în acid fosforic și apă, **caracterizat prin aceea că** folosind sulfatul de aluminiu ca sursă de aluminiu și trietilamina ca agent moderator, se obține un silicoaluminofosfat cu formula generală $mR(Si_xAl_yP_z)nH_2O$ în care, $m=2,1 \dots 3,2$ moli Et_3N , $n=26 \dots 63$ moli H_2O , fracțiunile molare, $x=0,069 \dots 0,270$, $y=0,342 \dots 0,514$ și $z=0,373 \dots 0,470$, având un pH final de 6 ... 7 care se supune gelifierii la temperatura camerei și apoi cristalizării hidrotermale într-o autoclavă cu agitare mecanică și încălzire electrică, la 463° K, timp de 24 ... 72 h.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Barbu Mara**
Examinator: **ing. Bondar Elena**

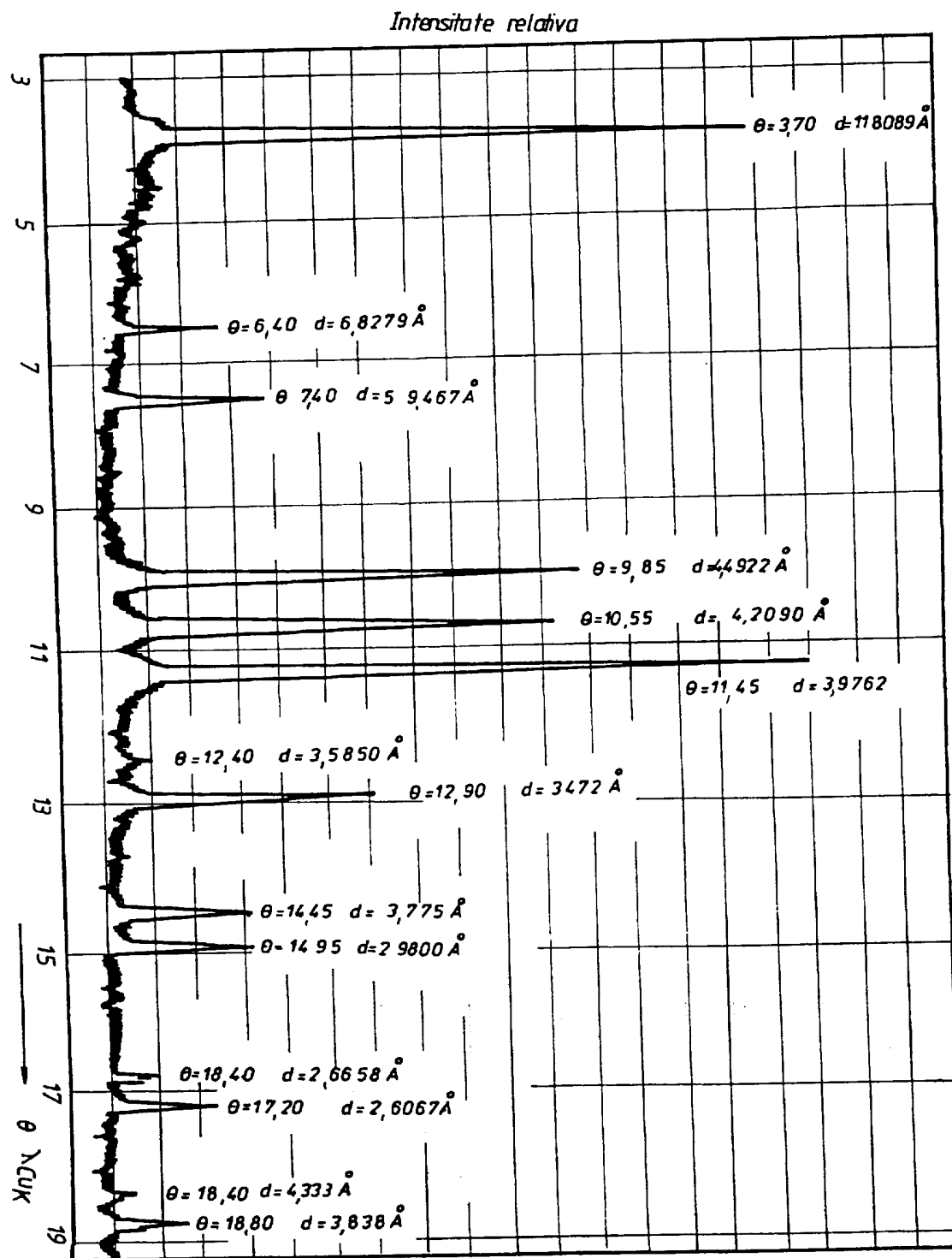


Fig. 1

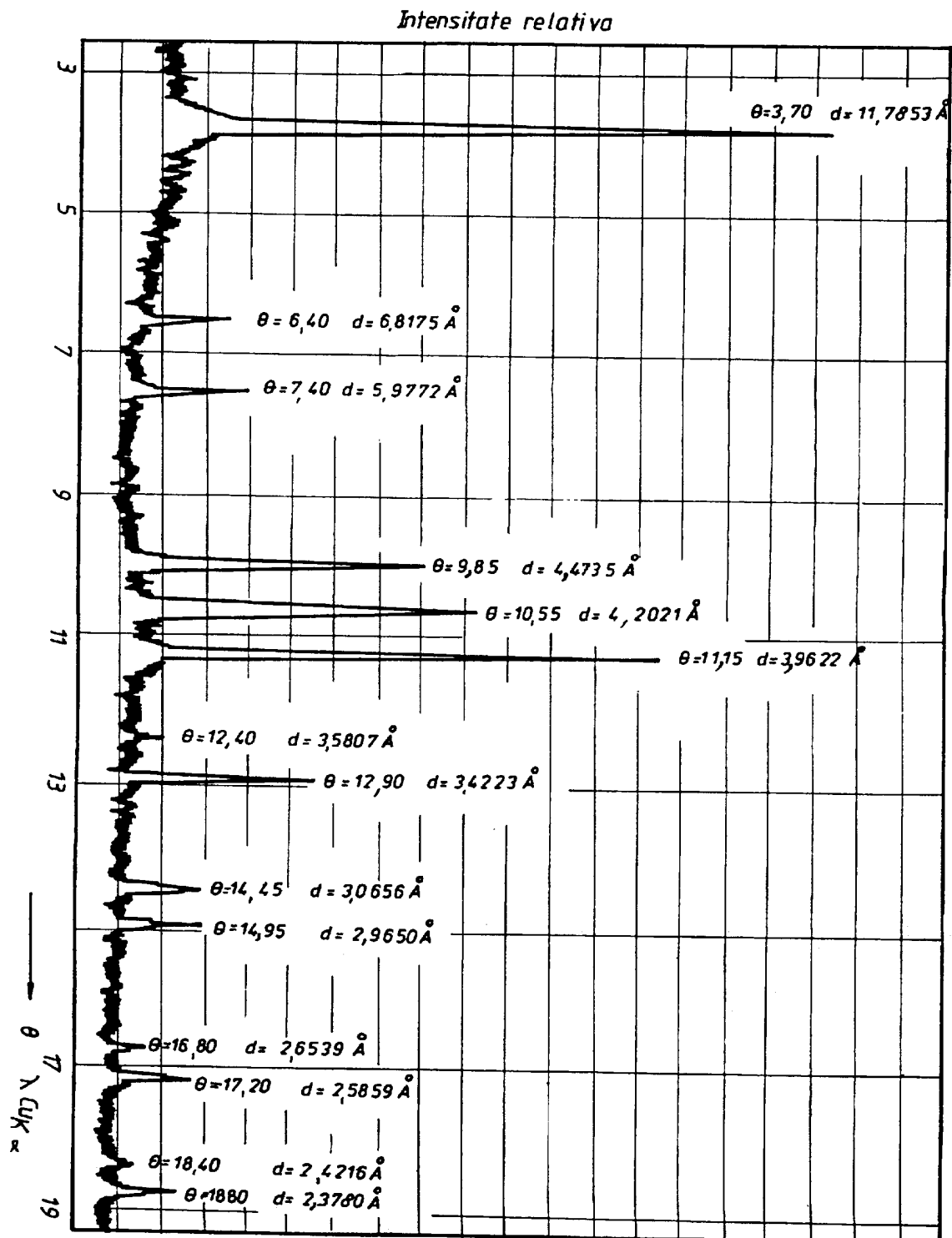


Fig. 2

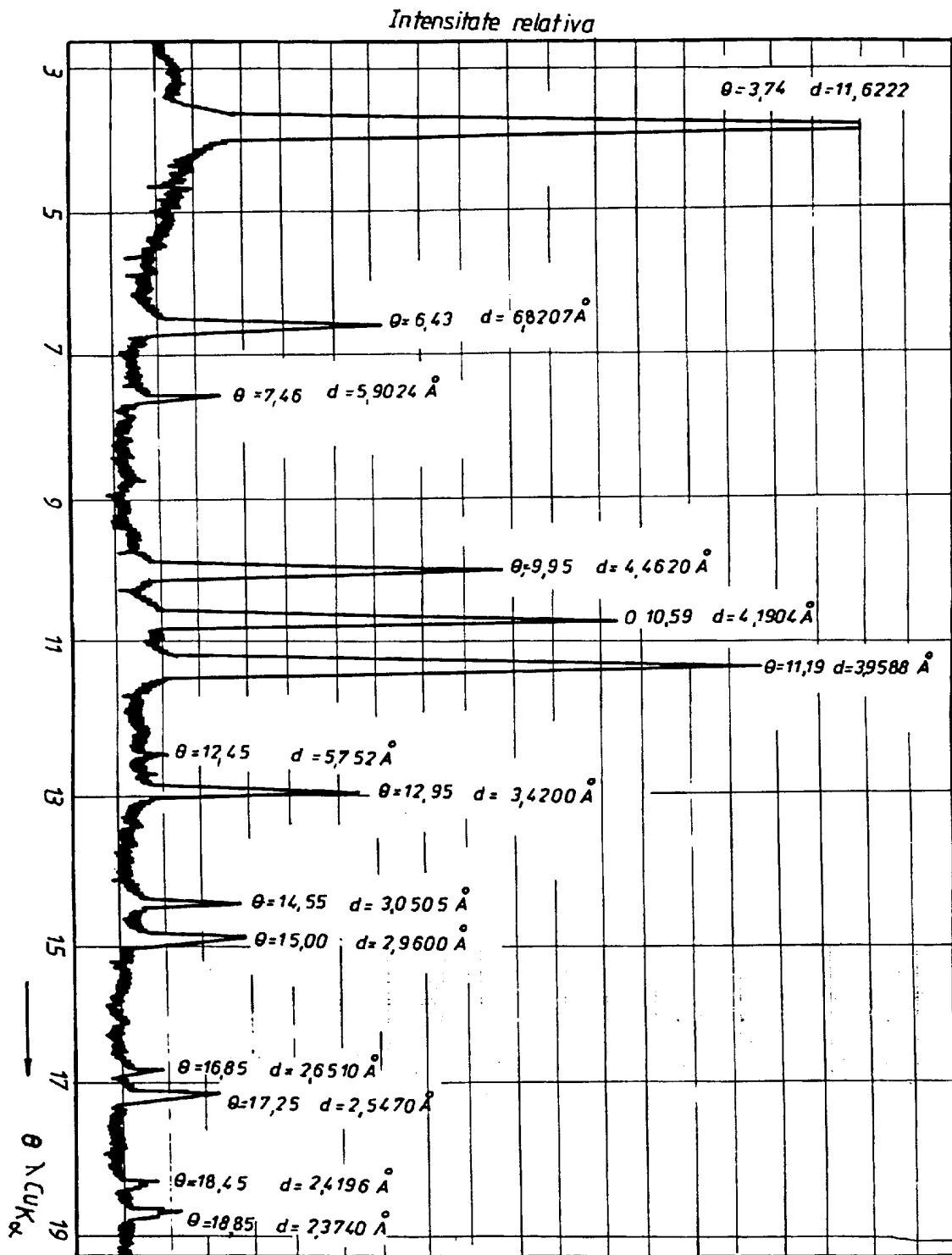


Fig.3