



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 12 18 (P. 251005)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 06 18

Opis patentowy opublikowano: 1987 03 20

Int. Cl.⁴ C01B 33/28
B01J 20/18

Twórcy wynalazku: Ryszard Mostowicz, Józef M. Berak, Barbara Czerwińska, Jerzy Mejsner

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania wysokokrzemowego zeolitu typu ZSM-5

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wysokokrzemowego zeolitu typu ZSM-5 o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 15$. Glinokrzemiany krystaliczne o własnościach sit molekularnych zwane zeolitami otrzymywane są na drodze reakcji związków glinu i krzemu w środowisku zasadowym.

Znane jest wprowadzanie w skład mieszaniny reakcyjnej związków organicznych: pochodnych czwartorzędowych azotu, arsenu, antymonu, dwuamin, alkoholi łańcuchowych, dioli, które to związki mają wpływ na strukturę otrzymanego zeolitu. Zeolit ZSM-5 otrzymuje się znanymi metodami na drodze krystalizacji hydrożelu glinokrzemianowego otrzymanego przez zmieszanie surowców dostarczających glin i krzem w środowisku wodnym o charakterze zasadowym i w obecności jednego z wyżej wymienionych związków organicznych. Krystalizację prowadzi się w zakresie temperatur 75—175°C przez okres od kilku godzin do kilku dni. Po procesie krystalizacji utworzony zeolit oddziela się od ługu macierzystego, przemywa wodą destylowaną i suszy.

Według patentu Stanów Zjednoczonych 3 702 886, zeolit ZSM-5 otrzymuje się w obecności związku czteropropyloamoniowego. Tego samego związku używa się do syntezy według metody opisanej w polskim opisie patentowym 125146. Tak otrzymany zeolit charakteryzuje się długościami międzypłaszc-

2

czyznowymi oraz stosunkami intensywności prążków dyfrakcyjnych I/I₀ przedstawionymi w tabeli 1.

Tabela 1

Odległość międzypłaszczyznowa d oraz stosunki intensywności I/I₀ zeolitu typu ZSM-5 otrzymanego w obecności kationu czteropropyloamoniowego

$d \times 10^{-10}$	I/I ₀	$d \times 10^{-10}$ m	I/I ₀
11.20	37	3.73	43
10.05	27	3.66	31
4.27	10	3.44	12
3.86	100	3.06	10
3.76	32	2.99	12

Według sposobu podanego w opisie patentowym Republiki Federalnej Niemiec 2 830 787 krystalizacja zeolitu zachodzi w obecności heksametylenodwuaminy, etylenodwuaminy lub propylenodwuaminy. W patencie Republiki Federalnej Niemiec 2 913 552 podano sposób otrzymywania zeolitu w obecności pierwszorzędowego alkoholu łańcuchowego np. butanolu i amoniaku. Z opisu wynika, że do otrzymania w pełni wykryształizowanego zeolitu obecność amoniaku jest konieczne. Zastosowanie alkoholu o 2—5 atomów węgla obok amoniaku lub alkoholu i zarodków zeolitu zastrzeżono m.in. w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych 4 199 556.

Związek organiczny używany do syntezy zeolitu wbudowuje się w sieć krystaliczną klinokrzemianu bądź też zostaje w tej sieci zaokludowany. Jego ilość w mieszaninie reakcyjnej jest znacznie wyższa od ilości w zeolicie. Ług pokrystaliczny, bogaty w związki organiczne nie może być zatem odprowadzony do ścieków bez usunięcia tych związków. Bezpośrednie zawracanie ługu nie jest jednak możliwe bez usunięcia nadmiaru wody oraz zawartych w nim soli nieorganicznych np. siarczanu sodu tworzącego się przy stosowaniu krzemianu sodu jako surowca SiO_2 . W przypadku zawracania całej ilości ługu, kolejne szarże zeolitu byłyby coraz bardziej rozcieńczone jak również zawierałyby coraz więcej soli.

Regeneracja ługu, w celu wykorzystania nieprereagowanego związku organicznego polega na oddestylowaniu surowca organicznego, jeżeli temperatura wrzenia tego związku jest niższa od temperatury wrzenia wody lub też odparowaniu nadmiaru wody — zateżeniu roztworu i usunięciu wytrąconych soli i nieprzereagowanej krzemionki. Problemy powyższe występują przy prowadzeniu procesu przemysłowego.

Celem wynalazku było opracowanie syntezy zeolitu typu ZSM-5 przy użyciu związków organicznych dających się łatwo wyodrębnić z ługu pokrystalicznego. Stwierdzono nieoczekiwanie, że wprowadzając do mieszaniny reakcyjnej węglowodór zawierający pierścień aromatyczny i 6 do 10 atomów węgla jak benzen, ksylen w ilościach większych stechiometrycznie od ilości Al_2O_3 a mniejszych od SiO_2 , lub alkohol cykloalifatyczny na przykład cykloheksanol z ewentualnym dodatkiem środka powierzchniowoczynnego, a przy prowadzeniu krystalizacji stosując ciągłe mieszanie, otrzymuje się dobrze wykryształizowany zeolit ZSM-5. Ze względu na znikomą lub słabą rozpuszczalność w wodzie, związek organiczny może być łatwo usunięty z ługu pokrystalicznego.

Sposobem według wynalazku, zeolit ZSM-5 otrzymuje się przez krystalizację hydrożelu glinokrzemianowego w obecności jednego z wyżej wymienionych związków. Hydrożel otrzymuje się przez zmieszanie związków krzemu i glinu. Jako pochodną krzemu można stosować krzemian sodu (szkło wodne), żel krzemowy, krzemionkę bezpostaciową, silikażel. Jako pochodną glinu korzystnie jest stosować: siarczan glinu, glinian sodowy, wodorotlenek glinu. Źródłem kationu metalu kompensującego ujemny ładunek tetraedru glinowego oraz dostarczający odpowiednią alkaliczność może być wodorotlenek metalu I grupy, krzemian sodowy, węglan sodowy. Mieszaninę reakcyjną krystalizuje się w znany sposób w ciągu od kilku godzin do kilku dni w temperaturze 100—200°C, w zamkniętym naczyniu, przy czym koniecznym warunkiem prawidłowego przebiegu hydrotermalnej syntezy zeolitu typu ZSM-5 wg wynalazku jest stałe, intensywne mieszanie zawartości reaktora. Po zakończeniu krystalizacji mieszaninę reakcyjną pozostawia się do ochłodzenia, sączy, myje wodą destylowaną i rozpuszczalnikiem organicznym, suszy w temperaturze 100—120°C i poddaje analizie. Ług pokrystaliczny zawiera dwie warstwy: wodną

i organiczną. Warstwę organiczną zawraca się do kolejnej syntezy.

Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku, otrzymuje się dobrze wykryształizowany zeolit typu ZSM-5, aktywny jako katalizator między innymi w procesach alkilacji benzenu i toluenu, dysproporcjonowaniu toluenu, izomeryzacji ksylenów, syntezie węglowodorów z gazu syntezowego oraz adsorben w procesach rozdzielu węglowodorów o zbliżonych temperaturach wrzenia. Jednocześnie nieprzereagowany związek organiczny używany w syntezie zeolitu daje się łatwo wyodrębnić z ługu matczyńskiego i może być zawrócony do kolejnej szarży.

Przykład I. 650 g szkła wodnego o składzie 27,6% SiO_2 , 9,6% Na_2O zmieszano ze 100 ml H_2O . 39,85 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zawierającego 15,3% Al_2O_3 rozpuszczono w 665 ml H_2O . Roztwory szkła wodnego i siarczanu glinu zlane jednocześnie do mieszalnika zaopatrzonego w mieszadło. Do tak utworzonego hydrożelu dodano roztwór zawierający 51,8 g H_2SO_4 oraz 275 ml H_2O w celu zobojętnienia nadmiaru NaOH . Z kolei do mieszalnika dodano 5 g środka powierzchniowoczynnego oraz 317 g p-ksylenu. Mieszaninę reakcyjną intensywnie mieszano przez 15 minut a następnie przeniesiono do reaktora, w którym poddano ją krystalizacji w temperaturze 170°C stosując ciągłe mieszanie. Po 24 godzinach krystalizacji zawartość reaktora schłodzono, produkt odsączono od ługu pokrystalicznego, przemyto wodą, małą ilością acetonu i ponownie wodą. Suszono w temperaturze 120°C przez 12 godzin.

Na podstawie analizy rentgenowskiej stwierdzono, że otrzymany produkt daje układ prążków dyfrakcyjnych zeolitu typu ZSM-5. Odległość międzypłaszczyznowa d oraz stosunki intensywności I/I produktu przedstawiono w tablicy 2. Oznaczono krystaliczność produktu w stosunku do wzorca, która wyniosła 94%.

Tabela 2

Odległości międzypłaszczyznowe d oraz stosunki intensywności I/I₀ zeolitu typu ZSM-5 otrzymanego w obecności p-ksylenu

$d \times 10^{-10} \text{ m}$	I/I ₀	$d \times 10^{-10} \text{ m}$	I/I ₀
11.39	40	3.76	50
10.28	26	3.69	27
4.30	11	3.47	13
3.89	100	3.34	13
3.86	68	3.08	13
3.83	44	3.01	13

Przykład II. 600 g szkła wodnego o składzie jak w przykładzie I rozcieńczono dodając 400 ml H_2O . Stosując intensywne mieszanie do rozcieńczonego szkła wodnego wprowadzono 22,3 g glinianu sodowego (25,3% Al_2O_3 , 21,0% Na_2O) a następnie rozcieńczony H_2SO_4 (14,1% H_2SO_4). Po 5 minutach, do tak przygotowanej mieszaniny wiano 222 g cykloheksanolu. Prowadząc krystalizację jak w przykładzie I, otrzymano produkt o krystaliczności 93% i następującym składzie tlenków (% wag.): SiO_2 — 90,5%, Al_2O_3 — 4,1%, Na_2O — 3,3%. Odległości międzypłaszczyznowe d oraz stosunki intensywności I/I₀ zeolitu typu ZSM-5 otrzymanego w obecności p-ksylenu

dzielnicy d oraz stosunki intensywności I/I₀ preparatu były identyczne z przedstawionymi w tabeli II.

Przykład III. Ług pokrystaliczny po syntezie z przykładu II rozdzielono na dwie warstwy: wodną i organiczną. Warstwa organiczna zawierała 161 g cykloheksanolu. Przygotowano hydrożel glinokrzemianowy jak w przykładzie II, dodając 61 g cykloheksanolu świeżego oraz cykloheksanol z ługu pokrystalicznego, prowadząc krystalizację jak w przykładzie I, otrzymano produkt zawierający 94% zeolitu ZSM-5.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania wysokokrzemowego zeolitu typu ZSM-5 o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 15$ polegający na wysokotemperaturowej krystalizacji w temperaturze powyżej 100°C hydrożelu glinokrzemianowego otrzymanego ze

związków glinu, krzemu, metalu alkalicznego, związku organicznego w środowisku wodnym, **znamienny tym**, że jako związek organiczny stosuje się węglowodory aromatyczne lub alkohole cykloalifatyczne z jednym pierścieniem zawierające od 6 do 10 atomów węgla z ewentualnym dodatkiem środka powierzchniowoczynnego, przy czym krystalizację prowadzi się przy ciągłym mieszaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako węglowodór aromatyczny stosuje się benzen, toluen, ksylen.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol cykloalifatyczny stosuje się cykloheksanol.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek organiczny stosuje się w ilościach większych stechiometrycznie od ilości Al_2O_3 , a mniejszych od ilości SiO_2 .