



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

257253 ✓

(11)

(52)

(22) Přihlášeno 12 12 80
(21) PV 8785-80
(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 12 79
(28323 A/79) Itálie

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 03 89

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 21/06,

C 07 C 2/46,

C 10 G 11/04

(72) Autor vynálezu

TARAMASSO MARCO, S. DONATO MILANESE, PEREGO GIOVANI, MILÁN,
NOTARI BRUNO, S. DONATO MILANESE (Itálie)

(73) Majitel patentu

SNAMPROGETTI S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Porézní krystalický syntetický materiál na bázi oxidu křemičitého a oxidu titaničitého a způsob jeho výroby

1

Vynález se týká porézního krystalického syntetického materiálu tvořeného oxidem křemičtým a oxidem titaničtým, způsobu jeho výroby a jeho použití.

V dalším popisu bude tento materiál označován jako silikalit titanu nebo zkratkou TS-1. Patent USA č. 3 329 481 popisuje zeolity obsahující titan, které se připravují z křemičitých materiálů a anorganických sloučenin titanu v nepřítomnosti organických bází.

"Silikalit", což je zeolitická struktura tvořená čistým krystalickým oxidem křemičtým, byl popsán v publikaci Flanigen E. M. a další, Nature 271, 512 (1978).

Krystalický porézní oxid křemičitý se strukturou silikalitového typu, ve které je kromě mnoha jiných kovů uveden jako modifikátor titan, je popsán v československém patentu č. 257 252. V uvedeném patentu je rovněž popsáno provedení, podle kterého je obsah titanu asi 29,5 % mol, vztaženo na oxid křemičitý.

Uvnitř rozmezí složení 0,0001 až 1 $\text{TiO}_2 \cdot 1\text{SiO}_2$, popsaného v tomto patentu bylo nyní nalezeno rozmezí složení, které umožňuje, aby měl silikalit titaničitý překvapující katalytické vlastnosti při těch reakcích, při kterých se uvedených katalyzátorů používá.

Rozmezí složení silikalitu titanu podle vynálezu, vyjádřené formou molárního poměru složek je toto:

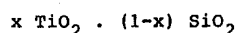
	Molární poměr složek			
	širší rozmezí		přednostní rozmezí	
Si O ₂ /Ti O ₂	5	až 200	35	až 65
OH ⁻ /Si O ₂	0,1	až 1,0	0,3	až 0,6
H ₂ O/Si O ₂	20	až 200	60	až 100
Me/Si O ₂	0,0	až 0,5	0	
RN ⁺ /Si O ₂	0,1	až 2,0	0,4	až 1,0

kde

RN⁺ představuje organický kation obsahující dusík odvozený od kvarterní amoniové báze použité při přípravě silikalitu titanu podle vynálezu a

Me představuje ion alkalického kovu, přednostně sodíku nebo draslíku.

Výsledný produkt podle vynálezu má složení odpovídající vzorci



kde

x má hodnotu od 0,0005 do 0,04, přednostně od 0,01 do 0,025.

Materiál TS-1 je materiál silikalitového typu, ve kterém všechny titan nahrazuje křemík. Syntetický materiál podle vynálezu má určité charakteristické vlastnosti, které lze prokázat rentgenovou a infračervenou spektroskopií.

Rentgenová analýza se provádí pomocí práškového difraktometru vybaveného elektronickým systémem počítání pulsů, za použití záření CuK_α. Produkty podle vynálezu jsou charakterizovány rentgenovým difrakčním spektrem znázorněným na obr. 1b. Toto spektrum je celkově podobné typickému spektru silikalitu (obr. 1a), obsahuje však jasně určité "jednoduché" reflexe tam, kde jsou ve spektru čistého silikalitu obsaženy zřejmě zdvojené reflexe. Poněvadž jsou spektrální rozdíly mezi TS-1 a silikalitem poměrně malé, je třeba věnovat spektrálnímu stanovení obzvláštní péči. Z tohoto důvodu byl TS-1 a silikalit zkoušen ve stejném přístroji za použití alfa-modifikace oxidu hlinitého, jako vnitřního standardu.

Tabulka 1 ukazuje nejvýznamnější spektrální data pro TS-1 s hodnotou x = 0,017 a pro čistý silikalit.

Elementární konstanty krystalické mřížky byly stanoveny metodou nejmenších čtverců na bázi interplanárních vzdáleností 7 až 8 jednoduchých reflexí uvnitř rozmezí 10 až 40° pro 2 θ.

Velká část interplanárních vzdáleností u TS-1 je o trochu větší, i když nepatrně, ve srovnání s odpovídajícími vzdálenostmi u čistého silikalitu. Je to v souladu s očekávanou vyšší hodnotou délky vazby Ti-O ve srovnání s délkou vazby Si-O.

Přechod od dvojité reflexe k jednoduché reflexi je interpretován jako změna z jednoklonné symetrie (pseudokosočtverečné), odpovídající silikalitu na pravou kosočtverečnou symetrii, odpovídající silikalitu titanu TS-1. Šipky na obr. 1a a 1b ukazují nejzřejmější spektrální změny tohoto typu.

Přechod od jednoklonné struktury silikalitu ke kosočtverečné struktuře probíhá při koncentraci titanu řádově nad 1 %.

Jak objem elementární mřížky, tak intenzita charakteristického infračerveného absorpčního pásu (viz dále) jasně ukazuje kontinuitu substituce (viz obr. 3a a 3b).

Infračervené stanovení

TS-1 vykazuje charakteristický absorpční pás při asi 950 cm^{-1} (viz obr. 2, spektra B, C a D), který není přítomen ve spektru čistého silikalitu (obr. 2, spektrum A) a není obsažen ani ve spektrech oxidu titaničitého (rutilu, anatasu), ani ve spektrech titanátů alkalických kovů.

Spektrum B je spektrum TS-1 obsahujícího 5 % molárních oxidu titaničitého.

Spektrum C je spektrum TS-1 obsahujícího 8 % molárních oxidu titaničitého.

Spektrum D je spektrum TS-1 obsahujícího 2,3 % molárního oxidu titaničitého.

Jak je zřejmé z obr. 2 intenzita pásu při asi 950 cm^{-1} roste se zvyšujícím se množstvím titanu substituujícího křemík ve struktuře silikalitu.

Morfologie

Po stránce morfologie má TS-1 formu paralelepipedů se zaoblenými hranami. Rentgenografická analýza mikrovzorku ukázala, že distribuce titanu v krystalu je zcela jednotná, což potvrzuje, že titan nahrazuje křemík ve struktuře silikalitu a není přítomen v jiných formách.

Adsorpce

Adsorpční isotherma stanovená metodou BET na použití kyslíku ukazuje, že TS-1 má typické chování molekulového síta s kapacitou nasycení objemu pórů $0,16$ až $0,18\text{ cm}^3/\text{g}$.

Tato vlastnost činí materiál TS-1 vhodným pro použití jako adsorbent s hydrofóbními vlastnostmi.

Chemické a katalytické vlastnosti TS-1 lze modifikovat zaváděním jiných substituujících prvků, jako boru, hliníku, železa, atd. během postupu syntézy.

Vynález se týká též způsobu přípravy tohoto syntetického materiálu tvořeného oxidem křemičitým a oxidem titaničitým.

Ve shora citovaném patentu je popsán způsob přípravy materiálu na bázi oxidu křemičitého a oxidu titaničitého za použití 30% roztoku peroxidu vodíku, který umožňuje rozpuštění sloučenin titanu v zásaditém prostředí.

Nyní se zjistilo, že přídavek roztoku peroxidu vodíku nebo za určitých podmínek nutný, čímž se postup přípravy materiálu podle vynálezu velmi zjednoduší.

Způsob přípravy TS-1 zahrnuje přípravu reakční směsi tvořené zdrojem oxidu křemičitého a oxidu titaničitého a případně oxidu alkalického kovu, dusíkaté organické báze a vody, ve které je molární poměr složek definován shora.

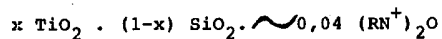
Zdrojem oxidu křemičitého může být tetraalkylorthosilikát, přednostně tetraethylorthosilikát nebo jednoduše oxid křemičitý v koloidní formě nebo silikát alkalického kovu, přednostně sodíku nebo draslíku.

Zdrojem oxidu titaničitého je hydrolyzovatelná sloučenina titanu, přednostně zvolená ze skupiny zahrnující sloučeniny těchto vzorců:

TiCl_4 , TiOCl_2 a Ti(alkoxy)_4 , přednostně $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$.

Organickou bází je tetraalkylamoniumhydroxid, zejména tetrapropylamoniumhydroxid.

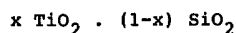
Reakční směs se podrobí hydrotermálnímu zpracování v autoklávu při teplotě v rozmezí od 130 do 200 °C za autogenního tlaku po dobu 6 až 30 dnů tak dlouho, dokud nezvlnou krystaly prekursoru TS-1. Tyto krystaly se oddělí od matečného louhu, dobře promyjí vodou a vysuší. V bezvodém stavu mají složení odpovídající vzorci



kde

x a RN^+ mají shora uvedený význam.

Krystaly prekursoru se zahřívají 1 až 72 hodin na vzduchu při 550 °C, aby se úplně odstranila dusíkatá organická báze. Výsledný materiál TS-1 má toto složení



kde

x má shora uvedený význam.

Fyzikálně-chemické zkoušení se provádí na takto získaných produktech. Silikalit titanu podle vynálezu nalézá použití zejména při těchto aplikacích:

- 1) Alkylace benzenu ethylenem nebo ethanolem a alkylace toluenu methanolem.
- 2) Disproporcionace toluenu za vzniku p-xyleny.
- 3) Krakování a hydrokrakování.
- 4) Isomerizace normálních parafinů a naftenů.
- 5) Reformování.
- 6) Isomerizace substituovaných polyalkylsubstituovaných aromatických uhlovodíků.
- 7) Disproporcionace aromatických uhlovodíků.
- 8) Konverze dimethyletheru a/nebo methanolu nebo jiných alkoholů s nízkou molekulovou hmotností na uhlovodíky.
- 9) Polymerace sloučenin obsahujících olefinickou nebo acetylenickou vazbu.
- 10) Konverze alifatických karbonylových sloučenin na alespoň částečně aromatické uhlovodíky.
- 11) Oddělování ethylbenzenu od ostatních C_8 aromatických uhlovodíků.
- 12) Hydrogenace a dehydrogenace uhlovodíků.
- 13) Methanizace.
- 14) Oxidace.
- 15) Dehydratace kyslíkatých alifatických sloučenin.

16) Konverze olefinů na vysokooktanová paliva.

Nyní bude uvedeno několik příkladů, které však mají za úkol vynález pouze podrobně ilustrovat, ale nikoli ho omezovat.

P ř í k l a d 1

Tento příklad ilustruje přípravu TS-1 s vysokým stupněm čistoty.

455 g tetraethylorthosilikátu se umístí do nádoby ze skla pyrex vybavené míchadlem a udržované pod atmosférou prostou oxidu uhličitého. Přidá se 15 g tetraethyltitanátu a pak se postupně přidá 80 g 25% (hmotnostně) roztoku tetrapropylamoniumhydroxidu (neobsahujícího anorganické alkalie). Směs se míchá po dobu asi jedné hodiny a pak se začne opatrně zahřívat, aby se urychlila hydrolýza a odpařil uvolněný ethylalkohol.

Alkohol se úplně odstraní po asi 5 hodinách při 80 až 90 °C. Objem se zvýší na 1,5 litru destilovanou vodou a opaleskující homogenní roztok se převede do titanového autoklávu vybaveného míchadlem. Směs se zahřeje na 175 °C a míchá se při této teplotě za autogenního tlaku po dobu 10 dnů. Po skončení zpracování se autokláv ochladí a obsah vyjme. Získá se jemně krystalická hmota. Krystaly se pečlivě mnohokrát promyjí na filtru destilovanou vodou.

Produkt se vysuší a nakonec kalcinuje při 550 °C po dobu 6 hodin.

Rentgenové difrakční spektrum kalcinovaného produktu odpovídá spektru TS-1, uvedenému na obr. 1b a v tabulce 1.

P ř í k l a d y 2 až 6

Postupuje se způsobem popsaným v příkladě 1 s tím rozdílem, že se mění molární poměr reakčních složek (vyjádřený jako poměr $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$) a rovněž se mění množství zavedeného tetrapropylamonium (vyjádřené jako poměr $\text{RN}^+:\text{SiO}_2$). Přidává se též malé množství hydroxidu draselného (vyjádřené jako poměr $\text{K}^+:\text{SiO}_2$).

Reakční podmínky, doba krystalizace při 175 °C, chemická analýza produktu (vyjádřená molárním zlomkem kysličníku titaničitého) a fyzikálně-chemická charakteristika produktu (poměr infračervené absorpce při 950 cm^{-1} , odpovídající titanu, k infračervené absorpenci při 800 cm^{-1} , odpovídající křemíku, a konstanty elementární cely krystalické mřížky jsou uvedeny v tabulce 2.

Na obr. 3a je znázorněna závislost poměru intenzit infračervených absorpčních pásů (I_1/I_2) na obsahu kysličníku titaničitého, tj. na hodnotě x, vyjádřené v % molárních (osa x).

Na obr. 3b je znázorněna závislost objemu elementární cely krystalické mřížky (V) v $\text{m}^3 \cdot 10^{-30}$ ($\text{\AA}^3$) na obsahu kysličníku titaničitého, tj. hodnotě x, vyjádřené v % molárních (osa x).

Bod 0 na ose x v obou grafech odpovídá shora uvedeným hodnotám pro čistý silikalit. Jak je zřejmé, je průběh obou funkcí při změnách koncentrace titanu v podstatě lineární. Získané krystality mají tuto velikost (délka x šířka x tloušťka): 0,2 až 0,3 x 0,2 až 0,3 x 0,2 až 0,3.

P ř í k l a d 7

Postupuje se způsobem popsaným v příkladě 1, s tím rozdílem, že se jako zdroje křemíku použije koloidního kysličníku křemičitého obsahujícího 40 % hmotnostních SiO_2 a přidává se malé množství hydroxidu draselného. Pracuje se při následujícím poměru reakčních složek:

$\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$	20
$\text{RN}^+:\text{SiO}_2$	0,40
$\text{K}^+:\text{SiO}_2$	0,001
$\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$	18,5

Doba krystalizace při 175 °C je 4 dny. Molární zlomek kysličníku titaničitýho (x) je 0,02.

P ř í k l a d 8

Tento příklad ukazuje, že je možno ovlivnit kyselé vlastnosti produktu TS-1 tím, že se do něho zavedou stopy kysličníku hlinitého. Postupuje se způsobem popsaným v příkladě 7, s tím rozdílem, že se ke koloidnímu kysličníku křemičitému předem přidá hlinitan sodný NaAlO_2 . Pracuje se při následujícím poměru reakčních složek:

$\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$	30
$\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$	130
$\text{RN}^+:\text{SiO}_2$	0,20
$\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$	16

Doba krystalizace při 175 °C je 4 dny. Takto získaný produkt TS-1 sice nevykazuje žádný znatelný rozdíl ve srovnání s produktem podle příkladu 1, v H^+ formě má však podstatně kyslejší charakter. Původní produkt TS-1 obsahuje $1 \cdot 10^{-3}$ mekv. H^+/g , zatímco produkt připravený podle tohoto příkladu obsahuje 0,5 mekv. H^+/g .

P ř í k l a d 9

Tento příklad ukazuje, jak se kyselost produktu TS-1 ovlivní zavedením boru. Postupuje se způsobem popsaným v příkladě 7, s tím rozdílem, že se ke koloidnímu kysličníku křemičitému přidá kyselina boritá. Jako kvarterní amoniové báze se použije tetraethylamoniumhydroxidu. Pracuje se při následujícím molárním poměru výchozích reakčních složek:

$\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$	20
$\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$	18
$\text{RN}^+:\text{SiO}_2$	0,25
$\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$	16

Doba krystalizace při 175 °C je 5 dnů. Kyselost výsledného produktu je 0,8 mekv. H^+/g látky. Současná přítomnost boru a titanu je zřejmá z infračerveného spektra, kde je kromě pásu při 950 cm^{-1} , odpovídajícího titanu, obsažen též pás při 920 cm^{-1} , který je charakteristický pro bor v tetraedrální koordinaci.

P ř í k l a d 10

5,8 g allylalkoholu se přidá k roztoku terc.butylalkoholu (80 ml) obsahujícího 64 g 6,3% roztoku peroxidu vodíku v bezvodém terciárním butylalkoholu. Ke směsi se přidají 2 g katalyzátoru podle příkladu 7 (molární zlomek TiO_2 0,02) a výsledná směs se míchá při teplotě okolí. Po 12 hodinách se reakční směs přefiltruje a rozpouštědlo se za vakua odpaří.

Přečištěný zbytek obsahuje 8 g glycerinu. Výtěžek je 86 %.

T a b u l k a 1

2 θ ($\text{CuK}\alpha$)	TS-1 interplanární vzdálenost d [nm]	Relativní intenzita (b)	2 θ ($\text{CuK}\alpha$)	Silikalit (a) Interplanární vzdálenost d [nm]	Relativní intenzita (b)
7,94	1,114	vv	7,94	1,114	vv
8,85	0,999	v	8,85	0,999	v
9,08	0,974	s	9,08	0,974	s
13,21	0,6702	n	13,24	0,6687	n
13,92	0,6362	sn	13,95	0,6348	sn
14,78	0,5993	sn	14,78	0,5993	sn
15,55	0,5698	n	15,55	0,5698	n*
15,90	0,5574	n	15,90	0,5574	n
17,65	0,5025	n	17,65	0,5025	n
17,81	0,4980	n	17,83	0,4975	n
20,37	0,4360	n	20,39	0,4355	n
20,85	0,4260	sn	20,87	0,4256	sn
23,07	0,3855	v	23,08	0,3853	v
			23,28	0,3821	sv
23,29	0,3819	v			
			23,37	0,3806	sv
			23,71	0,3753	sv
23,72	0,3751	v			
			23,80	0,3739	sv
23,92	0,3720	v	23,94	0,3717	v
			24,35	0,3655	sn
24,41	0,3646	v			
			24,60	0,3619	sn
			25,84	0,3448	n
25,87	0,3444	n			
			25,97	0,3431	n
26,87	0,3318	n*	26,95	0,3308	n*
			29,23	0,3055	n
29,27	0,3051	sn			
			29,45	0,3033	n
29,90	0,2988	sn	29,90	0,2988	sn
30,34	0,2946	n	30,25	0,2954	n
45,00	0,2014	sn*	45,05	0,2012	sn*
45,49	0,1994	sn*	45,60	0,1989	sn*

(a) připravený metodou uvedenou v US patentu č. 4 061 724. Produkt byl kalcinován při 550 °C.

(b) vv: velmi vysoká, v: vysoká, sv: středně vysoká, s: střední, sn: středně nízká, n: nízká,
* multiplet

T a b u l k a 2

Příklad	2	3	4	5	6
$\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ (poměr reakčních činidel)	130	60	30	15	5
$\text{RN}^+:\text{SiO}_2$ (poměr reakčních činidel)	0,15	0,20	0,25	0,30	0,40
$\text{K}^+:\text{SiO}_2$ (poměr reakčních činidel)	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001

pokračování tabulky 2

Příklad	2	3	4	5	6
Doba krystalizace při 175 °C (hodiny)	72	72	48	48	48
x (molární zlomek TiO ₂ v produktu)	0,005	0,008	0,012	0,017	0,023
Intenzita při 950 cm ⁻¹ (intenzita při 800 cm ⁻¹)	0,15	0,21	0,35	0,61	0,80
Konstanty elementární cely krystalické mřížky (+++)					
a (nm)	2,0102(3)	2,0121(4)	2,0126(3)	2,0126(6)	2,0133(5)
b (nm)	1,9896(12)	1,9900(4)	1,9902(3)	1,9923(4)	1,9933(3)
c (nm)	1,3373(3)	1,3373(3)	1,3393(3)	1,3410(3)	1,3416(3)
α (nm)	9,046(1)	9,058(1)			
Objem elementární cely krystalické mřížky V (nm ³)	5,3485	5,3543	5,3647	5,3767	5,3840

(+++) Standardní odchylky vztahující se k poslední udané číslovce jsou uvedeny v závorkách.

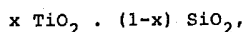
Když není uvedena hodnota α, znamená to, že se jedná o kosočtverečnou symetrii.

Konstanty elementární cely krystalické mřížky čistého silikalitu jsou:

a = 2,0117(5), b = 1,9874(5), c = 1,3371(4) nm, α = 9,062(1) nm, V = 5,3455 nm³.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Porézní krystalický syntetický materiál na bázi oxidu křemičitého a oxidu titaničitého, vyznačující se tím, že má strukturu typu silikalitu, ve které titan nahrazuje křemík a jeho složení odpovídá vzorci



kde

x má hodnotu v rozmezí od 0,0005 do 0,04, přednostně od 0,01 do 0,025.

2. Způsob přípravy porézního krystalického syntetického materiálu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se směs reakčních činidel zahrnující zdroj oxidu křemičitého zvolený ze skupiny zahrnující tetraalkyorthosilikáty, oxidy křemičité v koloidním stavu a křemičitany alkalických kovů, zdroj oxidu titaničitého tvořený hydrolyzovatelnou sloučeninou titanu a popřípadě oxid alkalického kovu, kvarterní amoniovou bázi a vodu v molárních poměrech odpovídajících

SiO₂/TiO₂ od 5 do 200, s výhodou od 35 do 65,
 OH⁻/SiO₂ od 0,1 do 1,0, s výhodou od 0,3 do 0,6,
 H₂O/SiO₂ od 20 do 200, s výhodou od 60 do 100,
 Me/SiO₂ od 0,0 do 0,5, s výhodou 0,
 RN⁺/SiO₂ od 0,1 do 2,0, s výhodou od 0,4 do 1,0,

kde

Me představuje ion alkalického kovu, přednostně sodíku nebo draslíku a

RN⁺ představuje kation kvarterní amoniové báze,

podrobí tepelnému zpracování ve vodném prostředí v autoklávu při teplotě 130 až 200 °C za rovnovážného tlaku odpovídajícího této teplotě po dobu 6 až 30 dnů, získané krystaly se oddělí od matečného roztoku, promyjí vodou a vysuší a nakonec zahřívají 1 až 72 hodiny na vzduchu při teplotě 550 °C.

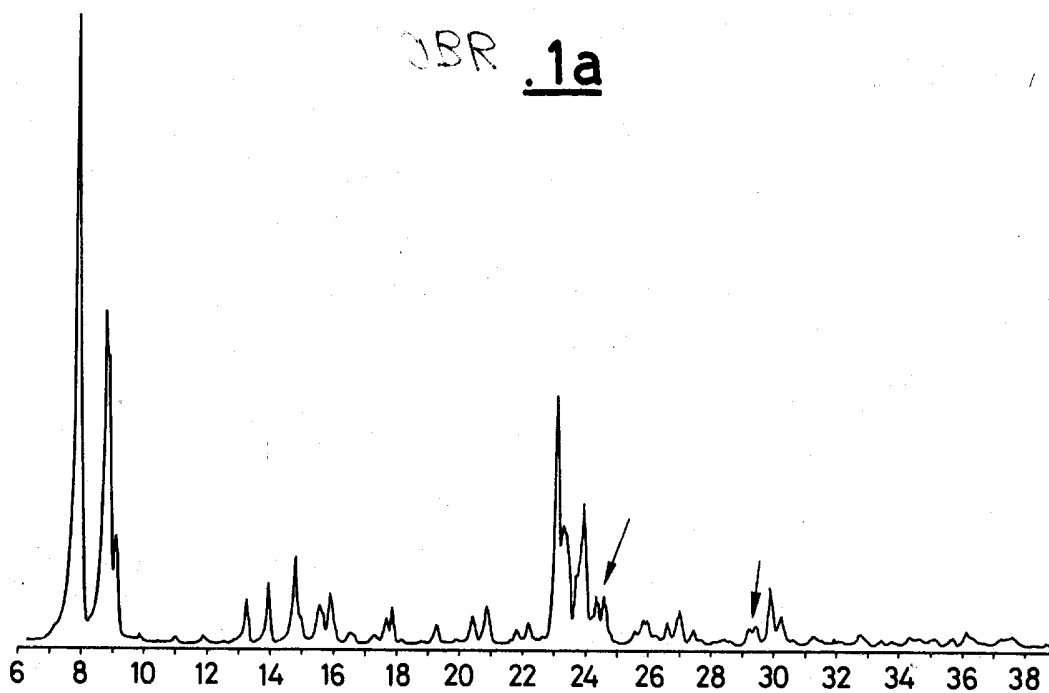
3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že hydrolyzovatelná sloučenina titanu je zvolena ze souboru zahrnujícího chlorid titaničitý, oxychlorid titaničitý vzorce TiOCl_2 , tetraalkoxydy titanu, s výhodou tetraethoxid titanu.

4. Způsob podle bodů 2 až 3, vyznačující se tím, že kvarterní amoniovou bází je tetraalkylamoniumhydroxid, s výhodou tetrapropylamoniumhydroxid.

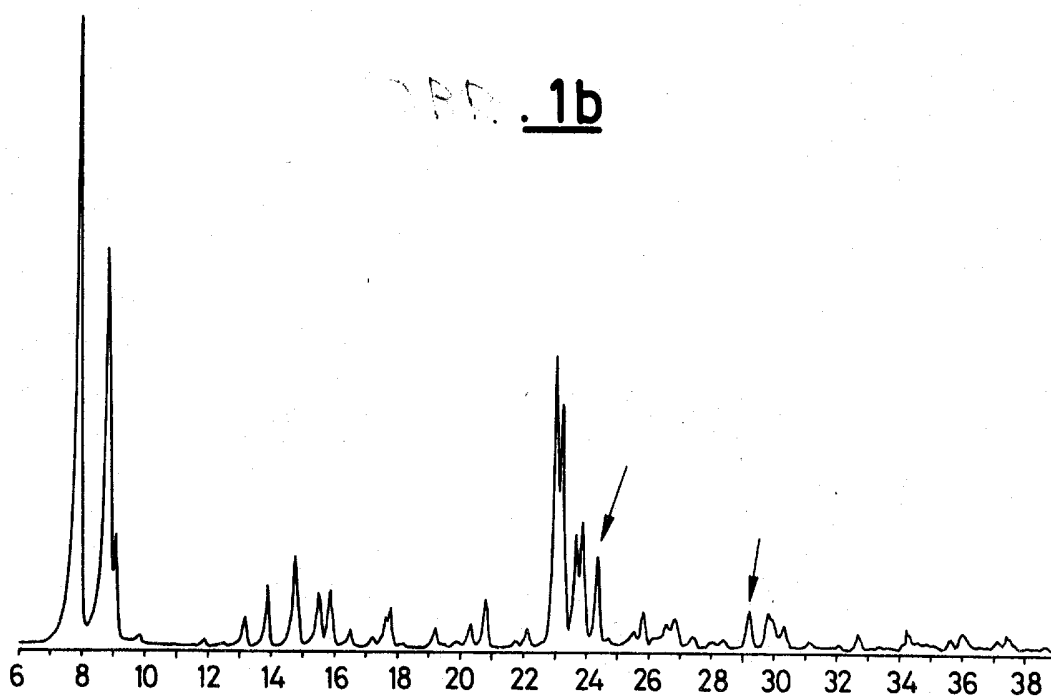
3 výkresy

257253

DBR .1a

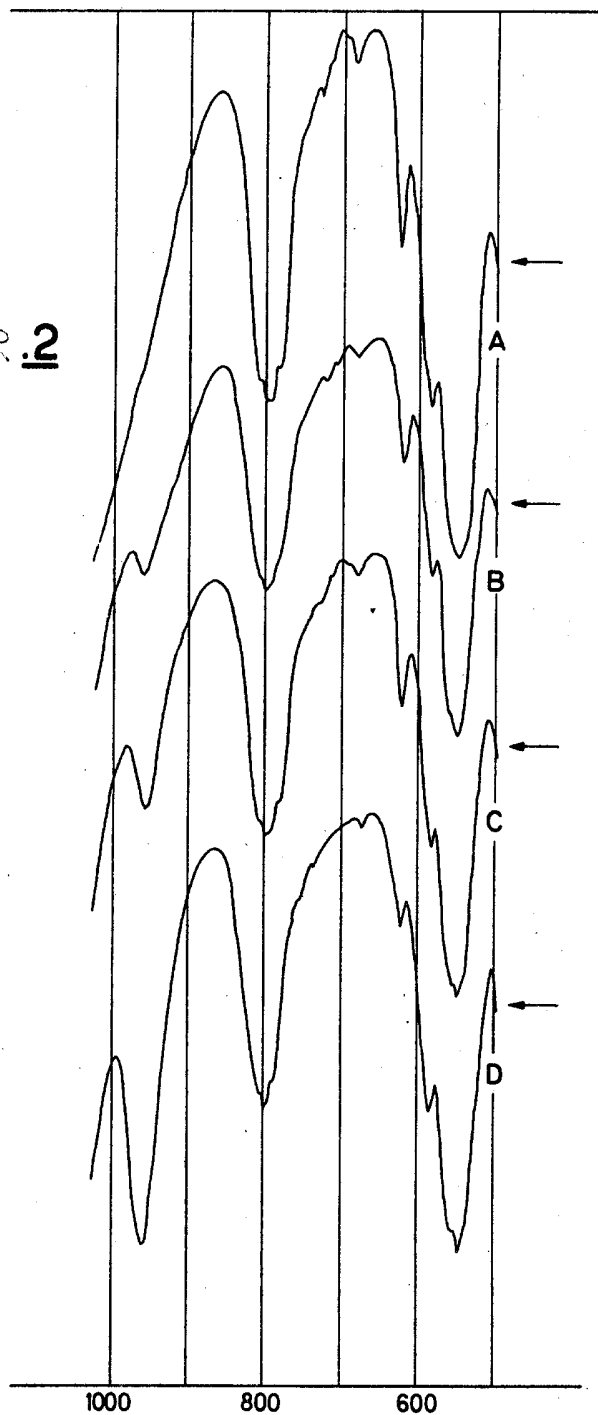


DBR .1b



257253

QBR.2



257253

OBR. .3a

