

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

103251

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.07.77 (P. 199326)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.78

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1981

Int. Cl². C01B 33/28

Int. Cl³. C01B 33/28

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego

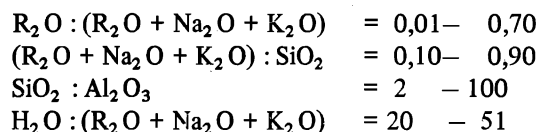
Twórca wynalazku: Lechosława Dzikiewicz-Wilkosz

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Jagielloński,
Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania syntetycznego zeolitu typu offretytu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania syntetycznego zeolitu typu offretytu posiadającego własności sit molekularnych o porach wielkości 6–7 Å i stosunku molowym $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ w siatce krystalicznej od 6 do 10.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania syntetycznego zeolitu typu offretytu polegają na sporządzeniu mieszaniny zawierającej glinokrzemiany potasu, sodu oraz czwartorzędowe zasady amoniowe i posiadającej skład wyrażony stosunkami molowymi tlenków:



gdzie R oznacza jon czteroalkiloamoniowy (na przykład czterometyloamoniowy) oraz krystalizacji tej mieszaniny w temperaturze od 20° do 250°C. Prowadząc reakcję syntezy przy zastosowaniu powyższych parametrów nie zawsze otrzymuje się zeolit offretyt o dobrych właściwościach.

W celu otrzymania syntetycznego zeolitu typu offretytu o pożądanym składzie chemicznym posiadającym strukturę krystaliczną pozbawioną błędów budowy, bez amorficznych i innych krystalicznych domieszek w najbardziej prostych warunkach należy postąpić zgodnie ze sposobem według wynalazku, którego istota polega na tym, że sporządza się hydrożel glinokrzemianowy poddając reakcji roztwór zolu krzemionkowego zawierający wodorotlenek potasu, wodorotlenek sodu, czwartorzędową zasadę amoniową lub mieszaninę tych zasad i roztwór glinianu potasu lub glinianu sodu zawierający wodorotlenek potasu, wodorotlenek sodu, czwartorzędową zasadę amoniową lub mieszaninę tych zasad przy zachowaniu w mieszaninie reakcyjnej ilorazu alkaliczności, wyrażonego stosunkiem ilości moli $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O}$ w roztworze zolu krzemionkowego do ilości moli $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O}$ w roztworze glinianu równego 0,01 do 40. Ponadto hydrożel glinokrzemianowy sporządza

się z zolu krzemionkowego o stopniu depolimeryzacji od 6 do 240, jest to stosunek ilości moli dodanego Na_2O , K_2O , R_2O do ilości moli SiO_2 pomnożony przez wyrażony w sekundach czas działania wodorotlenku potasu, wodorotlenku sodu lub czwartorzędowej zasady amoniowej, lub ich mieszaniny na zol krzemionkowy. Krystalizację hydrożeli glinokrzemianowych przeprowadza się w temperaturze 20° do 250°C w czasie potrzebnym do wykrycia offretytu.

Przykład. 4138 g roztworu (A) zawierającego 1080 g SiO_2 i 346 Na_2O (wskaźnik depolimeryzacji zolu jest 93) homogenizuje się z 2960 g roztworu (B) zawierającego 102 g Al_2O_3 , 178 g K_2O , 50 g Na_2O i 161 g chlorku czterometyloamoniowego. Iloraz alkaliczności przy sporządzaniu tego alkalicznego hydrożelu glinokrzemianowego był $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O})_A : (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{R}_2\text{O})_B = 1,61$. Mieszaninę reagującą poddano krystalizacji w 95°C przez 185 godzin. Przebieg procesu krystalizacji kontroluje się wyznaczając widmo w średniej podczerwieni ($400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) dla sukcesywnie pobieranych próbek krystalicznego hydrożelu. Widmo w średniej podczerwieni ($400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) otrzymanego preparatu posiada charakterystyczny układ pasm uwidoczniony na rysunku fig. 1. Do wyznaczenia widma IR próbkę preparatu pastylkowano z bromkiem potasu. Charakterystykę widma IR, a to położenie pasm i ocenę ich intensywności umieszczono w tabeli I.

Tabela I

Asymetryczne drgania rozciągające	1120
	1155 słabe, na ramieniu, szerokie
	1080 silne, szerokie
	1010
Symetryczne drgania rozciągające	775 słabe
	730 słabe
Drgania podwójnych pierścieni	635 średnio słabe
	607 bardzo słabe
	575 słabe
Deformacyjne drgania T—O (T oznacza Si lub Al)	480 średnio silne, szerokie
	460
	437 średnio silne
Drgania otworu dużych porów	405 bardzo słabe, na ramieniu

W tabeli II zestawiono dla otrzymanego preparatu dane rentgenowskie, a to odległości międzypłaszczyznowe d wyrażone w Å i intensywności prążków dyfrakcyjnych I/I_0 . Analiza rentgenowska została przeprowadzona standartową metodą proszkową

Tabela II

d Å	I/I_0
11,62	8
7,69	2
6,67	4
5,80	2
4,63	3
4,36	6
3,81	10
3,61	4
3,33	4
3,17	4
2,87	10
2,69	4
2,51	4

Analiza otrzymanego offretytu jest następująca:

N ₂	0,88 % wag.
Na ₂ O	2,58% wag.
K ₂ O	7,10 % wag.
Al ₂ O ₃	18,60% wag.
SiO ₂	72,60 % wag.

Stosunek molowy SiO₂ : Al₂O₃ wynosi 6,63.

Otrzymany offretyt sorbuje 16,2% wag. wody (oznaczanie metodą dynamiczną przy $p/p_0 = 1$, 20°C.) (oraz 4,7% wag. benzenu (oznaczenie metodą dynamiczną przy $p/p_0 = 0,05$, 20°C).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania syntetycznego zeolitu typu offretytu o stosunku molowym SiO₂ : Al₂O₃ od 6 do 10 i porach wielkości 6 do 7 Å drogą krystalizacji alkalicznego hydrożelu glinokrzemianowego zawierającego czwartorzędowe zasady amoniowe, z n a m i e n n y t y m, że reakcji poddaje się roztwór zolu krzemionkowego zawierający wodorotlenek potasu, wodorotlenek sodu, czwartorzędową zasadę amoniową lub mieszaninę tych zasad i roztwór glinianu potasu lub glinianu sodu zawierający wodorotlenek potasu, wodorotlenek sodu, czwartorzędową zasadę amoniową lub mieszaninę tych zasad przy zachowaniu w mieszaninie reakcyjnej i ilorazu alkaliczności, wyrażonego stosunkiem ilości moli K₂O + Na₂O + R₂O w roztworze zolu krzemionkowego do ilości moli K₂O + Na₂O + R₂O w roztworze glinianu równego 0,01 do 40, a następnie otrzymany hydrożel glinokrzemianowy poddaje się krystalizacji.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że poddaje się reakcji zol krzemionkowy o stopniu depolimeryzacji od 6 do 240.

