



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

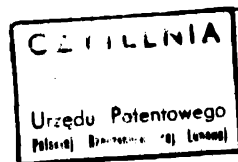
Int. Cl.³ C01B 33/28

Zgłoszono: 26.07.80 (P. 225929)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.82

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1984



Twórcy wynalazku: Feliks Polak, Elżbieta Stobiecka

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Jagielloński,
Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania syntetycznego zeolitu typu Nu-1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania syntetycznego zeolitu typu Nu-1 posiadającego własności sit molekularnych, o charakterystycznym widmie rentgenowskim i składzie wyrażonym następującym wzorem: $1,0 \pm 0,1 R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 30-150 SiO_2 \cdot 0-40 H_2O$, gdzie R oznacza jeden lub więcej wodór, kation amoniowy lub kation sodowy.

Znany z patentu USA nr 4 060 590 sposób wytwarzania tego zeolitu obejmuje przygotowanie wodnej mieszaniny zawierającej przynajmniej jedno źródło SiO_2 , przynajmniej jedno źródło Al_2O_3 i przynajmniej jeden związek czterometyloamoniowy lub czterometylofosfoniowy, o składzie wyrażonym stosunkami molowymi tlenków w zakresie:

$SiO_2/Al_2O_3 =$ co najmniej 10, najlepiej 20 do 200, zwłaszcza 40 do 100.

$Na_2O/SiO_2 =$ 0 do 0,4, zwłaszcza 0,05 do 0,25.

$/Na_2O + Q_2O/ / SiO_2 =$ 0,1 do 6,0 najlepiej 0,1 do 5,0 zwłaszcza 0,2 do 0,3.

$H_2O/ / Na_2O + Q_2O/ =$ 5 do 500, zwłaszcza 100 do 300.

$Q_2O/ / Na_2O + Q_2O/ =$ 0,05 do 1,0, zwłaszcza 0,4 do 0,7, gdzie Q oznacza czwartorzędowy kation metyloamoniowy lub metylofosfoniowy.

Cytowany patent nie uwzględnia faktu, że dobre wyniki syntezy uzyskuje się tylko z roztworów rozcieńczonych, jak również nie uwzględnia wzajemnych oddziaływań reagentów i ich wpływu na syntezę zeolitu Nu-1.

Według naszych badań zeolit Nu-1 można otrzymać w powtarzalny sposób przy zachowaniu omówionych niżej warunków.

Należy pamiętać o tym, aby zawartość Al_2O_3 w mieszaninie reakcyjnej mieściła się w granicach od 0,1 do 1,0 g Al_2O_3 na 100 g H_2O . Konieczne jest przy tym duże rozcieńczenie mieszaniny reagentów, w związku z czym stężenie SiO_2 jest stosunkowo małe i bardzo niską wartość osiąga stosunek molowy Al_2O_3/SiO_2 . W bardzo rozcieńczonej mieszaninie reakcyjnej reakcje tworzenia struktury przebiegają wolno i dają zeolit o pożądanej budowie. To stanowi o nowości tego wynalazku.

W roztworze po krystalizacji pozostaje około 1/3 ilości SiO_2 użytej do syntezy w postaci rozpuszczonych krzemianów, ilość pozostałej SiO_2 zależy od rozcieńczenia mieszaniny reagentów.

Aby więc otrzymać zeolit Nu-1 o żądanym stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ należy uwzględnić podane warunki przy ustalaniu składu mieszaniny reakcyjnej.

Syntezę zeolitu Nu-1 najlepiej jest przeprowadzać z mieszanin reakcyjnych, w których na 100 g H_2O znajduje się w gramach:

$$\begin{aligned}\text{Na}_2\text{O} &= 0,003 - 6,0 \\ /(\text{TMA})_2\text{O} &= 1,0 - 10,0 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,1 - 1,0 \\ \text{SiO}_2 &= 1,0 - 70,0\end{aligned}$$

Biorąc po uwagę wspomniane wyżej zależności pomiędzy reagentami i ich stężeniami w mieszaninie reakcyjnej i pożądane wyniki syntezy, podany zakres stężeń podzielono na dwa obszary.

Obszar I /g na 100 g H_2O /:

$$\begin{aligned}\text{Na}_2\text{O} &= 0,003 - 1,5 \\ /(\text{TMA})_2\text{O} &= 1,0 - 4,0 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,1 - 0,4 \\ \text{SiO}_2 &= 1,0 - 20,0\end{aligned}$$

Obszar II /g na 100 g H_2O /:

$$\begin{aligned}\text{Na}_2\text{O} &= 1,5 - 6,0 \\ /(\text{TMA})_2\text{O} &= 4,0 - 10,0 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,4 - 1,0 \\ \text{SiO}_2 &= 20,0 - 70,0\end{aligned}$$

Podział taki jest konieczny ze względu na to, że duże rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej powoduje różne przebiegi reakcji i różne stosunki pomiędzy reagentami w zależności od użytych mniejszych lub większych stężeń. Utrzymanie składu mieszanin reakcyjnych w obrębie jednego lub drugiego obszaru stężeń gwarantuje dobre wyniki syntezy zeolitu Nu-1 i to również stanowi o nowości tego wynalazku.

Stwierdzono również, że istotne znaczenie posiada kolejność dodawania reagentów. I tak reakcje syntezy można prowadzić przy użyciu reagentów o następującym porządku: woda, SiO_2 , NaOH, TMAOH oraz glinian. Czas działania NaOH na zol wynosi od 5 do 10 minut, a czas działania TMAOH na zol wynosi od 5 do 30 minut.

Można również stosować inną kolejność dodawania reagentów: do wody dodaje się roztworu glinianu, NaOH, TMAOH i SiO_2 . Czas działania NaOH na zol wynosi od 30 do 60 minut, a TMAOH na zol wynosi od 60 do 120 minut.

Przykład. Do 473,20 g H_2O dodawano kolejno, mieszając 3,68 g wodnego roztworu glinianu sodowego zawierającego w 100 g 28,26 g Al_2O_3 i 18,90 g Na_2O , 100 g wodnego roztworu NaOH zawierającego 9,12 g NaOH; 38,31 g wodnego roztworu wodorotlenku czterometyloamoniowego zawierającego w 100 g 26,67 g $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ oraz 100 g zolu krzemionkowego zawierającego 36,19 g SiO_2 i 0,22 g Na_2O . Ilość moli tlenków wprowadzonych do reakcji z poszczególnymi reagentami podano w tabeli.

Składniki mieszaniny reakcyjnej	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	$(\text{TMA})_2\text{O}$	H_2O
	mole				
3,68 g roztw. glinianu sodowego	0,0102	—	0,0112	—	0,1080
100 g zolu kwasu krzemowego	—	0,6032	0,0035	—	3,5328
9,12 g NaOH	—	—	0,1140	—	0,1140
38,31 g roztworu TMAOH	—	—	—	0,0562	1,6169
564,09 g wody	—	—	—	—	31,3383
Suma moli	0,0102	0,6032	0,1287	0,0562	36,7100
To jest w gramach	1,04	36,19	7,68	9,22	660,78
W molach/100 g wody	0,0015	0,0912	0,0195	0,0085	
W gramach/100 g wody	0,16	5,47	1,20	1,39	

Mieszaninę powyższą sporządzono w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę pozostawiono na 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie przeniesiono w zamkniętym autoklawie z wkładem ze szkła Pyrex do temperatury 180°C na okres 3 dni. Po tym czasie autoklaw z zawartością ochłodzono powoli do temperatury pokojowej. Wytrącony zeolit odsączono, przemyto wodą do pH przesączu poniżej 11, suszono w temperaturze 150°C, proszkowano i klimatyzowano. W ługu pokrystalicznym zawartość SiO_2 wynosiła 1,6% wag. W preparacie zeolitowym zawartość SiO_2 wynosiła 96% wag. Otrzymany w powyższy sposób preparat wykazuje podaną niżej charakterystykę rentgenowską.

$d, \text{\AA}$	$I/I_0 \cdot 100$
8,84	4
8,24	23
6,24	38
5,66	7
5,39	5
4,62	7
4,44	43
4,30	46
4,01	100
3,95	66
3,85	71
3,68	13
3,52	30
3,43	4
3,25	29
3,09	14
3,00	10
2,95	3
2,91	6
2,86	15
2,77	14
2,74	16
2,67	17
2,47	9

d oznacza odległości między płaszczyznami wyrażone w $\text{\AA}$, I/I_0 intensywności prążków dyfrakcyjnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania syntetycznego zeolitu typu Nu-1 o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ od 30–150 o własnościach sit molekularnych przez poddanie reakcji zolu kwasu krzemowego, glinianu sodowego, wodorotlenku sodowego i wodorotlenku czterometyloamoniowego w roztworze wodnym, znamienny tym, że reakcję syntezy prowadzi się tak, aby ilość g Al_2O_3 na 100 g H_2O w mieszaninie reakcyjnej w pierwszym obszarze stężeń wynosiła 0,1–0,4, w drugim 0,4–1,0, a ilość g SiO_2 na 100 g H_2O w mieszaninie reakcyjnej wynosiła w pierwszym obszarze stężeń 1–20, w drugim 20–70, a ilość g Na_2O na 100 g H_2O w mieszaninie reakcyjnej wynosiła w pierwszym obszarze stężeń 0,003–1,5, w drugim 1,5–6,0, a ilość g $(\text{TMA})_2\text{O}$ na 100 g H_2O w mieszaninie reakcyjnej wynosiła w pierwszym obszarze stężeń 1–4, w drugim 4–10.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcje syntezy prowadzi się przy użyciu reagentów o następującym porządku: woda, SiO_2 , NaOH, TMAOH oraz glinian, przy czym czas działania NaOH na zol wynosi od 5 do 10 minut, a TMAOH na zol wynosi od 5 do 30 minut.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcje syntezy prowadzi się przy użyciu reagentów o następującym porządku: woda, glinian, NaOH, TMAOH i SiO_2 , przy czym czas działania NaOH na zol wynosi od 30 do 60 minut, a TMAOH na zol wynosi od 60 do 120 minut.