



BREVET DE INVENȚIE

(12)

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

(21) Nr. cerere: **145172**

(22) Data de depozit: **24.05.90**

(30) Prioritate: 10.06.89-DE-P 39 19 098.6

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.11.94 BOPI nr. 11/94

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 3702886; DE 2704039

(71) Solicitant: **Vereinigte Aluminium -Werke Aktiengesellschaft, Bonn, DE**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Roland Thome, Hubertus Schmidt Arno Tissler, Dieter Prescher, DE**

(54) Procedeu de obținere a aluminosilicaților cristalini și zeolitici

(57) **Rezumat:** Procedeu prevede realizarea cristalizării hidrotermale a amestecului de reacție, cu următoarele rapoarte molare :

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \dots 60$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,10 \dots 0,20$;

- $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20 \dots 66$, în două trepte, prima treaptă cuprinzând o încălzire, în intervalul

de temperaturi, de $245 \dots 325^\circ\text{C}$, timp de $1 \dots 20$ min, iar a doua, în intervalul de temperaturi, de $120 \dots 225^\circ\text{C}$, timp de $1 \dots 100$ min.

Revendicări: 5
Figuri: 1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a aluminosilicaților cristalini și zeolitici, cu un raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 20$ prin cristalizare hidrotermală, dintr-un amestec de reacție care conține derivați hidratați de SiO_2 și Al_2O_3 sau silicați și aluminosilicați alcalini, mineralizatori și germeni de inoculare.

În brevetul US 3702886, sunt descriși parametrii corespunzători pentru sinteza pentasilzeoliților și mai ales cu privire la următoarele rapoarte molare: $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,07 \dots 10$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 \dots 100$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1 \dots 240$. În aceste intervale largi, sinteza unui ZSM - 5, într-o oarecare măsură pur, în ceea ce privește fazele, putea să reușească numai prin utilizare de amine organice, ca de exemplu compuși de tetrapropilen-amoniu, cu funcție determinată a structurii.

În cererile de brevet și publicațiile ce urmează, sunt prezentate soluțiile de înlocuire ale adaosurilor organice, deficitari, scumpi și ușor inflamabili și a căror descompunere termică poate să conducă la distrugerea structurii de zeolit. Alte modificări au avut ca scop îmbunătățirea posibilităților de reacție a reactanților inițiali SiO_2 și Al_2O_3 .

Astfel, în brevetul DE-OS 3402842 este descris un procedeu de tipul celor prezentate mai sus, în care ideea esențială constă în aceea că, pentru accelerarea cristalizării hidrotermale, se utilizează, ca gel de formare a germenului, un aluminosilicat röntgen-amorf, special îmbătrânit.

În EP 0111748, sunt descriși de asemenea aluminosilicați cu structură zeolitică și procedee de obținere a acestora, reacția fiind realizată fără adaosul de compus organic, dar în prezența fosfatului de aluminiu. În aceste condiții, se formează însă zeoliți ce conțin fosfați (a se vedea pag.2, rândul 32)

Sinteza zeolitului, fără utilizarea unor compuși organici, decurge, în condiții normale, foarte încet, astfel încât practic, până în prezent, nu se cunoaște un procedeu industrial la scară mare, de acest tip, pentru obținerea aluminosilicaților cu conținut ridicat de acid silicic cu structură de pentasil (a se vedea *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*, 1987, pag.143 și *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders*, 1989, pag. 654).

Mai este cunoscut faptul că, formarea aluminosilicaților, respectiv a structurii rețelei cristaline a zeoliților din tetraedrii de SiO_2 și AlO_4^- , formarea germenilor și creșterea cristalelor, decurg prin reacții reversibile. Aceste procese depind de stările de echilibru chimic, care pot să decurgă în direcții diferite, în funcție de temperatură, raporturi hidrotermale, cu privire la presiune și concentrații, adică supra sau sub-saturări cinetice. Este de dorit o reacție cât mai totală în aluminosilicat cristalin, cu evitarea de faze secundare, posibile, (de exemplu cristobalit), pe de-o parte și a fazei amorfe, pe de altă parte. Temperaturile ridicate, adică viteze de reacție ridicate, deși sunt favorabile formării de aluminosilicat, prezintă un pericol ridicat de formare a fazelor secundare, menționate.

Invenția de față are ca scop elaborarea unui procedeu de obținere a aluminosilicaților cristalini, zeolitici, cu un raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 20$, prin cristalizare hidrotermală dintr-un mediu de reacție corespunzător, fără utilizare de compuși organici. Respectivul procedeu trebuie să poată fi realizabil pe scară mare, industrială, și care să conducă la obținerea unui produs lipsit de faze secundare, cristaline. Procedeu se realizează în două trepte, ceea ce dă posibilitatea realizării unei cristalizări rapide, cu evitarea de faze secundare, cristaline. La aceasta, se ajunge în special prin faptul că, în amestecul de reacție, format din sticlă solubilă, sulfat de aluminiu, sulfat de sodiu și acid sulfuric, are loc, prin curgere turbulentă, un transfer ideal de căldură și substanță, cu o transformare rapidă a substanței și o stabilizare rapidă, termică, după un timp scurt de staționare când formarea de faze secundare se reduce în mod simțitor. Astfel, amestecul de reacție se încălzește circa 1 min, la 250 ... 325°C și după un timp de staționare de 5 ... 15 min, la temperatura maximă prestabilită, se răcește în circa 1 min la sub 245°C. La aceste temperaturi, presiunea este cuprinsă între 60 ... 150 bar.

Invenția de față prezintă următoarele avantaje:

- procedeu conform invenției permite realizarea unor aluminosilicați cristalini, omogeni, de calitate corespunzătoare, lipsită de faze secundare, nedorite;

- procedeul este ușor reproductibil, la scară industrială.

În cele ce urmează, se prezintă procedeul conform invenției, în detaliu, cu referire și la figură, care reprezintă schema fluxului tehnologic.

O suspensie constituită de exemplu, din sticlă solubilă, sulfat de aluminiu, sulfat de sodiu și acid sulfuric, în următoarele rapoarte molare:

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ între 20 la 60 și de preferință între 25 la 40;

- OH^- între 0,10 la 0,20 și de preferință între 0,13 la 0,18;

- $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ între 20 la 60 și de preferință între 25 la 40,

se alimentează dintr-un recipient colector, într-o pompă cu membrană. Aceasta o pompează într-un sistem de țevi, alcătuit mai multe schimbătoare de căldură, (de regulă 3 ... 4),

astfel dispuse din punct de vedere termotehnic, încât respectiva cantitate de suspensie să poată să fie încălzită în circa 1 min la 300°C. Ca mijloc de încălzire se poate prevedea o alimentare cu abur de presiune ridicată, ulei purtător de căldură, săruri purtătoare de căldură sau mijloace de încălzire electrică. La schimbătorul de căldură, se racordează un traseu, oricât de lung, pentru asigurarea timpului necesar de menținere, care se reglează, de regulă, la 5 ... 15 min, la temperatura maximă prestabilită. Diametrul țevii se alege astfel, încât la presiunile date să se obțină o curgere turbulentă. Apoi, are loc răcirea amestecului de reacție, fie prin detentă, fie prin schimb de căldură, la temperatura dorită, pentru faza de creștere a cristalelor, care se află în intervalul de 120 ... 225°C. Pentru a se atinge o cristalinitate optimă, timpul de staționare este de 5 la 10 h, în intervalul de temperaturi de 180 la 220°C. La aceste temperaturi de cristalizare, se lucrează în autoclave de staționare, care se pot încălzi. După terminarea cristalizării în autoclavele de staționare, amestecul de reacție se răcește prin detentă sau prin schimb termic, în 1 la 5 min, la temperaturi sub 95°C. Prin adaos de germeni de cristalizare, timpii de sinteză pot fi reduși în continuare. Aluminosilicații preparați în condițiile conform invenției, prezentate mai sus, au o structură de pentasil, și se pretează mai ales, pentru utilizare în calitate de

catalizatori în sinteza organică, cât și drept catalizatori pentru dezazotare, la purificarea gazelor și în operațiile de separare.

În cele ce urmează, se prezintă patru exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Un amestec de reacție, alcătuit din soluție de silicat de sodiu, sulfat de aluminiu, sulfat de sodiu și acid sulfuric, cu rapoartele molare: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,14$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30$, și temperatura de 60°C, se alimentează continuu, dintr-un recipient preliminar, într-o pompă cu piston. Într-un sistem de țevi, a trei schimbătoare de căldură, amestecul de reacție se încălzește timp de 1 min la 270°C. După un timp de staționare de 10 min, la această temperatură, într-un traseu de staționare, amestecul de reacție se răcește la 185°C. În continuare, amestecul de reacție se introduce într-o serie de autoclave, dispuse în cascadă, unde este menținut la temperatura de 185°C, timp de 10 h, în condiții hidrotermale, după care, într-o altă autoclavă, se răcește prin detentă și prin schimb termic, la circa 60°C și apoi se evacuează în mod continuu și se filtrează. Turta de filtrare conține în proporție de 60% pentasil-zeolit și în afară de porțiuni amorfe, nu mai conține și alte faze secundare, cristaline.

Exemplul 2. Într-un amestec de reacție cuprinzând soluții de silicat de sodiu, sulfat de aluminiu, sulfat de sodiu, și acid sulfuric, în următoarele rapoarte molare: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,14$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30$, și având temperatura de 60°C, se alimentează 2% germeni de cristalizare (produs obținut în condițiile precizate în exemplul 1). Acest amestec de reacție se alimentează dintr-un recipient colector, în mod continuu, cu ajutorul unei pompe cu piston, într-un sistem de țevi a trei schimbătoare de căldură, unde amestecul de reacție se încălzește, în interval de 1 min, la 270°C. După o staționare de 10 min, la această temperatură, într-un traseu de staționare, în timp, amestecul de reacție se răcește la 185°C. În continuare, amestecul de reacție se alimentează într-o serie de autoclave, dispuse în cascadă, unde staționează, în timp și se tratează hidrotermal la 185°C, timp de 10 h, după care se răcește într-o altă autoclavă, dispusă în continuare, prin detentă și schimb de căldură, la circa 60°C, se evacuează conti-

nuu și se filtrează. Turta de filtrare, ce se obține, conține 95% pentasil-zeolit, și în afara unor părți amorfe, nu mai conține alte faze secundare, cristaline.

Exemplul 3. Un amestec de reacție, constituit din soluții de silicat de sodiu, sulfat de aluminiu, sulfat de sodiu și acid sulfuric, cu rapoartele molare: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,14$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40$, și având temperatura de 60°C , se introduce continuu, cu ajutorul unei pompe cu piston, dintr-un recipient preliminar, într-un sistem de țevi, a trei schimbătoare de căldură, în care amestecul de reacție se încălzește timp de 1 min, la 270°C . După o menținere, timp de 10 min, la această temperatură, într-un traseu de staționare, amestecul de reacție se răcește la 185°C . În continuare, amestecul de reacție se alimentează într-o serie de autoclave, dispuse în cascadă, unde se tratează hidrotermal la 185°C , staționând timp de 10 h, după care amestecul de reacție se răcește într-o altă autoclavă, dispusă în continuare, prin detentă și prin schimb termic la 60°C , se evacuează apoi, din sistem, continuu și se filtrează. Turta de filtrare conține în proporție de 50% pentasil-zeoliți, în afara unor porțiuni amorfe, nu mai conține alte faze secundare, cristaline.

Exemplul 4. Într-un amestec de reacție, constituit din soluții de silicat de sodiu, sulfat de aluminiu, sulfat de sodiu și acid sulfuric, în rapoarte molare de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,14$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40$, și având temperatura de 60°C , se alimentează germeni de cristalizare, în proporție de 2%, (produs realizat în condițiile din exemplul 3). Acest amestec de reacție se alimentează continuu, dintr-un recipient colector, într-o pompă cu piston și din aceasta într-un sistem de țevi, a trei schimbătoare de căldură, în care amestecul de reacție se încălzește într-un min, la 270°C . După o durată de menținere, la această temperatură, timp de 10 min, într-un traseu de staționare, amestecul de reacție se răcește la 185°C . În continuare, amestecul de reacție se introduce într-o serie de autoclave, dispuse în cascadă, unde amestecul de reacție staționează și se tratează hidrotermal la 185°C , timp de 10 h, după care se răcește într-o autoclavă dispusă în

continuare, prin detentă, și prin schimb de căldură la 60°C , apoi se elimină continuu și se filtrează. Turta rezultată prin filtrare conține o porțiune de pentasil-zeolit, în proporție de 80% și în afara unor porțiuni amorfe, nu mai conține alte faze secundare, cristaline.

Revendicări

1. Procedeu de obținere a aluminosilicaților cristalini și zeolitici, având un raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 20$, prin cristalizare hidrotermală, dintr-un mediu apos, alcalin, care conține derivați hidratați de SiO_2 și Al_2O_3 , sau silicați și aluminați alcalini, mineralizatori și germeni de inoculare, aluminosilicați, provenind din șarjele precedente, caracterizat prin aceea că se supune cristalizării hidrotermale, amestecul de reacție prestabilit, în două trepte, prima treaptă cuprinzând o încălzire, în intervalul de temperatură de $245 \dots 325^\circ\text{C}$, timp de 1 la 20 min, iar a doua treaptă, o încălzire în intervalul de temperaturi de $120 \dots 225^\circ\text{C}$ și de preferință $160 \dots 200^\circ\text{C}$, timp de 1 la 100 h.

2. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se supune cristalizării hidrotermale, amestecul de reacție având următoarele rapoarte molare:

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuprins între 20 și 60 și de preferință între 25 și 40;
- OH^-/SiO_2 cuprins între 0,10 și 0,20 și de preferință între 0,13 și 0,18;
- $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ cuprins între 20 și 60 și de preferință între 25 și 40.

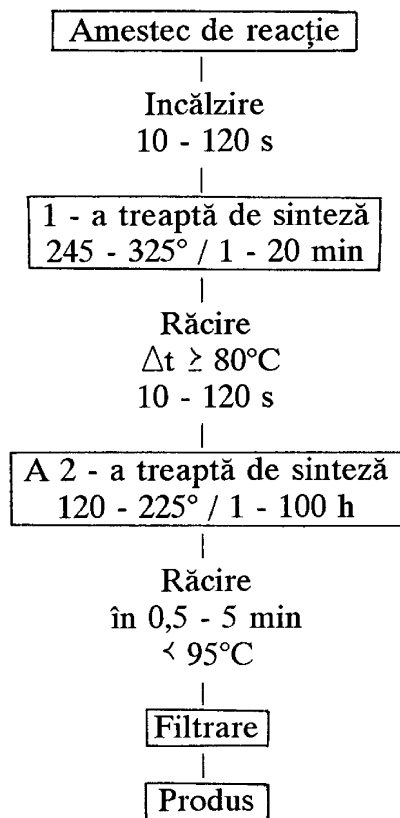
3. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, amestecul de reacție este adus la temperatura primei trepte de tratare, în intervalul de timp de 10 la 120 s.

4. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, amestecul de reacție este răcit, după terminarea primei trepte de tratare, cu un gradient de $\geq 80^\circ\text{C}$, în intervalul de timp de 10 la 120 s.

5. Procedeu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, după desăvârșirea cristalizării, amestecul de reacție se răcește la temperatură sub 95°C , în intervalul de timp cuprins între 0,5 și 5 min.

109057

(51) Int.Cl.⁵: C 01 B 33/34



Grupa 11

Preț lei 1917-

