



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.06.79 (P. 216 528)

Pierwszeństwo: 22.06.78 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 25.07.1983

Int. Cl.³ C01B 33/28

Twórcy wynalazku: Marco Taramasso, Orfeo Forlani, Giovanni Manara,
Bruno Notari

Uprawniony z patentu: Snamprogetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania krzemionki modyfikowanej glinem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania krzemionki modyfikowanej glinem. Znanych jest wiele materiałów na bazie krzemionki i tlenku glinowego, mała część pochodzenia naturalnego, a pozostałe wytwarzane przez człowieka.

Wśród tych materiałów znane są także zwane zeolitami, które wykazują własności adsorpcyjne i katalityczne własności sit molekularnych.

Stosunek zawartości tlenku glinowego do zawartości krzemionki w takich materiałach waha się w szerokich granicach. Największy stosunek krzemionka/tlenek glinowy wynosi 100 : 1, przy czym zwykle jest on znacznie mniejszy i wynosi korzystnie około 2.

W celu osiągnięcia elektrycznej neutralności materiały zawierające tetraedrycznie skoordynowane atomy glinu zamiast atomów krzemu muszą zawierać także kationy zdolne do zrównoważenia ładunku wynikającego z obecności tetraedrycznie skoordynowanych atomów glinu.

Kwasowość protonowa takich zeolitów może pochodzić od atomów wodoru wprowadzonych na miejsce takich kationów. Z drugiej strony, ze względu na swą naturę krystaliczne krzemionki nie posiadają ładunków protonowych i nie mogą więc wykazywać kwasowego charakteru innego niż nieodłączny kwasowi krzemowemu.

Znanych jest wiele krzemionek krystalicznych, od krystobalitu od trydymitu, keatyt i wiele in-

2

nych, otrzymywanych sposobami szeroko opisanymi w literaturze naukowej.

Na przykład, Heideman (Beitr. Min. Petrog., 10, 242 (1964)) poddając bezpostaciową krzemionkę 2,5 dnia trwającej reakcji z 0,55% roztworem KOH w temperaturze 180°C otrzymał krystaliczną krzemionkę, zwaną krzemionką X, odznaczającą się jednak niską powierzchnią właściwą, wynoszącą około 10 m²/g, i małą trwałością. W ciągu 5 dni ulegała ona przemianie do krystobalitu i dalej do kwarcu.

Niedawno Flanigen i współpracownicy (Nature, 27, 512 (1978)) otrzymali krystaliczną krzemionkę, zwaną silikalitem, charakteryzującą się dużą powierzchnią właściwą. Ze względu na jej hydrofobowość autorzy zaproponowali użycie jej do oczyszczania wody zanieczyszczonej substancjami organicznymi.

Celem niniejszego wynalazku jest, uzyskanie zmodyfikowanej krystalicznej krzemionki glinem, tak aby pozostała niezmienną trwałość krzemionki, a można było ją stosować jako katalizator lub stosować do wytwarzania katalizatorów.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można otrzymać materiały o wysokim stosunku krzemionka/tlenek glinowy nie będące zeolitami, ponieważ minimalna zawartość glinu nie usprawiedliwia przyjęcia założenia o istnieniu struktury typu krystalicznych glinokrzemianów.

Z drugiej strony nowe materiały tym silnie odróżniają się od krzemionek krystalicznych, że — wskutek wprowadzenia bardzo małych ilości glinu — wykazują szeroko zróżnicowaną aktywność.

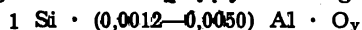
Kwasowość protonowa takich materiałów jest jednokrotna lub nawet większa od kwasowości zeolitów w formie protonowej, przy czym bardzo duża jest trwałość struktury takiej krzemionki krystalicznej, w przeciwieństwie do zeolitów A, X i Y w formie protonowej (wyjątkiem są zeolity z rodziny mordenitu), które są raczej nietrwałe i wykazują tendencję do łatwej transformacji w stabilniejsze glinokrzemiany.

Glinokrzemiany jako takie wykazują kwasowość nieco niższą. Na przykład, w przypadku handlowego glinokrzemianu zawierającego 25% wagowych tlenku glinowego stężenie wyrażane w milirównoważnikach H^+ na gram katalizatora jest rzędu 10^{-4} .

Niespodziewanie stwierdzono ponadto, że właściwie odmierzając ilość glinu dodawanego do materiału można dopasować jego kwasowość do wymagań reakcji, w której rozważany materiał ma być zastosowany.

Celem niniejszego wynalazku jest otrzymanie krzemionki modyfikowanej glinem, charakteryzującej się kwasowością i aktywnością najbardziej odpowiednią dla pewnych reakcji.

Krzemionka modyfikowana przez wprowadzenie atomów glinu ma następujący wzór ogólny



w którym y wynosi od 2,0018 do 2,0075.

Ilość wody krystalizacyjnej zależy od temperatury prażenia materiału.

Sposób wytwarzania krzemionki modyfikowanej glinem polega według wynalazku na tym, że pochodną krzemu i pochodną glinu poddaje się reakcji w roztworze alkoholowym lub wodnoalkoholowym, z substancją o działaniu klatratującym lub działaniu typu tworzenia archiwolt, ewentualnie w obecności co najmniej jednego środka mineralizującego ułatwiającego krystalizację i zasady nieorganicznej, po czym tak uzyskaną mieszaninę krystalizuje się w ciągu od kilku godzin do wielu dni w temperaturze $100-220^\circ\text{C}$, korzystnie w ciągu tygodnia w temperaturze $150-200^\circ\text{C}$, pozostawia do ochłodzenia, sęczy, suszy i praży osad w temperaturze $300-700^\circ\text{C}$, korzystnie 550°C , w ciągu 2-24 godzin. Następnie materiał przemywa się w celu usunięcia ewentualnie wymienialnych zanieczyszczeń kationowych stosując wrzącą wodę destylowaną zawierającą rozpuszczoną w niej sól amonową, korzystnie azotan amonowy lub octan amonowy, i ewentualnie praży się w wyżej podanych warunkach.

Jako pochodną krzemu można stosować żel krzemionkowy, bez względu na sposób jego wytwarzania, lub ortokrzemian czteroalkilowy, taki jak ortokrzemian czteroetylowy i ortokrzemian czterometylowy.

Jako pochodną glinu korzystnie jest stosować sole glinowe, takie jak azotany i octany.

Do substancji wykazujących działanie klatratu-

jące lub działanie typu tworzenia archiwolt należą aminy trzeciorzędowe, aminoalkohole, aminokwasy, alkohole wielowodorotlenowe i czwartorzędowe zasady amoniowe, takie jak wodorotlenek czteroalkiloamonowy o wzorze NR_4OH , w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający 1-5 atomów węgla, lub czteroarylcemonowy o wzorze NA_4OH , w którym A oznacza rodnik fenylowy lub alkilofenylowy.

Substancje wykazujące działanie typu tworzenia archiwolt spełniają funkcję zapoczątkowania budowy struktury krystalicznej z porami o określonych rozmiarach. Mają więc one odpowiednio duże cząsteczki.

Środki mineralizujące można wybrać z wodorotlenków i halogenków metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, takich jak LiOH , NaOH , KOH , Ca/OH_2 , KBr , NaBr , NaJ , CaJ_2 , CaBr_2 .

Jako zasadę nieorganiczną można stosować wodorotlenek metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, korzystnie NaOH , KOH , Ca/OH_2 i amoniak.

Ilość zasady nieorganicznej i/lub środka klatratującego jest na ogół mniejsza, stechiometrycznie, od ilości krzemionki i wynosi, korzystnie, 0,05-0,50 mola na mol krzemionki.

Tak otrzymany produkt wykazuje kwasowość protonową, którą można regulować ilością wprowadzanego kationu zastępującego Si. Dla czystej krzemionki liczba milirównoważników H^+ w 1 g próbki wynosi $1 \cdot 10^{-4}$. Kwasowość tę można zwiększyć aż do $1 \cdot 10^{-1}$ milirównoważników H^+ na 1 g przez wprowadzenie glinu.

Materiały według wynalazku charakteryzują się dobrze zdefiniowaną strukturą krystaliczną, co zilustrowane jest widmami dyfrakcyjnymi promieni rentgenowskich przedstawionymi na Fig. 1 i 2, i odznaczają się dużą powierzchnią właściwą, ponad $150 \text{ m}^2/\text{g}$, zazwyczaj $300-500 \text{ m}^2/\text{g}$.

Obecność glinu, tak silnie modyfikującego kwasowość krzemionki, przyczynia się do utworzenia krystalicznych materiałów, których widma albo bardzo przypominają widma przedstawione w literaturze dla krystalicznej krzemionki zwanej krzemianem (Nature, 271, 512 (1978)) albo, przeciwnie, znacznie się od nich różnią.

Krzemionkę modyfikowaną glinem według wynalazku można stosować jako katalizator lub adsorbent, samą lub rozproszoną na w pewnym stopniu obojętnym nośniku o dużej lub małej powierzchni właściwej lub porowatości.

Zadaniem nośnika jest poprawienie fizycznej i mechanicznej stabilności, a być może również własności katalitycznych rozważanego materiału. Można stosować znane sposoby nanoszenia na nośnik.

Zawartość nośnika może wynosić 1-90%, korzystnie 5-60%.

Spośród korzystnych nośników można wymienić glinki, krzemionkę, tlenek glinowy, ziemię okrzemkową, glinokrzemiany i wiele innych.

Krzemionkę modyfikowaną glinem według wynalazku można, korzystnie, stosować jako katalizator wielu reakcji, jak na przykład alkilowa-

nie benzenu, a zwłaszcza alkilowanie benzenu etylem i alkilowanie benzenu etanolem.

Do innych zastosowań można zaliczyć alkilowanie toluenu metanolem w celu otrzymania ksylenów, zwłaszcza p-ksylenu, dysproporcjonowanie toluenu w celu uzyskania głównie p-ksylenu, przemianę eteru metylowego i/lub metanolu lub niższych alkoholi w węglowodory (olefiny i węglowodory aromatyczne), kraking i hydrokraking, izomeryzację n-parafin i naftenów, polimeryzację związków zawierających wiązania olefinowe, acetylenowe, reforming, izomeryzację węglowodórów aromatycznych podstawionych wieloma rodnikami alkilowymi, takich jak o-ksylen, dysproporcjonowanie węglowodórów aromatycznych, zwłaszcza toluenu, przemianę alifatycznych pochodnych karbonylowych w co najmniej częściowo aromatyczne węglowodory oddzielanie etylbenzenu od innych węglowodórów aromatycznych C_8 , uwodornianie i odwodornianie węglowodórów, metanizację.

Poniżej podano kilka przykładów ilustrujących wynalazek, a w którym go nie ograniczających.

Przykład I. Przykład ten ilustruje sposób wytwarzania ponowatej, krystalicznej krzemionki TRS-22, do sieci krystalicznej której wprowadzono glin jako pierwiastek zastępujący krzem.

W szklanym (Pyrex) naczyniu, w którym stale utrzymuje się atmosferę azotu, umieszcza się 80 g ortokrzemianu czteroetylowego (TEOS) i ogrzewa się, mieszając, do temperatury 80°C. Następnie dodaje się roztwór 20 g wodorotlenku czteropropyloamoniowego (otrzymanego z bromku czteropropyloamoniowego i wilgotnego tlenku srebra, a to w celu uzyskania produktu pozbawionego zasad nieorganicznych) w 80 ml wody destylowanej i dalej miesza utrzymując temperaturę 80°C, aż mieszanina stanie się jednorodna i klarowna, co zabiera około 1 godziny.

Potem dodaje się 80 mg $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ rozpuszczonego w 50 ml absolutnego etanolu.

Niemal natychmiast tworzy się zbity żel. Do mieszaniny dodaje się wodę destylowaną do osiągnięcia objętości 200 ml, w razie potrzeby mieszając, i doprowadza się ją do wrzenia w celu zakończenia hydrolizy i odpędzenia całego etanolu, uprzednio dodanego i uwolnionego podczas hydrolizy.

Czas trwania tych etapów wynosi 2-3 godziny. Żel ulega powolnej i stopniowej przemianie w biały proszek będący prekursorem modyfikowanej krzemionki krystalicznej.

Mieszaninę uzupełnia się 150 ml wody destylowanej, po czym szklane (Pyrex) naczynie umieszcza się w autoklawie i utrzymuje w nim temperaturę 155°C w ciągu 7 dni. Po ochłodzeniu odwirowuje się utworzone ciało stałe przez 15 minut przy 10000 obrotów na minutę, osad miesza się z wodą destylowaną i ponownie wiruje się. Operację przemywania wykonuje się czterokrotnie. Produkt suszy się w piecu w temperaturze 120°C. Badania za pomocą promieni rentgenowskich wskazują na jego krystaliczną strukturę.

Analiza chemiczna próbki wysuszonej w temperaturze 120°C dała następujące wyniki (w % wagowych): SiO_2 — 83,0; Al_2O_3 — 0,2%; Na_2O = 0,18%, K_2O — 0,02%; straty prażenia w temperaturze 1100°C — 16,6%; stosunek molowy SiO_2/Al_2O_3 = 704.

Metale alkaliczne znajdujące się w próbce pochodzą z reagentów i szkła, bowiem nie dodawano ich osobno.

W celu zupełnego usunięcia alkalicznych zanieczyszczeń z produktu praży się go w ciągu 16 godzin w temperaturze 550°C w strumieniu powietrza, przemywa wodą destylowaną zawierającą octan amonowy i ponownie praży w ciągu 6 godzin w tej samej temperaturze.

Powierzchnia właściwa oznaczona metodą BET wynosi 444 m²/g.

Kwasowość wyrażona w ilości milirównoważników H^+ na 1 g próbki wynosi $1,5 \cdot 10^{-1}$.

Przykład II. Przykład ten ilustruje sposób wytwarzania ponowatej krzemionki krystalicznej TRS-O, w sieci krystalicznej której znajdują się atomy glinu zastępujące atomy krzemu.

W szklanej (Pyrex) kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 40 g ortokrzemianu czteroetylowego (TEOS) i 120 ml 20% wodnego roztworu wodorotlenku czteropropyloamoniowego utrzymuje się w niej atmosferę azotu i mieszaninę ogrzewa się do wrzenia.

Otrzymuje się klarowny, bezbarwny roztwór pozostający klarownym nawet po długim gotowaniu.

Następnie dodaje się 30 mg $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, wskutek czego roztwór staje się opalizujący, a po dalszym ogrzewaniu wypada żel biały proszek.

Mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 6 dni, po czym pozostawia się ją do ochłodzenia, odsącza, osad przemywa wodą destylowaną i suszy w temperaturze 100°C.

Badania produktu wysuszonego w 100°C wykonane za pomocą promieni rentgenowskich wskazują na jego krystaliczną strukturę. Praży się go w ciągu 16 godzin w temperaturze 550°C w strumieniu powietrza, ponownie przemywa wodę destylowaną zawierającą octan amonowy i znów praży w tej temperaturze w ciągu 6 godzin.

Poniżej podano wyniki chemicznej analizy tak otrzymanego produktu (w % wagowych): SiO_2 — 96,2%; Al_2O_3 — 0,2%; Na_2O+K_2O — 0,02%; straty prażenia w temperaturze 1100°C — 3,58%; stosunek molowy SiO_2/Al_2O_3 = 816.

Obecnie w produkcie śladowe ilości metali alkalicznych pochodzą z reagentów i szkła, bowiem nie dodaje się ich oddzielnie. Powierzchnia właściwa oznaczona metodą BET wynosi 420 m²/g.

Stężenie H^+ wynosi $1,9 \cdot 10^{-1}$ milirów noważników na gram.

Przykład III. Przykład ten ilustruje sposób wytwarzania ponowatej krzemionki krystalicznej zwanej TRS-23, w sieci krystalicznej której znajdują się atomy glinu zastępujące atomy krzemu, z zastosowaniem wodorotlenku czteroetyloamoniowego.

wego zamiast innej zasady używanej w przykładach I i II.

Postępując w sposób opisany w przykładzie I, poddaje się reakcji 80 g ortokrzemianu czteroehtylowego, 68 ml 25% (wag.) wodnego roztworu wodorotlenku czteroehtyloamoniowego, 80 mg $Al/NO_3/3 \cdot 9H_2O$ rozpuszczonego w 50 ml absolutnego etanolu i 2 g NaOH rozpuszczonego w 10 ml wody destylowanej. Mieszaninę tę utrzymuje się w temperaturze 155°C w ciągu 18 dni.

Badania rentgenowskie produktu wysuszonego w temperaturze 120°C wskazują na jego krystaliczną strukturę. Stężenie H^+ wynosi $1,1 \cdot 10^{-6}$ milirównoważników H^+ w 1 g próbki wypróżonej w temperaturze 550°C.

Poniżej podano wyniki chemicznej analizy próbki starannie przemytej i wypróżonej w temperaturze 550°C (w % wagowych): SiO_2 — 96,3%; Al_2O_3 — 0,2%; Na_2O — 0,03%; straty prażenia w temperaturze 1100°C — 3,47%; stosunek molarowy $SiO_2/Al_2O_3 = 816$.

Powierzchnia właściwa oznaczona metodą BET wynosi 470 m²/g.

Stężenie H^+ wynosi $4,3 \cdot 10^{-3}$ milirównoważników H^+ na 1 gram.

Przykład IV. Przykład ten ilustruje sposób wytwarzania porowatej krzemionki krystalicznej zwanej TRS-19 w sieci krystalicznej której znajdują się atomy glinu zastępujące atomy krzemu, przy czym jako zasadę organiczną zastosowano wodorotlenek czterobutyloamoniowy, inny niż używano w poprzednich przykładach.

Postępując w sposób opisany w przykładzie I, poddaje się reakcji 50 g ortokrzemianu czteroehtylowego (TEOS), roztwór 100 mg $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ w 50 ml absolutnego etanolu, roztwór 29 g wodorotlenku czterobutyloamoniowego (otrzymanego z bromku czterobutyloamoniowego i wilgotnego tlenku srebra) w 120 ml wody destylowanej i 2 g NaOH rozpuszczonego w 20 ml wody destylowanej.

Mieszaninę umieszcza się w autoklawie i utrzymuje w temperaturze 155°C w ciągu 16 godzin.

Produkt wysuszony w temperaturze 120°C ma budowę krystaliczną, co stwierdzono za pomocą badań rentgenowskich.

Stężenie H^+ w próbce prażonej w temperaturze 550°C wynosi $4,5 \cdot 10^{-4}$ milirównoważników H^+ na gram.

Poniżej podano wyniki analizy chemicznej starannie przemytej próbki (w % wagowych): SiO_2 — 96,0; Al_2O_3 — 0,3%; Na_2O — 0,03%; straty prażenia w temperaturze 1100°C — 3,67%; stosunek molarowy $SiO_2/Al_2O_3 = 543$.

Powierzchnia właściwa mierzona metodą BET wynosi 380 m²/g.

Stężenie H^+ w próbce wynosi $2,5 \cdot 10^{-1}$ milirównoważników H^+ na gram.

Na figurze 1 przedstawiono widmo dyfrakcyjne dla produktu naświetlanego promieniami rentgenowskimi.

Przykład V. Przykład ten ilustruje sposób wytwarzania porowatej krzemionki krystalicznej zwanej TRS-20, w sieci krystalicznej której znaj-

dują się atomy glinu jako modyfikującego pierwiastka zastępującego krzem. Produkt ten otrzymuje się bez użycia jakiegokolwiek zasady nieorganicznej. Jedynie kationy metali alkalicznych mogą pochodzić ze śladowych zanieczyszczeń zastosowanych reagentów.

Postępując w sposób opisany w przykładzie I, poddaje się reakcji 40 g ortokrzemianu czteroehtylowego, roztwór 100 mg $Al/NO_3/3 \cdot 9H_2O$ w 50 ml absolutnego etanolu, 50 ml 40% (wag.) wodnego roztworu wodorotlenku czteropropylloamoniowego (otrzymanego z bromku czteropropylloamoniowego i wilgotnego tlenku srebra) i w celu uzyskania produktu wolnego od zasad nieorganicznych mieszaninę utrzymuje się w temperaturze 155°C w ciągu 10 dni.

Próbka wysuszona w temperaturze 120°C ma budowę krystaliczną, co wykazano za pomocą badań rentgenowskich.

W celu zastosowania produktu jako katalizatora praży się go w temperaturze 550°C w ciągu 16 godzin, po czym przemywa się wodą destylowaną z octanem amonowym i ponownie praży w temperaturze 550°C w ciągu 6 godzin.

Poniżej podano wyniki analizy chemicznej tak otrzymanego produktu (w % wagowych): SiO_2 — 96,1%; Al_2O_3 — 0,3%; Na_2O — 0,01%; straty prażenia w temperaturze 1100°C — 3,59%; stosunek molarowy $SiO_2/Al_2O_3 = 544$.

Powierzchnia właściwa oznaczona metodą BET wynosi 500 m²/g.

Stężenie jonów H^+ w próbce wynosi $4,7 \cdot 10^{-1}$ milirównoważników/gram.

Przykład VI. Przykład ten ilustruje sposób wytwarzania porowatej krzemionki krystalicznej oznaczonej symbolem TRS-57, w sieci krystalicznej znajdują się atomy glinu jako modyfikatora. Przy wytwarzaniu tej krzemionki zastosowano trójetanoloaminę.

Postępując w sposób opisany w przykładzie I poddaje się reakcji 80 g ortokrzemianu czteroehtylowego, 80 mg $Al/NO_3/3 \cdot 9H_2O$ rozpuszczonego w 50 ml absolutnego etanolu i roztwór 27 g trójetanoloaminy w 50 ml wody destylowanej.

Do mieszaniny tej dodaje się 7 g wodorotlenku sodowego i szklane (Pyrex) naczynie umieszcza się w autoklawie, w którym utrzymuje się temperaturę 194°C w ciągu 7 dni.

Za pomocą badań rentgenowskich stwierdzono, że produkt wysuszony w temperaturze 120°C ma strukturę krystaliczną.

Widmo dyfrakcyjne tego produktu naświetlanego promieniami rentgenowskimi pokazano na fig. 2.

Poniżej podano wyniki analizy chemicznej próbki prażonej w temperaturze 550°C (w % wagowych): SiO_2 — 96,2; Al_2O_3 — 0,2%; Na_2O — 0,05%; straty prażenia w temperaturze 1100°C — 3,55%; stosunek molarowy $SiO_2/Al_2O_3 = 816$.

Powierzchnia właściwa mierzona metodą BET wynosi 344 m²/g, a stężenie H^+ w próbce wynosi $1,5 \cdot 10^{-1}$ milirównoważników/gram.

Przykład VII (porównawczy). Przykład ten ilustruje brak własności katalitycznej odwadnia-

nia zmodyfikowanej krzemionki krystalicznej TRS-22 otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I lecz zawierającej kationy sodu w takiej ilości, że stężenie H^+ w próbce wynosi $4,1 \cdot 10^{-4}$ milirównoważników/gram.

Jako przykładową reakcję odwadniania wybrano tworzenie eteru metylowego z metanolem.

Do badań użyto elektrycznie ogrzewany reaktor rurowy o średnicy 8 mm wypełniony 4 ml (2 g) katalizatora o rozmiarach 30–80 mesh (wg ASTM USA).

Próbki mieszaniny poreakcyjnej pobierano za reaktorem i analizowano je metodą chromatografii gazowej.

Katalizator prażono początkowo w temperaturze $500^\circ C$ w ciągu 2 godzin w strumieniu azotu w celu usunięcia zaabsorbowanej wody.

Następnie do reaktora wprowadzano metanol z szybkością przestrzenną (WHSV) 1,5 g/g na godzinę utrzymując w piecu temperaturę $275^\circ C$, a potem $400^\circ C$.

W mieszaninie poreakcyjnej w obu temperaturach znaleziono tylko metanol.

Przykład VIII (porównawczy). Przykład ten wskazuje na brak zdolności odwadniania zmodyfikowanej krzemionki krystalicznej TRS-23 otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie III a nie dość starannie przemytej, tak że stężenie H^+ w katalizatorze wynosiło $1,1 \cdot 10^{-6}$ milirównoważników/gram.

Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie III do reaktora wprowadza się 4 ml (2,8 g) katalizatora o rozmiarach 30–80 mesh (wg ASTM USA) i utrzymuje się go w temperaturze $500^\circ C$ w ciągu 2 godzin w strumieniu azotu.

Do reaktora dopuszcza się metanol z szybkością przestrzenną (WHSV) 1,75 g/g na godzinę utrzymując temperaturę, kolejno 240, 300 i $400^\circ C$.

W żadnym z tych trzech przypadków w strumieniu wypływającym z reaktora nie znaleziono eteru metylowego stwierdzając tylko obecność metanolu.

Przykład IX. Przykład ten uwidacznia doskonale odwadniające, katalityczne działanie zmodyfikowanej krzemionki krystalicznej TRS-22, otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie I, w której stężenie H^+ wynosi $1,5 \cdot 10^{-1}$ milirównoważników/gram. Stosując sposób postępowania i reaktor opisane w przykładzie VII przeprowadzono następujące doświadczenie. Reaktor napełniono 5 ml (3,5 g) katalizatora o uziarnieniu 30–80 mesh (wg ASTM USA).

Po dwugodzinnym prażeniu w strumieniu suchego azotu, wykonywanym w celu usunięcia zaabsorbowanej wody, do reaktora wprowadza się metanol z szybkością przestrzenną (WHSV) 1,5 g/g na godzinę utrzymując reaktor w temperaturze 250 i $265^\circ C$.

Według analizy chromatograficznej w strumieniu opuszczającym reaktor znajduje się eter metylowy, nieprzereagowany metanol i woda, a nie ma żadnych produktów ubocznych. Wyniki analizy zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Odwadnianie metanolu do eteru metylowego

Katalizator: TRS-22		
Temperatura, $^\circ C$	250	265
Ciśnienie, MPa	0,1	0,1
WHSV, g/g na godzinę	1,5	1,5
Stopień przemiany metanolu w eter metylowy, % mol	82,4	88,1

Widać z tych danych, że krystaliczna krzemionka według wynalazku wykazuje znakomite działanie odwadniające; stopnie przemiany są wyższe niż przedstawione w opisie patentowym RFN 2 757 788, dotyczącym aktywnego tlenku glinowego poddanego obróbce związkami krzemu.

Wystarczy zauważyć, że dla TRS-22 w temperaturze $250^\circ C$ i AT w temperaturze $265^\circ C$ przy WHSV równym 1,5 stopnie przereagowania metanolu są równe lub wyższe niż osiągane w temperaturze $300^\circ C$ przy WHSV równym 1 w obecności aktywnego tlenku glinowego poddanego obróbce związkami krzemu.

Przykład X (porównawczy). Przykład ten ilustruje katalityczną aktywność zmodyfikowanej krzemionki krystalicznej TRS-22 w reakcji konwersji eteru metylowego do węglowodorów. Krzemionka TRS-22 otrzymana sposobem opisanym w przykładzie I zawiera kationy sodu a stężenie H^+ w tym katalizatorze wynosi $4,1 \cdot 10^{-4}$ milirównoważników/gram.

W elektrycznie ogrzewanym reaktorze rurowym o średnicy 8 mm umieszcza się 2 ml (1 g) katalizatora o uziarnieniu 30–80 mesh (wg ASTM USA).

Katalizator ogrzewa się do temperatury $550^\circ C$ (przy wlocie) w ciągu 2 godzin w strumieniu azotu w celu usunięcia zaabsorbowanej ewentualnie wody. Następnie do reaktora doprowadza się eter metylowy ogrzewając wszystkie przewody w celu zapobieżenia skropleniu. Za reaktorem zamontowane jest odpowiednio ogrzewanie urządzenie do pobierania próbek pozwalające na wprowadzenie strumienia mieszaniny poreakcyjnej do chromatografu gazowego, gdzie wykonywana jest pełna analiza produktów reakcji.

Metanol powstający podczas uwadniania eteru metylowego traktuje się jako produkt uboczny. Stopień przemiany eteru odnosi się tylko do tej części, która reaguje do węglowodorów, tlenku i dwutlenku węgla.

Selektywności oznaczają stosunki liczby moli eteru metylowego, który uległ przemianie do wskazanych produktów do całkowitej liczby moli przereagowanego eteru.

Tak otrzymane wyniki zamieszczono w tablicy 2. Pokazują one, że rozważany katalizator nie jest bardzo aktywny ani bardzo selektywny i że tworzą się dość znaczne ilości tlenku i dwutlenku węgla oraz metanu.

Przykład XI. Przykład ten ilustruje katalityczne działanie zmodyfikowanej krzemionki krystalicznej, TRS-22 w przemianie eteru metylowego do węglowodorów, zwłaszcza lekkich olefin,

Tablica 2

Przemiana estru metylowego do węglowodorów
Katalizator: TRS-22

Nr do-wiad-czenia	Tempera-tura °C	Ciśnienie MPa	WHSV g/g na godzinę	Stopień przemiany w jednym przebiegu % mol.	Selektywność, % mol.			
					CO+CO ₂ +CH ₄	-C ₂ -H ₄	-C ₃ H ₆	>C ₄
1	375	0,1	0,65	2,3	5,0	14,9	30,1	50,0
2	475	0,1	0,20	97,0	10,9	6,5	26,1	56,5

Tablica 3

Przemiana estru metylowego do węglowodorów
Katalizator: TRS-22

Nr do-wiad-czenia	Tempera-tura °C	Ciśnienie MPa	WHSV g/g na godzinę	Stopień przemiany w jednym przebiegu % mol.	Selektywność, % mol.			
					CO+CO ₂ +CH ₄	-C ₂ H ₄	-C ₃ H ₆	-C ₄ ⁺
1	305	0,1	2,7	38,8	0,5	30,1	24,3	45,1
2	335	0,1	2,7	87,9	0,5	23,0	19,9	56,6
3	365	0,1	4,7	97,3	0,5	19,0	18,8	61,7
4	365	0,1	6,7	87,4	0,5	23,2	19,7	56,6
5	485	0,1	6,7	97,1	0,5	18,3	18,7	61,0
6	485	0,1	8,7	87,1	0,5	20,1	18,2	61,2
7	440	0,1	9,0	92,1	0,5	16,5	15,2	67,8

TRS-22 otrzymana sposobem opisanym w przykładzie I wykazuje kwasowość równą $1,5 \cdot 10^{-1}$ milirównoważników/gram.

Postępując w sposób opisany w przykładzie IX napełnia się reaktor 3 ml (1,5) katalizatora o uziarnieniu 30—60 mesh (wg ASTM USA).

Najpierw katalizator ogrzewa się w strumieniu azotu w temperaturze 550°C w ciągu 2 godzin w celu usunięcia zaadsorbowanej wody.

Wyniki zestawiono w tablicy 3. Porównanie z danymi zamieszczonymi w tablicy 2 wskazuje jasno, że zmieniając kwasowość katalizatora poprawia się jego zachowanie.

Przykład XIII. Przykład ten ilustruje katalityczne działanie TRS-22 ($1,5 \cdot 10^{-1}$ milirównoważników g H⁺/gram) w reakcji alkilowania benzenu etylenem.

W elektrycznie ogrzewanym reaktorze rurowym o średnicy wewnętrznej 8 mm umieszcza się 1,2 ml (0,8 g) katalizatora TRS-22 o uziarnieniu 30—50 mesh. Pompą dozującą podaje się benzen do podgrzewacza, w którym miesza się z etylenem w odpowiednio dobranej ilości i całość płynie do reaktora. Produkty reakcji analizuje się chromatograficznie. W tablicy 4 zestawiono wyniki badań wyżej opisanym sposobem.

Przykład XIII. Przykład ten ilustruje sposób regeneracji rozpatrywanych katalizatorów.

Tablica 4

Alkilowanie benzenu etylenem

Katalizator: TRS-22

Ciśnienie: 1,96 MPa

Szybkość przestrzenna, LHSV — 14 l/l na godzinę

Stosunek molowy C₆H₆/C₂H₄ = 7

Czas pracy godziny	Temperatura °C	Zawartość etylobenzenu w produktach % mol.	Zawartość dwuetylobenzenu w produktach % mol.	Stopień przemiany etyleny, %
10	440	13,8	1,50	100,0
50	440	13,7	1,55	100,0
100	440	13,9	1,45	100,0
150	440	13,9	1,45	100,0
200	440	13,3	1,50	100,0
250	440	11,9	0,80	80,8
300	440	8,2	0,25	51,8
320	470	11,5	0,70	76,7
350	470	10,9	0,65	72,6
400	470	10,3	0,60	68,2

Katalizator TRS-22 stosowany w przykładzie XII zregenerowano po 400-godzinnej eksploatacji przepuszczając przez niego odpowiednio dobrany strumień powietrza w temperaturze 550°C w ciągu 5 godzin.

Po zakończeniu regeneracji układ przepłukano azotem w ciągu 1 godziny nadal utrzymując temperaturę 550°C, a następnie prowadzono reakcję w warunkach uprzednio opisanych.

W tabelicy 5 zestawiono wyniki uzyskane w tych badaniach.

Tabela 5

Alkilowanie benzenu etylenem

Katalizator: zregenerowany TRS-22

Ciśnienie: 1,96 MPa

Szybkość przestrzenna, LHSV: 14 l/l na godzinę

Stosunek molowy $C_6H_6/C_2H_4 = 7$

Czas pracy godziny	Temperatura °C	Zawartość etylenu w produktach % mol	Zawartość dwuetylobenzenu w produktach % mol	Stopień przemiany etylenu, %
10	440	13,7	1,55	100,0
50	440	13,6	1,40	97,6
100	440	13,8	1,50	100,0
150	440	13,9	1,45	100,0
200	440	13,7	1,55	100,0
250	440	12,2	0,95	83,9
300	440	10,3	0,60	68,45
350	440	9,8	0,38	62,85

Przykład XIV. Przykład ten ilustruje aktywność katalizatora TRS-0 w reakcji alkilowania benzenu etanolem.

W elektrycznie ogrzewanym reaktorze rurowym o średnicy wewnętrznej 8 mm umieszcza się 1,2 ml (0,8 g) katalizatora o uziarnieniu 30–50 mesh. Pompą dozującą podaje się mieszaninę reakcyjną składającą się z benzenu i etanolu w stosunku molowym 5:1, kierując ją najpierw do podgrzewacza, a potem do reaktora.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 440°C. Produkty reakcji analizuje się metodą chromatografii gazowej.

W tabelicy 6 zestawiono wyniki tych badań.

Przykład XV. 5 ml krzemionki modyfikowanej glinem, TRS-20, otrzymanej sposobem opisanym w przykładzie V impregnuje się wodnym roztworem H_2PtCl_6 , tak aby zawartość Pt w katalizatorze wynosiła 0,2% wagowego.

Platynę redukuje się do stanu pierwiastkowego strumieniem wodoru w temperaturze 600°C i katalizator umieszcza się w elektrycznie ogrzewanym reaktorze rurowym o średnicy wewnętrznej 20 mm.

Aktywność katalizatora w procesie oczyszczania gazów spalinowych z siłników samochodowych

Tabela 6

Alkilowanie benzenu etanolem

Katalizator: TRS-0

Temperatura: 440°C

Ciśnienie: 1,96 MPa

Szybkość przestrzenna, LHSV: 10 l/l na godzinę

Stosunek molowy $C_6H_6/C_2H_5OH = 4$

Czas pracy godziny	Zawartość etylenu w produktach, % mol.	Zawartość dwuetylobenzenu w produktach % mol	Stopień przemiany C_2H_5OH , %
50	19,0	1,2	100
100	19,0	1,2	100
150	19,0	1,2	100
200	19,0	1,2	100
300	19,0	1,2	100
400	19,0	1,2	100

sprawdzano na przykładzie dwóch typowych reakcji, tj. utleniania propylenu do dwutlenku węgla i utleniania tlenku węgla do dwutlenku.

Test A

Przygotowuje się gaz zawierający 800 części na milion propylenu, 8% tlenu i resztę azotu, podgrzewa do temperatury 120°C i przepuszcza przez katalizator z gazową szybkością przestrzenną GHSV 50 000 h⁻¹. Propylen ulega przemianom w 99%. Tę samą mieszaninę gazów podgrzewa się do temperatury 90°C i przepuszcza przez katalizator z szybkością przestrzenną GHSV 20 000 h⁻¹. I w tym przypadku propylen ulega przemianom w 99%.

Test B

Przygotowuje się gaz składający się z 2,5% CO, 8% tlenu i 89,5% azotu, podgrzewa do temperatury 80°C i przepuszcza przez katalizator z szybkością przestrzenną GHSV 20 000 h⁻¹. Tlenek węgla ulega w tych warunkach przemianom w 59%.

Tę samą mieszaninę gazową, podgrzaną do tej samej temperatury, przepuszcza się przez katalizator z gazową szybkością przestrzenną GHSV 50 000 h⁻¹. Tlenek węgla ulega w tych warunkach przemianom w 99%.

Podane wyżej temperatury, od 80 do 120°C, są wyjątkowe, bowiem najlepsze dostępne w handlu katalizatory stosowane w tłumikach — dopalaczach katalitycznych dają wprowadzić te same stopnie przemiany propylenu i tlenku węgla (przy podanych wyżej szybkościach przestrzennych) lecz w temperaturach co najmniej 150°C.

Przykład XVI. Przykład ten ilustruje aktywność katalityczną TRS-57, otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie VI, w reakcji alkilowania benzenu etylenem.

Reakcję prowadzi się w reaktorze rurowym z nieruchomą warstwą katalizatora, elektrycznie ogrzewanym.

Średnica wewnętrzna reaktora wynosi 8 mm.

W reaktorze umieszcza się 1,2 ml (0,85 g) katalizatora o uziarnieniu 30–50 mesh.

Pompą dozującą podaje się benzen do podgrze-

wacza, gdzie miesza się z odpowiednią ilością etylenu, a następnie do reaktora. Strumień z reaktora analizuje się metodą chromatografii gazowej. W tablicy 7 przedstawiono wyniki badań.

Tablica 7

Alkilowanie benzenu etylenem
Katalizator: TRS-57
Ciśnienie: 1,96 MPa
Temperatura: 440°C
Szybkość przestrzenna, LHSV: 14 l/m na godzinę
Stosunek molowy $C_6H_6/C_2H_4 = 7$

Czas pracy godziny	Zawartość etylobenzenu w produktach % mol.	Zawartość dwuetylobenzenu w produktach % mol	Stopień przemiany etylenu, %
10	13,9	1,35	100,0
50	13,9	1,35	100,0
100	14,0	1,30	100,0
150	13,8	1,30	98,8
200	13,9	1,35	100,0
250	13,7	1,28	97,9
300	12,5	1,02	87,6
350	11,3	0,90	78,9

Przykład XVII. Katalizator TRS-57 stosowany do alkilowania benzenu etylenem w sposób opisany w przykładzie XVI poddaje się regeneracji in situ przy użyciu strumienia powietrza rozcieńczonego azotem w temperaturze 500°C.

Po zakończeniu regeneracji katalizator ponownie użyto w reakcji alkilowania benzenu etylenem. Dane zamieszczone w tablicy 8 wskazują, jak prosta i korzystna jest regeneracja takiego katalizatora.

Tablica 8

Alkilowanie benzenu etylenem
Katalizator: regenerowany TRS-57
Ciśnienie: 1,96 MPa
Temperatura: 440°C
Szybkość przestrzenna, LHSV: 14
Stosunek molowy $C_6H_6/C_2H_4 = 7$

Czas pracy godziny	Zawartość etylobenzenu w produktach % mol	Zawartość dwuetylobenzenu w produktach % mol	Stopień przemiany etylenu, %
10	14,0	1,30	100,0
50	13,9	1,35	100,0
100	13,8	1,40	100,0
150	13,9	1,35	100,0
200	13,8	1,40	100,0
250	13,2	1,19	93,8
300	12,8	0,95	88,5

Przykład XVIII. Przykład ten ilustruje aktywność katalizatora TRS-57 otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie VI w reakcji alkilowania benzenu etanolem.

Reakcję prowadzi się w elektrycznie ogrzewanym reaktorze rurowym z nieruchomą warstwą katalizatora w ilości 1,2 ml (0,85 g) o uzławnieniu 30—50 mesh. Mieszaninę podaje się pompą dozującą do podgrzewacza, a następnie do reaktora. Strumień wypływający z reaktora analizuje się metodą chromatografii gazowej. W tablicy 9 zestawiono wyniki badań.

Tablica 9

Alkilowanie benzenu etanolem
Katalizator: TRS-57
Ciśnienie: 1,96 MPa
Temperatura: 440°C
Szybkość przestrzenna: LHSV: 10
Stosunek molowy $C_6H_6/C_2H_5OH = 5$

Czas	Zawartość etylobenzenu w produktach % mol	Zawartość dwuetylobenzenu w produktach % mol	Stopień przemiany etanolu, %
50	18,8	1,3	100
100	19,0	1,2	100
150	18,8	1,3	100
200	19,0	1,2	100
250	19,0	1,2	100
300	19,0	1,2	100
400	19,0	1,2	100

Szczególnym zastosowaniem modyfikowanych krzemionek według wynalazku jest użycie ich jako katalizatorów reakcji alkilowania węglowodorów C_4 , olefin i/lub parafin do węglowodorów o wysokiej liczbie oktanowej. Jak wspomniano powyżej, takie modyfikowane krzemionki są porowate, odznaczają się dużą powierzchnią właściwą, powyżej 150 m^2/g i odpowiadają uprzednio podanemu wzorowi ogólnemu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania krzemionki modyfikowanej glinem, która ma porowatą, krystaliczną strukturę i powierzchnię właściwą ponad 150 m^2/g oraz skład odpowiadający wzorowi 1 Si (0012—0,0050/ Al_2O_3), w którym y wynosi od 2,0018 do 2,0075, znamienny tym, że pochodną krzemiu i pochodną glinu poddaje się reakcji w środowisku wodnym, alkoholowym lub wodnoalkoholowym, z substancją klatratującą lub wykazującą działanie typu tworzenia archiwolt, ewentualnie z dodatkiem co najmniej jednego środka mineralizującego i zasady nieorganicznej, całość pozostawia się w zamknięciu do wykrywania w okresie od kilku godzin do kilku dni w temperaturze 100—220°C, potem pozostawia się do ochłodzenia, sączy

się, osad suszy i praży na powietrzu w temperaturze 300—700°C w ciągu 2—24 godzin, ewentualnie przemywa roztworem soli amonowej w wodzie destylowanej i ponownie praży w wyżej podanych warunkach.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pochodną krzemu stosuje się żel krzemionkowy otrzymany jakimkolwiek sposobem i ortokrzemian czteroalkilowy.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako ortokrzemian czteroalkilowy stosuje się ortokrzemian czteroetylowy lub ortokrzemian czteroetylowy.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pochodną glinu stosuje się sól glinu, a zwłaszcza azotan lub octan glinowy.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję klatratującą lub wykazującą działanie typu tworzenia archiwolt stosuje się aminę trzeciorzędową, aminoalkohol, aminokwas, alkohol wielowodorotlenowy lub czwartorzędową zasadę amoniową.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako czwartorzędową zasadę amoniową stosuje się wodorotlenek czteroalkiloamoniowy o wzorze NR_4OH , w którym R oznacza rodnik alkilowy zawierający 1—5 atomów węgla, lub wodorotlenek

czteroarylbamoniowy o wzorze NA_4OH , w którym A oznacza rodnik fenyłowy lub alkilofenyłowy.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek mineralizujący stosuje się wodorotlenek lub halogenek metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako wodorotlenek lub halogenek metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych stosuje się $LiOH$, $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, KBr , Na , Br , NaJ , CaJ_2 i $CaBr_2$.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zasadę nieorganiczną stosuje się wodorotlenek metalu alkalicznego, metalu ziem alkalicznych lub amoniowy.

10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako zasadę nieorganiczną stosuje się $NaOH$, KOH i $Ca(OH)_2$.

11. Sposób według zastrz. 1 albo 5 albo 9, **znamienny tym**, że nieorganiczną zasadę i/lub substancję klatratującą lub wykazującą działanie typu tworzenia archiwolt stosuje się w ilościach mniejszych, stechiometrycznie, niż krzemionkę.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że zasadę nieorganiczną i/lub substancję klatratującą albo wykazującą działanie typu tworzenia archiwolt stosuje się w ilości 0,05—0,5 mola na mol krzemionki.

Fig.1

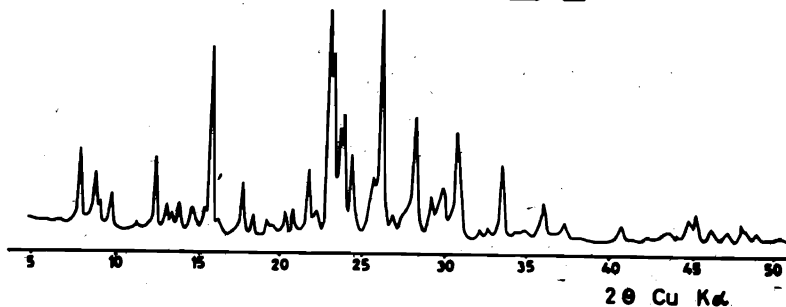


Fig.2

