



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

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

(21) Nr. cerere: **97-00593**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **25.03.1997**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:

BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.05.2002 BOPI nr. **5/2002**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 3639099; 4376106

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **S.C. CAROM S.A., ONEȘTI, JUDEȚUL BACĂU, RO;**

(73) Titular: **S.C. CAROM S.A., ONEȘTI, JUDEȚUL BACĂU, RO;**

(72) Inventatori: **BĂLBĂ NICOLAE, IAȘI, RO; ANASTASIU VALENTIN, ONEȘTI, JUDEȚUL BACĂU, RO; LUPAȘCU MIHAI, ONEȘTI, JUDEȚUL BACĂU, RO; COSĂVEANU ADRIAN, ONEȘTI, JUDEȚUL BACĂU, RO; HOLERGA CRINEL, ONEȘTI, JUDEȚUL BACĂU, RO; IOFCEA GHEORGHE, ONEȘTI, JUDEȚUL BACĂU, RO; ASAFTEI IULIEAN, IAȘI, RO; PĂDURARU TOMIȚA, IAȘI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ZEOLIȚILOR DE TIP Y**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de preparare a zeoliților de tip Y pentru obținerea unor zeoliți de tip FAU-Y cu structură microporoasă și rezistență termică și hidrotermică înaltă, pentru utilizare în prepararea catalizatorilor mono- și polifuncționali, necesari la procesarea industrială a hidrocarburilor. Invenția are la bază cristalizarea hidrotermală la 95...98°C, timp de 14...40 h, a unor hidrogeluri având compoziția molară: 6,30...9,38 Na₂O. Al₂O₃. 6,87...24,59 SiO₂. 241...343 H₂O, obținute

din silicat de sodiu (soluție 29,6% SiO₂, 9,5%Na₂O), sulfat de aluminiu, hidroxid de aluminiu, hidroxid de sodiu și apă deionizată, maturate la temperatura camerei, timp de 1...2 h. Prin utilizarea soluției acide de sulfat de aluminiu, din soluția de silicat de sodiu, precipită precursori oligomerici de silicat și silicoaluminat, care favorizează cristalizarea structurii FAU-Y din amestecuri având compoziții specifice, în dauna celor de tip P sau filipsit.

Revendicări: 1
Figuri: 3

RO 115251 B1

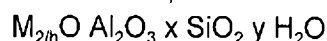


Invenția are în vedere obținerea unor aluminosilicați cristalini, bogați în siliciu, de tip faujazitic, care să fie bază de plecare pentru prepararea catalizatorilor mono și polifuncționali, utilizați pe scară largă la procesarea hidrocarburilor.

În general, zeoliții sunt aluminosilicați cristalini a căror structură alcătuită dintr-un aranjament tridimensional, de tetraedre $[\text{SiO}_4]$ și $[\text{AlO}_4]$ unite prin atomi de oxigen, formează o rețea rigidă de pori, canale și cavități de dimensiuni moleculare. În condiții normale, canalele și cavitățile sunt saturate cu apă zeolitică. Prin deshidratare pe cale termică, are loc eliminarea reversibilă a apei zeolitice, iar canalele și cavitățile devin gazde pentru moleculele organice, cu dimensiuni sensibil egale cu cele ale ferestrelor de acces.

Sarcina negativă a fiecărui tetraedru $[\text{AlO}_4]$ este compensată de cationii agentului de mineralizare, prezent în sinteză, respectiv Na^+ . Cationii fiind mobili, pot fi înlocuiți reversibil prin schimb ionic cu alți cationi mono, di sau trivalenți, proprietate importantă pentru obținerea catalizatorilor zeolitici mono și bifuncționali.

Compoziția oxidică a aluminosilicaților cristalini poate fi exprimată prin formula:



în care:

M - cation al unui metal alcalin sau alcalino-pământos cu valența n;

x - raportul molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ corespunzător rețelei de aluminosilicat;

y - număr de moli de apă zeolitică.

Prin alegerea corectă a parametrilor de sinteză - compoziția inițială a gelului, pH-ul, temperatura și durata corespunzătoare cristalizării, în cadrul sistemului $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, pot cristaliza structuri cu mare importanță practică, ca de exemplu NaA, NaX, NaY, MOR, CHA, ZSM-5. Odată cu creșterea conținutului în siliciu, rețeaua de aluminosilicat este tot mai stabilă din punct de vedere termic, hidrotermic și chimic, prezintă aciditate variabilă și în consecință și activitate catalitică.

Zeoliții de tip Y posedă o structură asemănătoare cu cea a faujazitului natural și cu cea a zeolitului sintetic de tip X, diferențiindu-se în primul rând valoarea mai ridicată a raportului $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,5 - 3,0 în X și 3 - 6 în Y). Structura zeolitului Y este constituită din cavități sodalitice (unități β sau cuboctaedre) unite prin prisme hexagonale (D_6R), ceea ce conduce la supercavități cu diametrul de circa 12,5 Å care comunică între ele prin ferestre circulare cu diametrul de ~7,5 Å, corespunzător inelului de 12 tetraedre. Cu un volum liber al cavităților de circa 0,48 cc/cc zeolitul Y este unul dintre cei mai poroși.

Zeoliții de tip Y prezintă cea mai mare importanță în cazul proceselor din industria petrolului și cea petrochimică cum ar fi: cracarea catalitică în strat fluidizat, hidrocracarea, alchilarea benzenului cu alchene liniare sau cu alcani și alcooli, alchilarea izoalcanilor cu alchene, alchilarea etilbenzenului cu metanol, izomerizarea xilenilor.

În sinteza zeoliților, unul dintre factorii cei mai importanți îl constituie compoziția chimică a amestecului inițial, din care rezultă gelul de aluminosilicat alcalin, care apoi, prin nucleere și cristalizare, generează cristale de zeolit. Drept sursă de siliciu, se poate folosi soluția comercială de silicat de sodiu, solul de acid silicic sau silicea amorfă. Drept sursă de aluminiu, se folosește soluția de aluminat de sodiu sau alumina hidratată. Prin amestecarea într-o anumită proporție a celor două soluții alcaline, de silicat de sodiu - în care sunt prezente speciile anionice monomerice și polimerice în funcție de pH și concentrație - și aluminat de sodiu - în care sunt prezente la $\text{pH} > 10,5$ numai speciile anionice monomerice $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ - se obține un gel de aluminosilicat, respectiv, un sistem coloidal eterogen format dintr-o fază solidă și una lichidă. Sistemul coloidal obținut după omogenizare se supune cristalizării hidrotermale prin încălzire la temperatura de circa 100°C sau, sub presiune autogenă, până la 120°C.

Plecând de la soluții de silicat de sodiu și aluminat de sodiu, în proporțiile corespunzătoare, se obțin zeoliți de tip Y, numai după o perioadă îndelungată de cristalizare și cu o eficiență destul de slabă. Pentru a mări raportul $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ în zeolit, pentru a scurta durata cristalizării și pentru a reduce sau elimina formarea și a altor faze cristaline (de tip P, filipsit) s-a procedat la maturarea gelului la temperatura camerei pentru o perioadă determinată (**US 3130007**) la adăugarea unor săruri în soluția de silicat de sodiu, înainte de adăugarea soluției de aluminat (**DD 77197**) la folosirea silicei coloidale (**US 3354077**) la răcirea celor două soluții, până la -9°C (**FR 1566843**), la încălzirea rapidă a gelului maturat până la temperatura de cristalizare (**US 3920798**), la folosirea hidroxilului de tetrametil amoniu drept accelerator de cristalizare (**US 3642434**) sau la utilizarea unui precursor de cristalizare (**US 4340573**).

Este cunoscut un procedeu de obținere a unui zeolit cu structură faujazitică, cu raport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mai mare de 4, prin formarea unui amestec de reacție, având proporții specificate de Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 și H_2O utilizând ca reactanți soluții de silicat de sodiu și o sare de aluminiu pentru a se obține o proporție de Al_2O_3 și pentru cristalizarea amestecului de reacție în prezența germenilor de zeolit. Sărurile de aluminiu corespunzătoare pot fi sulfatul de aluminiu, clorura de aluminiu și nitratul de aluminiu (**US 3639099**).

Din brevetul **US 4376106**, este cunoscut un procedeu de obținere a unui zeolit de tip Y, având un raport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mai mare de 4, prin amestecarea unei soluții apoase de silicat alcalin, cu o soluție apoasă de aluminat alcalin în prezența unui metal alcalin, într-o cantitate suficientă astfel încât raportul $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (M: metal alcalin) prezent în soluția amestecului să fie cel puțin 5, urmată de formarea unui gel în soluția amestecului și de separarea gelului astfel format. În etapa a doua, gelul format este înglobat într-o soluție apoasă de silicat alcalin, pentru a se obține o dispersie și apoi pentru a se forma, în dispersie, cristale de zeolit de tip Y.

Procedeele menționate mai sus prezintă inconveniente constând în faptul că folosesc ca sursă de siliciu materii prime mai scumpe ca, de exemplu, silice amorfă coloidală, silice obținută prin ardere sau sol de acid silicic, necesită perioadă îndelungată pentru maturarea și apoi cristalizarea gelului sau folosesc inițierea gelifierii la temperaturi joase.

Procedeu conform invenției elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că se formează inițial un gel reactiv de silicoaluminat cu raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ridicat și pH scăzut prin reacția dintre o soluție de silicat de sodiu și o soluție de sulfat de aluminiu peste care, după 15 min de omogenizare, se adaugă sub agitare o soluție de aluminat de sodiu iar hidrogenul format având compoziția molară oxidică:

$6,30 \dots 9,35 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,87 - 24,59 \text{ SiO}_2 \cdot 241 - 343 \text{ H}_2\text{O}$ se lasă la maturare pentru 1...24 h la temperatura camerei după care se supune cristalizării la $95 \dots 98^\circ\text{C}$, timp de 14...40 h, cu formarea structurii Y de înaltă puritate fazică și cu cristalinitate cuprinsă între 95...100%.

Procedeu conform invenției prezintă avantajul că, prin folosirea soluției acide de sulfat de aluminiu ca agent de precipitare sau a gelului precursor bogat în silice și cu alcalinitate determinată, se poate utiliza, ca sursă de silice, soluția de silicat de sodiu, cu obținerea zeoliților NaY cu puritate monofazică, bună cristalinitate și cu un randament ridicat în produs solid cristalin.

Se dau, mai jos, 5 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1.

La 203 g soluție de silicat de sodiu tehnic (29,60% SiO_2 , 9,50% Na_2O), se adaugă, sub agitare, 250 ml soluție de sulfat de aluminiu ce conține 16,3 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ când se formează un gel de silicoaluminat reactiv. Separat se prepară o soluție de aluminat de sodiu din 15,6 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, 44,1 g NaOH și 100 g apă deionizată prin încălzire la fierbere sub

RO 115251 B1

agitare. Soluția de aluminat de sodiu se adaugă, sub agitare, peste suspensia de silicoaluminat cu formarea unui gel consistent la care se mai adaugă 150 g apă deionizată.

Compoziția amestecului inițial corespunde formulei:

100 6,95 Na₂O 8,06 SiO₂ Al₂O₃ 268,81 H₂O

și are rapoartele molare:

SiO₂/Al₂O₃ = 8,06, Na₂O/SiO₂ = 0,85 și H₂O/Na₂O = 38,68

105 După 10 h de maturare, la temperatura camerei, hidrogenul se supune cristalizării, timp de 14...16 h, la 95°C, cu refluxare. După filtrarea suspensiei fierbinți, produsul cristalin se spală pe filtru cu apă deionizată, până ce apa de filtrare are pH = 8...9. După uscare și calcinare atentă la 500°C, timp de 6 h se obțin circa 52 g de zeolit NaY anhidru, uniform, monofazic și cu cristalinitate de 95...100%.

Compoziția chimică oxidică în rapoarte molare a zeolitului NaY sintetizat în stare hidratată corespunde formulei:

110 0,96 Na₂O Al₂O₃ 4,71 SiO₂ 9,2 H₂O

ceea ce corespunde compoziției procentuale: 46,23 % SiO₂, 16,67% Al₂O₃, 9,82 % Na₂O și 27,20% H₂O.

Eficiența cristalizării exprimată sub forma raportului (SiO₂+Al₂O₃)_{NaY anh}/(SiO₂+Al₂O₃)_{gel inițial} este de circa 60% la un grad de utilizare a SiO₂ de circa 55%.

115 Analiza speciilor cristaline și a cristalinității rezultă din difractograma probei sintetizate (fig.1) și din compararea datelor observate cu cele ale unei probe de referință (tabelul 1) publicate de către D.W. Breck și de E.M. Flanigen [*Molecular sieve*, S.C.I., London, 1968, 47].

120

Tabelul 1

Date de difracție X caracteristice zeoliților NaY - hidratați

NaY după D.W. Breck and E.M. Flanigen			NaY - exemplul 1			
d _{hkl} (Å)	(hkl)	I _{rel}	d _{hkl}	2θ _{hkl} , rad. CoKα	(hkl)	I _{rel}
14,29	111	100	14,304	7,17	111	100
8,75	220	29	8,753	11,73	220	25
7,46	311	24	7,461	13,77	311	23
5,68	331	44	5,680	18,12	331	51
4,76	333,511	23	4,760	21,66	333,511	20
4,38	440	35	4,388	23,52	440	35
3,91	620	12	3,912	26,43	620	14
3,775	533	47	3,776	27,40	533	85
3,573	444	4	3,574	28,98	444	7
3,466	711,551	9	3,465	29,92	711,551	11
3,308	642	37	3,309	31,36	642	77
3,222	731,553	8	3,219	32,26	731,553	42

135

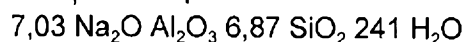
NaY după D.W. Breck and E.M. Flanigen			NaY - exemplul 1			
3,024	733	16	3,025	34,40	733	23
2,917	822,660	21	2,918	35,70	822,660	37
2,858	751,555	48	2,859	36,47	751,555	92
2,767	840	20	2,767	37,72	840	36
2,717	911,753	7	2,717	38,44	911,753	11
2,638	664	19	2,638	39,64	664	33
2,595	931	11	2,595	40,32	931	14
			2,535	41,32		8
			2,4297	43,20		4
			2,388	43,98		23

Existența unui factor comun (0,003909905) pentru toate valorile $\sin^2\theta_{hkl}$ observate este în favoarea sistemului cubic, iar numerele întregi obținute permit calcularea indicilor Miller, ai tuturor reflexiilor până la $2\theta = 62^\circ$. Intensitatea picului cu înălțimea maximă se consideră 100 (I_0) iar pentru celelalte se calculează intensitatea relativă ca raport $(I/I_0)100$. Valorile obținute pentru distanțele interplanare d_{hkl} corespund perfect cu cele indicate, iar intensitățile obținute sunt în favoarea cristalinității maxime.

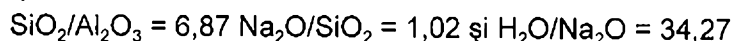
Exemplul 2.

La 1926 g soluție de silicat de sodiu tehnic se adaugă 1000 ml soluție ce conține 255 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ și se agită, timp de 15 min. Separat, se prepară soluția de aluminat de sodiu din 156 g $Al(OH)_3$, 542 g NaOH și 2000 g apă deionizată prin încălzire la fierbere. Peste soluția de aluminat de sodiu aflată la temperatura camerei se adaugă în masă gelul din prima soluție sub agitare energetică, adăugându-se încă 1800 ml apă deionizată.

Compoziția amestecului inițial corespunde formulei:

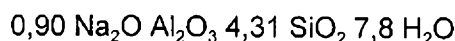


și are rapoartele molare:



După 24 h de maturare la temperatura camerei, hidrogelul se supune încălzirii cu refluxare la $95^\circ C$, iar după 12 h, are loc cristalizarea. După filtrare, spălare și uscare la $105^\circ C$, se obțin circa 518 g produs cristalin hidratat care a fost identificat ca NaY.

Compoziția chimică oxidică, în rapoarte molare, a zeolitului NaY obținut corespunde formulei:



ceea ce în procente de greutate reprezintă: 46,50 % SiO_2 , 18,34 % Al_2O_3 , 10,03% Na_2O și 25,13% H_2O .

Eficiența cristalizării este de circa 50% iar gradul de utilizare a siliciului de 43%.

Exemplul 3.

La 1926 g soluție de silicat de sodiu tehnic se adaugă 1000 ml soluție ce conține 216 g sulfat de aluminiu hidratat și se agită timp de 15 min. Separat se prepară o soluție de aluminat de sodiu din 48 g $Al(OH)_3$, 232 g NaOH și 500 g apă deionizată prin încălzire până la dizolvare totală. Soluția de aluminat de sodiu aflată la temperatura camerei se adaugă deodată peste gelul din prima soluție sub agitare puternică, adăugându-se încă 900 ml de apă deionizată pentru a ușura agitarea.

Compoziția amestecului inițial corespunde formulei:

185 9,30 Na₂O Al₂O₃ 15,14 SiO₂ 310 H₂O

și are rapoartele molare:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,14$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{activ}}/\text{SiO}_2 = 0,51$ și $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}} = 33$

După 24 h de maturare la temperatura camerei, hidrogelul se menține la 95°C, timp de 40 h sub refluxare. Se obțin circa 360 g zeolit NaY hidratat, uscat la 105°C a cărei compoziție

190 oxidică, în rapoarte molare, corespunde formulei:

0,97 Na₂O Al₂O₃ 4,72 SiO₂ 9,2 H₂O

Zeolitul NaY conține: 46,20 % SiO₂, 16,64 % Al₂O₃, 9,81% Na₂O și 27,35% H₂O.

Difractograma caracteristică probei sintetizate, obținută folosind radiația CuK_α conține toate reflexiile specifice structurii FAU-Y înregistrate între 3 - 19 grade theta și este prezentată

195 în fig.2.

Exemplul 4.

608 g soluție de silicat de sodiu se diluează cu 600 ml apă deionizată, după care se adaugă sub agitare o soluție ce conține 73,5 g Al₂(SO₄)₃ 18 H₂O în 150 ml apă deionizată.

200 Separat, se prepară o soluție ce conține 46,8 g Al(OH)₃, 132,3 g NaOH și 200 ml apă deionizată, prin încălzire la fierbere.

Soluția de aluminat de sodiu se adaugă peste hidrogelul de silicoaluminat când are loc formarea unui nou hidrogel consistent la care se mai adaugă încă 550 ml apă. După circa 15 min de agitare, amestecul se lasă pentru omogenizare, un timp de 10 h, după care se supune încălzirii cu refluxare la 95°C. După 14 h, are loc cristalizarea cu formarea unor cris-

205 tale uniforme și cu dimensiuni mici. Se obțin 177 g zeolit NaY uscat la 110°C.

Amestecul inițial corespunde compoziției următoare în rapoarte molare:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7,31$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}}/\text{SiO}_2 = 0,862$ și $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_{\text{total}} = 41,25$.

Testele de adsorbție pentru apă și benzen precum și difractograma de raze X arată existența structurii faujazitice iar raportul SiO₂/Al₂O₃ din zeolit este specific pentru NaY.

210 **Exemplul 5.**

Plecând de la soluția de silicat de sodiu, Al(OH)₃, NaOH, Al₂(SO₄)₃ 18 H₂O și apă deionizată se prepară 74 g hidrogel având compoziția:

17 Na₂O Al₂O₃ 17 SiO₂ 308 H₂O

215 Hidrogelul astfel obținut se menține la temperatura camerei timp de 24 h pentru formarea speciilor oligomere de silicat și silicoaluminat. Separat se prepară un nou amestec de reacție plecând de la o soluție ce conține 2030 g silicat de sodiu care se adaugă peste o soluție de aluminat de sodiu ce conține 63 g Al(OH)₃, 48,7 g NaOH și 100 ml apă deionizată. Peste hidrogelul consistent format se adaugă final 1200 ml apă deionizată și cele 74 g de suspensie maturată și se agită, timp de o oră. După omogenizarea amestecului, acesta

220 este supus cristalizării timp de 30...40 h.

Compoziția amestecului final supus cristalizării corespunde formulei:

9,38 Na₂O Al₂O₃ 24,59 SiO₂ 343,14 H₂O

având rapoartele molare:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,59$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,38$ și $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 36,58$

225 După uscare, se obțin circa 300 g de zeolit NaY cu o eficiență a cristalizării de 30%. Prin schimb ionic cu soluție de NH₄NO₃ și tratamente termice cu vapori de apă între 500...700°C se obține zeolitul NY stabilizat a cărui difractogramă este prezentată în fig.3.

Revendicare

230

Procedeu de preparare a zeoliților de tip Y, caracterizat prin aceea că se formează, inițial, un gel reactiv de silicoaluminat, cu raport molar SiO₂/Al₂O₃ ridicat și pH scăzut prin reacția dintre o soluție de silicat de sodiu și o soluție de sulfat de aluminiu peste care, după 15 min de omogenizare se adaugă, sub agitare, o soluție de aluminat de sodiu iar hidrogelul

235 format având compoziția molară oxidică:

RO 115251 B1

6,30. 9,35 Na₂O. Al₂O₃. 6,87 - 24,59 SiO₂. 241 - 343 H₂O

se lasă la maturare pentru 1...24 h, la temperatura camerei, după care se supune cristalizării la 95...98°C, timp de 14...40 h, cu formarea structurii Y de înaltă puritate fazică și cu cristalinitate cuprinsă între 95 și 100%.

Președintele comisiei de invenție: **chim. Hăulică Mariela**

Examinator: **ing. Georgescu Mirela**

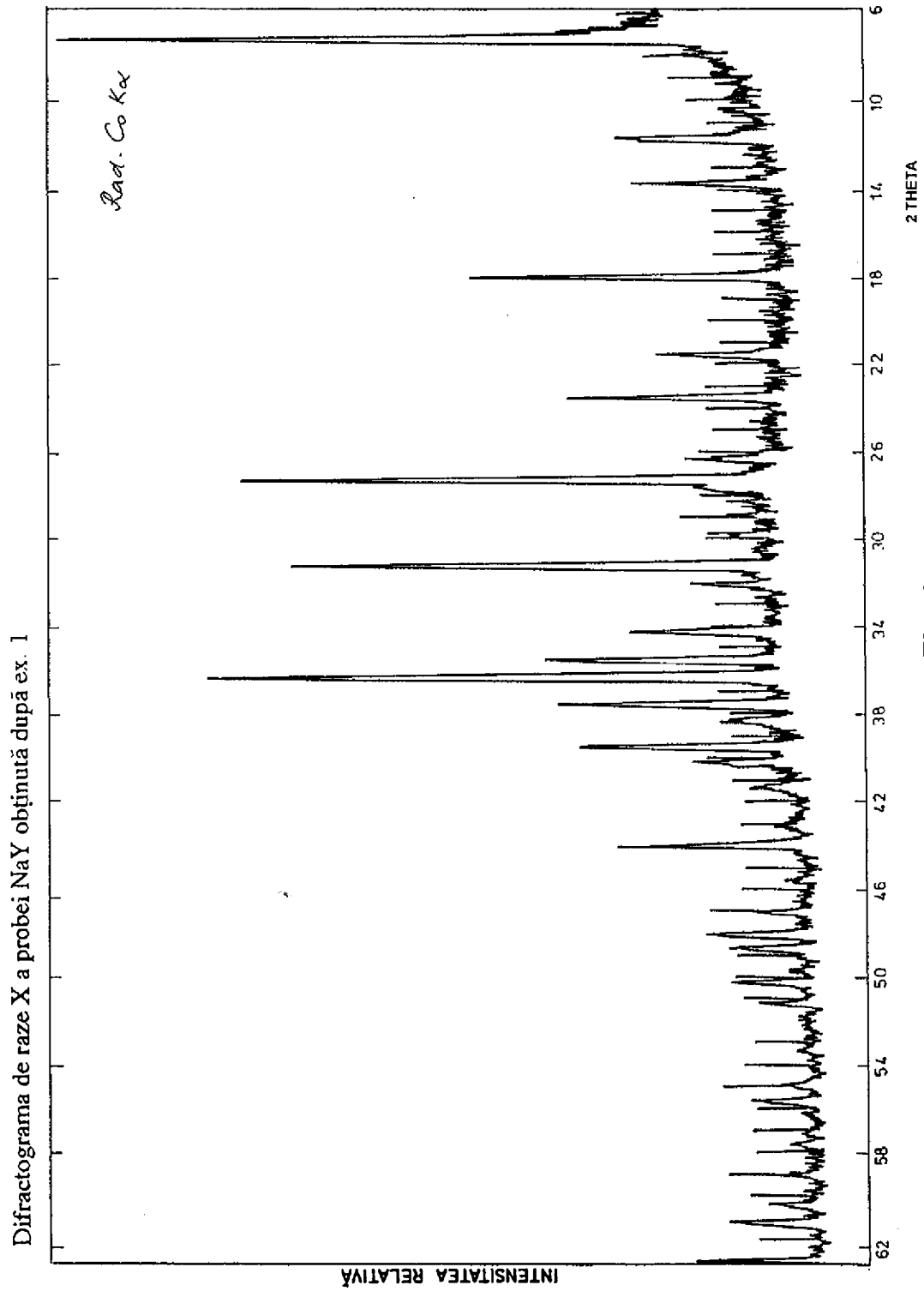


Fig. 1

Difractograma de raze X a probei NaY obținută după ex. 3

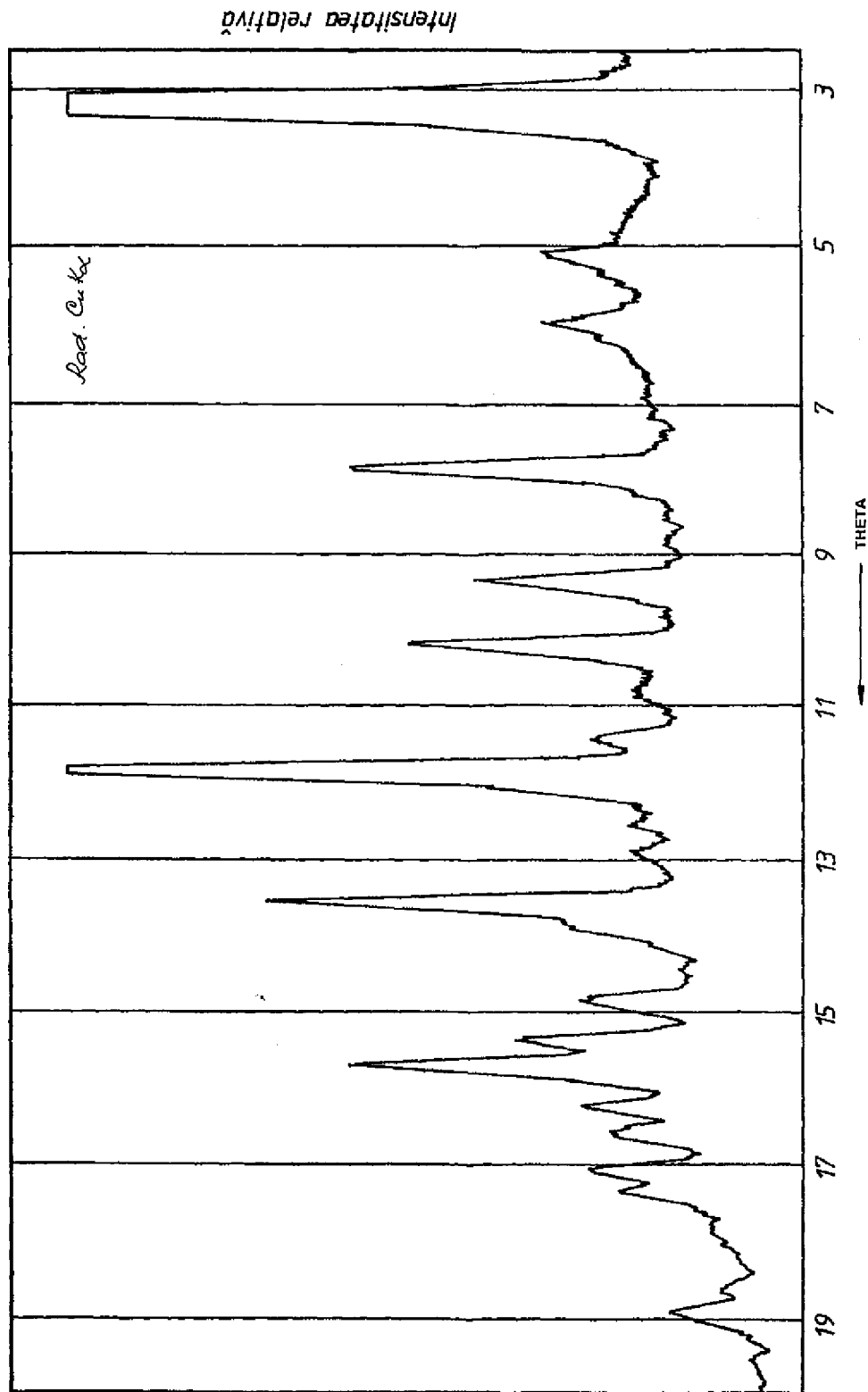


Fig. 2

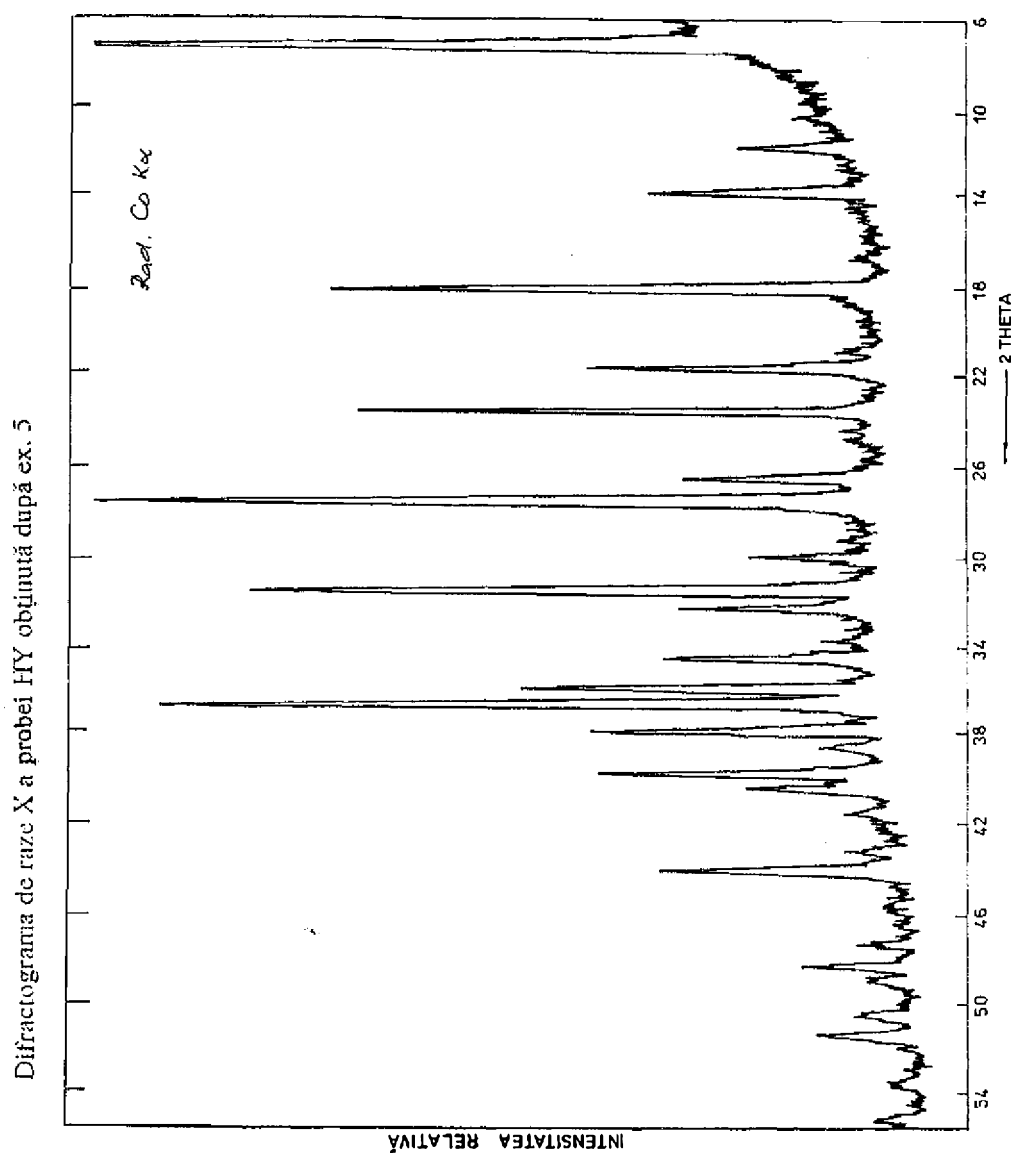


Fig. 3

