



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 217824

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 01 B 33/26

(22) Přihlášeno 20 11 80
(21) (PV 7896-80)

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 07 84

(75)

Autor vynálezu

VYBÍHAL JAROMÍR ing., LITVÍNOV

(54) Způsob přípravy syntetického mordenitu

Vynález se týká způsobu přípravy syntetického mordenitu hydrotermickým zpracováním reakční směsi obsahující SiO_2 , Al_2O_3 a alkálie, při němž se tekutá suspenze připravená vysrážením aluminátu sodného silikasolem nebo vodním sklem sodným za přídavku kyseliny podrobí krystalizaci při teplotách 100 až 220 °C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa, případně za přídavku krystalického mordenitu z předchozí šarže, načež se krystalický mordenit oddělí a dále zpracuje.

Syntetický mordenit je vhodný pro adsorpční a katalytické účely.

Vynález se týká způsobu přípravy krystalického mordenitu a spočívá v hydrotermálním zpracování reakční směsi vzniklé vysrážením hlinitanu sodného nebo jiné sloučeniny hliníku spolu se silikasolem nebo silikagelem, případně vodním sklem.

Použití syntetických krystalických zeolitů jako molekulových sít a katalyzátorů nachází v poslední době široké uplatnění. Byla vypracována řada postupů přípravy syntetických zeolitů typu mordenitu, používajících různé výchozí suroviny a různé pracovní podmínky.

Rozličné formy mordenitu v literatuře uváděné jsou deriváty původní sodíkové formy po výměně iontů. Chemické složení mordenitu je obecně uváděno jako $(\text{Na}_2\text{O})_4 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_4 \cdot (\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Mordenity jsou kysličníkem křemičitým bohaté zeolity charakterizované mikroporézním systémem složeným hlavně z paralelních eliptických válců maximálního průměru 7 až 9 $\cdot 10^{-8}$ cm, které jsou navzájem propojeny úzkými postranními kanálky.

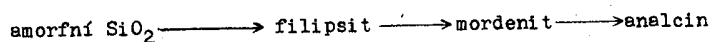
Mordenity se vyznačují vysokou termickou stabilitou a jsou odolnější vůči kyselinám než např. Y-zeolity. Kolem 80 % (AlO_4) tetraherické formy Na-mordenitu může být hydrolyzováno silnou kyselinou bez podstatné ztráty krystalinity. Dekationované mordenity obsahují jak Bronstedova tak Lewisova kyselá centra.

Ačkoliv mordenit se nachází v přírodě jako minerál a dá se různými postupy, zejména opracováním kyselinami, upravit a použít pro katalytické účely, přesto syntetický mordenit vyznačující se vysokou čistotou a krystalickou formou je vhodnou složkou pro adsorpční i katalytické účely a používá se v různých katalytických procesech. Ve srovnání s různými adsorgenty na bázi molekulových sít vyznačuje se mordenit vysokým molárním poměrem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Jako katalyzátory mohou být mordenity použity pro isomeraci např. C_8 -aromátů nebo cyklohexanu, pro alkylaci, disproportionace, dehydrataci, polymeraci a řadu jiných reakcí.

Jako výchozích surovin pro přípravu mordenitu se používá SiO_2 ve formě křemičitanu sodného a silikagelu, čímž se získá požadovaný vysoký obsah SiO_2 ve výchozí směsi.

Složení výchozí směsi, pracovní podmínky a doba krystalizace mají značný vliv na tvorbu a čistotu mordenitu. Tvorba jednotlivých fází při krystalizaci je tato:



Analcin je nejstálější krystalickou fází.

Za konstantní teploty a délky krystalizace vyžaduje vyšší poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve výchozí směsi pro tvorbu mordenitu vyšší poměr $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Při konstantní teplotě, době krystalizace a poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ stoupá se zvyšujícím se poměrem $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tvorba analcinu a naopak se stoupajícím poměrem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ za stálého poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ stoupá tvorba mordenitu.

Má-li být získán mordenit při vyšší teplotě, pak je třeba, aby výchozí směs pro krystalizaci měla buď vyšší obsah SiO_2 , nebo nižší obsah Na_2O .

Podle vynálezu bylo zjištěno, že lze připravit syntetický mordenit při poměrně mírných pracovních podmínkách, tj. teplotě a tlaku, podrobí-li se výchozí reakční směs hydrotermálnímu zpracování za přidavku jednoho nebo více aniontů anorganické nebo organické kyseliny, případně naočkuje-li se výchozí reakční směs krystality mordenitu z předchozí výrobní šarže.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že výchozí reakční směs připravená vysrážením hlinitanu sodného nebo jiné sloučeniny hliníku se silikasolem obsahujícím pod 1 %

Na_2O nebo technickým vodním sklem sodným v molárním poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5 až 40 a molárním poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ v rozmezí 0,1 až 0,5 a molárním poměru $\text{H}_2\text{O}/\text{NaO}$ v rozmezí 10 až 250 při pH reakční směsi 7,5 až 12 za přítavku anorganických kyselin, jako jsou např. H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCl , HF , H_3BO_3 a jejich amonných solí nebo organických kyselin, jako např. HCOOH , CH_3COOH , směsi C_7 až C_9 mastných kyselin nebo oleinu, tj. směsi mastných kyselin obsahujících kolem 70 % kyseliny olejové, sulfonované mastné kyseliny apod. a jejich amonných solí se podrobí tepelnému zpracování za teploty 80 až 220 °C a tlaku 0,1 až 5 MPa po dobu 1 až 30 dní, načež se reakční směs ochladí, zfiltruje a promývá buď vodou, nebo zředěnou kyselinou nebo NH_4OH , nebo NH_4NO_3 nebo jejich směsí apod. pro odstranění alkálií, čímž se získá produkt, který se suší, formuje a dále buď samotný nebo ve směsi s amorfním SiO_2 , případně aluminou za přítavku peptizační kyseliny tepelně zpracuje při teplotě 100 až 750 °C.

Přednosti syntetických zeolitů typu mordenitu před přírodními spočívají v konstantním složení a struktuře mordenitu, které nedoznávají takových obměn, jako je tomu u měnících se lokalit přírodních mordenitů.

Přídavek anorganických nebo organických kyselin, event. jejich amonných solí ovlivňuje příznivě tvorbu krystalů mordenitu a usnadňuje vypírání alkálií z mordenitu.

Bylo však dále zjištěno, že snadnější krystalizace lze dosáhnout naočkováním výchozí reakční směsi ještě krystalky mordenitu, např. z předchozí výrobní šarže, čímž se zkrátí doba potřebná pro krystalizaci, získá se čistší forma mordenitu a lze použít nižší teploty při krystalizaci. Množství krystalického mordenitu např. z předchozí výrobní šarže přidaného k výchozí reakční směsi se může pohybovat v rozmezí 0,1 až 25 % hmot., vztaženo na SiO_2 obsažený v reakční směsi.

Lze však jako výchozí suroviny pro přípravu mordenitu použít také práškový siloxid nebo hydratovaný SiO_2 , který spolu s hlinítanem sodným nebo síranem hlinítmým nebo chloridem hlinítmým se po vzájemném vysrážení při pH 7,5 až 12 podrobí hydrotermálnímu zpracování při teplotě 100 až 220 °C a tlaku 0,5 až 30 MPa za občasného promíchání reakční směsi, která s přítavkem vody tvoří řídkou tekutou suspenzi.

Termické zpracování reakční směsi probíhá obvykle 1 až 5 dní podle složení výchozí reakční směsi a použitých pracovních podmínek, čímž se vytvoří krystalky mordenitu požadované formy. Pak se reakční směs ochladí a pevný produkt se oddělí od matečného louhu, přičemž zbylý matečný loup lze po úpravě přidat k výchozí reakční směsi. Získaný reakční produkt se promývá vodou nebo zředěnou kyselinou nebo směsí kyseliny a NH_4OH , čímž se technikou výměny iontů za použití široké řady solí sníží hlavně obsah Na^+ v připraveném mordenitu, případně se do mordenitu vpraví požadované katalytické kovové substance jako Mo, W, Co, Ni, F, B, P apod. Získaný produkt se případně znovu pere vodou, suší, formuje a tepelně zpracuje.

Takto připravené mordenity mohou být ve formě prášku, granulí, extrudátů, tablet atd. Mohou však být formovány do požadovaného tvaru společně s jinými materiály, jako hlinkou, bentonitem, kaolinem, křemelinou, amorfním SiO_2 , silikasolem, aluminou, apod. po dokonalé homogenizaci, případně po peptizaci kyselinami.

Tyto materiály jako hydrogely aluminu, silikasoly, silikagely apod., vykonávají funkci pojidel katalyzátoru a slouží pro zvýšení pevnosti zformovaného katalyzátoru, ale mohou i do značné míry ovlivnit vlastnosti, zejména aktivitu i selektivitu připraveného mordenitu jako katalyzátoru. Mordenit buď ve formě vlhkého hydrogelu nebo vysušeného prášku lze spojit ještě také se syntetickými nebo přírodními aluminosilikáty, práškovými siloxidy, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ apod., v různém poměru v rozmezí 1 až 90 % hmot. Syntetický krystalický mordenit lze přidávat k přírodnímu mordenitu různě upravenému a opracovanému kyselinami.

Mordenit lze formovat buď samotný nebo po předchozím spojení a katalyticky aktivními kovovými substancemi, které se do mordenitu vpraví nasycením roztoky solí těchto katalyticky aktivních složek, nebo výměnou iontů, zejména pak sloučeninami molybdenu, wolframu, kobaltu, niklu, platiny, chromu, paládía, mědi atd. Je však možné mordenit ve formě hydrogelu nebo prášku po spojení s katalytickými substancemi přidávat ke kalolisovému koláči nebo práškové sušené katalytické hmotě $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$ nebo $\text{W-Ni-Al}_2\text{O}_3$ nebo $\text{Ni-Mo-Al}_2\text{O}_3$ apod., nebo přidávat krystalický mordenit při srážení případně do vysrážených suspenzí těchto katalytických hmot a s nimi ho koprecipitovat, či přidávat mordenit po vyprání těchto katalytických hmot od alkalií nebo při formování tabletací nebo extrudací do výchozích dokonale zhomogenizovaných katalytických hmot. Vliv pracovních podmínek, zejména pak teploty a tlaku při hydrotermickém zpracování reakční směsi na tvorbu krystalického mordenitu je poměrně značný. Tak např. při složení reakční směsi: $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 15 \text{ SiO}_2 : 150 \text{ H}_2\text{O}$ byl vliv doby krystalizace tento:

teplota ($^{\circ}\text{C}$)	Tlak (MPa)	doba krystalizace (h)	RTG difrakce
170	1,0	10	amorfní SiO_2
250	4,0	13	mordenit + analcin
190	1,1	20	amorfní SiO_2 + stopy mordenitu
200	1,5	28	mordenit + stopy amorfního SiO_2
280	5,5	4	mordenit + stopy amorfního SiO_2
230	3,0	27	mordenit + amorfní SiO_2
200	1,5	90	mordenit čistý
190	1,4	69	mordenit + amorfní SiO_2
175	1,0	95	čistý mordenit

Z hodnot uvedených v tabulce vyplývá, že lze připravit krystalický mordenit z reakční směsi uvedeného složení buď krátkodobou krystalizací během několika hodin, ale pak je třeba použít poměrně vysokých teplot 280 až 300 $^{\circ}\text{C}$ a tlaků 5,5 až 6,5 MPa, nebo za podstatně mírnějších pracovních podmínek, tj. teplot 175 $^{\circ}\text{C}$ a tlaku kolem 1,0 MPa s prodlouženou dobou krystalizace na několik dní.

Krystalizaci reakční směsi, jak již bylo uvedeno, lze provádět za přídavku anorganických nebo organických kyselin nebo jejich solí, např. ve vodě rozpustných sodných nebo amonných solí kyseliny propionové, máselné, valerové, kapronové nebo směsí mastných kyselin C_4 až C_{12} apod. Přídavek těchto mastných kyselin zkracuje dobu krystalizace, má vliv na formu rostoucích krystalů, omezuje hydrolyzu a připékání aluminosilikátů na stěnách reaktoru a má příznivý vliv na filtraci a promývání mordenitu. Tyto kyseliny lze přidávat buď přímo k jednotlivým roztokům před srážením nebo během srážení nebo až k vysrážené suspenzi. Lze přidávat buď jen jednu kyselinu, nebo více kyselin, nebo jejich směsi v množství 0,1 až 25 % hmot. vztaženo na SiO_2 . Lze však přidávat k reakční směsi sulfonované mastné kyseliny, případně sodné nebo amonné soli sulfonovaných mastných kyselin, alkylaryl-sulfonáty, alkyltanolaminové soli apod.

P ř í k l a d 1

Ve 160 g 40 % NaOH se rozpustí 68 g hydratovaného kysličníku hlinitého s obsahem cca 61 % hmot. Al_2O_3 , čímž vznikne roztok hlinitanu sodného, který se smíchá s 1 200 g vodného roztoku silikasolu 30 % obsahujícího 0,8 % Na_2O . Vzniklá suspenze se zředí 100 ml 25 %

HNO_3 a dokonale homogenizuje. Vzniklá tekutá suspenze mající pH 11 se nalije do tlakové nádoby a zahřívá na teplotu 190 až 200 °C po dobu asi 90 h za občasného promíchání. Pak se reakční směs ochladí, zfiltruje a promývá destilovanou vodou a zředěnou kyselinou dusičnou HNO_3 . Získaný promytý produkt se suší při 105 °C po dobu 24 h. Získaný bílý prášek v množství asi 370 g vykazuje podle RTG analýzy čistý mordenit a má toto složení: 87 % hmot. SiO_2 , 7 % Al_2O_3 , 1,2 % Na_2O a 4,8 % ztráta žháním při 700 °C.

P ř í k l a d 2

34 g práškového hydratovaného kysličníku hlinitého obsahujícího 61 % Al_2O_3 se rozpustí v 80 g 40% NaOH a smíchá s 1 500 g vodního skla sodného technického, obsahujícího 31 % hmot. SiO_2 . K vzniklé suspenzi se přidá 40 ml HNO_3 50% a dokonale homogenizuje. Vzniklá suspenze má pH 11 a v ní se rozmíchá 5 g zfiltrovaného vlhkého koláče mordenitu krystalků z předchozího pokusu č. 1 a takto upravená suspenze se nalije do tlakové nádoby a zahřívá na teplotu 170 °C po dobu 70 h. Pak se reakční směs ochladí, zfiltruje a promývá vodou. Získaný produkt se suší po dobu asi 24 h a bílý prášek v množství asi 230 g, který podle RTG vykazuje krystalickou strukturu mordenitu, má toto složení: SiO_2 83,5 % hmot., Na_2O 5 % hmot., Al_2O_3 4 % hmot. a ztráta žháním 8 % hmot.

P ř í k l a d 3

40 g krystalického $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ se rozpustí v 80 ml H_2O a vysráží s 240 g vodního skla sodného technického, čímž vznikne řídká suspenze mající pH 9. Tato suspenze se nalije do tlakové nádoby a zahřívá na teplotu 175 °C po dobu 90 h za občasného míchání. Pak se reakční směs ochladí, zfiltruje a promývá vodou a zředěnou kyselinou dusičnou HNO_3 . Produkt vysušený při 105 °C po dobu 24 h vykazuje podle RTG analýzy čistý mordenit v množství 70 g prášku.

P ř í k l a d 4

V 80 g 40% NaOH se rozpustí 23 g 61% práškového hydratovaného kysličníku hlinitého, čímž vznikne roztok hlinitanu sodného, který se vysráží s 30% vodným roztokem silikasolu 1 200 g a ke vzniklé suspenzi se přidá 50 ml 50% HNO_3 a 20 ml oleinu obsahujícího asi 70 % kyseliny olejové. Suspenze o pH 11 se v tlakové nádobě zahřívá při teplotě 175 °C po dobu 92 h, načež se ochladí, zfiltruje a promývá vodou a NH_4OH a HNO_3 . Produkt se pak suší, podle RTG vykazuje strukturu krystalického mordenitu tohoto složení: SiO_2 85 % hmot., Al_2O_3 5 % hmot., Na_2O 0,7 % hmot., K_2O 0,03 % hmot., ztráta žháním při 750 °C 9,5 % hmot.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy syntetického mordenitu hydrotermickým zpracováním reakční směsi obsahující SiO_2 , Al_2O_3 a alkálie, vyznačený tím, že tekutá suspenze připravená vysrážením hlinitanu sodného nebo jiné sloučeniny hliníku se silikasolem obsahujícím pod 0,1 % Na_2O nebo vodním sklem sodným o molárním poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 5 až 40 a molárním poměru $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 0,1 až 0,5 a molárním poměru $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 10 až 250 se při pH reakční směsi 7,5 až 12 za přidavku anorganické kyseliny, např. HNO_3 , H_3PO_4 , HF , H_3BO_3 a jejich amonných solí, nebo organické kyseliny např. sulfonované mastné kyseliny a jejich amonných solí, v množství 0,1 až 25 % hmot., vztaženo na SiO_2 , podrobí krystalizaci za teploty 80 až 220 °C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa, načež se vzniklý krystalický mordenit odfiltruje od matečného louhu, promývá od alkálií a suší a formuje buď samotný nebo ve směsi s amorfním SiO_2 , případně aluminou ze přidavku peptizační kyseliny a pak tepelně zpracuje při teplotě 100 až 750 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že k výchozí reakční směsi se před hydrotermickým zpracováním přidá 0,1 až 25 % hmot. krystalického mordenitu z předchozí výrobní šarže.