



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

245467

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 33/26

- (22) Přihlášeno 02 02 83
(21) PV 698-83
(32) (31)(33) Právo přednosti od 23 02 82
(C 01 B/237 611) DD
(89) 208 463, DD
(40) Zveřejněno 13 06 85
(45) Vydáno 15 06 87

(75)
Autor vynálezu

BECKER KARL dr., BAD KÖSEN; PRAG MANFRED dr.; VOGT FRITZ dr.,
HALLE-NEUSTADT; WEBER MANFRED dr., LEUNA (DD)

(54) Způsob výroby krystalických silikátů
s obsahem kovů

Řešení se týká způsobu výroby krystalických silikátů obsahujících kov.

Cílem vynálezu je jednoduchý způsob, který nepotřebuje velké náklady na syntézu krystalických silikátů obsahujících kov s určenou strukturou mřížky a porů, který pro dosažení jednotných a dobře krystalovaných produktů potřebuje velmi krátkou dobu krystalizace a je technicky lehký dostupný vzhledem k používaným látkám.

Úloha průmyslově realizovaného způsobu krátkodobé syntézy krystalických silikátů obsahujících kov je řešena tak, že anorganická složka křemíku vstupuje do výměnné reakce s technicky lehkou dostupnou látkou aniontového nebo neionogenního typu nebo se směsí těchto látek zároveň s nutným anorganickým základem, s jednou nebo několika kovovými sloučeninami, způsobilými ke vzniku prostorové mřížkové struktury a krystalizuje při teplotě 350 až 500 K a při tlaku do 0,5 MPa v průběhu nejvýše 20 hodin.

Silikáty vzniklé tímto způsobem se používají jako složky katalyzátorů a adsorbentů.

Название изобретения

Получение металлосодержащих кристаллических силикатов

Область применения изобретения

Изобретение касается способа получения металлосодержащих кристаллических силикатов с определенной структурой решетки и пор, пригодных в качестве компонентов катализаторов или адсорбентов.

Характеристика известных технических решений

Уже давно известен синтез кристаллических алюмосиликатов цеолитов, богатых кремнием. При этом для синтеза цеолитов типа ZSM были использованы соединения тетраалкиламмония, алифатические амины, а также смеси низких спиртов и аммиак. С применением четвертичных органических N-содержащих катионов описаны, напр., в US-PS 3702886, 3709979, 3832449 синтезы цеолита типов ZSM-5, ZSM-11 или ZSM-12. Для получения ZSM-5 требуется в DE-OS 2442240 первичные амины и в DE-OS 2913552 бутанол и NH_3 как управляющие вещества для кристаллизации.

Наконец, модифицированные алюминием кристаллические кремневые кислоты описаны в DD-PS I44397 и I44398, которые

245467

будут получены с применением тетраалкилортосиликата или силикагеля. Описанные продукты отлично могут быть использованы как адсорбенты или компоненты катализаторов. Для обеспечения селективности, имеющей для этого особое значение, стремятся получить продукты исключительно чистой фазы. Для получения хорошо кристаллизованных продуктов чистой фазы обычно требуется большое время кристаллизации (от не менее 24 часов до свыше 100 часов) и/или специальные сложные и тем самым ценные, технически трудно доступные органические соединения, которые кроме этого с точки зрения техники безопасности и экологии являются вредными и опасными и требуют поэтому проведения сложной рекуперации или способов обезвреживания.

Цель изобретения

Целью изобретения является простой и требующий небольших затрат способ синтеза металлосодержащих кристаллических силикатов с определенной структурой решетки и пор, при котором для достижения единых и хорошо кристаллизованных продуктов необходимо очень короткое время кристаллизации, а также технически легко доступные и благоприятные к окружающей среде вещества.

Изложение сущности изобретения

Тем самым была поставлена задача разработки способа, реализуемого в промышленном масштабе, коротковременного синтеза металлосодержащих кристаллических силикатов, при котором при применении полученных в технически больших количествах, гидрофильно замещенных углеводородов образуются продукты, которые ввиду их регулярной структуры решетки и определенной структуры пор годятся в качестве адсорбентов и компонентов катализаторов для многочисленных случаев применения. Эта задача согласно изобретению решается тем, что неорганический компонент кремния вступает в реакцию обмена стехиометрически легко доступным поверхностно-активным веществом

анионного или неионогенного типа или смеси этих веществ, при необходимости в сочетании с неограниченным основанием, с одним или несколькими металлическими соединениями, способными к образованию пространственно-решетчатой структуры и кристаллизуются при температуре от 350 до 500 К и давлении до 0,5 МПа во времени максимально до 20 часов.

Неожиданно было установлено, что при помощи добавления поверхностно-активных веществ анионного и/или неионогенного типа в сравнительно небольших количествах, гидротермальная обработка смеси неорганического соединения кремния с преимущественно соединением алюминия при наличии неорганического основания приводит в очень короткое время к высококристаллическим силикатам, порозность и определенная пространственно-решетчатая структура которых делают их ценными адсорбентами или компонентами катализаторов.

В качестве компонентов кремния подходит преимущественно рентеноаморфный алумосиликат или -гидрогель с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от I до 1000. Далее можно также использовать жидкое стекло, гидрогель кремневой кислоты или кизельзоль.

В качестве поверхностно-активного вещества анионного типа подходят особенно хорошо основные элементы моющих средств, как например, н-алкансульфонаты или тауриды.

Преимущественно можно также использовать амфотерные поверхностно-активные вещества (бетаины), как они применяются, например, в косметической промышленности, т.к. они действуют в среде щелочного синтеза в качестве анионных поверхностно-активных веществ.

Как поверхностно-активное вещество неионогенного типа можно успешно использовать, например, текстильные вспомогательные вещества, как алкилфенилполиэтилены или поливиниловый спирт. В качестве металлического соединения, способного к образованию пространственно-решетчатой структуры, применяется

преимущественно соединение алюминия, которое может быть нитратом алюминия или алюминатом натрия.

Аммиак и/или гидроокись щелочного металла и или гидроокись щелочных земель и/или щелочный алюминат можно использовать как неорганическое основание.

Преимущественная температура кристаллизации составляет 400-480 К, преимущественная продолжительность кристаллизации 5-15 часов. Полученные согласно изобретению металло-содержащие силикаты отлично кристаллизованы и отлично пригодны в качестве компонентов катализаторов или адсорбентов.

Последующие примеры должны более подробно объяснить предмет изобретения:

Примеры осуществления изобретения

Пример I:

В автоклаве для встряхивания смешивают 880 г жидкого стекла ($350 \text{ гл}^{-1} \text{SiO}_2$, $130 \text{ гл}^{-1} \text{NaOH}$) с 1150 г. воды. К этому добавляют раствор, содержащий, как поверхностно-активное вещество анионного типа, промышленно доступный н-алкилсульфонат с длиной цепи $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ (Е 30) в количестве 40 г, воду в количестве 500 г и аммиак ($\gamma = 0,910 \text{ гл}^{-1}$) в количестве 240 г.

Затем добавляют также при перемешивании раствор, получаемый растворением 40 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ в 1000 г воды и 185 г азотной кислоты ($\gamma = 131 \text{ гл}^{-1}$).

После закрытия автоклав нагревается в течение 4 часов до 460 К и выдерживается в течение 10 часов при этой температуре. После охлаждения автоклава кристаллизат фильтруется и промывается и остаток на фильтре сушится при 393 К. Получается 100% кристаллический продукт с небольшим содержанием α -кварца и кристоболита.

Размеры кристаллита составляют 1-2 мкм.

После термической обработки (в течение 5 часов при 873 К) продукт имеет следующий химический состав:

SiO_2	-	95,8 масс. %
Al_2O_3	-	2,9 масс. %
Na_2O	-	1,3 масс. %

Прокаленная проба адсорбировала при 298 К 10,3 масс. % н-гексана, 8,8 масс. % бензола и 6,3 масс. % воды.

Рис. I показывает диаграмму рентгеновской дифракции непрокаленного продукта.

Пример 2

300 г, в расчете на безводный материал, рентгеноаморфного гидрогеля алумосиликата с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 55 суспендируется при сильном перемешивании в растворе, содержащем 60 г NaOH, 10 г раствора алюмината натрия ($290 \text{ гл}^{-1} \text{ Al}_2\text{O}_3$; $273 \text{ гл}^{-1} \text{ NaOH}$), а также 20 г имеющегося в промышленности олеилметилтаурита (Метаупон) в 2 л воды.

Смесь подается в автоклав и при дальнейшем интенсивном перемешивании добавляется 300 мл раствора аммиака ($250 \text{ гл}^{-1} \text{ NH}_3$), автоклав сразу же закрывается при постоянном перемешивании подогревается в течение ~4 часов до 480 К и выдерживается при данной температуре 5 часов.

После фильтрации, промывки и сушки продукт показывал диаграмму рентгеновской дифракции согласно рис. I с малой аморфной долей. Средний размер зерен кристаллических частиц составляет 0,5-2 мкм.

После 5-часового прокаливания при 873 К с помощью химического анализа удалось установить следующий химический состав:

SiO_2	-	95,7 масс. %
Al_2O_3	-	2,4 масс. %

Na_2O - 1,8 масс. %

Были адсорбированы при 298 К:

9,5 масс. %	н-гексана
10,1 масс. %	бензола
7,0 масс. %	воды.

Пример 3

Работы при синтезе ведутся аналогично примеру 1.

В качестве поверхностно-активного вещества неизоногенного типа добавляют имеющуюся в промышленности окись алкилфенилполиэтилена (Graeozell ON) в количестве 50 г. Продолжительность синтеза составляет 10 часов при температуре 430 К. Получается продукт в чистой фазе и на 100 % кристаллический со средним размером кристаллита 1,5 - 3 мкм. Диаграмма рентгеновской дифракции идентична той, которая показана на рис. 2. После термической обработки (5 часов при температуре 873 К) кристаллический продукт обладает следующим химическим составом:

SiO_2	= 95,2 масс. %
Al_2O_3	= 2,6 масс. %
Na_2O	= 2,2 масс. %

и адсорбирует при 298 К 10,9 масс. % н-гексана, 10,4 масс. % бензола и 6,8 масс. % воды.

Пример 4

1000 г. кизельзоля ($280 \text{ гл}^{-1} \text{SiO}_2$) после добавки смеси из 30 г поливинилового спирта и 10 г Е 30, растворенной в 1000 г H_2O , добавляют раствор, содержащий 25 г алюмината натрия ($290 \text{ гл}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$; $273 \text{ гл}^{-1} \text{NaOH}$), а также 50 г КОН в 500 мл воды. После тщательного перемешивания добавляются 1000 мл аммиачного раствора ($120 \text{ гл}^{-1} \text{NH}_3$) при перемешивании и реакционная смесь подогревается в автоклаве с мешалкой при постоянном перемешивании в течение около 3 ч

245467

до 480 К и выдерживается при этой температуре 15 часов. Промытый и высушенный продукт высококристаллический при размере частиц в среднем 3-5 мкм. Его диаграмма рентгеновской дифракции соответствует той, которая показана на рис. 2, однако наблюдаются доли α -кварца. После прокаливания при 873 К воздухом в течение 5 часов продукт показывает следующий химический состав:

SiO_2	= 97,1 масс. %
Al_2O_3	= 1,7 масс. %
Na_2O	= 1,1 масс. %

При температуре 298 К адсорбируются 9,3 масс. % н-гексана, 7,5 масс. % бензола и 5,3 масс. % H_2O .

Пример 5

Кристаллический силикат из примера I подвергается известным способом ионообмену с NH_4^+ -ионами, промывается и сушится. При добавлении 30 масс. % глиноземного гидрата типа бемита, а также 3 масс. % Са-стеарата (в качестве связующего средства или вещества, придающего скользкость) затем проводится прессовка в цилиндрические экструдаты размером 5 x 5 мм, которые потом в течение 5 часов прокаливаются воздухом в течение 5 часов при 823 К. При следующих условиях цилиндрические экструдаты каталитически испытываются в реакции превращения метилового спирта:

сырье:	метанол технический
сопровождающий газ:	водород
давление:	1,0 МПа
нагрузка:	2 г/г час
соотношение газ/продукт:	500 : 1 Нл/л

При температуре 648 К реакционная смесь состояла из 70 объ.% водной и 30 объ. % органической фазы. Доля аромати-

ческих углеводородов в органической фазе составляла 56 объ. %.

Пример 6

При одних и тех же условиях как в примере 5 кристаллический силикат из примера 3 подвергается ионообмену, формуется и прокаливается.

При следующих условиях цилиндрические экструдаты каталитически испытываются:

сырье: гидроочищенная фракция дизельного топлива
области кипения 453-633 К

сопровождающий газ: водород
давление: 3,8 МПа
нагрузка: 5 л/л. час
соотношение газ/продукт: 200 : 1 Нл/л

При температуре 653 К оказывалось влияние на поведение сырья при низких температурах следующим образом:

Снижались: температура застывания с 264 К до 235 К
температура начала кристаллизации
парафина с 271 К до 249 К.

Выход жидких продуктов составил 94,3 масс. % и в результате реакции образовалось 5 масс. % углеводородов C_3-C_4 .

245467

Формула изобретения

1. Способ получения металлосодержащих кристаллических силикатов с определенной пространственно-решетчатой структурой, которые можно использовать в качестве адсорбентов или компонентов катализаторов, при помощи гидротермальной кристаллизации гидрогелей алумосиликата, отличающийся тем, что неорганический компонент кремния вступает в реакцию обмена с технически легко доступным поверхностно-активным веществом анионного или неионогенного типа или смесью этих веществ, в сочетании с неорганическим основанием, с солями алюминия и кристаллизуется при температуре 350-500 К и давлении 5,0 МПа в течение до максимально 20 часов.
2. Способ согласно пункту 1, отличающийся тем, что в качестве неорганического компонента кремния используется рентгенаморфный алумосиликат или гидрогель алумосиликата с отношением $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ от 1 - 1000.
3. Способ согласно пункту 1, отличающийся тем, что в качестве неорганического компонента кремния применяется жидкое стекло, гидрогель кремневой кислоты или кизель-золь.
4. Способ согласно пункту 1, отличающийся тем, что в качестве поверхностно-активных веществ анионного типа используются основные вещества моющих средств, как н-алкан-сульфонаты или тауриды.
5. Способ согласно пункту 1, отличающийся тем, что в качестве поверхностно-активных веществ неионогенного типа применяются смачивающие средства, как алкилфенилполиэтилены, или текстильные вспомогательные средства, как поливиниловый спирт.
6. Способ согласно пункту 1, отличающийся тем, что в качестве

245467

металлического соединения алюминия используется нитрат алюминия, или алюминат натрия.

7. Способ согласно пунктам I до 6, отличающийся тем, что в качестве неорганического основания используется аммиак и/или щелочные гидроокиси и/или гидроокиси щелочных земель и/или щелочный алюминат.
8. Способ согласно пунктам I до 7, отличающийся тем, что температура кристаллизации составляет 400-480 К.
9. Способ согласно пунктам I до 8, отличающийся тем, что продолжительность кристаллизации составляет 5-15 часов.

Аннотация

Изобретение касается способа получения металлосодержащих кристаллических силикатов.

Целью изобретения является простой и не требующий больших затрат способ синтеза металлосодержащих кристаллических силикатов с определенной структурой решетки и пор, который для достижения единых и хорошо кристаллизированных продуктов требует очень небольшого времени кристаллизации, а также технически легко доступных и благоприятных к окружающей среде веществ.

Задание создания промышленно реализуемого способа кратковременного синтеза металлосодержащих кристаллических силикатов решается тем, что неорганический компонент кремния вступает в реакцию обмена с технически легко доступным веществом анионного или неионногенного типа или смесью этих веществ, при необходимости в сочетании с неорганическим основанием, с одним или несколькими металлическими соединениями способными к образованию пространственно-решетчатой структуры и кристаллизуется при температуре 350 - 500 К и при давлении до 0,5 МПа в течение до максимально 20 часов.

Силикаты, полученные по способу согласно изобретению, используются в качестве компонентов катализаторов и адсорбентов.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby krystalických silikátů s obsahem kovu, majících určitou prostorovou mřížku a použitelných jako adsorbenty nebo složky katalyzátorů, hydrotermální krystalizací hydrogelů alumosilikátů, vyznačující se tím, že anorganická složka křemíku vstupuje do reakce s technicky lehko dostupnou, povrchově aktivní látkou, aniontovou nebo neionogenního typu nebo směsí těchto látek, a anorganickým základem se solemi hliníku a produkt krystalizuje při teplotě 350 až 500 K a tlaku 5 MPa po dobu nejvýše 20 hodin.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako anorganická složka křemíku se použije alumosilikát nebo hydrogel alumosilikátu rentgenově amorfního o poměru $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ v rozmezí 1 až 1 000.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako anorganická složka křemíku použije vodní sklo, hydrogel křemičité kyseliny, nebo křemelinový sol.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako povrchově aktivní látka aniontového typu se použije základní složka mycích prostředků jako n-alkan sulfonát nebo taurity.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako povrchově aktivní látka neionogenního typu se použijí smáčedla, jako alkylfenylpolyetyleny, nebo textilní šlichtovací prostředky jako polyvinylalkohol.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako sloučenina kovu se použije dusičnan hlinitý, nebo hlinitan sodný.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako anorganický základ použije amoniak a/nebo hydroxidy alkalických kovů a/nebo hydroxidy alkalických zemin a/nebo hlinitan alkalického kovu.

8. Způsob podle bodu 1 až 7, vyznačující se tím, že teplota krystalizace je 400 až 480 K.

9. Způsob podle bodu 1 až 8, vyznačující se tím, že doba trvání krystalizace je 5 až 15 hodin.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD.

2 výkresy

245467

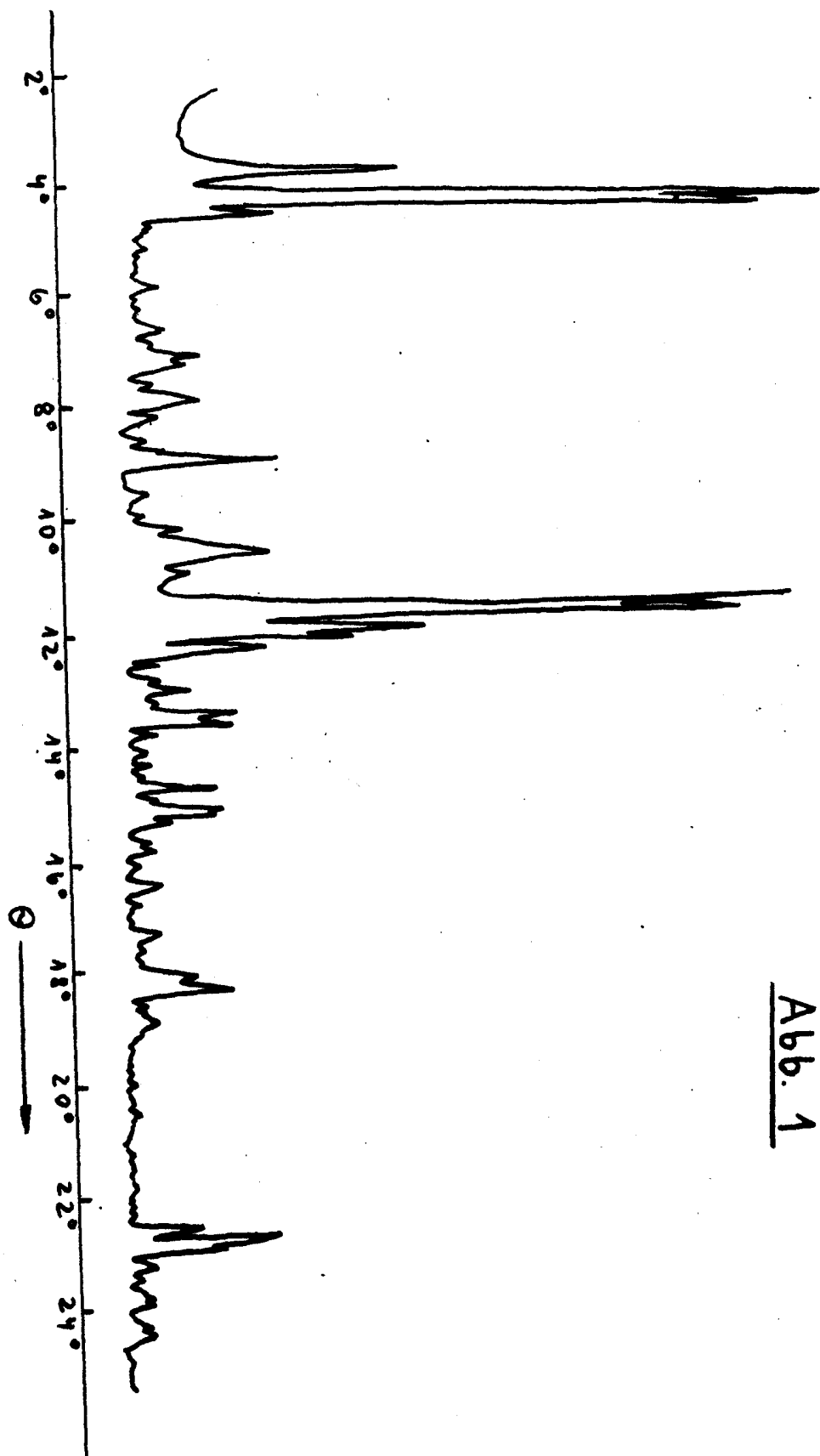


Abb. 1

245467

Abb. 2

