

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

136 807



Patent dodatkowy
do patentu —

Zgłoszono: 81 12 31 /P. 234580/

Pierwszeństwo: —

Zgłoszenie ogłoszono: 83 07 04

Opis patentowy opublikowano: 1987 03 31

Int. Cl.³ C01B 33/28
B01J 20/18

Twórcy wynalazku: Feliks Polak, Andrzej Cichocki

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Jagielloński, Kraków /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA SYNTETYCZNEGO ZEOLITU TYPU ZSM-5 O WŁAŚCIWOŚCIACH SIT MOLEKULARNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania syntetycznego zeolitu typu ZSM-5 o właściwościach sita molekularnego z efektywną średnicą okien prowadzących do porów około $6 \cdot 10^{-10}$ m.

Dotychczas syntezę prowadzi się w warunkach hydrotermalnych, w układzie pięcioskładnikowym: $\text{TPA}/2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, /gdzie TPA oznacza kation czteropropylamoniowy/ w temperaturach od 150 do 175°C pod ciśnieniem autogenicznym. Oprócz składu chemicznego mieszaniny wyjściowej, stosunku składników, temperatury i czasu krystalizacji wynik syntezy zależy od szeregu innych parametrów. Obecnie stwierdzono wpływ postępowania z reagentami i mieszaniną reakcyjną przed krystalizacją właściwą na wynik syntezy.

Znany z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 702 886 sposób otrzymywania zeolitu typu ZSM-5 pomimo bardzo szerokiego zakresu składów chemicznych, stosunków składników, temperatur i czasów krystalizacji zupełnie nie zwraca uwagi na sposób zmieszania reagentów i jego wpływ na czystość otrzymywanych preparatów. Według badań opartych na jakościowej i ilościowej analizie rentgenowskiej postępowanie według tego opisu prowadzi do niepowtarzalnych rezultatów. Często mimo zachowania warunków z opisu nie otrzymuje się zupełnie czystych preparatów tzn. bez domieszek krystalicznych i zanieczyszczeń amorficznych.

Celem wynalazku jest opracowanie warunków odtwarzalnej syntezy stuprocentowego zeolitu typu ZSM-5 w układzie $\text{TPA}/2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Sposobem według wynalazku syntetyczny stuprocentowy zeolit typu ZSM-5 o właściwościach sit molekularnych wytwarza się przez równoczesne, równomierne, z zachowaniem stałych proporcji między reagentami zmieszanie w temperaturze od 10 do 30°C odpowiednie przygotowanych trzech wodnych roztworów reagentów: roztworu wodorotlenku czteropropylamoniowego /TPAOH/, zolu krzemionkowego i rozcieńczonego roztworu glinianu sodowego z dodatkiem lub bez dodatku określonej ilości stałego wodorotlenku sodowego NaOH w takich ilościach, aby zachować w mieszaninie reakcyjnej następujące stosunki molowe tlenków: $\text{TPA}/2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5 - 12$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 - 6$, $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 - 40$, $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 400 - 1800$.

Przygotowanie roztworów reagentów polega na doprowadzeniu do odpowiednich objętości, stężeń i temperatury i umożliwia równomierne, jednoczesne wprowadzenie reagentów do środowiska reakcji, co zapewnia odtwarzalność kinetyki zachodzących reakcji. Przy przygotowaniu trzech roztworów reagentów: TPAOH, zolu krzemionki i glinianu sodowego z dodatkiem lub bez dodatku NaOH dąży się do zbliżonych objętości tych roztworów przestrzegając zasady, że stosunek wzajemny objętości tych roztworów nie może przekroczyć wartości 2.

Przed zmieszaniem roztworów wodnych reagentów doprowadza się do następujących stężeń: roztwór wodorotlenku czteropropyloamoniowego TPAOH do stężenia w zakresie od 28,0 do 48,0% wagowych, zol krzemionkowy do stężenia SiO_2 w zakresie od 20,0 do 36,5% wagowych, roztwór glinianu sodowego do stężenia Al_2O_3 w zakresie od 1 do 10% wagowych. W przypadku roztworu glinianu sodowego, który zawsze zawiera niewielki namiar molowy Na_2O w stosunku do Al_2O_3 , jeśli wymaga tego skład chemiczny, do roztworu dodaje się stałego wodorotlenku sodowego NaOH i doprowadza się do jego całkowitego rozpuszczenia. Następnie każdy roztwór doprowadza się do tej samej temperatury w zakresie od 10 do 30°C.

W czasie wprowadzania roztworów reagentów do naczynia reakcyjnego, dla zapewnienia równoczesności, równomierności i stałej proporcji pomiędzy reagentami oraz dla zapewnienia dokładnego zmieszania, w zależności od wielkości mieszanych porcji reagentów, dobiera się szybkość ich wprowadzania z przedziału od 0,2 do 50 litrów/godzinę. W czasie wprowadzania reagentów, a także po zakończeniu ich wprowadzania, a przed rozpoczęciem krystalizacji kontynuuje się mieszanie przez okres 5 do 30 minut. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną poddaje się hydrotermalnej krystalizacji w zamkniętym autoklawie stalowym, w temperaturze od 150 do 175°C przez okres od 1 do 8 dni. Po zakończeniu krystalizacji i ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej stały produkt filtruje się i myje wodą destylowaną do pH = 7. Zachowując opisane warunki syntezy otrzymuje się syntetyczny stuprocentowy zeolit typu ZSM-5, bez zanieczyszczeń krystalicznych i amorficznych.

W celu identyfikacji otrzymane preparaty poddaje się jakościowej i ilościowej proszkowej analizie dyfrakcji promieni rentgenowskich, analizie chemicznej, badaniom sorpcyjnym, badaniom pod mikroskopem optycznym i pod skanningowym mikroskopem elektronowym. W przypadku ilościowej analizy rentgenowskiej istotne jest posiadanie określonego wzorca zeolitu ZSM-5, który może być wybrany drogą selekcji wielu próbek różniących się zawartością fazy ZSM-5.

P r z y k ł a d I. Wybrano skład mieszaniny reakcyjnej, który można wyrazić wzorem tlenkowym w molach: $1,36 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9,00 \text{ TPA}/20 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29,20 \text{ SiO}_2 \cdot 1000,2 \text{ H}_2\text{O}$. Przygotowano trzy roztwory reagentów o temperaturze 22°C: roztwór wodny wodorotlenku czteropropyloamoniowego TPAOH o składzie 0,1476 mola $\text{TPA}/20$ i 6,7100 mola H_2O , roztwór wodny glinianu sodowego o składzie: 0,0199 mola Na_2O , 0,0164 mola Al_2O_3 i 6,8882 mola H_2O oraz wodny stabilny zol krzemionkowy o składzie: 0,0028 mola Na_2O , 0,4789 mola SiO_2 i 2,8052 mola H_2O .

Stężenie TPAOH w roztworze wodorotlenku czteropropyloamoniowego wynosiło 33,68% wagowych, stężenie SiO_2 w roztworze zolu krzemionki wynosiło 36,19% wagowych, a stężenie Al_2O_3 w roztworze glinianu sodowego wynosiło 1,32% wagowych. Stosunek objętości mieszaniny roztworów wynosił odpowiednio 1,6:1,5:1,0.

Wymienione trzy roztwory reagentów zmieszano z sobą wprowadzając je równocześnie, równomiernie, podczas mieszania do naczynia reakcyjnego. Szybkość dodawania roztworów wynosiła odpowiednio 0,6 i 0,4 l/godz. Następnie kontynuowano mieszanie przez dalsze 10 minut. Z kolei przeniesiono otrzymaną mieszaninę do autoklawu stalowego i po zamknięciu umieszczono go w łaźni olejowej o temperaturze 150°C przez okres 6 dni. Po tym czasie mieszaninę schłodzono do temperatury pokojowej, przeniesiono na filtr, odsączono ciecz macierzystą i wymyto osad wodą destylowaną do pH przesączu około 7. Ilość poszczególnych reagentów w gramach oraz ilości poszczególnych tlenków /składników/ w molach użyto w syntezie podano w tabeli 1.

T a b e l a 1

Skład chemiczny mieszaniny reakcyjnej

Reagenty	Ilość g	m o l e				
		Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	/TPA/2 ⁰	H ₂ O
Roztwór wodny TPAOH	178,26	-	-	-	0,1476	6,7100
Roztwór wodny glinianu sodowego	127,01	0,0164	0,0199	-	-	6,8882
Zol krzemionki	79,48	-	0,0028	0,4789	-	2,8052
Razem	384,75	0,0164	0,0227	0,4789	0,1476	16,4034

Wzór tlenkowy mieszaniny reakcyjnej: 1,38 Na₂O . 9,00 /TPA/2⁰ . Al₂O₃ . 29,20 SiO₂ . 1000,2 H₂O. Stężenie Al₂O₃ w roztworze glinianu sodowego: % wagowy Al₂O₃ = 1,32%; stężenie SiO₂ w zolu krzemionki: % wagowy SiO₂ = 36,19%; stężenie TPAOH w roztworze wodnym: % wagowy TPAOH = 33,68%; stosunek objętości roztworów reagentów według kolejności w tabeli 1: 1,6 : 1,5 : 1,0; szybkość wprowadzania roztworów według kolejności w tabeli 1: 0,6 : 0,6 : 0,4 l/godz.

Wymyty osad wysuszono w 110°C, a następnie poddano prażeniu w powietrzu, w temperaturze 540°C przez 16 godzin, rozdrobniono i klimatyzowano w warunkach laboratoryjnych.

T a b e l a 2

Odległości międzypłaszczyznowe d w 10^{-10} m i względne intensywności linii $I/I_{\max}$ w rentgenowskim widmie dyfrakcji preparatu otrzymanego sposobem według wynalazku i zeolitu ZSM-5 według patentu USA nr 3 702 886.

Preparat według przykładu 1		Zeolit ZSM-5 według patentu USA nr 3 702 886	
d [10 ⁻¹⁰ m]	$I \cdot 100$	d [10 ⁻¹⁰ m]	Intensywność w nomenklaturze USA
1	2	3	4
11,135	30	11,1 ± 0,2	s.
10,048	22	10,0 ± 0,2	s.
9,718	11	9,74	x
7,462	8	7,4 ± 0,15	w.
7,104	6	7,1 ± 0,15	w.
6,697	8	6,70	x
6,371	12	6,3 ± 0,1	w.
6,100	7	6,04 ± 0,1	w.
6,001	11	5,97	
5,731	8	5,70	x

cd. tabeli 2

1	2	3	4
5,581	10	$5,56 \pm 0,1$	w.
5,372	7	5,37	x
5,435	6	5,13	x
5,0107	7	$5,01 \pm 0,1$	w.
4,6225	8	$4,60 \pm 0,08$	w.
4,3702	10	4,36	x
4,2662	34	$4,25 \pm 0,08$	w.
4,1253	12	4,08	x
4,0329	11	4,00	x
3,8469	100	$3,85 \pm 0,007$	v.s.
3,8221	7	3,82	x
3,7572	35	3,75	x
3,7231	43	$3,71 \pm 0,05$	s.
3,6567	28	3,64	x
3,4825	8	3,48	x
3,4425	12	3,44	x
3,3860	7	3,34	x
3,307	12	3,31	x
3,2549	6	3,25	x
3,1710	5	3,17	x
3,1360	6	3,13	x
3,0542	12	$3,04 \pm 0,03$	w.
2,9863	13	$2,99 \pm 0,02$	w.
2,9507	10	$2,94 \pm 0,02$	w.

Oznaczenia: s. - silny, w. - słaby, v.s. - bardzo silny, x - wpatencie'nie podano intensywności.

Próbkę poddano badaniom dyfrakcji promieni rentgenowskich stosując promieniowanie $\text{Cu K}\alpha$. W tabeli 2 otrzymane widmo rentgenowskie porównano z widmem zeolitu ZSM-5 podanym w patencie USA. Jak widać rentgenowskie widmo dyfrakcyjne preparatu otrzymanego sposobem według wynalazku dobrze zgadza się z analogicznym widmem dla zeolitu ZSM-5. Nie występują żadne dodatkowe linie dyfrakcyjne, co świadczy o braku domieszek krystalicznych.

Porównanie sumy intensywności wybranych trzech linii widmowych /odpowiadającym odległościom międzypłaszczyznowym $d = 3,85 ; 3,76 \text{ i } 3,66 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ /otrzymanego preparatu i wzorca pozwoliło określić zawartość zeolitu ZSM-5 jako równą 100%. Analiza chemiczna preparatu pozwoliła ustalić stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ równy 30,34, co również zgadza się z danymi z patentu USA.

Badanie adsorpcyjne, przeprowadzone metodą mikrobiuretek próżniowych wykazały, że przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 0,4$ 100 g preparatu aktywowanego w 350°C sorbuje w temperaturze 29°C 7,8 g pary wodnej, a przy $p/p_0 = 0,11$ 10,5 g n-heksanu, co potwierdza jego hydrofobowość i zgadza się z danymi z patentu. Również badania pod mikroskopem optycznym i elektronowym potwierdzają obecność bardzo charakterystycznych obiektów zaokrąglonych o wielkości od kilkunastu do 35 mikronów z wyraźną podstrukturą, co świadczy o występowaniu zeolitu ZSM-5.

P r z y k ł a d II. W celu porównania z przykładem I i wykazania istotnego wpływu postępowania sposobem według wynalazku wykonano drugą próbę syntezy zeolitu ZSM-5. W tej próbie zmieniono sposób mieszania substratów. Zamiast postępowania sposobem według wynalazku zmieszano gotowe roztwory substratów bez zmiany ich stężeń i objętości.

Użyto: roztworu TPAOH o zawartości 20,08% TPAOH, roztworu glinianu sodowego o składzie 26,58% wagowych Al_2O_3 i 19,59% wagowych Na_2O i stężonego zolu krzemionki o składzie 0,22% wagowych Na_2O i 36,19% wagowych SiO_2 .

T a b e l a 3

Reagenty	Ilość g	M o l e				
		Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	/TPA/ H_2O	H_2O
Roztwór wodny TPAOH	298,97	-	-	-	0,1476	13,4100
Roztwór wodny glinianu sodowego	6,30	0,0164	0,0199	-	-	0,1882
Zol krzemionkowy	79,48	-	0,0028	0,4789	-	2,8052
Razem:	384,75	0,0164	0,0227	0,4789	0,1476	16,4034

Wzór tlenkowy mieszaniny reakcyjnej: $1,38 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9,00 \text{ /TPA/} \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 29,20 \text{ SiO}_2 \cdot 1000,2 \text{ H}_2\text{O}$.

Substraty mieszano w kolejności: roztwór TPAOH + roztwór glinianu sodu + zol krzemionkowy, po czym dodawano najpierw osobno glinian do roztworu TPAOH, a następnie do tak powstałego roztworu dodano zol krzemionkowy. Ilość poszczególnych substratów w gramach oraz zawartości poszczególnych tlenków w molach podano w tabeli 3. Dalsze postępowanie było takie samo jak w przykładzie I.

Po dodaniu zolu mieszanie kontynuowano przez 10 minut, krystalizację prowadzono w autoklawie stalowym umieszczonym w łaźni olejowej o temperaturze 150°C przez okres 6 dni. Odsączony i przemyty wodą destylowaną osad wysuszono i poddano ilościowej analizie dyfrakcji promieni rentgenowskich, badaniom mikroskopowym, a po wyprażeniu w 540°C badaniom sorpcyjnym oraz analizie chemicznej jak w przykładzie I.

Analiza rentgenowska wykazała całkowitą zgodność rentgenogramu z rentgenogramem preparatu według przykładu I w tabeli 2, co świadczy o braku zanieczyszczeń krystalicznych. Jednak porównanie sumy intensywności trzech linii dyfrakcyjnych /dla $d = 3,85, 3,76$ i $3,66 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ / otrzymanego preparatu i wzorca pozwoliło wyznaczyć zawartość zeolitu ZSM-5 jako równą 66,5% /w przykładzie I postępując sposobem według wynalazku uzyskano 100% zeolitu ZSM-5/. Analiza chemiczna preparatu wyprażonego w 540°C pozwoliła wyznaczyć stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w preparacie równym 34,2.

Badania adsorpcyjne, przeprowadzone jak w przykładzie I wykazały, że przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 0,4$ 100 g preparatu aktywowanego w 350°C sorbuje w temperaturze 29°C 5,6 g pary wodnej, a przy $p/p_0 = 0,11$ 7,1 g n-heksanu /w przykładzie I sposobem według wynalazku sorpcja pary wodnej wynosi 7,8 g na 100 g, a sorpcja n-heksanu 10,5 g na 100g/. Badania pod mikroskopem optycznym i elektronowym wykazały obok charakterystycznych sferycznych agregatów zeolitu ZSM-5 obecność nieregularnych obiektów fazy amorficznej.

Zarówno analiza rentgenowska, chemiczna, badania sorpcyjne i mikroskopowe zgodnie wykazują, że w przykładzie II, gdy postępowano niezgodnie z wynalazkiem otrzymano preparat zanieczyszczony fazą amorficzną.

P r z y k ł a d III. W kolejnej próbie podobnie jak w przykładzie II mieszano reagenty w sposób odmienny od sposobu według wynalazku. Rodzaj reagentów, ich stężenie i ilości były takie same jak w przykładzie II, tabela 3. Zmieniono tylko kolejność mieszania rea-

gentów. Dodano je do naczynia reakcyjnego w kolejności: zol krzemionkowy + roztwór TPAOH + roztwór glinianu sodowego.

Po krystalizacji w warunkach takich samych jak w przykładzie II, odsączeniu, odmyciu i wysuszeniu otrzymano preparat, który wykazał zawartość 0,8% zeolitu ZSM-5, a także domieszkę analcytmu. Wyprażony w 540°C preparat wykazał stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37$, sorpcję pary wodnej 5,8 g/100 g i sorpcję n-heksanu 6,8 g/100 g obraz mikroskopowy tego preparatu wskazuje na obecność fazy amorficznej. Porównanie wyników syntezy w przykładach I, II i III prowadzi do wniosku, że tylko sposób zmieszania reagentów według wynalazku umożliwia wytworzenie stu-procentowego zeolitu ZSM-5.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania syntetycznego zeolitu typu ZSM-5 o właściwościach sit molekularnych na drodze reakcji trzech odpowiednio przygotowanych wodnych roztworów reagentów: roztworu wodorotlenku czteropropyloamoniowego /TPAOH/, stężonego zolu krzemionkowego i roztworu glinianu sodowego z dodatkiem lub bez dodatku stałego NaOH, które miesza się z sobą w takich proporcjach, aby stosunki molowe tlenków w mieszaninie reakcyjnej wynosiły: $\text{TPAOH} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5 - 12$, $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 - 6$, $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 - 40$, $\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 400 - 1800$, po czym prowadzi się proces hydrotermalnej krystalizacji w zamkniętym autoklawie stalowym w temperaturze od 150-175°C, z n a m i e n n y t y m, że wodne roztwory reagentów o temperaturze 10-30°C wprowadza się do naczynia reakcyjnego równocześnie i równomiernie, z zachowaniem stałych proporcji między reagentami podczas mieszania, zaś po zakończeniu wprowadzenia reagentów, a przed rozpoczęciem krystalizacji kontynuuje się mieszanie przez okres 5-30 minut.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że przy przygotowaniu trzech roztworów reagentów: wodorotlenku czteropropyloamoniowego TPAOH, stężonego zolu krzemionki i roztworu glinianu sodowego z dodatkiem lub bez dodatku stałego NaOH dąży się do zbliżonych objętości tych trzech roztworów, tak aby stosunek wzajemny objętości tych trzech roztworów nie przekroczył wartości 2.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że szybkość wprowadzania roztworów reagentów do mieszaniny reakcyjnej mieści się w granicach od 0,2 do 50 litrów/godz.