



УКРАЇНА

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВО(19) **UA** (11) **26909** (13) **C1**
(51) **C 01 B 33/34**ОПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІЧНИХ ЦЕОЛІТНИХ АЛЮМОСИЛІКАТІВ З МОЛЬНИМ ВІДНОШЕННЯМ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ НЕ МЕНШЕ 20

1

2

(20) 93003648, 28.10.93

(21) 4830288

(22) 08.06.90

(24) 29.12.99

(31) P3919098.6

(32) 10.06.89

(33) DE

(46) 29.12.99. Бюл. № 8

(56) Synthesis of High-Silica Aluminosilicat Zeolites, 1987, s. 143.

(72) Томе Роланд (DE), Шмідт Хубертус (DE), Тіслер Арно (DE), Прешер Дітер (DE)

(73) АЛСІ-ПЕНТА ЦЕОЛІТ ГМБХ (DE)

(57) 1. Способ получения кристаллических цеолитных алюмосиликатов с молярным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ не менее 20, включающий перемешивание источников диоксида кремния, оксида алюминия, минеральной кислоты и зародышей кристаллизации в водной щелочной среде и гидротермальную кристаллизацию, о т л и

ч а ю щ и й с я тем, что перемешивание проводят при следующих молярных отношениях компонентов:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 - 60$$

$$\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,1 - 0,2$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20 - 60,$$

затем смесь нагревают в течение 10 - 120 сек до $245^\circ\text{C} - 325^\circ\text{C}$, при этой температуре проводят первую стадию кристаллизации в течение 1 - 20 мин, после чего смесь охлаждают в течение 10 - 120 сек не менее, чем на 80°C , вторую стадию кристаллизации проводят при $120^\circ\text{C} - 225^\circ\text{C}$ в течение 1 - 100 часов и после этого смесь охлаждают в течение 0,5 - 5 мин до температуры менее 95°C .

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что перед гидротермальной кристаллизацией к реакционной смеси добавляют органические соединения аммония.

Изобретение относится к способу получения кристаллических цеолитных алюмосиликатов с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 20$ путем гидротермальной кристаллизации из реакционной смеси, которая в водно-щелочной среде содержит SiO_2 и Al_2O_3 , соответственно, их гидратированные производные или силикаты и алюминаты щелочных металлов, минеральные вещества, кристаллические зародыши и в случае необходимости органические, структурирующие аммониевые соединения.

Уже в 1967 г. (см. патент США 3702886) были разработаны имеющие еще

и сегодня значение параметры для синтеза Pentosil (пятикремниевых) цеолитов, в особенности относительно следующих молярных соотношений:

$$\text{OH}/\text{SiO}_2 \quad 0,07 - 10$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 5 - 100$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \quad 1 - 240$$

В этих широких пределах синтез до некоторой степени чистофазного ZSM - 5, однако, может удаваться только благодаря применению органических аминов, как, например, тетрапропиламмониевых соединений со структурирующей функцией.

(19) **UA** (11) **26909** (13) **C1**

В нижеследующих патентах и публикациях имеют дело прежде всего с заменой очень дорогостоящих, токсических и легко воспламеняемых органических шаблонов, при термическом разложении которых существует также опасность разрушения цеолитовой структуры, соответственно, обходиться совершенно полностью без шаблонных соединений при синтезе. Дальнейшие модификации направлены на улучшение реакционной способности SiO_2 и Al_2O_3 - исходных веществ.

Из выложенного описания изобретения к неакцептованной заявке на патент ФРГ 3402842 известен способ указанного в начале вида, при котором основная суть заключается в том, что для ускорения гидротермальной кристаллизации используют, специально подвергнутый старению, но еще рентгеноаморфный алюмосиликат в качестве геля образования центров кристаллизации.

Из европейского патента 0111748 известны алюмосиликаты с цеолитной структурой и способ их получения, причем превращение осуществляется без добавки органического соединения, но в присутствии фосфата алюминия. Согласно этому способу, однако, образуются фео-литы, которые содержат фосфат.

Прототипом заявляемого изобретения является способ получения кристаллических цеолитных алюмосиликатов с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ не менее 20, включающий перемешивание источников диоксида кремния, оксида алюминия, минеральной кислоты и затравочных кристаллов в водной щелочной среде и гидротермальную кристаллизацию (Synthesis of High-Silica Aluminosilicat Zeolites. 1987, с. 143).

Указанный способ имеет следующие недостатки. Синтез цеолитов без использования органических соединений при нормальных условиях протекает очень медленно. Кроме того, известно, что образование алюмосиликатов, построение кристаллической решетки цеолитов из SiO_4^{4-} и AlO_4^{5-} - тетраэдров, образование зародышей и рост кристаллов протекает через обратимые реакции. Эти процессы зависят от состояний химических равновесий, которые могут протекать кинетически в различных направлениях в зависимости от температуры, гидротермальных соотношений давления и концентраций, т.е. при пере- или недонасыщении. Высокие температуры, т.е. высокие скорости реакции, правда, очень благоприятны для образования алюмосиликата, однако, также

очень высока опасность образования смешанных (побочных) фаз. Желательна по возможности полная реакция до кристаллического алюмосиликата при избежании возможных побочных фаз (например, кристобалита), с одной стороны, и аморфной фазы, с другой стороны.

Следовательно, вплоть до настоящего времени в промышленном масштабе нет такого рода способа получения с высоким содержанием кремниевой кислоты алюмосиликатов с Pentasyl-структурой.

Поэтому в основу настоящего изобретения поставлена задача разработки способа получения кристаллических, цеолитных алюмосиликатов с молярным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 20$ путем гидротермальной кристаллизации без применения органических соединений, который осуществим в промышленном масштабе и приводит к продукту, который лишен кристаллических смешанных (побочных) фаз.

Поставленная задача решается благодаря указанным в формуле изобретения отличительным признакам. Показано, что благодаря двухстадийному способу работы становится возможной быстрая кристаллизация при избежании кристаллических смешанных (побочных) фаз. В особенности это достигается благодаря тому, что в реакционной смеси из жидкого стекла, сульфата алюминия, сульфата натрия и серной кислоты при турбулентном протекании происходит идеальная теплопередача и массопередача с быстрым превращением веществ и становится возможной быстрая термическая стабилизация после кратковременной продолжительности реакции благодаря быстрому снижению температуры, при котором сильно уменьшено образование смешанных (побочных) фаз.

Так, реакционную смесь нагревают примерно в течение 1-ой минуты при 250 - 325°C и после времени протекания реакции 5 - 15 мин при максимально выбранной температуре примерно за 1 мин охлаждают до 245°C. При этих температурах давление составляет 60 - 150 бар.

Принцип действия предлагаемого в изобретении способа можно описать следующим образом.

Суспензию, например, из жидкого стекла, сульфата алюминия, сульфата натрия и серной кислоты со следующими молярными соотношениями:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20 - 60
OH^-/SiO_2	0,10 - 0,20
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	20 - 60

из емкости для хранения подают поршне-

вым мембранным насосом. Ее нагнетают в трубчатую систему, состоящую из теплообменников (как правило 3 – 4), которые теплотехнически расположены так, что заданное количество суспензии в течение примерно 1-ой минуты может нагреваться до 300°C, причем для этой цели можно использовать пар высокого давления, масло или соль в качестве теплоносителя или электрический нагрев. К теплообменникам присоединяются любой длины участки для протекания реакции, которые, как правило, обеспечивают время задерживания там при максимально установленной температуре 5 – 15 минут. Диаметр трубки выбирается так, чтобы при заданных давлениях в каждом случае сохранялся турбулентный поток. Затем осуществляют охлаждение реакционной смеси либо путем понижения давления, либо путем теплообмена до желательной температуры для фазы роста кристаллов, которая находится в области 120 – 225°C. Для того, чтобы достичь оптимальной кристалличности, время пребывания в температурном интервале 180 – 220°C составляет 5 – 10 часов. При этих температурах кристаллизации работают с обогреваемыми автоклавами для протекания реакции. По окончании кристаллизации в автоклавах для протекания реакции реакционная смесь охлаждается путем понижения давления или теплообмена в течение 1 – 5 минут до температур ниже 95°C.

Благодаря добавке зародышей кристаллизации можно далее снижать время на синтез.

Ниже подробнее поясняется изобретение, руководствуясь несколькими примерами осуществления.

На прилагаемом чертеже представлена технологическая схема предлагаемого способа.

Пример 1. Реакционную смесь из растворов натриевого жидкого стекла, сульфата алюминия, сульфата натрия и серной кислоты с молярными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,14$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30$ и с температурой 60°C непрерывно подают из емкости для хранения поршневым насосом. В трубчатой системе из 3-х теплообменников реакционная смесь в течение 1-ой минуты нагревается до 270°C. После длительности пребывания 10 минут при этой температуре в участке для протекания реакции реакционная смесь охлаждается до 185°C.

Затем реакционную смесь подводят в каскад автоклавов для протекания реакции, там гидротермально обрабатывают

далее при 185°C со средним временем пребывания 10 часов, в последовательно подключенном автоклаве путем понижения давления и теплообмена охлаждают до примерно 60°C, непрерывно отводят и фильтруют. Остаток на фильтре содержит Pentasil-цеолитную долю 60% и кроме аморфных частей не имеет никаких других кристаллических смешанных (побочных) фаз.

Пример 2. В реакционную смесь из растворов натриевого жидкого стекла, сульфата натрия и серной кислоты с молярными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 27$, $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,14$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30$ и температурой 60°C вводят 2% зародышей затравки (продукт из примера 1). Эту реакционную смесь непрерывно подают из емкости-сборника поршневым насосом. В трубчатой системе из 3-х теплообменников реакционная смесь нагревается в течение 1 минуты до 270°C. После длительности пребывания в течение 10 минут при этой температуре на участке протекания реакции, реакционная смесь охлаждается до 185°C.

Затем реакционную смесь подводят к каскаду автоклавов для продолжения реакции, так при 185°C ее обрабатывают гидротермально при среднем времени пребывания 10 часов, охлаждают в последовательно подключенных автоклавах путем понижения давления и теплообмена примерно до 60°C, непрерывно отводят и отфильтровывают. Осадок на фильтре содержит Pentasil-цеолитную часть в количестве 95% и кроме аморфных частей не содержит никаких других кристаллических смешанных (побочных) фаз.

Пример 3. Реакционную смесь из растворов натриевого жидкого стекла, сульфата алюминия, сульфата натрия и серной кислоты с молярными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,14$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40$ и температурой 60°C непрерывно подают из емкости-сборника поршневым насосом. В трубчатой системе из 3-х теплообменников реакционную смесь нагревают в течение 1 минуты до 270°C. После длительности реакции 10 минут при этой температуре на участке продолжения реакции реакционную смесь охлаждают до 185°C.

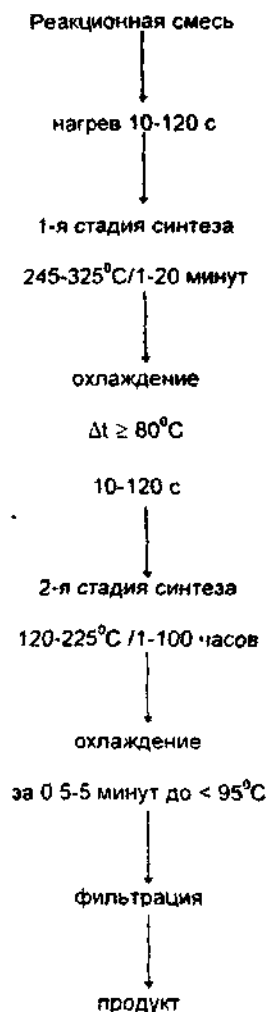
После этого реакционную смесь подают в каскад автоклавов для продолжения реакции, там ее далее обрабатывают гидротермально при 185°C при среднем времени пребывания 10 часов, охлаждают в последовательно подключенном автоклаве за счет снижения давления и теп-

лообмена примерно до 60°C, непрерывно отводят и фильтруют. Остаток на фильтре содержит Pentasil-цеолитную часть 50% и кроме аморфных частей не содержит никаких других кристаллических смешанных (побочных) фаз.

Пример 4. Реакционную смесь из растворов натриевого жидкого стекла, сульфата алюминия, сульфата натрия и серной кислоты с молярными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$; $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,14$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40$ и температурой 60°C вводят 2% зародышей (кристаллизации) (продукт из примера 3). Эту реакционную смесь непрерывно подают из емкости-сборника поршневым насосом. В трубчатой системе из 3-х теплообменников реакционную

смесь нагревают в течение 1 минуты до 270°C. После продолжительности пребывания 10 минут при этой температуре на участке продолжения реакции реакционную смесь охлаждают до 185°C.

Затем реакционную смесь подают в каскад автоклавов для продолжения реакции, так далее обрабатывают гидротермально при 185°C при среднем времени пребывания 10 часов, в последовательно подключенном автоклаве охлаждают путем понижения давления и теплообмена до примерно 60°C, непрерывно отводят и отфильтровывают. Осадок на фильтре содержит Pentasil-цеолитную часть 80% и кроме аморфных частей не содержит никаких других кристаллических смешанных (побочных) фаз.



Упорядник

Техред М. Келемеш

Коректор М.Самборська

Замовлення 539

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101