

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 159348

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 277846

⑤ IntCl⁵:
B01J 29/04
C01B 33/34

㉑ Data zgłoszenia: 20.02.1989

⑤④ Sposób wytwarzania krystalicznego, porowatego borokrzemianu o strukturze typu ZSM-5, o własnościach sit molekularnych

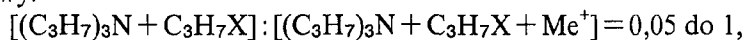
④③ Zgłoszenie ogłoszono:
03.09.1990 BUP 1/90

⑦③ Uprawniony z patentu:
Uniwersytet Jagielloński, Kraków, PL

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.12.1992 WUP 12/92

⑦② Twórca wynalazku:
Andrzej Cichocki, Kraków, PL

⑤⑦ Sposób wytwarzania krystalicznego, porowatego borokrzemianu o strukturze typu ZSM-5, o własnościach sit molekularnych na drodze reakcji wodnych roztworów związków chemicznych boru i związków chemicznych krzemu, w obecności wodorotlenków metali alkalicznych, które miesza się w odpowiednich proporcjach, w środowisku alkalicznym, **znamienny tym**, że w charakterze czynnika szablonującego do mieszaniny reakcyjnej przed krystalizacją dodaje się równomolową mieszaninę trójpropyloaminy $(C_3H_7)_3N$ i halogenku propylu C_3H_7X , gdzie X oznacza F, Cl, Br lub J, w ilości pozwalającej zachować globalnie w mieszaninie reakcyjnej stosunek molowy:



gdzie Me^+ oznacza kation metalu alkalicznego, po czym w znany sposób prowadzi się procesy krystalizacji, oddzielania i mycia kryształów oraz kalcynacji.

SPOSÓB WYTWARZANIA KRystalicznego, POROWATEGO BOROKRZEMIANU
O STRUKTURZE TYPU ZSM-5, O WŁASNOŚCIACH SIT MOLEKULARNYCH

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

Sposób wytwarzania krystalicznego, porowatego borokrzemianu o strukturze typu ZSM-5, o własnościach sit molekularnych na drodze reakcji wodnych roztworów związków chemicznych boru i związków chemicznych krzemu, w obecności wodorotlenków metali alkalicznych, które miesza się w odpowiednich proporcjach, w środowisku alkalicznym, z n a m i e n n y t y m, że w charakterze czynnika szablonującego do mieszaniny reakcyjnej przed krystalizacją dodaje się równomolową mieszaninę trójpropyloaminy $C_3H_7/3N$ i halogenku propylu C_3H_7X , gdzie X oznacza F, Cl, Br lub J, w ilości pozwalającej zachować globalnie w mieszaninie reakcyjnej stosunek molowy:

$$\left[\frac{C_3H_7}{3}N + C_3H_7X \right] : \left[\frac{C_3H_7}{3}N + C_3H_7X + Me^+ \right] = 0,05 \text{ do } 1.$$

gdzie Me^+ oznacza kation metalu alkalicznego, po czym w znany sposób prowadzi się procesy krystalizacji, oddzielania i mycia kryształów oraz kalcynacji.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania krystalicznego, porowatego borokrzemianu o strukturze typu ZSM-5, posiadającego własności sit molekularnych.

Krystaliczne, porowate borokrzemiany /zwane też boralitami/ typu ZSM-5 są strukturalnymi analogami dobrze znanych z literatury naukowej i patentowej zeolitów z rodziny ZSM-5 i izo-strukturalnego z nimi silikalitu-1. Dlatego z jednej strony mogą być rozpatrywane jako zeolity, w których cały glin został izomorficznie podstawiony przez bor, a z drugiej strony jako produkty częściowego, izomorficznego podstawienia krzemu przez bor w silikalicie-1.

Znane z literatury naukowej i opisów patentowych sposoby wytwarzania borokrzemianów o strukturze analogicznej do struktury zeolitu ZSM-5 stosują w charakterze substancji szablonujących różne substancje organiczne.

W publikacji dotyczącej syntezy boralitów, Taramasso i współpracownicy w Proceedings of 5th International Zeolite Conference Naples 1980, Hayden, London 1980, 40, użyli jako źródła SiO_2 czteroetyloortokrzemianu i $B/OC_2H_5/3$ lub H_3BO_3 jako źródła B_2O_3 . Rodzaj krystalizującej struktury zależał od typu użytej w charakterze szablonu zasady organicznej, która działała stereospecyficznie. Krystalizacji boralitu typu ZSM-5 sprzyjały kationy TEA^+ /czteroetyloamoniowy/, TPA^+ /czteropropyloamoniowy/, $TPeA^+$ /czteropentyloamoniowy/ oraz etylenodwuamina.

Polski opis patentowy nr 120 482 /1984/ podaje sposób syntezy borokrzemianów o strukturze analogicznej do ZSM-5 w układzie $TPA/2O-Na_2O-B_2O_3-SiO_2-H_2O$ w zakresie temperatur 363 - 523 K, przy czasach krystalizacji od kilku godzin do kilku tygodni. W charakterze surowców stosuje odpowiednio: H_3BO_3 , Ludox-AS, NaOH, oraz TPABr, który pełni rolę szablonu. Korzystne zakresy stosunków molowych w mieszaninie reakcyjnej określano w następujących przedziałach:

$$SiO_2/B_2O_3 = 5 - 600, \quad TPA^+/(TPA^+ + Na^+) = 0,1 - 1,$$

$$OH^-/SiO_2 = 0,01 - 10, \quad H_2O/OH^- = 10 - 500.$$

Stosunek molowy SiO_2/B_2O_3 /moduł krzemowy/ w produkcie określano w granicach 4 - 500.

Howden, Zeolites 5, 334 /1985/ otrzymał serię boralitów o strukturze typu ZSM-5 podczas krystalizacji, w temperaturze 423 K przez 3 dni, mieszanin zawierających aerosil, H_3BO_3 , NaOH, TPABr i H_2O . Proces prowadzono w naczyniach teflonowych, zmieniając ilość kwasu borowego tak, że stosunek molowy SiO_2/B_2O_3 zmieniał się w granicach 2,3 - 146, przy dwóch ustalonych wartościach $SiO_2/Na_2O = 10,5$ i 3,5.

Xu Ruren i Pang Wenqin, Zeolites, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam 1985, 27 otrzymali borokrzemianową odmianę ZSM-5 wysokiej czystości stosując różne źródła krzemionki, składy mieszanin reakcyjnych, warunki krystalizacji oraz takie szablony jak: TPAOH, TAA⁺, aminy i dwuaminy alifatyczne, alkohole i mieszaniny wymienionych szablonów.

Z innych źródeł znane są następujące związki szablony: - poliaminy /Holderich i współpracownicy, Proceedings of 6th International Zeolite Conference Reno USA 1983, Butterworths, Guildford 1984, 545/, - TPAOH lub TPABr /Borade i współpracownicy, Proceedings of 7th International Zeolite Conference Tokyo 1986, 851/, - n-propyloamina /Beyer i Borbely, ibid., 867/, - TPABr w środowisku NH₄F /Coudurier i Vedrine, ibid., 643/.

Jak widać z przeglądu literatury, w żadnej z dotychczas ogłoszonych prac naukowych i fachowych oraz opisów patentowych dotyczących syntezy krystalicznego, porowatego borokrzemianu o strukturze typu ZSM-5, posiadającego własności sit molekularnych nie stosowano w charakterze substancji szablony mieszaniny trójpropyloaminy /C₃H₇/₃N i halogenku propylu C₃H₇X, gdzie X oznacza F, Cl, Br lub J.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że do mieszaniny reakcyjnej przed krystalizacją dodaje się w charakterze czynnika szablony równomolową mieszaninę trójpropyloaminy /C₃H₇/₃N i halogenku propylu C₃H₇X, gdzie X oznacza F, Cl, Br lub J, w ilości pozwalającej zachować globalnie w mieszaninie reakcyjnej stosunek molowy:

$$\sqrt[4]{C_3H_7/3N + C_3H_7X} : \sqrt[C_3H_7/3N + C_3H_7X + Me^+]{3} = 0,05 \text{ do } 1,$$

gdzie Me⁺ oznacza kation metalu alkalicznego, po czym w znany sposób prowadzi się procesy krystalizacji, oddzielania i mycia kryształków oraz kalcynacji.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest zastąpienie amin czwartorzędowych przez łatwiej dostępne, prostsze związki.

Wynalazek jest ilustrowany przykładem wykonania.

P r z y k ł a d . Do syntezy krystalicznego, porowatego borokrzemianu o strukturze typu ZSM-5, o własnościach sit molekularnych sposobem według wynalazku zastosowano następujące materiały wyjściowe: jako źródło SiO₂ - stężony zol krzemionkowy o składzie w procentach masowych: 0,22 Na₂O, 36,19 SiO₂ i 63,59 H₂O, jako źródło B₂O₃ - stały kwas ortoborowy H₃BO₃, jako źródło uzupełniającej ilości Na₂O - stały wodorotlenek sodowy NaOH, jako źródło uzupełniającej ilości H₂O - wodę destylowaną, a w charakterze czynnika szablony zastosowano równomolową mieszaninę trójpropyloaminy /C₃H₇/₃N i bromku propylu C₃H₇Br. Ilości masowe materiałów wyjściowych dobrano tak, że molowy wzór tlenkowy mieszaniny reakcyjnej jako całości był następujący:

$$9,0 Na_2O \cdot 9,0 /C_3H_7/3N \cdot 9,0 C_3H_7Br \cdot 1,0 B_2O_3 \cdot 30,0 SiO_2 \cdot 1887 H_2O.$$

Ilości te zestawiono w tabeli I. Z podanego wzoru wynika, że stosunek molowy:

$$\sqrt[C_3H_7/3N + C_3H_7Br]{3} : \sqrt[C_3H_7/3N + C_3H_7Br + Na^+]{3} = 0,5.$$

Materiały wyjściowe zmieszano dokładnie w moździerzu porcelanowym i powstałą mieszaninę przeniesiono do autoklawu stalowego wyłożonego teflonem. Dla przeprowadzenia krystalizacji, zamknięty autoklaw umieszczono w komorze cieplnej, w temperaturze 438 K, na okres 168 godzin. Po ostudzeniu, wydobywano mieszaninę i przenoszono ją do moździerza porcelanowego, rozcierano grudki fazy stałej, po czym sączono przez twardy sączonek z bibuły filtracyjnej na filtrze próżniowym i myto osad wodą destylowaną do uzyskania obojętnego przesącza. Wymyty osad suszono w temperaturze 383 K, a następnie poddawano klimatyzacji w warunkach laboratoryjnych przez 24 godziny.

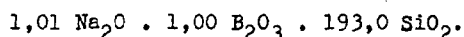
W celu identyfikacji produkt poddawano badaniom mikroskopowym, rentgenowskim, analitycznym i sorpcyjnym. Pod mikroskopem optycznym stwierdzono, że produkt składa się głównie z dużych monokryształów w kształcie graniastosłupów, przy czym wymiary kryształów najliczniejszych były w granicach od 2,5 x 8,5 μm do 2,9 x 9,3 μm, a wymiary największych około 10,8 x 15,6 μm. Widmo proszkowe dyfrakcji promieni rentgenowskich /Cu Kα/ dla produktu w postaci tabelarycznej listy odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} /w nanometrach/ odpowiadających występującym refleksom i ich intensywności podano w tabeli 2. Dla porównania zamieszczono także analogiczne widmo dla zeolitu /glinokrzemianu/ typu ZSM-5 pochodzące z opisu

T a b e l a 1

Materiał wyjściowy	Ilość materiału kg · 10 ⁻³	Ilość moli:				
		Na ₂ O	/C ₃ H ₇ / ₃ N lub C ₃ H ₇ Br	B ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O
Zol krzemionki	10,660	0,00035	-	-	0,06426	0,3551
H ₃ BO ₃	0,265	-	-	0,00214	-	0,0064
NaOH	1,510	0,01893	-	-	-	0,0189
/C ₃ H ₇ / ₃ N	2,765	-	0,0193	-	-	-
C ₃ H ₇ Br	2,374	-	0,0193	-	-	-
H ₂ O	65,960	-	-	-	-	3,6615
Razem	83,534	0,01928	0,0386	0,00214	0,06426	4,0419

patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 3702886. Charakter widma rentgenowskiego produktu otrzymanego sposobem według wynalazku, wysoka intensywność refleksów, zgodność z widmem porównawczym, brak dodatkowych refleksów pozwala stwierdzić, że stanowi on wysokokrystaliczny borokrzemian o strukturze typu ZSM-5.

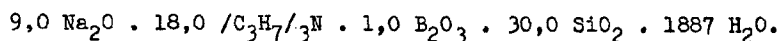
Badania analityczne i sorpcyjne wykonano na próbkach produktu uwolnionego od substancji organicznej. Dokonano tego na drodze kalcynacji preparatu w temperaturze 773 K, w atmosferze powietrza, przez okres 4 godzin. Po procesie widmo rentgenowskie preparatu praktycznie nie uległo zmianie. Na drodze klasycznej i instrumentalnej analizy chemicznej ustalono następujący molowy wzór tlenkowy próbki kalcynowanej:



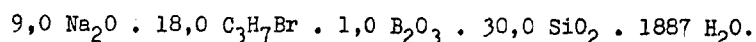
Bliska jedności wartość analitycznego stosunku molowego Na₂O/B₂O₃ pozwala sądzić o szkieletowym podstawieniu boru w strukturze produktu otrzymanego sposobem według wynalazku. Wykonany metodą BET pomiar adsorpcji par azotu w temperaturze ciekłego azotu /77 K/ wykazał, że kalcynowany produkt, aktywowany w temperaturze 623 K sorbuje 0,17 · 10⁻³ m³ ciekłego azotu na 1 kg próbki, przy ciśnieniu względnym p/p₀ = 0,2. Świadczy to o wysokiej, zgodnej ze strukturą, pojemności sorpcyjnej produktu otrzymanego sposobem według wynalazku.

Dla sprawdzenia istotnego wpływu równomolowej mieszaniny trójpropyloaminy /C₃H₇/₃N i bromku propylu C₃H₇Br na wynik syntezy borokrzemianu o strukturze typu ZSM-5 wykonano trzy dodatkowe syntezy, w których zamiast tej mieszaniny w charakterze szablonów zastosowano:

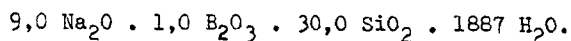
- samą trójpropyloaminę /C₃H₇/₃N i molowy skład mieszaniny reakcyjnej odpowiadający wzorowi:



- sam bromek propylu C₃H₇Br i molowy skład mieszaniny reakcyjnej odpowiadający wzorowi:



- nie dodano żadnej substancji organicznej i molowy skład mieszaniny reakcyjnej odpowiadał wzorowi:



Wszystkie pozostałe warunki syntezy były takie same jak w przykładzie syntezy borokrzemianu sposobem według wynalazku. W rezultacie, w pierwszym przypadku otrzymano wysokokrystaliczny borokrzemian o strukturze α-kwarcu, a w drugim i w trzecim przypadku mieszaninę borokrzemianów o strukturze α-kwarcu i krystalitu, czyli wyłącznie nieporowate fazy gęste.

T a b e l a 2

Produkt otrzymany sposobem według wynalazku		Zeolit ZSM-5 według opisu patentowego USA nr 3702886	
d_{hkl} /nm/	Intensywność względna	d_{hkl} /nm/	Intensywność względna
1,083	bardzo silny	1,11 ± 0,02	silny
0,982	bardzo silny	1,00 ± 0,02	silny
0,950	średni	0,974	silny
0,884	słaby	0,901	słaby
0,797	słaby	0,806	słaby
0,769	słaby	0,74 ± 0,015	słaby
0,733	średni	0,71 ± 0,015	słaby
0,699	słaby	0,71 ± 0,015	słaby
0,657	słaby	0,670	słaby
0,629	średni	0,63 ± 0,01	słaby
0,596	słaby	0,604 ± 0,01	słaby
0,590	słaby	0,570	słaby
0,562	słaby	0,556 ± 0,01	słaby
0,551	średni	0,556 ± 0,01	słaby
0,530	słaby	0,537	słaby
0,506	słaby	0,501 ± 0,01	słaby
0,456	średni	0,460 ± 0,008	słaby
0,431	średni	0,425 ± 0,008	słaby
0,421	średni	0,425 ± 0,008	słaby
0,407	słaby	0,408	słaby
0,402	słaby	0,400	słaby
0,380	najsilniejszy	0,385 ± 0,007	bardzo silny
0,372	bardzo silny	0,371 ± 0,005	silny
0,370	bardzo silny	0,371 ± 0,005	silny
0,361	bardzo silny	0,364	silny