

Настоящее изобретение относится к новому синтетическому кристаллическому алюмосиликату (цеолиту).

Цеолиты представляют собой микропористые кристаллические алюмосиликаты, которые отличаются рядом особых свойств. Так, они имеют определенную систему полостей с диаметром отверстий 0,3–0,9 нм. Цеолиты являются катионообменниками. В H-форме они имеют высокую кислотность твердого тела. Степень их гидрофобности можно регулировать, изменяя соотношения между кремнием и алюминием. Они обладают высокой термической стабильностью.

Синтетические цеолиты в настоящее время применяются, в частности, в качестве адсорбентов в процессах разделения, в качестве заменителя фосфата в моющих средствах и в качестве катализаторов в нефтехимических процессах. Кроме того, они являются весьма перспективными для использования в экологически чистых технологиях.

Использование их в качестве селективных гетерогенных катализаторов позволяет получать ценные органические продукты более целенаправленно с меньшими затратами энергии, при образовании значительно меньших количеств нежелательных побочных продуктов. С помощью этих катализаторов природное сырье, такое как нефть и природный газ, и вторичное сырье, например, биоспирт, которые в настоящее время используются лишь неполностью, можно перерабатывать в полезные продукты с гораздо большей эффективностью. Кроме того, цеолиты могут использоваться в качестве катализаторов для очистки от азота отходящих газов, в качестве аккумуляторов энергии и в процессах разделения веществ с малыми энергетическими затратами.

Синтез цеолитов с высоким содержанием кремния ряда пентасила впервые описан в 1967 году Argauer и Landoit (патент US 3702886).

Однако получить эти вещества удалось только при добавке к исходной смеси органических соединений, оказывающих влияние на структуру образующегося продукта. Чаще всего для той цели использовали соединения тетраалкиламмония, например, бромистый тетрапропиламмоний. В последующие годы удалось осуществить синтез с использованием ряда других органических соединений, таких как вторичные амины, спирты, простые эфиры, гетероциклические соединения и кетоны.

Все эти варианты синтеза имеют, однако, ряд серьезных недостатков, которые исключают получение цеолитов таким способом в промышленных масштабах без загрязнения окружающей среды.

Одним из таких недостатков является высокая токсичность используемых органических соединений и их легкая воспламеняемость.

Поскольку синтез необходимо проводить в гидротермических условиях при высоком давлении и, как правило, в автоклавах, никогда нельзя полностью исключить попадание этих веществ в атмосферу.

В результате возникает высокая опасность для обслуживающего персонала и для соседних и отделенных производственных площадей. Образующиеся в ходе процесса сточные воды также содержат эти соединения, и поэтому их необходимо обезвреживать для того, чтобы исключить загрязнение окружающей среды. А такое обезвреживание требует высоких затрат. К тому же находящиеся в решетке органические компоненты выгорают при высоких температурах, и в результате они сами или возможные продукты их распада или продукты вторичных реакций попадают в отходящие газы. Такое выгорание, кроме того, может вызывать нарушения в решетке цеолитного катализатора, которые отрицательно сказываются на его каталитических свойствах.

Следствием всех этих недостатков явилось то, что получение этих ценных катализаторов в промышленных масштабах до настоящего времени так и не получило широкого развития.

В последние годы в патентной литературе описаны некоторые способы получения, в которых удалось отказаться от использования этих органических соединений (см., например, патент США 4257885).

Целевой продукт, получаемый описанными в этих патентах способами, образуется однако, лишь очень медленно (реакция протекает в течение нескольких дней) и в большинстве случаев неполностью. Кроме того, как правило, при этом не исключено образование нежелательных побочных фаз.

В основу изобретения поставлена задача создания синтетического кристаллического алюмосиликата (цеолита) путем разработки способа синтеза, в котором используются исключительно неорганические материалы, при котором практически исключено образование побочных фаз и его можно осуществить в течение непродолжительного времени.

Получаемые предлагаемым способом синтетические алюмосиликаты имеют физико-химические характеристики, однозначно отличающие их от аналогичных продуктов, но полученных другими способами.

Получаемые в соответствии с настоящим изобретением цеолиты имеют химический состав, который может быть описан в мольном соотношении следующим образом:  $(1,1-1,2)\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 24-31 \text{SiO}_2 : 6-7 \text{H}_2\text{O}$ . Эти цеолиты могут вступать в ионный обмен при взаимодействии с минеральными кислотами, соединениями аммиака, другими донорами протонов или с другими катионами.

Помимо вышеуказанного химического состава другой характерной чертой цеолитов, получаемых предлагаемым способом, является рентгенограмма с межплоскостными расстояниями, по меньшей мере, перечисленными в таблице 1.

В комбинациях с вышеуказанным химическим составом и приведенными в таблице 1 межплоскостными расстояниями получаемые предлагаемым способом цеолиты характеризуются полосами поглощения в  $^{29}\text{Si}$ -твердофазном масс-ЯМР-спектре при примерно -100, -106, -112 и -116 м.д. по сравнению с тетраметилсиланом, используемым в качестве стандарта, благодаря чему эти новые алюмосиликаты можно отличить от всех других аналогичных цеолитов.

Перечень фигур:

Фиг. 1 –  $^{29}\text{Si}$ -твердофазный масс-ЯМР-спектр цеолита с соотношением  $\text{Si}/\text{Al}=13,5$ .

Фиг. 2 –  $^{29}\text{Si}$ -твердофазный масс-ЯМР-спектр цеолита с соотношением  $\text{Si}/\text{Al}=12,3$ .

Фиг. 3 – области химического сдвига в  $^{29}\text{Si}$ -спектре для  $\text{Si}(\text{nAl})$ - структурных единиц в цеолитах. Штриховой линией показана вновь открытая, очень широкая область химического сдвига для  $\text{Si}(4\text{Al})$ - структурных единиц в синтетических цеолитах, содержащих различные солевые клатратные соединения.

Твердофазные масс-ЯМР-измерения проводили на спектрометре Bruker 400 MSL с магнитным полем 9,4 МТ  $^{29}\text{Si}$ -масс-ЯМР-измерения проводили при частоте 79,5 МГц, при длительности импульса 4 мкс, с интервалом между импульсами 5 с, скорости вращения 3 кГц и величине Scan 10000. Для разворачивания пиков измеренных спектров использовалась программа Bruker GLINFIT.

Для того, чтобы быть уверенными в том, что полосы поглощения при примерно –100 м.д. действительно обусловлены наличием атомов кремния, связанных через атомы кислорода с двумя атомами кремния и двумя атомами алюминия проводили дополнительные измерения образцов с помощью перекрестной поляризации, которая исключала принадлежность этих полос к силановым группам и тем самым подтверждала наличие описанных структурных единиц.

Твердофазные масс-ЯМР-исследования за последние годы превратились в один из наиболее эффективных методов изучения структуры силикатов и в особенности цеолитов (Engelhardt, Co.; Michel, D.; 1987 High-Resolution-Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, Chichester: Wiley).

С 1979 года началось применение  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  и  $^{17}\text{O}$ -твердофазной масс-ЯМР-спектроскопии для изучения структуры цеолитов.

В частности, с помощью  $^{29}\text{Si}$ -твердофазной масс-ЯМР-спектроскопии было получено много новых данных о структуре и химии цеолитов.

Так, с ее помощью удалось разделить сигналы от занимающих различное положение в кристаллической решетке атомов кремния и определить структурные параметры (см. фиг. 3 J. Klinowski; Ann. Rev. Mater. Sci., 1988, 18, 189–218).

В синтетических цеолитах семейства пентасила благодаря высокому содержанию в них  $\text{SiO}_2$  подавляющая часть атомов кремния решетки через кислородные мостики связана опять-таки с атомами кремния. Такая структурная единица может быть выявлена по сигналу в  $^{29}\text{Si}$ - твердофазном масс-ЯМР-спектре между –112 и –116 м.д.

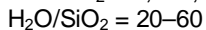
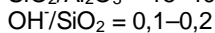
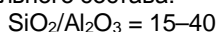
Кроме того, в цеолитах семейства пентасила часто обнаруживается еще один, более слабый сигнал при примерно –106 м.д., интенсивность которого возрастает с увеличением содержания алюминия и который можно приписать атому кремния, связанному через кислородные мостики с тремя атомами кремния и одним атомом алюминия.

Сигналы в цеолитах семейства пентасила, которые можно было бы приписать атомам кремния, связанным с 0,1, 2 атомами алюминия, не были обнаружены.

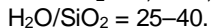
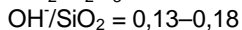
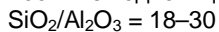
Обычные способы синтеза пентасила с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  менее 40 или 30 приводят к получению лишь частично кристаллических продуктов. С помощью способа в соответствии с настоящим изобретением удастся, в частности, и при таких соотношениях, получать однофазные продукты с высокой каталитической активностью. Отсюда можно сделать вывод, что при получении цеолитов в соответствии с настоящим изобретением в решетке возникают структурные единицы, в которых атомы кремния через кислородные мостики связаны с двумя атомами кремния и двумя атомами алюминия (полосы поглощения при примерно –100 м.д.).

Цеолитные катализаторы в соответствии с настоящим изобретением благодаря наличию в них таких структурных единиц обладают значительно более высокой каталитической активностью, чем аналогичные, полученные обычными способами, пентасилы.

Способ получения этих новых алюмосиликатов заключается в гидротермической кристаллизации из содержащей исключительно неорганические компоненты водной щелочной реакционной смеси следующего мольного состава:



в частности из водной щелочной реакционной смеси следующего мольного состава:



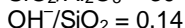
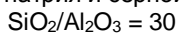
В качестве исходных материалов для получения указанных цеолитов используются  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или их гидратированные производные, или силикаты и алюминаты щелочных металлов и минеральные кислоты. Предпочтительно однако использовать более дешевые исходные материалы, такие как жидкое натриевое стекло, соли натрия и алюминия и серную кислоту.

После смешения исходных материалов осуществляют гидротермическую кристаллизацию, которую проводят при температуре выше 100°C в течение 1–100 часов.

Образующийся алюмосиликат отфильтровывают и далее получают из него катализаторы или адсорбенты.

#### Пример 1.

Реакционную смесь, состоящую из растворов жидкого натриевого стекла, сульфата алюминия, сульфата натрия и серной кислоты с мольным соотношением





нагревают в автоклаве с мешалкой до температуры 185°C и в течение 24 часов подвергают гидротермической обработке. Твердый продукт затем отфильтровывают и высушивают при 110°C. Полученный сухой продукт состоит из однофазного алюмосиликата и имеет рентгенограмму с, по меньшей мере, перечисленными в таблице 1 d-значениями.

Полученный продукт имеет следующий химический состав (в мольном соотношении) : 1,1 Na<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 31 SiO<sub>2</sub> : 6 H<sub>2</sub>O.

Доли отдельных полос поглощений в <sup>29</sup>Si-твёрдофазном MAS-ЯМР-спектре, являющиеся мерой различных тетраэдрных координаций кремния, составляют

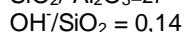
Si(4SiOAl)%	Si(2Si; 2Al)	Si(3Si; 1Al)
-112 и -116 м.д.	-100 м.д.	-106м.д.
75	2	23

Часть полученного продукта подвергают многократному ионному обмену с нитратом аммония, активируют, загружают в реактор работающей при нормальном давлении проточной установки и испытывают на каталитическую активность.

Испытания проводят на примере реакции диспропорционирования этилбензоата. При температуре 250°C и скорости прохождения через реактор 0,33 ч<sup>-1</sup> степень конверсии составляет 30%.

#### Пример 2.

Реакционную смесь, состоящую из растворов жидкого натриевого стекла, сульфата алюминия, сульфата натрия и серной кислоты, при мольном соотношении



нагревают в автоклаве с мешалкой до температуры 185°C и в течение 24 часов подвергают гидротермической обработке. После этого твердый продукт отфильтровывают и высушивают при 110°C. Полученный сухой продукт состоит из однофазного алюмосиликата и имеет рентгенограмму с, по меньшей мере, перечисленными в таблице 1 d-значениями.

Полученный продукт имеет следующий химический состав (в мольном соотношении) : 1,2 Na<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 27 SiO<sub>2</sub> : 7 H<sub>2</sub>O.

Доли отдельных полос поглощения в <sup>29</sup>Si-твёрдофазном MAS-ЯМР-спектре, являющиеся мерой различных тетраэдрных координаций кремния, составляют:

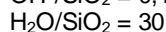
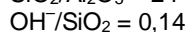
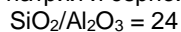
Si(4SiOAl)%	Si(2Si; 2Al)	Si(3Si; 1Al)
-112 и -116 м.д.	-2100 м.д.	-106м.д.
73	3	24

Часть полученного продукта подвергают многократному ионному обмену с нитратом аммония, активируют, загружают в реактор работающей при нормальном давлении проточной установки и испытывают на каталитическую активность.

Испытания проводят на примере реакции диспропорционирования этилбензола. При температуре 250°C и скорости прохождения через реактор 0,33 ч<sup>-1</sup> степень конверсии составляет 33%.

#### Пример 3.

Реакционную смесь, состоящую из растворов жидкого натриевого стекла, сульфата алюминия, сульфата натрия и серной кислоты, при мольном соотношении.



Нагревают в автоклаве с мешалкой до температуры 185°C и в течение 24 часов подвергают гидротермической обработке. Твердый продукт затем отфильтровывают и высушивают при 110°C. Полученный сухой продукт состоит из однофазного алюмосиликата и имеет рентгенограмму с, по меньшей мере, перечисленными в таблице 1 d-значениями.

Полученный продукт имеет следующий химический состав (в мольном соотношении) : 1,1 Na<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 24 SiO<sub>2</sub> : 7 H<sub>2</sub>O.

Доли отдельных полос поглощения в <sup>29</sup>Si-твёрдофазном MAS-ЯМР-спектре, являющиеся мерой различных тетраэдрных координаций кремния, составляют:

Si(4SiOAl)%	Si(2Si; 2Al)	Si(3Si; 1Al)
-112 и -116 м.д.	-100 м.д.	-106м.д.
71		3

26

Часть полученного продукта подвергают многократному ионному обмену с нитратом аммония, активируют, загружают в реактор работающей при нормальном давлении проточной установки и испытывают на каталитическую активность.

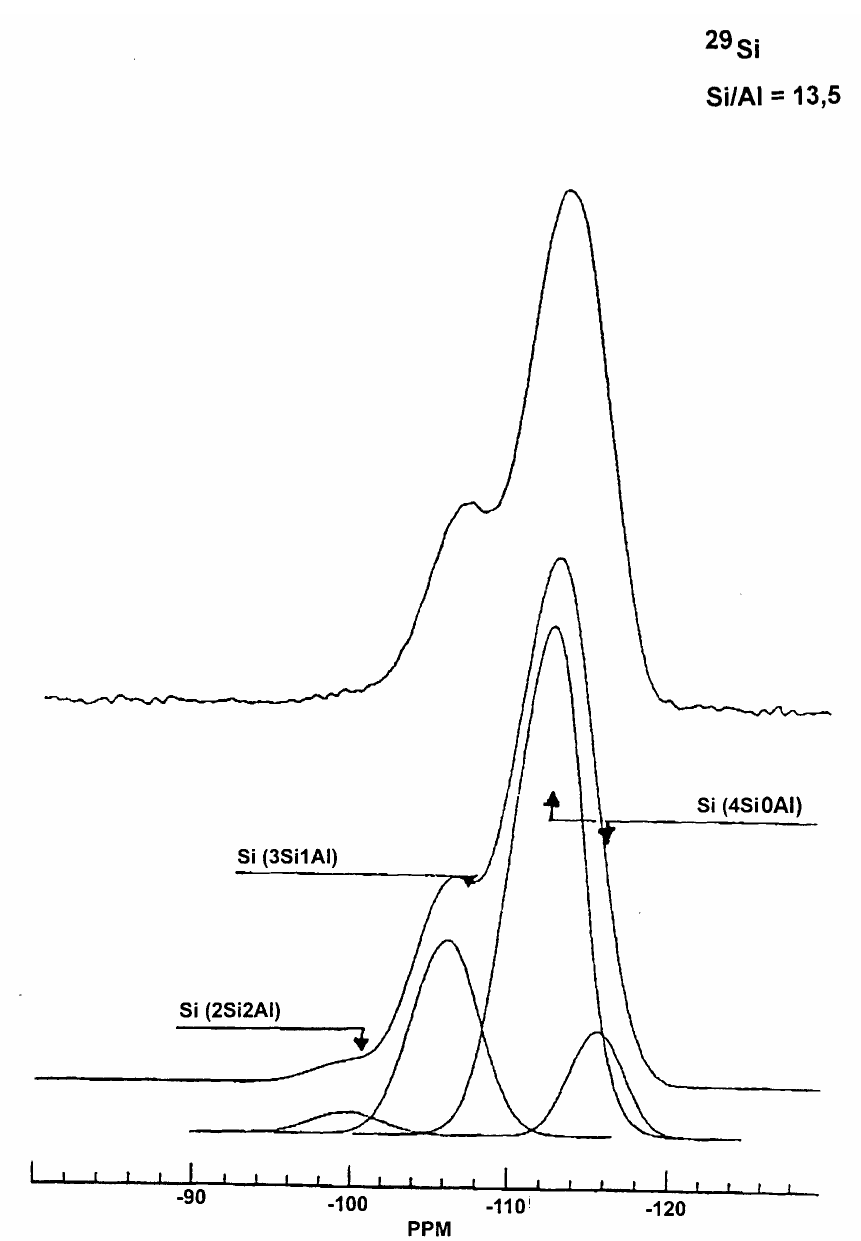
Испытания проводят на примере реакции диспропорционирования этилбензола. При температуре 250°C и скорости прохождения через реактор 0,33 ч<sup>-1</sup> степень конверсии составляет 40%.

Данные рентгеноструктурного анализа для синтетического кристаллического алюмосиликата

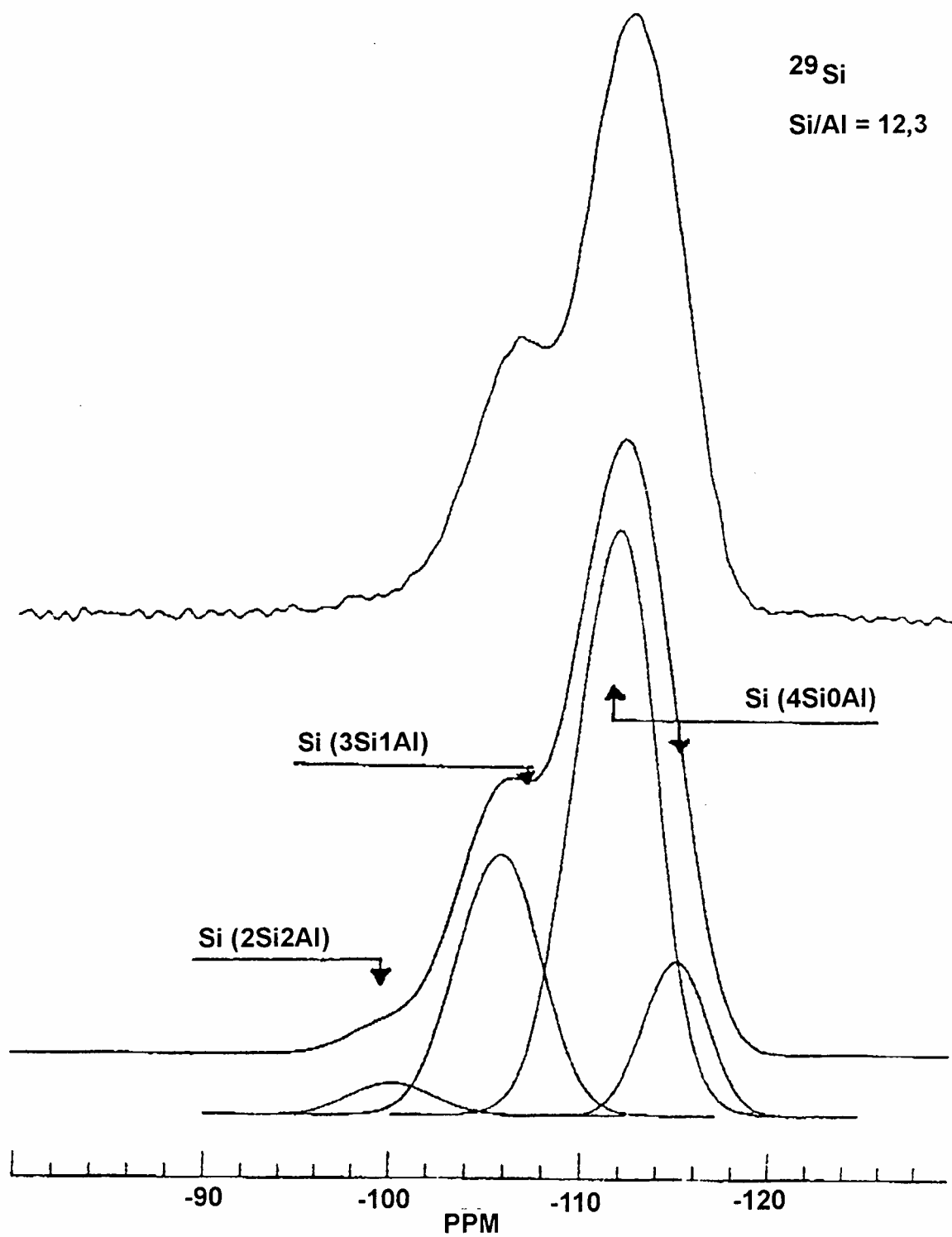
d-значение/межплоскостное расстояние	относительная интенсивность
11,2±0,3	сильная
10,1±0,3	сильная
9,8±0,2	слабая
3,85±0,1	очень сильная
3,83±0,1	сильная

Продолжение таблицы

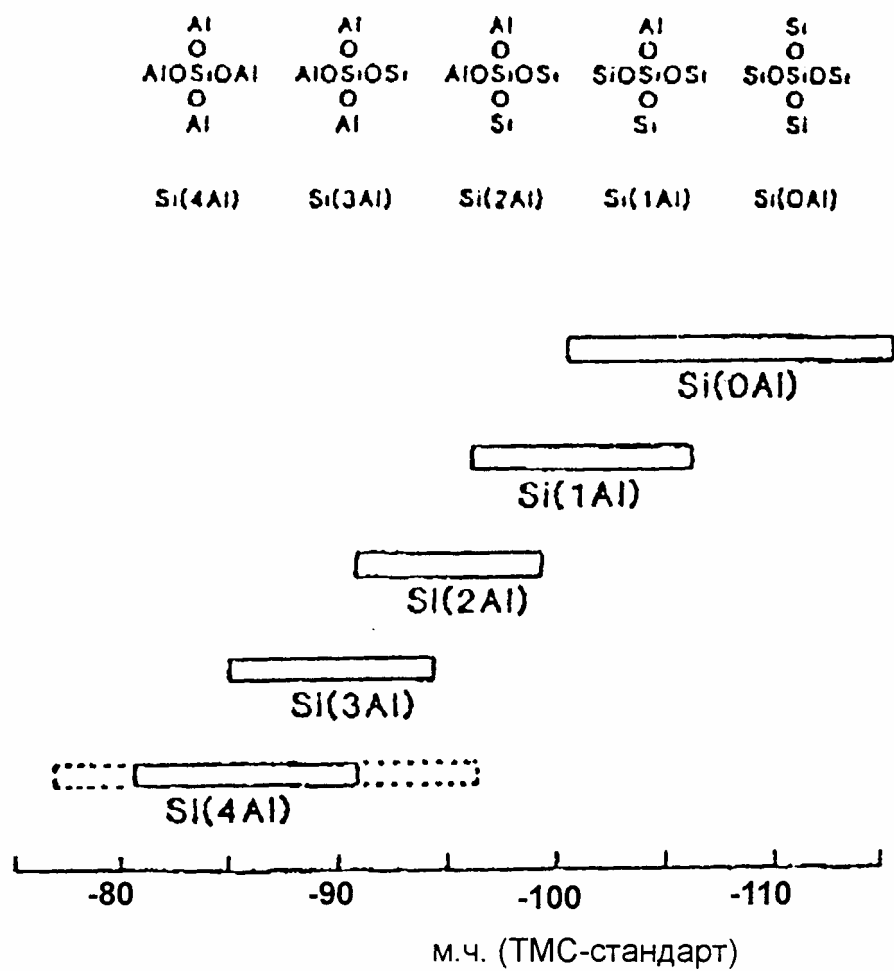
d-значение/межплоскостное расстояние	относительная интенсивность
3,75±0,1	сильная
3,73±0,1	сильная
3,60±0,1	слабая
3,06±0,05	слабая
3,00±0,05	слабая
2,01±0,02	слабая
1,99±0,02	слабая



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

---

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»  
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101  
(03122) 3 – 72 – 89      (03122) 2 – 57 – 03

---