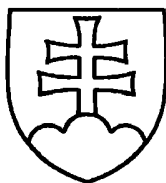


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA  
VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 20.07.94  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/094 737  
(32) Dátum priority: 22.07.93  
(33) Krajina priority: US  
(43) Dátum zverejnenia: ~~09.08.1995~~ 13. sept. 1995  
(86) Číslo PCT: PCT/US94/08181, 20.07.94

(21) Číslo dokumentu:

460-95

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

C 01 B 39/22,  
C 01 B 39/24,  
39/20,  
B 01 J 29/08

(71) Prihlasovateľ: PQ Corporation, Valley Forge, PA, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Cooper David A., Morrisville, PA, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Spôsob prípravy amónnych zeolitov s nízkym obsahom alkalického kovu

(57) Anotácia:

Amónne zeolity sa pripravujú iónovou výmenou za draselné ióny s následnou iónovou výmenou za ióny amónne. Zeolit X alebo zeolit Y, obsahujúci významné množstvo sodíka a je kontaktovaný s roztokom draselnej soli za podmienok, ktoré zaistia podstatnú výmenu sodíka za draslík. Draslíkom obohatený zeolit je potom po filtrácii a premyvaní kontaktovaný s roztokom amónnej soli, takže amónne ióny nahradia sodné a draselné ióny. Výsledný amónny zeolit X alebo Y obsahuje menej ako 1 % alkalického kovu, vyjadreného ako Na<sub>2</sub>O.

- 1 -

Spôsob prípravy amónnych zeolitov s nízkym obsahom alkalického kovu

### Oblasť techniky

Vynález sa týka výmeny iónov zeolitov a spôsobu prípravy amónnych zeolitov s veľmi nízkym obsahom alkalického kovu. Spôsob predovšetkým zahŕňa výmenu zeolitov, obsahujúcich obvykle významné množstvo sodíka, za draslíkom obohatenú formu zeolitov. Styk s roztokom amónnej soli potom zaistí vznik amónnej formy zeolitu s nízkym obsahom alkalického kovu.

### Doterajší stav techniky

Väčšina zeolitov (kryštalických hlinítokremičitanov) obsahuje významné množstvo alkalických kovov, predovšetkým sodíka. Veľa aplikácií týchto zeolitov vyžaduje odstránenie takmer všetkého sodíka a jeho nahradenie amónnymi iónmi. Veľa modifikácií zeolitov, akou je stabilizácia, vyžaduje takisto odstránenie takmer všetkého sodíka. Niektoré zeolity zahŕňajú faujazity majú takú štruktúru, ktorá zabraňuje výmene amónnych iónov za sódne, predovšetkým v prípade, že má byť vymenených viac ako 70 - 80% sódných iónov. Pôvodné metódy zahŕňajú úplnú výmenu iónov s použitím vysoko koncentrovaných roztokov amónnych solí. Viz príklad IX U.S. patentu 3449020. Alternatívnym spôsobom je parná kalcinácia amónneho zeolitu Y, obsahujúceho stále 2,5 - 5% Na<sub>2</sub>O, s nasledujúcou dodatočnou výmenou v roztoku amónnej soli. Viz U.S. patent 3929672 medzi inými. Tento spôsob nie je vždy vhodný, pretože pri ňom dochádza k zmenám niektorých vlastností zeolitov a behom parnej kalcinácie vzniká hydrogén-forma zeolitov, ktorá nie je u všetkých zeolitov s faujazitnou štruktúrou stabilná. U.S. patent 4058484 popisuje metódu prípravy amónneho zeolitu, ktorá zahŕňa výmenu iónov a to aspoň 20 ekvivalentov amónnych iónov za každý jeden ekvivalent sodíka v zeolite. Teplota požadovaná pre uskutočnenie výmeny je veľmi vysoká, viac ako 149 °C (300 F).

Predmetom vynálezu je príprava amónneho zeolitu X alebo amónneho zeolitu Y metódou, ktorá nevyžaduje teplotu vyššiu ako je teplota varu, použitie koncentrovaných roztokov amónnej soli alebo vysoké kontaktné pomery amónnych iónov k zeolitu.

### Podstata vynálezu

Bolo objavené, že amónne zeolity faujazitnej štruktúry, akými sú zeolity X, Y, ZMS-20, ZMS-3 a CSZ-1, s veľmi nízkym obsahom alkalického kovu je možné pripraviť spôsobom, zahŕňajúcim iniciačnú výmenu za draselné ióny a nasledujúcou výmenou za amónne ióny. Pôvodný zeolit X alebo Y, ktorý môže obsahovať sodík (až 11%  $\text{Na}_2\text{O}$ ), je kontaktovaný roztokom draselnej soli pri teplote nižšej ako je teplota varu. Kontakt je taký, že významná časť sodíka zeolitu je nahradená draslíkom. Táto výmena nemusí prebehnúť úplne, je však nevyhnutné, aby bolo vymeneného 80-90% sodíka. Teraz sa pomerne jednoducho dosiahne takmer úplná výmena draselných a sódných iónov zeolitu za amónne ióny. Veľmi nízkej hladiny alkalického kovu v amónnom zeolite sa dosiahne pri teplote nižšej ako je teplota varu a bez použitia veľkého počtu stupňov výmeny. Nie sú požadované ani vysoká koncentrácia amónnych solí v iónomeničovom roztoku, ani vysoký kontaktný pomer amónnych iónov k zeolitu.

Na rozdiel od pôvodných metód, ktoré vyžadujú vysoké teploty, vysoký kontaktný pomer  $\text{NH}_4^+$ /zeolit, koncentrované roztoky amónnych solí, veľký počet kontaktov a parnú kalcináciu k tomu, aby došlo k uvoľneniu väčšiny ťažko vymeniteľných sódných iónov, zaistí tento spôsob, iniciovaný draselnou výmenou, prekvapivo jednoduchú výmenu všetkých iónov alkalických kovov (sódných a draselných) za ióny amónne, ako bude ukázané v príkladoch prevedenia.

Zeolity upravené spôsobom, ktorý je predmetom vynálezu sú látky faujazitného typu, z ktorých väčšina je označená ako zeolity X alebo Y. Tieto látky sú pripravené hydrotermálnou

úpravou zdrojov, ktorými sú  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Na}_2\text{O}$ , ako popisujú mnohé U.S. patenty, zahŕňajúc patenty 2882244 a 3130007.

Zeolity pripravované spôsobom podľa vynálezu sú určené nasledujúcim vzorcom:



kde X sa pohybuje od 2 do 6 a Y od 0 do 9, a majú faujazitnú štruktúru. Množstvo sodíku obsiahnuté v tejto látke závisí na pomere  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zeolit Y, u ktorého je pomer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  rovný 6, obsahuje 11%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Faujazity s nižším pomerom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  obsahujú viac  $\text{Na}_2\text{O}$ . Tieto látky sú predmety obchodované a sú upotrebitel'né vo forme práškov alebo aglomerátov.

Zeolit je kontaktovaný roztokom draselnej soli za podmienok, zaisťujúcich prípravu zeolitov, v ktorých je sodík aspoň z 80% v prípade zeolitu X a aspoň z 90% v prípade zeolitu Y nahradený draslíkom. Kontaktný roztok obsahuje jednu alebo viac draselných solí silnej kyseliny. Medzi ostatnými je možné uviesť  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ . Koncentrácia sa pohybuje v rozmedzí od 1 do 10 normálnej, kontaktná doba od 0,5 do 5 hodín. Teplota je nižšia ako teplota varu, ale väčšinou vyššia ako teplota miestnosti. Počet kontaktov je rôzny, ale nie vyšší ako 5. Obvykle sú požadované 1, 2 alebo 3 kontakty. Po alebo medzi kontaktmi je zeolit filtrovaný a premyvaný.

Zeolit premenený na draselný obsahuje dostatok draslíku, aby uľahčil takmer úplnú výmenu sódných a draselných iónov zeolitu za ióny amónne. V prípade zeolitu X, ktorý na každý mól  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obsahuje 2,0 - 2,5 mólov  $\text{SiO}_2$ , musí byť draslíkom nahradených 84% sodíka. V prípade zeolitu Y, ktorý na každý mól  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obsahuje 3 - 6 mólov  $\text{SiO}_2$ , musí byť draslíkom nahradených 90% sodíka. Aby bol dosiahnutý požadovaný obsah draslíku, je pôvodný zeolit kontaktovaný viac ako 10 mólmí draselných iónov na každý mól sodíka, ktorý má byť vymenený. Hladina draslíka je síce vyššia ako minimum amónnych iónov vyžadované pre uľahčenie výmeny, ale netreba žiadne ďalšie dodatočné zvýhodňujúce úpravy.

Zeolit X alebo Y substituovaný prevážne draslíkom je teraz kontaktovaný roztokom jednej alebo viacerých amónnych solí.

Vhodné sú soli silných anorganických alebo organických kyselín, napríklad  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a  $\text{HN}_4\text{NO}_3$ . Koncentrácia roztoku je 1 až 10 normálnej, kontaktná doba 0,5 až 24 hodín a teplota pri výmene 100 °C a menej. Je možné využiť niekoľko kontaktov, ale uprednostnené sú 2 alebo 3 kontakty. Napríklad pre zeolit Y zaisťujú použitie trojetapového protiprúdového kontaktu celkom 7 mólov  $\text{NH}_4^+$  iónov na každý mól  $\text{M}^+$  97 percentné nahradenie  $\text{M}^+$ , kde  $\text{M} = [\text{Na}^+ + \text{K}^+]$ .

Alternatívna metóda vykonania spôsobu prípravy podľa vynálezu zahŕňa kontakt zeolitov, akými sú zeolit X, zeolit Y, zeolit ZSM-20 alebo zeolit CSZ-1, roztokom, obsahujúcim ako amónne, tak draselné soli, za podmienok, vedúcich k požadovanému nahradeniu sodíka buď draselnými alebo amónnymi iónmi. Potom je zeolit, premenený na amónnodraselný, kontaktovaný roztokom, obsahujúcim amónne soli. Výsledkom tejto alternatívnej metódy je zachovanie hodnoty draselnej soli.

Produktom tohoto spôsobu výmeny iónov sú zeolity faujazitného typu, kedy sa vlastnosti zeolitu príliš nemenia s výnimkou toho, že obsah alkalických kovov, vyjadrovaný ako  $\text{Na}_2\text{O}$ , je nižší ako 0,8% a obvykle i ako 0,5%. Zvýhodnené sú materiály, obsahujúce menej ako 0,15% alkalického kovu, vyjadrovaného ako  $\text{Na}_2\text{O}$ . Tieto produkty sú použiteľné pre rôzne sorpcie a katalyzátorové aplikácie. Tiež sú užitočné ako pôvodné materiály pre stabilizáciu a dealuminačné procesy.

### Príklady uskutočnenia vynálezu

Nasledujúce príklady zobrazujú isté využitia vynálezu. Príklady nestanovujú rámec vynálezu, ktorý je popisovaný v odhalení a prednesený v patentových nárokoch. Pomery sú udané v hmotnostných dieloch (pbw), percentách hmotnostných (wt%), móloch a ekvivalentoch. V tabuľkách, zahŕňajúcich výsledky, predstavuje pomer  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  počet ekvivalentov Na pripadajúcich na každý ekvivalent Al zeolitu, a pomer  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  predstavuje ekvivalenty K pripadajúce na každý ekvivalent Al,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  predstavuje ekvivalenty Na +

K pripadajúce na každý ekvivalent Al a M alebo  $M_2O$  znamená Na + K alebo  $Na_2O + K_2O$ .

Príklady 1 až 8 boli vykonané s pôvodným zeolitom Y s 5,5 mólmi  $SiO_2$  na každý mól  $Al_2O_3$ . Táto látka (komerčný výrobok) bude označovaná ako NaY alebo NaY zeolit. Medziprodukty draselnej výmeny sú označované ako KY alebo KY zeolit, aj keď doposiaľ obsahujú nejaký sodík. Produkt amónnej výmeny je označovaný ako  $NH_4Y$  alebo  $NH_4Y$  zeolit.

Príklady 9 až 17 boli vykonané s nízkokremičitou formou zeolitu X ( $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ ), ktorá je tu uvádzaná ako LSX. Táto látka bola syntetizovaná s využitím metódy, ktorú popísal Kuhl, *Zeolites* 1987 Vol. 7, "Crystallization of Low Silica Faujasite ( $SiO_2/Al_2O_3 = 2$ )". Táto syntéza sa vykonáva s použitím zmesi alkalických kovov sodíka a draslíka. Tento produkt bol použitý ako pôvodná látka a je označovaný "NaK LSX" alebo "NaK LSX zeolit". Medziprodukty draselnej výmeny sú označované ako "K LSX" alebo "K LSX zeolit". Produkt amónnej výmeny je označovaný ako "NH<sub>4</sub> LSX" alebo "NH<sub>4</sub> LSX zeolit".

#### Príklad 1 (porovnávací príklad)

NaY zeolit ( $SiO_2/Al_2O_3 = 5,5$ ) bol kontaktovaný rôznymi množstvami 3N roztoku  $NH_4NO_3$  počas 24 hodín pri teplote 82° C (180 F). Kontaktné pomery iónovej výmeny a zvyšková hladina  $Na_2O$  sú uvedené v tabuľke 1. Zeolit bol premývaný 15 hmotnostnými dielmi teplej deionizovanej (DI)  $H_2O$  po každom kontakte.

Tabuľka 1							
Mekv $NH_4^+$ gm zeolit	0	8,4	12,5	37,5	125	375	1250
Wt% $Na_2O$ (bezvodný)	13,99	6,07	5,42	4,38	3,23	1,96	1,42
$Na_2O_{konec} / Na_2O_{uvod}$	1,0	0,43	0,38	0,31	0,23	0,14	0,10

Tieto výsledky ukazujú, že veľmi vysoký kontaktný pomer amónia k zeolitu poskytne produkt s podstatným obsahom alkalického kovu.

#### Príklad 2 (príprava KY zeolitu)

KY zeolit bol pripravený reakciou NaY zeolitu ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,5$ ) s 5 hmotnostnými dielmi KCl na hmotnostný diel NaY zeolitu pri  $65,5^\circ\text{C}$  ( $150^\circ\text{F}$ ) počas 2 hodín pri použití 2N roztoku KCl. Keď prebehla výmena  $\text{K}^+$ , bol zeolit premytý 5 hmotnostnými dielmi teplou DI  $\text{H}_2\text{O}$ . Iónomeniaci kontakt bol dvakrát opakovaný. V tabuľke 2 sú uvedené vlastnosti po treťom kontakte.

Tabuľka 2		
	Počiatočné NaY	KY
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5,5	5,5
Wt% $\text{Na}_2\text{O}$	13,9	0,59
Wt% $\text{K}_2\text{O}$	-	17,03
$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	0,95
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-	0,05
Mriežkový parameter(A)	-	24,73

Tieto výsledky ukazujú, že draselný ión jednoducho vymenil sodný ión v NaY.

#### Príklad 3

KY zeolit pripravený podľa popisu v príklade 2 bol kontaktovaný rôznymi množstvami 3N roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$  počas 24 hodín pri  $100^\circ\text{C}$ . Kontaktné pomery iónovej výmeny a zvyškové hladiny  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$  sú uvedené v tabuľke 3

Tabuľka 3						
Mekv $\text{NH}_4^+$ /gm	0	8	40	100	400	1667
Vt% $\text{Na}_2\text{O}$ (bezvodný)	0,59	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
Vt% $\text{K}_2\text{O}$ (bezvodný)	17,03	10,37	4,19	1,73	0,58	0,19
$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,95	0,56	0,22	0,09	0,03	0,01
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\text{M}_2\text{O}_{\text{konec}}/\text{M}_2\text{O}_{\text{uvod}}$	1,0	0,61	0,25	0,11	0,03	0,01

Tieto výsledky, v porovnaní s výsledkami uvedenými v tabuľke 1, ukazujú, ako spôsob prevedenia podľa vynálezu umožňuje odstránenie takmer všetkého alkalického kovu v zeolitu Y. Sodík je úplne odstránený.

#### Príklad 4 (porovnávací príklad)

$\text{NaY}$  zeolit (13,3%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) bol opakovane kontaktovaný roztokom  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Medzi každým iónomeniacim kontaktom bol zeolit premývaný 15 hmotnostnými dielmi  $\text{DI H}_2\text{O}$ . Kontaktné podmienky a charakterizácia výsledkov je uvedený v tabuľke 4.

Tabuľka 4						
Kontakt		1	2	3	4	5
Mekv $\text{NH}_4$ /gm	-	44	44	44	62,5	62,5
Kontaktná teplota ( $^{\circ}\text{C}$ )	-	82	82	82	82	82
Kontaktná doba (hod)	-	3	3	5	5	5
Vt% $\text{Na}_2\text{O}$	13,3	4,03	1,24	1,09	0,57	0,17
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,0	0,30	0,09	0,08	0,04	0,01

Tieto výsledky ukazujú, ako obtiažné je odstrániť takmer všetok sodík z  $\text{NaY}$  pri použití pôvodných konvenčných metód iónovej výmeny.

Príklad 5 (premena KY zeolitu na NH<sub>4</sub>Y zeolit)

KY pripravený podľa popisu v príklade 2 bol trikrát po 2 hodinách kontaktovaný roztokom NH<sub>4</sub>Cl pri 82 °C (180 F). Zeolit bol premývaný 15 hmotnostnými dielmi DI H<sub>2</sub>O po každom kontakte. Kontaktné podmienky a zvyškové hladiny Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O sú uvedené v tabuľke 5.

Tabuľka 5				
Kontakt		1	2	3
Mekv NH <sub>4</sub> /gm	0	44	44	44
Vt% Na <sub>2</sub> O	0.59	0.01	0.01	0.01
Vt% K <sub>2</sub> O	17.03	4.01	0.68	0.18
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0	0	0
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	0.21	0.03	0.01
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	0.21	0.03	0.01

Tieto výsledky tiež poukazujú na výhody spôsobu vykonania podľa tohoto vynálezu, spočívajúcom v počte iónomeničových kontaktov a množstve amónnych solí, požadovaných k dosiahnutiu vhodných nízkych hladín Na a K zostávajúcich v zeolitoch.

Príklady 6 a 6a (príprava KY zeolitu, patriaceho mimo vymedzenie vynálezu)

KY zeolity s vysokou hladinou zvyškového Na<sub>2</sub>O boli pripravené reakcou NaY zeolitu s 2N roztokom KCl. Kontaktné podmienky a zvyškové hladiny Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O sú uvedené v tabuľke 6.

Tabuľka 6			
	príklad 2	príklad 6	príklad 6a
Mekv K <sup>+</sup> /gm NaY zeolit	-	20	40
Kontaktná teplota (°C)	-	82	82
Kontaktná doba (hod)	-	2	2
Vt% Na <sub>2</sub> O (bezvodný)	0,59	2,20	1,19
Vt% K <sub>2</sub> O (bezvodný)	17,03	14,80	16,18
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95	0,82	0,90
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,18	0,10

Príklad 7 (premena KY zeolitu na NH<sub>4</sub>Y zeolit, patriaceho mimo vymedzenie vynálezu)

KY z príkladu 6 (K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,82) bol kontaktovaný rôznymi množstvami roztoku NH<sub>4</sub>Cl počas 24 hod pri 100°C. Iónomeničové kontaktné podmienky a zvyškové hladiny Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O sú uvedené v tabuľke 7.

Tabuľka 7					
Mekv NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gm KY	0	40	100	400	1746
Vt% Na <sub>2</sub> O (bezvodný)	2,20	1,81	1,46	0,99	0,53
Vt% K <sub>2</sub> O (bezvodný)	14,80	3,78	2,32	0,69	0,11
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,19	0,16	0,11	0,05
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,82	0,26	0,17	0,05	0,01
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	0,45	0,33	0,16	0,06

Tieto výsledky ukazujú, že KY zeolit, ktorý si stále zachoval 0,18 Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nezaistuje výhody dané spôsobom

prevedenia podľa vynálezu. Tieto výsledky môžu byť porovnané s výsledkami z tabuľky 3.

Príklad 8 (premena KY zeolitu na  $\text{NH}_4\text{Y}$  zeolit)

KY z príkladu 6a ( $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,90$ ) bol kontaktovaný rôznymi množstvami roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$  počas 24 hod pri  $100^\circ\text{C}$ . Iónomeničové kontaktné podmienky a zvyškové hladiny  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$  sú uvedené v tabuľke 8.

Tabuľka 8					
Mekv $\text{NH}_4^+$ /gm KY	0	40	100	400	1667
Vt% $\text{Na}_2\text{O}$ (bezvodný)	1,19	0,03	0,02	0,02	0,02
Vt% $\text{K}_2\text{O}$ (bezvodný)	16,18	4,23	1,76	0,64	0,23
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,10	0	0	0	0
$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,90	0,23	0,10	0,03	0,01
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,00	0,23	0,10	0,03	0,01

Tieto výsledky, spolu s výsledkami z príkladov 1 a 8, ukazujú, že k tomu, aby boli zaistené výhody spôsobu vykonania podľa tohoto vynálezu, musí byť viac ako 82% miest schopných iónovej výmeny v draselnej forme.

Príklad 9 (porovnávací príklad)

$\text{NaK}$  LSX bol kontaktovaný rôznymi množstvami roztoku  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  počas 6 hod pri teplote  $90,6^\circ\text{C}$  ( $195\text{ F}$ ). Iónomeničové kontaktné podmienky a zvyškové hladiny  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{K}_2\text{O}$  sú uvedené v tabuľke 9.

Tabuľka 9								
MekvNH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gm NaKLSX práškový	0	12	24	48	96	192	384	1624
Wt% Na <sub>2</sub> O (bezvodný)	15,9	10,5	9,76	8,64	7,79	7,10	5,92	0,69
Wt% K <sub>2</sub> O (bezvodný)	8,1	1,9	1,23	0,71	0,46	0,31	0,22	0,11
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,06	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	0,46	0,42	0,36	0,32	0,29	0,24	0,03
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	0,52	0,45	0,38	0,33	0,30	0,25	0,04

Tieto výsledky ukazujú, ako prísne podmienky je treba zachovať pre prípravu NH<sub>4</sub>LSX s veľmi nízkym obsahom alkalického kovu pri použití pôvodných konvenčných metód iónovej výmeny.

Príklad 10 (príprava K LSX)

K LSX bol pripravený kontaktovaním NaK LSX (Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,75) 3 hmotnostnými dielmi KCl jedného hmotnostného dielu NaK LSX zeolitu pri 71°C (160 F) počas 2 hod pri použití 3N KCl. Po prebehnutí K<sup>+</sup> výmeny bol zeolit premytý 5 hmotnostnými dielmi teplej DI H<sub>2</sub>O. Iónomeničový kontakt bol trikrát opakovaný. Vlastnosti po štvrtom kontakte sú uvedené v tabuľke 10.

Tabuľka 10	
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0
Wt% Na <sub>2</sub> O	0,03
Wt% K <sub>2</sub> O	29,72
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0

Príklad 11 (premena K LSX na NH<sub>4</sub> LSX)

K LSX pripravený podľa popisu v príklade 10 bol kontaktovaný rôznymi množstvami roztoku NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> počas 6 hod pri teplote 71°C. Iónomeničové kontaktné podmienky a zvyškové hladiny Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O sú uvedené v tabuľke 11.

Mekv NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gm zeolitu	0	26	52	130	260	1040
Vt% Na <sub>2</sub> O	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
Vt% K <sub>2</sub> O	29,72	10,10	7,26	5,57	3,45	0,76
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	0,28	0,19	0,15	0,09	0,02
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	0,28	0,19	0,15	0,09	0,02

Po výmene NH<sub>4</sub><sup>+</sup> iónov je zvyškový pomer K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> omnoho menší, ak sa vychádza z K LSX, ako v prípade, že pôvodným materiálom je NaK LSX.

Príklad 12 (porovnávací príklad)

NaK LSX bol opakovane kontaktovaný roztokom NH<sub>4</sub>Cl. Zeolit bol premytý 15 hmotnostnými dielmi DI H<sub>2</sub>O po každom kontakte. Po vykonaní štvrtého kontaktu boli analyzované zvyšné Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O výsledného NH<sub>4</sub>NaK LSX. Súhrn kontaktných podmienok a zvyšných Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O je v tabuľke 12.

Tabuľka 12		
Mekv $\text{NH}_4^+$ /gm NaK LSX/kontakt.	0	75
Počet kontaktov s priečnym tokom	0	4
Kontaktná teplota ( C)	0	71
Kontaktná doba	0	2
Vt% $\text{Na}_2\text{O}$ (bezvodný)	15,9	3,45
Vt% $\text{K}_2\text{O}$ (bezvodný)	8,1	0,01
$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,25	0
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,75	0,13
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,00	0,13

Tieto výsledky ďalej ukazujú, že dokonca ani úplná iónová výmena vykonaná pôvodným spôsobom nezaistí vznik  $\text{NH}_4\text{LSX}$  s veľmi nízkym obsahom alkalického kovu.

#### Príklad 13 (premena K LSX na $\text{NH}_4$ LSX)

K LSX, pripravený podľa popisu z príkladu 10, bol trikrát kontaktovaný roztokom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  po dobu 2 hod pri teplote  $71^\circ\text{C}$ . Medzi jednotlivými kontaktmi bol zeolit premývaný 15 hmotnostnými dielmi DI  $\text{H}_2\text{O}$ . Kontaktné podmienky a zvyšková hladina  $\text{K}_2\text{O}$  po štvrtom kontakte sú uvedené v tabuľke 13.

Tabuľka 13		
Mekv $\text{NH}_4^+$ /gm/kontakt.	0	28
Počet kontaktov	0	3
Vt% $\text{K}_2\text{O}$ (bezvodný)	29,72	1,96
$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,00	0,05

Tieto výsledky podkresľujú výhody vynálezu, zvlášť ak sa porovnávajú s výsledkami z príkladu 12, zahrnutými v tabuľke 12.

Príklady 14 a 14a (príprava K LSX, patriaca mimo vymedzenie vynálezu)

K LSX s rôznymi hladinami zvyškového Na<sub>2</sub>O boli pripravené kontaktovaním NaK LSX (Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,75) 3N roztokom KCl. Kontaktné podmienky a zvyškové hladiny Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O sú uvedené v tabuľke 14.

Tabuľka 14			
		príklad 14	príklad 14a
Mekv NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gm NaKLSX	0	13	53
Teplota (°C)	-	82	82
Kontaktná doba (hod)	-	2	2
Vt% Na <sub>2</sub> O (bezvodný)	15,9	12,53	3,19
Vt% K <sub>2</sub> O (bezvodný)	8,1	12,67	25,40
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	0,40	0,16
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	0,60	0,84
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	1,00	1,00

Príklad 15 (premena K LSX na NH<sub>4</sub> LSX, mimo vymedzenia vynálezu)

K LSX (K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,84), pripravený podľa popisu v príklade 14a bol kontaktovaný rôznymi množstvami 4N roztoku NH<sub>4</sub>Cl počas 24 hod pri teplote 82°C. Podmienky iónovej výmeny a zvyškovej hladiny Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O sú uvedené v tabuľke 15.

Tabuľka 15					
Mekv NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gm KNa LSX	0	40	160	400	800
Vt.% Na <sub>2</sub> O (bezvodný)	3,19	1,32	0,66	0,22	0,06
Vt.% K <sub>2</sub> O (bezvodný)	25,40	5,01	3,34	1,33	0,53
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	0,06	0,03	0,01	-
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84	0,15	0,10	0,04	0,02
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	0,21	0,13	0,05	0,02

Tieto výsledky ukazujú, že výhody tohoto vynálezu sa uplatnia, ak obsahuje K LSX ešte 0,16 Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Porovnajte tieto výsledky s príkladom 11 a tabuľkou 11.

Príklad 16 (premena K LSX na NH<sub>4</sub> LSX, mimo vymedzenia vynálezu)

K LSX (K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,60), pripravený podľa popisu v príklade 14 bol kontaktovaný rôznymi množstvami 4N roztoku NH<sub>4</sub>Cl počas 24 hod pri teplote 82°C. Podmienky iónovej výmeny a zvyškové hladiny Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O sú uvedené v tabuľke 16.

Tabuľka 16					
Mekv NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gm KNa LSX	0	40	160	400	800
Vt.% Na <sub>2</sub> O (bezvodný)	12,53	6,18	4,63	4,40	0,44
Vt.% K <sub>2</sub> O (bezvodný)	12,67	1,67	1,00	0,67	0,65
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,28	0,21	0,20	0,02
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	0,05	0,03	0,02	0,02
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	0,33	0,24	0,22	0,04

Tieto výsledky ukazujú, že výhody tohoto vynálezu nebudú plne uplatnené, ak K LSX bude obsahovať také významné množstvo sodíka, že poskytne hodnotu pomeru Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,60.

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Spôsob prípravy amónneho zeolitu (aujazitnej štruktúry, vybraného zo skupiny, zloženej zo zeolitu X, zeolitu Y, zeolitu ZSN-20, zeolitu ZSM-3 a zeolitu CSZ-1, s veľmi nízkym obsahom alkalického kovu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa kroky:

a. kontaktovanie zeolitov, obsahujúcich sodík roztokom draselnej soli za podmienok iónovej výmeny, ktoré zaistí výmenu sodíka za draslík a zaistí zvyškový obsah sodíka 0,1 a menej ekvivalentov  $\text{Na}_2\text{O}$  na každý ekvivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

b. filtráciu a premývanie draselnej formy zeolitu,

c. kontaktovanie draselnej formy zeolitu roztokom amónnej soli za takých podmienok iónovej výmeny, že amónne ióny nahradia sódné a draselné ióny v zeolite, a výsledkom je amónny Y zeolit, ktorý obsahuje menej ako 0,1 ekvivalentu  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  na ekvivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a

d. filtráciu a premývanie výsledného produktu.

2. Spôsob prípravy amónneho zeolitu Y s veľmi nízkym obsahom alkalického kovu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa kroky:

a. kontaktovanie zeolitu Y, obsahujúceho sodík, roztokom draselnej soli za podmienok iónovej výmeny, ktoré zaistí výmenu sodíka za draslík a ktoré zaistí zvyškový obsah sodíka 0,18 a menej ekvivalentu  $\text{Na}_2\text{O}$  na každý ekvivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

b. filtráciu a premývanie výslednej draselnej formy zeolitu,

c. kontaktovanie draselnej formy zeolitu roztokom amónnej soli za takých podmienok iónovej výmeny, že amónne ióny nahradia sódné a draselné ióny v zeolite, a výsledkom je amónny Y zeolit, ktorý obsahuje menej ako 0,1 ekvivalentu  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  na ekvivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a

d. filtráciu a premývanie výsledného produktu.

3. Spôsob prípravy amónneho zeolitu X s veľmi nízkym obsahom alkalického kovu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa kroky:

a. kontaktovanie zeolitu X, obsahujúceho sodík, roztokom draselnej soli za podmienok iónovej výmeny, ktoré zaistí výmenu sodíka za draslík a ktoré zaistí zvyškový obsah sodíka 0,16 a menej ekvivalentu  $\text{Na}_2\text{O}$  na každý ekvivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

b. filtráciu a premývanie výslednej draselnej formy zeolitu,

c. kontaktovanie draselnej formy zeolitu roztokom amónnej soli za takých podmienok iónovej výmeny, že amónne ióny nahradia sódné a draselné ióny v zeolite, a výsledkom je amónny Y zeolit, ktorý obsahuje menej ako 0,1 ekvivalentu  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  na ekvivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a

d. filtráciu a premývanie výsledného produktu.

4. Spôsob prípravy amónneho zeolitu faujazitnej štruktúry, vybraného zo skupiny, zloženej zo zeolitu X, zeolitu Y, zeolitu ZSN-20, zeolitu ZSM-3 a zeolitu CSZ-1, s veľmi nízkym obsahom alkalického kovu, podľa nároku 1. v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa kroky:

a. kontaktovanie zeolitov, obsahujúcich sodík roztokom, obsahujúcim draselnú a amónnú soľ za podmienok iónovej výmeny, ktoré zaistí výmenu sodíka za draslík alebo amónium, pričom zvyškový obsah sodíka je 0,1 a menej ekvivalentu  $\text{Na}_2\text{O}$  na každý ekvivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

b. filtráciu a premývanie amónnodraselnej formy zeolitu,

c. kontaktovanie amónnodraselnej formy zeolitu roztokom amónnej soli za takých podmienok iónovej výmeny, že amónne ióny nahradia sódné a draselné ióny v zeolite, a výsledkom je amónny Y zeolit, ktorý obsahuje menej ako 0,1 ekvivalentu  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  na ekvivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a

d. filtráciu a premývanie výsledného produktu.