



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

246867

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 33/28

(22) Prihlášené 01 06 84

(21) (PV 4105-84)

(40) Zverejnené 17 04 86

(45) Vydané 15 01 88

(75)

Autor vynálezu

MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., HÝBL ČESTMÍR ing., BEZÁK JOZEF ing.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby zeolitických molekulových sít o vysokej kryštalickej čistote

1

2

Riešenie sa týka spôsobu výroby zeolitických molekulových sít o vysokej kryštalickej čistote z aluminosilikátového gélu pripraveného násadove v separátnom reaktore opatrenom miešadlom s vysokými strihovými silami alebo sústavou zmiešavačov. Aluminosilikátový gél sa potom privedie do kryštalizátora opatreného plášťom a sústavou ohrevných, temperačných a chladiacich zostavieb. Vzdialenosť medzi zostavami navzájom je maximálne 60 cm. Kryštalizátor je opatrený miešadlom umožňujúcim periodicky alebo nepretržite premiešavať obsah kryštalizátora. Gél sa v kryštalizátore ohreje na kryštalizačnú teplotu pomocou teplonosného média prúdiaceho plášťom a zostavami, pričom sa udržiava teplotný spád medzi teplonosným médiom a ohrievaným gélom maximálne 100 °C pri výrobe zeolitu A a maximálne 80 °C pri výrobe zeolitu X a Y. Temperovanie kryštalizujúceho aluminosilikátového gélu sa deje pri teplote teplonosného média prúdiaceho plášťom a zostavami o 50, s výhodou o 10 °C vyššej ako je teplota kryštalizujúceho gélu.

Vynález sa týka spôsobu výroby zeolitických molekulových sít o vysokej kryštalickej čistote.

Patent US 4 175 114 kryje metódu prípravy kryštalickeho aluminosilikátu ZSM-5 z reakčnej zmesi obsahujúcej vodu, zdroje oxidu kremičitého, alumíny a alkalického kovu. Kryštalizácia sa modifikuje alkoholom obsahujúcim 2 až 5 uhlíkových atómov a hydroxidom amonným.

Východisková zmes má toto zloženie, vyjadrené v molových pomeroch oxidov:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 5 \quad \text{až } 100 \\ \text{OH}^-/\text{SiO}_2 &= 0,07 \quad \text{až } 1,0 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- &= 10 \quad \text{až } 300 \\ \text{NH}_4\text{OH}/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 0 \quad \text{až } 250 \end{aligned}$$

Zmes sa ohrieva pri 70 °C až 175 °C po dobu 6 hodín až 60 dní.

Patent DE 17 67 235 chráni spôsob prípravy zeolitu prípravou reakčnej zmesi ze SiO₂-komponenty, z aluminátu sodného, z vody a z tetraalkylamóniumoxidu, zahriatím zmesi na zvýšenú teplotu, práním, sušením a kalcinovaním získaného kryštalickeho produktu, pričom tetraalkylamóniumoxidom je tetrapropylamóniumoxid. Reakčná zmes má toto molové zloženie:

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 20 \quad \text{až } 60 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &\text{ je najmenej } 1 \\ [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2]_4\text{N}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 &\text{ je najmenej } 1 \\ \text{H}_2\text{O}/[\text{Na}_2\text{O} + \{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2]_4\text{N}\}_2\text{O}] &= 5 \quad \text{až } 50. \end{aligned}$$

Reakčná zmes sa ohreje na teplotu 100 až 175 °C počas 5 až 60 dní.

Teraz bolo zistené, že zeolitické molekulové sítá typu A a predovšetkým typu X, Y a zeolitické molekulové sítá s vysokým modulom oxidu kremičitého k oxidu hlinitému možno vyrobiť o vysokej kryštalickej čistote spôsobom, v ktorom sa kombinuje príprava aluminosilikátového gélu v separátnom zmešovači s jeho kryštalizáciou v kryštalizátore opatrenom plášťom a zostavami, ktoré slúžia na ohrev gélu na kryštalizačnú teplotu, na temperovanie kryštalizačnej zmesi a na ochladenie vykryštalizovanej zmesi.

Vynález sa týka spôsobu výroby zeolitických molekulových sít o vysokej kryštalickej čistote z gélu aluminosilikátu pripraveného násadovo v separátnom reaktore opatrenom miešadlom s vysokými strihovými silami alebo sústavou zmešovačov alebo kombináciou týchto zmešovačov. Aluminosilikátový gél sa potom privedie do kryštalizátora opatreného plášťom a sústavou ohrevných, temperačných a chladiacich zostavieb, s výhodou valcovitého tvaru. Vzdialenosť medzi jednotlivými zostavami je maximálne 60 cm. Kryštalizátor je opatrený miešadlom umožňujúcim periodicky alebo nepretržite premiešavať obsah kryštalizátora. Gél sa potom ohreje z teploty zrážania

na kryštalizačnú teplotu teplonosným médiom prúdiacim plášťom kryštalizátora a difúzorovými zostavami a rovnakým spôsobom sa pri kryštalizačnej teplote temperuje. Pri ohreve gélu sa udržiava teplotný spád medzi teplonosným médiom a aluminosilikátovým gélom vhodného zloženia pre výrobu zeolitických molekulových sít typu A maximálne 100 °C, typu X a Y maximálne 80 °C a pre zeolitické molekulové sítá s vysokým modulom oxidu kremičitého k oxidu hlinitému maximálne 100 °C. Východiskový gél vhodný pre syntézu zeolitických molekulových sít typu A, X a Y sa počas ohrievania a kryštalizácie premiešava periodicky, gél vhodný pre syntézu zeolitických molekulových sít s vysokým modulom oxidu kremičitého k oxidu hlinitému sa premiešava kontinuálne ako počas ohrevu tak aj počas kryštalizácie pri teplotnom spáde maximálne 50 °C, s výhodou 10 °C. Po skončení kryštalizácie sa kryštalizačná zmes ochladí pomocou rovnakého alebo ochladeného teplonosného média prúdiaceho plášťom kryštalizátora a sústavou ohrevných temperačných a chladiacich zostavieb.

Príprava aluminosilikátového gélu z východiskových surovín sa deje v reaktore, ktorý môže pozostávať z kombinácie skrutkového zmiešavača, so zmiešavačom s vysokými strihovými silami a so zmiešavačom s vrtulovými, prípadne kotvovými miešadlami, alebo z kombinácie zmiešavača s vysokými strihovými silami s iným typom alebo typmi zmiešavačov. Kombinácie zmiešavačov sa hodia pre kontinuálny spôsob syntézy aluminosilikátových gélov. V prípade násadového spôsobu výroby sa používa reaktor vybavený miešadlom s vysokými strihovými silami a ďalším typom miešadla alebo miešadiel, napríklad vrtulových a/alebo kotvových.

Je výhodné, keď reaktor alebo sústava reaktorov slúžiacich pre prípravu aluminosilikátových gélov je vybavená chladiacim zariadením za účelom odvodu reakčného tepla a udržiavania teploty v reaktore, napríklad okolo 20 °C.

Pripravený aluminosilikátový gél sa potom vedie do ochladeného kryštalizátora. Aluminosilikátový gél pripravený kontinuálnym spôsobom alebo šaržovite sa pred ohrievaním na kryštalizačnú teplotu zhomogenizuje uvedením miešadla do chodu. Kryštalizátor je okrem miešadla vybavený plášťom a sústavou zostavieb, ktorými prúdi teplonosné médium slúžiace na ohrievanie gélov, na ich temperovanie počas kryštalizácie a na ochladenie kryštalizačnej zmesi po skončení kryštalizácie.

Vostavba v kryštalizátoroch môže byť konštrukčne riešená rôznym spôsobom. Jej hlavným poslaním je umožniť ohrievanie gélov a ich temperovanie na predpísanej teplote počas kryštalizácie pri experimentálne zistenom teplotnom spáde medzi ohrevným

médiom a alumínosilikátovým gélom. Vostavba nesmie vytvárať mŕtve priestory a nesmie umožňovať usadzovanie sa gélov a kryštálov zeolitických molekulových sít v kryštalizátore. Musí umožňovať miešanie gélov. Uvedeným požiadavkám najlepšie vyhovuje konštrukčné riešenie zostavy skladajúce sa zo sústavy valcovitých medzikruží hermeticky uzatvorených a potrubne prepojených s plášťom kryštalizátora a navzájom. Valcovité medzikružia sú v reaktore centrickejšie umiestnené tak, že reaktor s plášťom tvorí medzikružie s najväčším priemerom. Stredom najmenšieho medzikružia prechádza os, na ktorej je umiestnené miešadlo nachádzajúce sa medzi spodnými koncami valcovitej sústavy zostavieb a dnom kryštalizátora.

Alumínosilikátové gély slúžiace pre prípravu jednotlivých typov zeolitických molekulových sít sú rôzne citlivé voči teplotnému spádu medzi teplonosným médiom prúdiacim zostavbou a plášťom kryštalizátora a tým aj voči rýchlosti ohrevu. Relatívne málo citlivé na uvedené teplotné spády sú alumínosilikátové gély poskytujúce zeolitické molekulové sít typu A. Teplotný spád pri ohrievaní týchto gélov na kryštalizačnú teplotu môže činiť maximálne 100 °C. Voči teplotnému spádu sú oveľa citlivejšie alumínosilikátové gély slúžiace pre prípravu zeolitických molekulových sít typu X a Y. Teplotný spád pri ohrievaní týchto gélov na kryštalizačnú teplotu môže činiť maximálne 80 °C. Gély poskytujúce zeolitické molekulové sít s vysokým modulom SiO_2 : Al_2O_3 sú voči teplotnému spádu citlivé a môžu sa pohybovať v rozmedzí 100 °C.

Plášť kryštalizátora vrátane sústavy zostavieb pre prúdenie teplonosníka umožňuje aj v prevádzkovom meradle vytvoriť požadované teplotné spády medzi kryštalizujúcim gélom a teplonosníkom. Ak sa totiž prekročí maximálna hodnota teplotného spádu, vznikajú v blízkosti ohrevných plôch parazitné kryštály znehodnocujúce cieľový produkt aj pri správnom chemickom zložení gélu.

Uvedená sústava zostavieb umožňuje udržiavať kryštalizačnú zmes na kryštalizačnej teplote s veľmi malým teplotným spádom, čím sa vylučuje možnosť tvorby parazitných kryštálov počas kryštalizácie.

Plášť kryštalizátora a zostavba pre ohrev a temperovanie kryštalizujúcej zmesi slúži v záverečnej fáze výroby zeolitických molekulových sít na ochladenie reakčnej zmesi a aj samotného kryštalizátora, čím sa vytvoria podmienky pre nasledujúcu operáciu.

Výhody spôsobu výroby zeolitických molekulových sít o vysokej kryštalickej čistote sú tieto:

- dokonalá reprodukovateľnosť podmienok syntézy,
- bezpečný prevod výsledkov z pokusných staníc do priemyselnej výroby,
- skrátenie doby ohrevu alumínosilikátového gélu na kryštalizačnú teplotu za ne-

prekročenie maximálneho prípustného teplotného spádu,

— výroba zeolitických molekulových sít bez parazitných kryštálov.

Pre ilustráciu uvádzame príklady, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

910 objemových dielov sólu kyseliny kremičitej obsahujúcej 25 % hmotnosti SiO_2 , 0,3 % hmotnosti Na_2O , 74,7 % hmotnosti vody a 60 objemových dielov hlinitanu sodného obsahujúceho 5,4 % hmotnosti Al_2O_3 , 13,3 % hmotnosti Na_2O a 81,3 % hmotnosti vody sa ochladené na 15 °C sa za jednu hodinu čerpá kontinuálne čerpadlami a privedie sa do styku v prvom stupni zmiešavacej sústavy pozostávajúcej zo skrutkového zmiešovača, odkiaľ sa vzniklá zmes transportuje pri 20 °C do druhého stupňa zmiešavacej sústavy s vysokými strihovými silami. Gél z druhého zmiešavača sa privádza do tretieho stupňa zmiešavacej sústavy opatreného dvoma vrtulovými miešadlami a jedným miešadlom s vysokými strihovými silami pri 20 °C.

Gél vychádzajúci z tretieho stupňa zmiešavacej sústavy sa privádza do kryštalizátora opatreného plášťom a sústavou valcovitých zostavieb, v ktorých prúdi teplonosné médium, a miešadlom. Po naplnení kryštalizátora alumínosilikátovým gélom pri 20 °C sa zmes premieša miešadlom pol hodinu a ponechá sa v klude 24 hodín. Potom sa zmes za miešania ohreje na 95 °C, pričom sa udržiava teplotný spád medzi teplonosným médiom a ohrievaným gélom spočiatku 20 °C a pri teplote gélu 80 °C len 10 °C. Po ohriatí gélu na 95 °C sa teplotný spád zníži na 3 až 5 °C. Gél sa nechá pri teplote 95 °C kryštalizovať 48 hodín. Premiešava sa miešadlom jedenkrát za 8 hodín počas 10 minút. Vyrobí sa faujasit s modulom SiO_2 : Al_2O_3 5,0.

Príklad 2

5 785 hmotnostných dielov hlinitanu sodného, obsahujúceho 6 % hmotnosti Na_2O a 2,39 % hmotnosti Al_2O_3 , sa v prvom zmiešavacom stupni privedie do kontaktu za hodinu so 7 715 hmotnostnými dielmi sólu kyseliny kremičitej obsahujúcej 29,13 % hmotnosti SiO_2 a 0,23 % hmotnosti Na_2O pri teplote 22 °C.

Z prvého stupňa zmiešavacej sústavy sa alumínosilikátový gél transportuje do tretieho stupňa pri 25 °C a odtiaľ do kryštalizátora, v ktorom sa premieša 1 hodinu. Po 22 hodinovom státi v klude pri 25 °C sa zmes ohrieva pri teplotnom spáde medzi ohrevným médiom a ohrievaným gélom 50 °C až na teplotu 150 °C za stáleho miešania. Pri teplote 150 °C sa gél temperuje za stáleho miešania počas 20 hodín pri teplotnom spá-

de medzi teplonosným médiom a temperovaným géom 10 °C. Po 20 hodinách sa vykryštalizuje mordenit bez cudzích prímiesí. Zmes kryštálov mordenitu s matečným lúhom sa ochladí na 40 °C. a mordenit sa odfiltruje a premyje vodou.

Príklad 3

4 260 hmotnostných dielov hlinitanu sodného obsahujúceho 3,04 % hmotnosti Na_2O , 2,35 % hmotnosti Al_2O_3 , 33,19 % hmotnosti propylalkoholu, 4,65 % hmotnosti NH_4OH a 56,77 % hmotnosti vody a 10 100 hmotnostných dielov sólu kyseliny kremičitej obsahujúcej 29,17 % hmotnosti SiO_2 , 0,28 % hmotnosti Na_2O a 70,55 % hmotnosti vody sa za hodinu privedie kontinuálne do kontaktu v prvom a druhom zmiešavacom stupni pri 18 °C spôsobom opísaným v príklade 1. Vzniklý gél sa zhromažďuje v kryštalizátore opatrenom plášťom a valcovitými zostavami vzdialenými od seba 40 cm. Stredom kryštalizátora prechádza os miešadla. Po naplnení kryštalizátora sa zmes premieša jednu hodinu a nechá sa pri 20 °C v kľude 16 hodín. Potom sa do plášťa a valcovitej zostavy kryštalizátora privádza teplonosné médium, pričom je jeho teplota spočiatku vyššia o 80 °C ako teplota géu. Po ohriatí na 175 °C sa za stáleho miešania gél

temperuje pri tejto teplote 24 hodín. Vykryštalizuje zeolit s modulom $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 50.

Potom sa teplotné médium ochladí na 30 °C a kryštalizačná zmes sa po dosiahnutí 50 °C filtruje a zeolit sa premyje vodou.

Príklad 4

Zo zásobnej nádrže sa nepretržite čerpá vodný roztok hlinitanu sodného obsahujúci 12,84 % hmotnosti Na_2O a 13,54 % hmotnosti Al_2O_3 dávkovacím čerpadlom o teplote 20 °C rýchlosťou 100 obj. dielov za minútu do tretieho stupňa zmiešavača uvedeného v pr. 1. Do toho istého stupňa zmiešavača sa z druhého zásobníka čerpá nepretržite pri 20 °C vodný roztok kremičitanu obsahujúceho 4,32 % hmotnosti Na_2O a 14,13 % hmotnosti SiO_2 rýchlosťou 100 objemových dielov za minútu. Vzniklá reakčná zmes sa vedie do kryštalizátora, v ktorom sú ohrevné, temperačné a chladiace zostavy valcovitého tvaru vzájomne vzdialené 50 cm. Po naplnení kryštalizátora sa jeho obsah premieša 30 minút. Potom sa do plášťa a do zostavy privedie teplonosné médium o teplote 120 °C. Obsah kryštalizátora sa ohreje na 90 °C a nechá kryštalizovať 6 hodín. Potom sa disperzia zeolitu v matečnom lúhu ochladí na 30 °C a vzniklý NaA zeolit sa odfiltruje a premyje vodou.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby zeolitických molekulových sít o vysokej kryštalickej čistote vyznačujúci sa tým, že sa gél alumínosilikátu pripraví buď násadovo v separátnom reaktore opatrenom miešadlom s vysokými strihovými silami, alebo sústavou zmiešavačov, s výhodou kontinuálne a potom sa gél alumínosilikátu privedie do kryštalizátora opatreného jednak plášťom, sústavou ohrevných, temperačných a chladiacich zostavieb, s výhodou valcovitého tvaru, pričom vzdialenosť medzi plášťom a najbližšou zostavbou a vzdialenosť medzi jednotlivými zostavami je maximálne 60 cm, s výhodou maximálne 40 cm, a jednak miešadlom umožňujúcim periodicky alebo nepretržite premiešavať obsah kryštalizátora a gél sa v kryštalizátore ohreje na kryštalizačnú teplotu pomocou teplonosného média prúdiaceho plášťom a zostavami, pričom sa udržiava teplotný spád medzi teplonosným

médiom a ohrievaným géom pri výrobe zeolitického molekulového typu sita A maximálne 100 °C, typu X a Y maximálne 80 °C a pri výrobe zeolitického molekulového sita s vysokým modulom oxidu kremičitého k oxidu hlinitému maximálne 100 °C, potom sa kryštalizujúci alumínosilikátový gél temperuje pri kryštalizačnej teplote teplonosným médiom prúdiacim plášťom, kryštalizátora a zostavami až do skončenia kryštalizácie pri udržiavaní teplotného spádu maximálne 50 °C, s výhodou 10 °C, pričom sa gél zeolitických molekulových sít typu A, X a Y premiešava periodicky, gély s vysokým modulom oxidu kremičitého k oxidu hlinitému sa premiešavajú kontinuálne a po skončení kryštalizácie sa kryštalizačná zmes ochladí pomocou ochladeného teplonosného média prúdiaceho plášťom kryštalizátora a zostavami.