



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.10.75 (P. 184113)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.06.77

Opis patentowy opublikowano: 20.09.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa (Polski) (Ludowa)

Int. Cl.²

C01B 33/28

Twórcy wynalazku: Ludwik Kornblit, Włodzimierz Montewski,
Maria Urban, Bożena Wiechowska

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania syntetycznych zeolitów o własnościach sit molekularnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania syntetycznych zeolitów o strukturze foajazytu o molowym stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$ znanych pod nazwą zeolitów typu Y.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania syntetycznych zeolitów typu Y polegają na wprowadzeniu w reakcję w określonych stosunkach surowców dostarczających Al_2O_3 (przeważnie w postaci glinianu sodowego (oraz SiO_2) w postaci zolu kwasu krzemowego, szkła wodnego, żelu krzemionkowego, koloidalnej krzemionki itp.) w obecności wodorotlenku sodowego.

Skład, krystalizującej mieszaniny wyrażony stosunkami molowymi reagentów waha się w poniższych granicach:

$$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 7 \div 40$$

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 0,2 \div 2,1$$

$$\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 12 \div 90$$

przy czym dla różnych surowców, dostarczających SiO_2 , dobierane są znacznie węższe granice powyższych stosunków.

Po zmieszaniu i ujednoliceniu reagentów mieszaninę reakcyjną stabilizuje się przed poddaniem jej krystalizacji pozostawiając ją w spokoju przez kilkanaście do kilkudziesięciu godzin w temperaturze od 12 do 38°C. Opis syntezy można znaleźć np. w opisie patentowym austriackim nr 236923, w opisie patentowym belgijskim nr 577642 i opisie patentowym RFN nr 1164384, okazało się jednak,

2

że przy stosowaniu powyższego sposobu nie zawsze otrzymuje się produkt o pożądanych własnościach.

Niekiedy otrzymane produkty są silnie zanieczyszczone innymi fazami krystalicznymi lub bezpostaciowymi o mniej cennych właściwościach co dowodzi, że parametry procesu nie zapewniają pełnej jego odtwarzalności. Nieoczekiwanie stwierdzono, że dla umożliwienia właściwego przebiegu krystalizacji, zapewniającego otrzymanie pożądanego produktu, decydujące znaczenie ma nie tylko dobór odpowiedniego składu mieszaniny w zależności od rodzaju surowca dostarczającego SiO_2 , lecz także własności roztworu glinianu sodu muszą być ściśle sprecyzowane, a proces zmieszania i stabilizacji (dojrzewania) mieszaniny przed krystalizacją powinien być prowadzony w innych warunkach niż dotychczas stosowane.

Według wynalazku prawidłowe zarodnikowanie zapewniające właściwe ukierunkowanie krystalizacji osiąga się przez użycie do reakcji alkalicznego roztworu glinianu sodowego o stężeniu (jako suma $\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$) równym 20—25% wag. i module (molowy stosunek $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) równym od 1,0 do 2,1 lub glinianu o stężeniu 30—37% wag. i module od 2,1 do 2,7 i takich surowców dostarczających SiO_2 jak żel krzemowy lub szkło wodne oraz surowców dostarczających Na_2O . Zmieszanie reagentów przeprowadza się w temperaturze 15—40°C przy intensywnym mieszaniu. Mieszanie konty-

nuuje się jeszcze w ciągu 0,2 3 godzin po zakończeniu dozowania lecz nie dłużej niż 4 godziny. Dalsze mieszanie powoduje wykryszczenie w późniejszym etapie produktu zanieczyszczonego innymi fazami krystalicznymi. W końcowym okresie tego mieszania korzystne jest podgrzanie mieszaniny do 30–50°C.

Dalszym elementem warunkującym prawidłowe zarodnikowanie jest dojrzewanie mieszaniny przeprowadzane w temperaturze 20–50°C w ciągu 4–30 godzin korzystnie 10–20 godzin przy periodycznym mieszaniu dojrzewającej mieszaniny co 1 do 2 godziny korzystnie przez 2 do 10 minut. Po zakończeniu dojrzewania podgrzewa się mieszając zawartość reaktora i dalej przeprowadza krystalizację w znany sposób. Przy tym sposobie postępowania nieoczekiwanie okazało się także możliwym otrzymanie zeolitu Y o molowym stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$ przy obniżeniu tegoż stosunku w mieszaninie reagującej poniżej dotychczas stosowanych granic.

Według wynalazku przy użyciu jako surowca dostarczającego SiO_2 żelu krzemionkowego skład mieszaniny reagującej wyraża się poniższymi zakresami stosunków molowych

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= \text{od } 5,0 \text{ do } 12 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= \text{od } 0,34 \text{ do } 0,60 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} &= \text{od } 25 \text{ do } 45\end{aligned}$$

przy czym brakującą ilość Na_2O wprowadza się w postaci roztworu NaOH, NaCl lub innych soli sodowych rozpuszczalnych w wodzie.

Przy użyciu jako surowca dostarczającego SiO_2 szkła wodnego skład mieszaniny reagującej wyraża się następującymi stosunkami molowymi

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 7 - 20 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 0,40 - 1 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} &= 25 - 45\end{aligned}$$

przy czym brakującą ilość Na_2O wprowadza się w postaci roztworu NaOH, NaCl lub innych soli rozpuszczalnych w wodzie.

O istocie wynalazku świadczą następujące fakty. Przy użyciu jako źródła SiO_2 szkła wodnego i jednakowym sposobie postępowania otrzymano z różnych glinianów produkty o następujących zdolnościach sorbowania benzenu z fazy ciekłej

Glinian stężenie % wag.	moduł	Sorpcja benzenu g/g
20,7	1,93	0,227
26,4	1,87	0,199
42,9	1,91	0,138
34,3	2,4	0,230

Przy użyciu jako źródła SiO_2 żelu krzemionkowego i stosunkach reagentów

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 9,5 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 0,48 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} &= 37,5\end{aligned}$$

otrzymano przy prowadzeniu dojrzewania w dotychczas stosowany sposób to jest pozostawieniu w temperaturze pokojowej bez mieszania preparat

sorbujący 0,162 g/g podczas gdy preparat, którego dojrzewanie prowadzono według sposobu podanego w wynalazku sorbował benzen w ilości 0,234 g/g.

Przykład 1. Do mieszaniny sporządzonej z 150 g drobnomielonego żelu krzemionkowego 15,1 g roztworu NaOH o stężeniu 29,47% wagowych i 379 ml wody destylowanej wprowadza się przy intensywnym mieszaniu 300,7 g alkalicznego roztworu glinianu sodu o stężeniu 35,19% wag. (21,13% Na_2O i 14,06 Al_2O_3) i module 2,47.

Stosunki tlenków w mieszaninie reagującej wynoszą:

$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 5,22 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 0,53 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} &= 28,8\end{aligned}$$

Mieszaninę homogenizuje się w ciągu 30 minut a następnie pozostawia do 24 godzinnego dojrzewania w temp. 25°C mieszając zawartość naczynia co 1 godzinę przez 3 minuty. Po zakończeniu dojrzewania mieszaninę przenosi się do kolby zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicę zwrotną i dogrzewa w ciągu 20 min. do temperatury 95°C. Temperaturę tą utrzymuje się przez 8 godzin bez mieszania. Otrzymany krystaliczny produkt uwalnia się od ługu macierzystego i przemywa wodą destylowaną. Otrzymany zeolit wykazuje w badaniach rentgenograficznych strukturę fojazytu i sorbuje z fazy ciekłej 0,236 g benzenu na 1 g bezwodnego zeolitu. Według analizy chemicznej stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dla tak otrzymanego zeolitu Y wynosi 3,6.

Przykład 2. Do mieszaniny sporządzonej z 100 g zmielonego żelu krzemionkowego, 35,2 g roztworu NaOH o stężeniu 29,47% wag i 241 ml wody destylowanej wprowadza się przy intensywnym mieszaniu 160,1 g alkalicznego roztworu glinianu sodu o stężeniu 30,37% wag i module 2,17.

Stosunki tlenków w mieszaninie reagującej wynoszą:

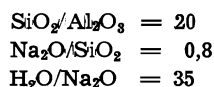
$$\begin{aligned}\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 &= 7 \\ \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 &= 0,40 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} &= 37,5\end{aligned}$$

Mieszaninę homogenizuje się w ciągu 60 min i w końcowym etapie homogenizacji ogrzewa do temperatury 40°C a następnie pozostawia do 20 godzinnego dojrzewania w temperaturze 40–25°C mieszając zawartość naczynia co 1 godzinę w ciągu 4 minut.

Krystalizację prowadzi się podobnie jak w przykładzie 1 lecz wydłuża się okres jej trwania do 24 godzin. Otrzymany produkt wykazuje strukturę fojazytu, sorbuje z fazy ciekłej 0,224 g benzenu na 1 g bezwodnego zeolitu. Stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wynosi 4,45.

Przykład 3. Do mieszaniny sporządzonej ze 150 g szkła wodnego (27,07% SiO_2 , 10,97% Na_2O), 36,4 g roztworu NaOH (o stężeniu 46,02% wag.) i 195 ml H_2O dest. wprowadza się przy intensywnym mieszaniu 36,3 g glinianu sodu o stężeniu 20,7% wag. i module 1,93.

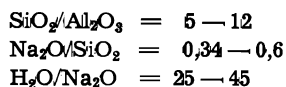
Stosunki tlenków w mieszaninie reagującej wynoszą



Dalsze operacje wykonuje się jak w przykładzie 2 otrzymując produkt sorbujący 0,227 g benzenu na 1 gram i stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,3$.

Zastrzeżenia patentowe

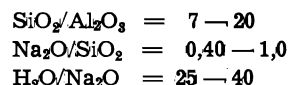
1. Sposób wytwarzania syntetycznego zeolitu o strukturze fojazytu i stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$ znanego pod nazwą zeolitu Y przez poddanie reakcji alkalicznego roztworu glinianu sodowego, żelu krzemionkowego oraz surowców dostarczających Na_2O , **znamienny tym**, że do reakcji stosuje się alkaliczny roztwór glinianu sodowego o stężeniu 20—25% wagowych i module od 1,9 do 2,1 lub o stężeniu 30—37% wagowych i module od 2,1 do 2,7 a molowe stosunku w mieszaninie reagującej znajdują się w granicach



przy czym zestawioną mieszaninę reakcyjną homogenizuje się w temperaturze 15—40° w ciągu 0,2—3 godzin, po czym poddaje się ją dojrzewaniu w temperaturze 20—50°C w ciągu 4—30 godzin, korzystnie 10—20 godzin, stosując przy tym okresowe

mieszanie, korzystnie 2—10 min, nie częściej niż 1 raz na godzinę a po zakończeniu stabilizacji dogrzewa się ją przy ciągłym mieszaniu do temperatury krystalizacji, którą prowadzi się w znany sposób.

2. Sposób wytwarzania syntetycznego zeolitu typu fojazytu i stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3$ znanego pod nazwą zeolitu Y przez poddanie reakcji alkalicznego roztworu glinianu sodowego, szkła wodnego oraz surowców dostarczających Na_2O , **znamienny tym**, że do reakcji stosuje się alkaliczny roztwór glinianu sodowego o stężeniu 20—25% wagowych i module od 1,9 do 2,1 lub o stężeniu 30—37% wagowych i module od 2,1 do 2,7 a molowe stosunki w mieszaninie reagującej znajdują się w granicach:



przy czym zestawioną mieszaninę reakcyjną homogenizuje się w temperaturze 15—40°C w ciągu 0,2—3 godzin po czym poddaje się ją dojrzewaniu w temperaturze 20—50°C w ciągu 4—30 godzin, korzystnie 10—20 godzin, stosując przy tym okresowe mieszanie, korzystnie 2—10 minut, nie częściej niż 1 raz na godzinę a po zakończeniu stabilizacji dogrzewa się mieszaninę reagującą przy ciągłym mieszaniu do temperatury krystalizacji, którą prowadzi się w znany sposób.