



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.VI.1965 (P 109 758)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.X.1968

Kl. 12 i, 33/26

MKP C 01 b 33/26

UKD

Twórca wynalazku: Edward Michalko

Właściciel patentu: Universal Oil Products Company, Des Plaines —
Illinois (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania syntetycznych zeolitów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania syntetycznych zeolitów o właściwościach sit molekularnych, w postaci ziaren o pożądanym kształcie i wielkości.

Znaczenie zeolitów posiadających właściwości sit molekularnych stale wzrasta od szeregu lat. Sita molekularne są to glinokrzemiany posiadające budowę krystaliczną z licznymi drobnymi wgłębieniami oraz jeszcze mniejszymi porami. Wielkość tych por waha się od 3 do 15 lub więcej jednostek Angstrema. Pożądane jest aby materiał stanowiący sito molekularne posiadał jednakową wielkość por. Te krystaliczne glinokrzemiany podobne są pod względem chemicznym do glinok i skałeni i zaliczone są do grupy materiałów zeolitowych. Zeolity różnią się często składem, jakkolwiek wszystkie zawierają glin, krzem, tlen i metal alkaliczny i/lub metal ziem alkalicznych, jak też wielkością por. Zeolity można odwadniać nie uszkadzając ich wewnętrznej struktury.

Sita molekularne stosuje się do wielu procesów, jak na przykład do suszenia i rozdzielu różnych materiałów, przy czym wykorzystuje się ich właściwości polarne i strukturalne.

Do prowadzenia szeregu procesów sorpcji i rozdzielu z zastosowaniem sit molekularnych zarówno w złożach fluidyzacyjnych jak i w złożach stałych pożądanym jest sorbent w postaci ziaren a nie w postaci proszku. W złożach stałych stosuje się najlepiej sorbenty o wielkości ziaren 2,4—0,21 mm,

2

podczas gdy w procesach fluidyzacyjnych korzystne są sorbenty o wielkości ziaren 0,15—0,074 mm a nawet mniejsze. W niektórych złożach sorbentów, które traktuje się gazami, stosuje się gruboziarniste cząstki o wielkości 1,7—4,7 mm. Stosowanie ziaren o odpowiednim kształcie na przykład kulistym lub sferoidalnym wykazuje szereg korzyści, zwłaszcza jeśli stosuje się je w złożach przeznaczonych do adsorpcji, rafinacji lub oczyszczania, albo w złożach stanowiących katalizator lub składnik katalizatora do przemiany związków organicznych, a w szczególności do przemiany albo rozdzielu węglowodorów. W przypadku stosowania w złożach stałych ziaren kulistych, układają się one w strefie reakcyjnej albo adsorbcyjnej bardziej równomiernie. W wyniku tego zostają zredukowane wahania w spadkach ciśnienia przy przejściu materiału poddawanego obróbce przez złożo. Dalszą zaletą sferoidalnego kształtu ziaren jest to, że nie posiadają one ostrych krawędzi, które kruszą się lub ścierają w czasie procesu albo podczas manipulacji, co z kolei przeciwdziała zatykaniu się urządzenia. Korzyści z zastosowania ziaren kulistych występują wyraźniej przy stosowaniu ich w złożu ruchomym albo fluidalnym.

Do niedawna syntetyczne zeolity wytwarzano z reguły w postaci subtelnie rozdrobnionego proszku o wielkości ziaren 0,5—5 mikronów. W celu otrzymania zeolitów w postaci przydatniejszej, zeolity w postaci proszku poddawano aglomeracji

przy użyciu lepiszcza, na przykład glinki. Uzyskiwano produkty w postaci kuleczek lub perełek o niejednorodnej wielkości, albo w postaci kształtek otrzymanych przez prasowanie. W celu nadania ziarnom odpowiedniej twardości, dodawano środki wiążące w ilości do 20% wagowych albo więcej w stosunku do ciężaru produktu. W rezultacie otrzymywano niejednorodną mieszaninę złożoną z zeolitu i lepiszcza, w której lepiszcze nie tylko nie spełniało roli adsorbenta, lecz zajmowało cenną przestrzeń w ziarnach. Nadto lepiszcze zatykało pory działając szkodliwie na zdolność sorbycyjną zeolitów. Dalszą wadą znanych sposobów wytwarzania zeolitów w postaci proszku na przykład o wielkości kryształów 0,5—5 mikronów była trudność manipulowania kryształami przed dodaniem do nich lepiszcza (na przykład przy oddzielaniu drobnych kryształów ze środowiska reakcyjnego).

Ostatnio zaproponowano wytwarzanie ziaren zeolitowych o określonym kształcie i wielkości bez stosowania lepiszcza, przez traktowanie wyprażonych ziaren niezeolitowych o pożądanym kształcie i wielkości zawierających mieszaninę krzemionki i tlenku glinu roztworem wodnym wodorotlenku potasowca. W wyniku reakcji uzyskuje się ziarna zeolitowe o kształcie i wielkości takiej samej jak wprowadzone do reakcji ziarna niezeolitowe, przy czym stosunek krzemionki do tlenku glinowego w ziarnach zeolitowych jest taki sam jak w zeolitowych.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać sita molekularne w postaci ziaren o pożądanym kształcie i wielkości również bez stosowania lepiszcza, przy czym dzięki poddaniu reakcji ziaren niezeolitowych o odpowiedniej wielkości i kształcie, złożonych z krzemionki lub tlenku glinu lub ich mieszaniny z roztworem zawierającym specyficzne kationy i aniony w odpowiednim stężeniu, można uzyskać ziarna zeolitowe, w których stosunek krzemionki do tlenku glinu jest różny od tego stosunku w ziarnach niezeolitowych.

Sposobem według wynalazku twarde wyprażone ziarna niezeolitowe krzemionki, lub tlenku glinu, lub mieszaniny krzemionki i tlenku glinu wykazujące kształt i wielkość pożądaną dla produktu końcowego traktuje się wodnym roztworem alkalicznym, zawierającym jony metali alkalicznych, takich jak sód, potas i lit, z takim dodatkiem anionów glinianowych lub krzemianowych, ażeby w mieszaninie reakcyjnej stosunek jonów metalu alkalicznego do krzemionki i do tlenku glinowego odpowiadał wymaganemu stosunkowi tych składników w produkcie końcowym, po czym z uzyskanych ziaren po odsączeniu, wydziela się ziarna zeolitu o kształcie i wielkości wprowadzonych do reakcji ziaren niezeolitowych. W czasie trwania reakcji następuje wewnątrz ziarna niezeolitowego molekularne przegrupowanie z wytworzeniem struktury zeolitowej. Reakcję prowadzi się w temperaturze 25°C—150°C, korzystnie 50°C—120°C. Im wyższą stosuje się temperaturę, tym krótszy jest zazwyczaj czas kontaktu ziaren z roztworem. Czas ten waha się w granicach od kilku minut do kilku dni, korzystnie 2—24 godzin. Wskazane jest aby

roztwór reakcyjny posiadał wartość pH. wyższą niż 11, korzystnie wyższą niż 12, co uzyskuje się przez regulację w roztworze zawartości jonów metalu alkalicznego i jonów hydroksylowych.

Jednym z czynników określających rodzaj zeolitu jest stosunek krzemionki do tlenku glinu. W związku z tym przy wytwarzaniu danego rodzaju zeolitu, skład wyjściowy ziaren i roztworu traktującego dobiera się tak, aby zapewnić otrzymanie zeolitu o stosunku krzemionki do tlenku glinu odpowiadającemu danemu rodzajowi zeolitu. Na przykład gdy żądany jest zeolit o stosunku molowym krzemionki do tlenku glinu wynoszącym 1,85:1,0, to można go uzyskać za pomocą jednej z niżej opisanych metod:

a) Wyprażone ziarna niezeolitowe złożone z krzemionki i tlenku glinu w stosunku 1,85:1,0 traktuje się wodorotlenkiem sodu.

b) Wyprażone ziarna złożone z krzemionki traktuje się roztworem wodnym wodorotlenku sodu zawierającym glinian sodu w takim stężeniu, aby produkt końcowy wykazywał stosunek krzemionki do tlenku glinu, wynoszący 1,85:1,0.

c) Wyprażone ziarna tlenku glinu traktuje się wodnym roztworem wodorotlenku sodu, zawierającym krzemian sodu w takim stężeniu aby produkt końcowy wykazywał stosunek krzemionki do tlenku glinu wynoszący 1,85:1,0.

d) Wyprażone ziarna złożone z krzemionki i tlenku glinu zawierające te składniki w stosunku molowym różnym niż 1,85:1,0 traktuje się roztworem wodnym zawierającym kationy sodu, aniony wodorotlenkowe i glinianowe i/lub krzemianowe w takich stężeniach aby produkt końcowy wykazywał stosunek krzemionki do tlenku glinu wynoszący 1,85:1,0.

W sposobie według wynalazku stosuje się jako ziarna niezeolitowe twarde, wyprażone ziarna o dowolnym kształcie i wielkości składające się z krzemionki lub tlenku glinu albo ich mieszanin w dowolnym stosunku. Metody wytwarzania tych trzech wyżej wymienionych wchodzących w rachubę materiałów wyjściowych są dobrze znane, a materiały te łatwo dostępne na rynku w postaci ziaren o różnych wymiarach i kształcie. Na przykład cząstki katalizatora do krakingu wytwarzane od wielu lat posiadają wymiary 0,07—0,14 mm. Stanowią one mieszaniny krzemionki i tlenku glinu w różnych stosunkach. Katalizator ten można więc przetworzyć na zeolit.

Poniżej opisany jest znany sposób wytwarzania ziaren krzemionki, tlenku glinu i ziaren mieszaniny krzemionki i tlenku glinu.

Ziarna krzemionki otrzymuje się dodając rozcieńczony roztwór szkła wodnego do kwasu, przy czym przestrzega się aby pH nie przekraczało 4. Do wytworzonego zolu krzemionkowego dodaje się sześciometylenoczeroaminę, a otrzymaną mieszaninę wprowadza się kroplami do kąpieli olejowej w temperaturze niższej niż 100°C i miesza kuliste cząstki hydrożelu w oleju kształtującym, a następnie przemycza wodą, suszy i wreszcie poddaje prażeniu. Ziarna krzemionki poddawane obróbce według wynalazku praży się w temperaturze 350—700°C. Można też mieszaninę zolu, kwasu i sześci-

ciometylenocztteroaminy pozostawić w celu wytrącenia hydrożelu krzemionkowego i ten ostatni prasować na tabletki.

Ziarna zawierające krzemionkę i tlenek glinu otrzymuje się przez mieszanie zolu krzemionkowego wytworzonego jak wyżej z zolem glinowym (otrzymanym na przykład przez ogrzewanie tabletek tlenku glinu w kwasie solnym) w celu uzyskaniażądanego stosunku $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, dodanie mocznika i sześciometylenocztteroaminy. Otrzymaną mieszaninę wprowadza się kroplami do kąpeli olejowej o temperaturze niższej niż 100°C i następnie miesza, przemywa, suszy i praży otrzymane ziarna hydrożelu. Ziarna zawierające tlenek glinu i krzemu można również wytwarzać w postaci tabletek przez prasowanie.

Ziarna tlenku glinu otrzymuje się wytwarzając zol tlenku glinu jak wyżej podano, przez dodanie sześciometylenocztteroaminy i mocznika. Otrzymaną mieszaninę wprowadza się kroplami do kąpeli olejowej i następnie miesza, przemywa, suszy i praży otrzymany hydrożel glinowy. Ziarna tlenku glinu można formować również w postaci tabletek.

Przy pomocy opisanej techniki wkraplania można otrzymać ziarna o kształcie kulistym i średnicy 0,4–6,5 mm. Metodą rozpyłową można otrzymywać ziarna o wielkości 0,3–0,04 mm.

We wszystkich przypadkach ważne jest aby wyprażyć ziarna niezeolitowe przed obróbką sposobem według wynalazku. Proces prażenia posiada duże znaczenie dla nadania wytrzymałości oraz spójności końcowemu produktowi. Wysuszone ale niewyprażone ziarna można przemienić w zeolit, lecz otrzymane zeolity posiadają małą wytrzymałość i łatwo ulegają rozkruszeniu, a często przemyle lecz niewysuszone i niewyprażone ziarna ulegają rozdrobnieniu przy traktowaniu roztworem wodnym według wynalazku przez co ulega zniszczeniu żądana wielkość i kształt ziaren. Korzystne jest prażenie ziaren w temperaturze 350° do 700°C , w obecności powietrza przez okres czasu wystarczający do otrzymania ziaren o żądanej wytrzymałości. Ziarna niezeolitowe uzyskane jak wyżej można poddawać obróbce według wynalazku sposobem okresowym, ciągłym i półciągłym.

W okresowym sposobie wytwarzania zeolitu po przemianie ziaren na zeolit oddziela się je od zużytego roztworu przez dekantację, albo stosując inny dowolny znany sposób oddzielania fazy stałej od fazy ciekłej. Przy wytwarzaniu zeolitów metodą ciągłą zarówno ziarna jak i roztwór traktujący, wprowadza się sposobem ciągłym do urządzenia reakcyjnego podczas gdy zużyty roztwór i ziarna zeolitu odprowadza się również w sposób ciągły z urządzenia. Można również zastosować proces półciągły stosując na przykład cyrkulację roztworu traktującego materiał poddawany obróbce z jednego zbiornika do drugiego, przy czym każdy zbiornik zawiera ziarna z różnych okresów prowadzenia procesu przemiany na zeolit. W celu przyspieszenia przemiany ziaren niezeolitu na ziarna zeolitu można również stosować podwyższone ciśnienie.

Zeolity wytworzone sposobem według wyna-

lazku posiadają wysoką zdolność adsorpcyjną i wysoką pojemność adsorpcyjną, przy czym tak jak w znanych zeolitach można zmieniać ich właściwości sorpcyjne przez zmianę wielkości por, co uzyskuje się przez dodatkowy zabieg polegający na zastąpieniu w siatce krystalicznej zeolitu (używanego według wynalazku) jonów metali alkalicznych jonami innych metali. Tak na przykład ziarna sita molekularnego typu 4 A o ustalonej z góry wielkości i kształcie oraz o stosunku wagowym $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ wynoszącym 50/50, poddaje się wymianie jonowej za pomocą roztworu zawierającego jony potasu w celu wytworzenia zeolitu typu 3 A. Przy obróbce zeolitu 4 A za pomocą roztworu zawierającego jony wapniowe uzyskuje się zeolit 5 A.

Zeolity wytworzone sposobem według wynalazku mogą znaleźć szerokie zastosowanie wszędzie tam gdzie pożądanym jest zeolit w postaci ziaren odpornych na ścieranie. Nadają się one w szczególności do rozdzielania węglowodorów oraz jako nośniki katalizatorów metalowych. Kształt takich katalizatorów zapewnia równomierne wypełnienie złoża i pozwala na skuteczny kontakt między substancjami poddawanymi obróbce a katalizatorem. Ponadto można łatwo regulować jednorodność, powierzchnię i gęstość katalizatora. Aby uzyskać na przykład katalizator platynowy o odpowiednim kształcie i wielkości, w którym platyna naniesiona jest na zeolit 5 A, zeolit typu 5 A kontaktuje się z roztworem kwasu chloroplatynowego, nadmiar cieczy usuwa się, a ziarna zeolitu utlenia w celu wytworzenia zeolitu nasyconego platyną.

Otrzymany katalizator posiada tę charakterystyczną cechę, iż katalizuje reakcję składników mieszaniny reakcyjnej w sposób selektywny. Na przykład pozwala on na przejście cząsteczek normalnych węglowodorów do struktury porowatej, nie dopuszczając do tych por węglowodorów cyklicznych i rozgałęzionych. Z tych względów taki katalizator powoduje występowanie selektywnej reakcji z cząsteczkami węglowodorów normalnych ponieważ zasadniczo tylko te cząsteczki mogą osiągnąć aktywne miejsca katalizatora.

Normalne węglowodory parafinowe są niepożądane w benzynach ponieważ posiadają niską liczbę oktanową. Selektywną konwersję tych węglowodorów na węglowodory wyżej oktanowe można przeprowadzać za pomocą takich katalizatorów w których nośnikiem jest zeolit, przez nasylenie wnętrza por zeolitów, składnikami katalitycznymi o działaniu kwaśnym. Przez kontakt mieszaniny węglowodorów, wrzającej w granicach temperatur wrzenia benzyny, z wodorem w warunkach reformingu w obecności katalizatorów o działaniu kwaśnym, niepożądane normalne węglowodory parafinowe ulegają selektywnej konwersji na węglowodory o mniejszych cząsteczkach i wyższej liczbie oktanowej.

Ponadto sposób według wynalazku znajduje zastosowanie w przemianie na zeolit nadmiaru bardzo drobnych cząstek (mniejszych od 30 mikronów) składających się z krzemionki i tlenku glinu wytworzonych przy suszeniu rozpyłowym podczas produkcji katalizatorów do krakingu systemem

fluidalnym. Powyższe cząstki poddaje się przemianom na zeolit i nadaje im pożądaną kształt i wymiary stosując jako lepiszcze glinę. Zeolity takie posiadają większą zdolność adsorbcyjną oraz większą pojemność adsorbcyjną niż znane zeolity wytwarzane sposobem przemysłowym.

Przykład I. Hydrożel w postaci kuleczek składający się z krzemionki i tlenku glinu wytworzony przez koagulację hydrozolu krzemionkowego oraz zolu tlenku glinu w stosunku wagowym tlenku krzemu i tlenku glinu 50:50 poddawano działaniu ciśnienia w ciągu 1,5 godziny w temperaturze 120°C, w oleju w którym zostały ukształtowane po czym kuleczki przemyto celem usunięcia soli, suszono w temperaturze 125°C i część z nich prażono przez 3 godziny w temperaturze 650°C. 73 g wyprażonych kuleczek (o 1,6 mm średnicy) traktowano wodnym roztworem zawierającym 44 g wodorotlenku sodu i 250 ml wody w ciągu 20 godzin w temperaturze 100°C i oddzielano od wodnego roztworu. Analitycznie stwierdzono, że kulki posiadają strukturę zeolitową. Wysuszone lecz nieprażone kulki wprowadzano w zetknięcie w temperaturze 100°C z wodnym roztworem wodorotlenku sodu zawierającym 1,5 mola Na_2O na mol Al_2O_3 zawartego w kuleczkach w ciągu 20 godzin, po czym oddzielono od roztworu wodnego i stwierdzono, że posiadają również strukturę zeolitową.

Z prażonych kuleczek uzyskano z bardzo wysoką wydajnością twarde okrągłe ziarna zeolitu o średnicy 1,6 mm i porach o wielkości 4 angstromów. Z suszonych ale nie prażonych kuleczek uzyskano zeolit mający ziarna kuliste o średnicy 1,6 mm lecz o mniejszej wytrzymałości, tak iż jego ziarna mogą być rozkruszone przez zwykłe ugniatanie między palcami.

Zeolit z prażonych kulek wprowadzano w zetknięcie z wodnym roztworem zawierającym 10% chlorku wapnia w temperaturze 25° przez 15 minut, po czym zabieg ten powtórzono ze świeżym roztworem chlorku wapnia. Gotowy zeolit w którym jak wykazała analiza 62% jonów sodowych uległo wymianie na wapń, składał się z mocnych kulistych ziaren o właściwościach sita molekularnego o średnicy 1,6 mm i porach o wielkości 5 angstromów.

Przykład II. Hydrożel krzemionkowy w postaci kuleczek sezonowano w temperaturze 120°C w oleju w którym zostały one wytworzone i przemyto wodą w celu usunięcia soli zubożających, wysuszone w temperaturze 125°C i prażono w temperaturze 650°C. 50 gramów kuleczek o średnicy 1,6 mm wprowadzano w zetknięcie z wodnym roztworem zawierającym 82 gramów glinianu sodu (NaAlO_2) oraz 300 ml wody w ciągu 18 godzin w temperaturze 100°C. Otrzymano kuleczki zeolitu o średnicy 1,6 mm stanowiące sito molekularne o porach wielkości 4 angstromów. Powyższe sito molekularne o kształcie kulistym poddano działaniu wodnego roztworu chlorku wapnia w sposób opisany w przykładzie I. Gotowe zeolity stanowiły twarde kuliste ziarna sita molekularnego o średnicy 1,6 mm i wielkości por 5 angstromów. Analiza wykazała, że produkt był zeolitem.

Przykład III. 105 gramów otrzymanego w sposób przemysłowy, silnie rozdrobnionego katalizatora (wielkość cząstek mniejsza od 20 mikronów) do prowadzenia procesów krakingowych systemem fluidalnym, w którym stosunek wagowy krzemionki do tlenku glinu wynosił 86:14, poddawano zetknięciu przez 24 godziny w temperaturze 95°C z wodnym roztworem zawierającym 7,3% glinianu sodu i wodorotlenku sodu tak aby całkowity stosunek SiO_2 do Al_2O_3 wynosił 50:50. Otrzymany produkt stanowił ziarna zeolitu o średnicy por wynoszących 4 angstromy tej samej wielkości jak ziarna katalizatora krakingowego. Następnie ziarna zeolitowe poddawano wymianie jonowej za pomocą roztworu chlorku wapnia w celu wytwarzania ziaren sita molekularnego o porach 5 angstromów. Ziarna te zmieszano z 20% lepiszcza z gliny i wyciskano na kształtki o wielkości 14—40 (według analizy sitowej na sitach Tylera).

Przykład IV. 100 g wyprażonych kuleczek krzemionkowych o średnicy 0,8 mm wprowadzano w zetknięcie w ciągu 6 godzin w temperaturze 93°C z wodnym roztworem zawierającym 166 g glinianu sodu i 500 ml wody.

Produkt stanowiący molekularne sito w postaci kuleczek o średnicy 0,8 mm i porach o wielkości 4 angstromów poddawano wymianie jonowej za pomocą wodnego roztworu chlorku wapnia w sposób opisany w przykładzie I. Gotowy produkt, który jak wykazała analiza był zeolitem, miał postać twardych, okrągłych ziaren sita molekularnego o średnicy 0,8 mm i wielkości por 0,8 mm.

Przykład V. Dwa handlowe zeolity typu A o wielkości por 5 angstromów, z których jeden zawierał jako lepiszcze glinę, a drugi nie zawierał lepiszcza, porównano pod względem prędkości adsorpcji i ostatecznej pojemności adsorpcyjnej, z kuleczkami o porach 5 angstromów otrzymanymi według przykładu I oraz z wyciskanim zeolitem (5 angstromów) otrzymanym sposobem podawanym w przykładzie III o zawartości 20% gliny.

Przy testach porównawczych umieszczono 20 g próbki z każdego zeolitu w naczyniu i przemysłowo azotem dopóki pory zeolitu nie zostały wypełnione azotem. Następnie dodano do naczynia 50 ml 2,2,4-trójmetylopentanu tak aby zeolit był całkowicie przykryty i usuwano azot z przestrzeni między cząstkami. Następnie dodano 5 ml technicznie czystego normalnego heksanu. Cząsteczki trójmetylopentanu są zbyt duże aby wejść do struktury porowej, lecz heksan o prostych łańcuchach wchodzi do porów ziaren zeolitu, wypierając azot, który zbiera się i mierzy.

Stopień wyparcia azotu jest miarą stopnia aktywności sit molekularnych, podczas gdy całkowicie wydzielony azot jest miarą ostatecznej pojemności węglowodorów. Te dwie cechy są ważne w ustaleniu czy dane sito molekularne jest wystarczającym sorbentem w procesie adsorbcyjnym. Ilość wydzielonego azotu mierzy się po 2 1/2 minutach po dodaniu normalnego heksanu do naczynia i następnie po pozostawieniu mieszaniny przez 2 godziny w celu ustalenia się równowagi. Mierzone objętości azotu przelicza się na warunki normalne i porównuje w odniesieniu do 100 g azolitu.

Otrzymano następujące wyniki:

Próbka	N ₂ wydzielony w ciągu 2,5 min. w ml/100 g	N ₂ wydzielony po ustaleniu się równowagi w ml/100g
Handlowy zeolit (0,3—0,6 mm z lepiszczem)	910	1485
Handlowy zeolit (0,3—0,6 mm bez lepiszcza)	500	1583
Zeolit z przykładu I ziarna (1,6 mm bez lepiszcza)	979	1971
Zeolit z przykładu III ziarna (0,4—1,2 mm z lepiszczem)	1346	1728

Należy podkreślić, że ziarna otrzymane sposobem opisanym w przykładzie I i III były nieco większe niż ziarna otrzymane w znanych zeolitach. Ta różnica w wielkości ziaren pozwala oczekiwać, iż małe cząstki wpłyną korzystnie na stopień adsorpcji przy porównaniu, dzięki większej zewnętrznej powierzchni. Wyniki wskazują na to, iż zeolity otrzymane sposobem według wynalazku wykazują większy stopień adsorpcji i mają wyższą końcową pojemność adsorbcyjną. Zeolit kulisty z przykładu I i zeolit ziarnisty z przykładu III wykazują korzystniejsze właściwości niż zeolity wytwarzane znanymi metodami. Jakkolwiek przyczyna korzystnych cech tych zeolitów nie jest

dokładnie poznana, to jednak istotne różnice w stopniu adsorpcji i pojemności adsorbcyjnej wykazują wyższość nowych sit molekularnych nad znanymi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania syntetycznych zeolitów o właściwościach sit molekularnych w postaci ziaren o pożądanym kształcie i wielkości przez traktowanie wodnym roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego wyprażonych ziaren niezeolitowych o takim kształcie i wielkości jak produkt końcowy, zawierających mieszaninę krzemionki i tlenku glinu, w której stosunek tlenku glinowego do krzemionki jest taki sam jak w produkcie końcowym, **znamienny tym**, że wyprażone ziarna krzemionki lub tlenku glinu, wykazujące kształt i wielkość pożądaną dla produktu końcowego traktuje się wodnym roztworem alkalicznym zawierającym jony metalu alkalicznego z takim dodatkiem anionów krzemianowych i/lub glinianowych ażeby w mieszaninie reakcyjnej stosunek jonów metalu alkalicznego do krzemionki i do tlenku glinowego odpowiadał stosunkowi tych składników w produkcie końcowym, po czym z uzyskanych ziaren po odfiltrowaniu, wydziela się ziarna zeolitu o kształcie i wielkości wprowadzonych do reakcji ziaren niezeolitowych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcji z alkalicznym roztworem wodnym poddaje się ziarna niezeolitowe o kształcie kulistym.