



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24. XII. 1965 (P 106 200)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 11. III. 1968

Kl. 12 i, 33/28

MKP C 01 b 33/28

UKD 661.183.124

Współtwórcy wynalazku: Eugeniusz Błasiak, Tadeusz Rosół, Maria Gie-
droyć, Joanna Nadolska, Andrzej Dyaczyński

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. Pawła Findera, Chorzów (Polska)

Sposób otrzymywania sit molekularnych z naturalnych glinokrzemianów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania sit molekularnych, zbliżonych do zeolitów, a powstałych na drodze rekrytalizacji naturalnych glinokrzemianów, które po poddaniu ich częściowemu zniszczeniu struktury krystalograficznej im właściwej, rekrytalizuje się celem otrzymania struktur krystalograficznych, wykazujących właściwości sorpcyjne podobne do właściwości sorpcyjnych, wykazywanych przez zeolity.

Zeolity dzięki jedynej w swoim rodzaju budowie krystalograficznej posiadają znakomite właściwości sorpcyjne i z tego względu stały się przedmiotem licznych badań naukowych, które pozwoliły na zastosowanie ich w praktyce. Zeolity odpowiednio spreparowane, stosowane są w technice pod nazwą zeolitowych sit molekularnych.

Stosuje się je do suszenia i oczyszczenia gazów a także cieczy organicznych. W ostatnich latach z powodzeniem stosuje się je jako katalizatory.

Ponieważ jednak zeolity naturalne występują w naszym okresie geologicznym w skorupie ziemskiej niezwykle rzadko, koniecznością stało się opracowanie metod, za pomocą których można zsyntetyzować analogi zeolitów naturalnych, dzięki czemu można otrzymać je w dowolnie dużych ilościach i jako czyste fazy krystaliczne. Zeolity sztuczne otrzymuje się obecnie przez syntezę hydrotermiczną z mieszaniny tlenków sodu, potasu, glinu, krzemu oraz wody. Surowcami do syntezy zeolitów sztucznych są najczęściej wodorotlenek sodu

2

i potasu, gliniany sodu i potasu, szkło wodne sodowe i potasowe a także koloidalna czysta krzemionka.

Niniejszy wynalazek dotyczący tańszego sposobu otrzymywania zeolitów sztucznych drogą rekrytalizacji różnych minerałów glinokrzemianowych, znajdujących się w ogromnych ilościach w skorupie ziemskiej i łatwo dających się oczyszczać. Sposób według wynalazku jest więc odwróceniem procesu wietrzenia skał zeolitowych, w wyniku którego powstały także minerały jak kaolin czy montmorylonit.

Aby utrzymać odpowiednie stosunki ilościowe pomiędzy tlenkami w czasie rekrytalizacji, do materiału glinokrzemianowego, poddawanego obróbce, można dodać składniki naturalne, na przykład ziemię okrzemkową, diatomit, boksyt lub sztuczne, na przykład glinokrzemianowe masy jonowymienne znane pod nazwą permutytów, glaukonitów lub też zeolitów, zole i żele krzemowe czy też glinokrzemowe lub też różne preparaty chemiczne jak szkło wodne sodowe i potasowe, sole kationowe glinu z wyjątkiem siarczanu glinu, a także glinian sodu lub potasu.

Aby umożliwić rekrytalizację dowolnego materiału glinokrzemowego niezbędne jest naruszenie jego struktury krystalograficznej, zazwyczaj termodynamicznej trwalszej od struktury zeolitu na przykład przez kalcynację.

Temperatura kalcynacji uzależniona jest od ma-

teriału wyjściowego, zarówno jakości minerału i od miejsca jego pochodzenia. Może się zdarzyć, że próbki tego samego minerału pobrane w różnych miejscach tego samego złoża będą wymagać nieco innych temperatur. Dobór odpowiedniej temperatury kalcynacji jest jednak łatwy i nie następuje żadnych trudności. Oprócz kalcynacji można stosować też takie sposoby naruszania struktury jak na przykład obróbka kwasami i inne. Mechanizm naruszania struktur glinokrzemianów, czy przez kalcynację, czy też przez trawienie kwasami, znany jest z podręczników mineralogii.

Przygotowane minerały, według literatury kontaktuje się z roztworami zawierającymi alkalia.

Tak na przykład w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr 3205037; NRF nr 1103904 czy Wielkiej Brytanii nr 979274 dotyczących przeróbki kaolinu na zeolit „A”, kaolin o naruszonej strukturze wprowadza się w kontakt z roztworami wodorotlenku sodu o różnym stężeniu i o różnych stosunkach wagowych kaolinu do NaOH.

Mieszaninę taką poddaje się procesowi rekrystalizacji hydrotermicznej, przy czym nie podaje się optymalnego czasu tej rekrystalizacji. Jak dowiodły badania sposoby te, a zwłaszcza sposób według patentu NRF nr 1103904 dają w wyniku próbki o niewielkiej zawartości zeolitu „A”.

Stwierdzono, że znacznie lepsze wyniki otrzymuje się, gdy do rekrystalizacji kaolinu używa się roztworów zawierających jeden lub więcej kationów metali z grupy litowców, gdy anionami towarzyszącemu temu metalowi czy metalom są jony wodorotlenowe i jony reszt kwasowych, szczególnie kwasów mineralnych.

Powinno się unikać stosowania anionów złożonych, których jon centralny posiada liczbę koordynacyjną 4, jak siarczany, fosforany czy chromiany, gdyż mogą one wpływać ujemnie na powstające struktury przestrzenne sorbentów.

Wyklucza się możliwość stosowania do rekrystalizacji roztworów zawierających wolną zasadę amonową i sole amonowe, ponieważ związki z tym kationem używane są do dekarbonizacji pośredniej zeolitów, czyli do wprowadzania jonów wodorowych. W przypadku stosowania kilku kationów cbojętne jest w jakiej formie wprowadzi się te kationy.

Można na przykład całą ilość sodu wprowadzić pod postacią wodorotlenku, a całą ilość potasu jako azotan, ponieważ w roztworze wodnym będą występowały wolne jony Na^+ , K^+ , OH^- i NO_3^- .

Można też wprowadzić na przykład mieszaninę glinianu sodu i potasu a nadmiar jonów wodorotlenowych zobojętnić przez dodatek stechiometrycznie wyliczonej ilości kwasu solnego. Sposobem według wynalazku naturalne glinokrzemiany poddaje się kalcynacji powodującej częściowe zniszczenie ich struktury krystalograficznej przy zachowaniu ich aktywności chemicznej w zakresie temperatur 700—1100°C korzystnie w temperaturze 900°C, po czym prowadzi się rekrystalizację przez łączną obróbkę chemiczną i hydrotermiczną w roztworach zawierających wodorotlenki metali z grupy litowców oraz sól lub sole tych metali.

W celu rekrystalizacji mokrą mieszaninę, za-

wierającą materiał wyjściowy, na przykład przekalcynowany kaolin w postaci delikatnej zawiesiny, wodorotlenki i sole metali oraz inne wyżej wymienione dodatki umieszcza się w odpowiednim naczyniu i podgrzewa do temperatury wrzenia wody lub też wyższej, tak aby otrzymać produkt posiadający dobre właściwości sorpcyjne. Obróbkę hydrotermiczną można prowadzić w dowolnej temperaturze w zakresie 20—350°C.

Istotą niniejszego wynalazku jest stosowanie do rekrystalizacji roztworów zawierających wodorotlenki i sole metali z grupy litowców, które działając w czasie procesu obróbki hydrotermicznej na naturalne materiały glinokrzemianowe o strukturze naruszonej powodują powstawanie nowych pożądanych i jakościowo innych struktur, przez co powstają materiały wykazujące działanie sorpcyjne, w szczególności właściwości sorpcji selektywnej i sorpcji przy niskich stężeniach sorbatu.

Jako przykład skuteczności sposobu postępowania według wynalazku i jego wyższości nad innymi, opisywanymi w literaturze technicznej służyć może niżej opisany przykład rekrystalizacji kaolinu na sito molekularne, posiadające właściwości zbliżone do zeolitu sztucznego A, który nie posiada analogu naturalnego i syntetyzuje się go z mieszanin zawierających tlenki sodu, glinu, krzemu i wodę.

Przykład. 100 g szlamowanego kaolinu o powierzchni właściwej około 60 m²/g przesiewa się przez sito 0,1 mm i praży przez 2 godziny w temperaturze 900°C. Otrzymany proszek posiada powierzchnię właściwą 38 m²/g i barwę jasno-różową. Proszek umieszcza się w kolbie okrągłodennej i zadaje roztworem 4 normalnego NaOH z dodatkiem 100 g NaCl na każdy litr roztworu.

Ilość roztworu wynosi 400 ml. Kolbę ogrzewa się w łagodnie wrzącej łaźni wodnej w ciągu 8 godzin. Powstały produkt reakcji odsącza się, myje wodą destylowaną do pH = 10—11, suszy i przesiewa. Proszek posiada krystaliczny obraz mikroskopowy i powierzchnię właściwą 680 m²/g.

Część proszku poddaje się działaniu 0,5 normalnego roztworu CaCl_2 , otrzymując proszek o powierzchni właściwej 665 m²/g. Proszki krystaliczne posiadają właściwości sorpcyjne zbliżone do zeolitu A, w jego postaci sodowej i wapniowej.

Produkty reakcji hydrotermicznej, przeprowadzonej zgodnie z niniejszym wynalazkiem wykazują dobre właściwości wymienne kationów, podobnie jak wykazują je zeolity.

Z łatwością można wprowadzić do nich kationy sodu, potasu, litu, wapnia, baru, niklu, kobaltu, srebra, cynku, miedzi, a także dekarbonizować pośrednio przez jon amonu. Sposoby prowadzenia wymian jonowych jak również metody granulacji opisywane są w ogólnie dostępnej literaturze.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania sit molekularnych z naturalnych glinokrzemianów na drodze kalcynacji powodującej częściowe zniszczenie ich struktury krystalograficznej przy zachowaniu ich aktyw-

ności chemicznej i rekrystalizacji przez łączną obróbkę chemiczną i hydrotermiczną, **znamienny tym**, że rekrystalizację prowadzi się w roztworach zawierających wodorotlenki metali z grupy litowców oraz sól lub sole tych metali.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbce roztworem zawierającym wodorotlenek sodowy i chlorek sodowy poddaje się kaolin uprzednio kalcynowany w temperaturze 900°C.

54707

nie stanowi jednej poprawki