

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 549

Patent dodatkowy
do patentu

53 649

Zgłoszono:

25.VII.1967 (P 121 814)

Pierwszeństwo:

30.X.1966 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

Zgłoszenie ogłoszono:

Opis patentowy opublikowano: 20.XII.1973

Kl. 12i, 33/26

MKP C01b 33/26

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej LudowejWspółtwórcy wynalazku: Friedrich Wolf, Helmut Fürtig, Emil Lemnitz, Udo Hädicke,
Manfred WeberWłaściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Republika
Demokratyczna)

Sposób wytwarzania sit molekularnych sodowopotasowych

1

Przedmiotem patentu nr 53649 jest sposób wytwarzania na drodze syntezy krystalicznych zeolitów typu X, których skład w stanie bezwodnym odpowiada wzorowi:

$(0,98 \pm 0,2)[XK_2O + (1-X)Na_2O] : Al_2O_3 : (2,1 \pm 0,15)SiO_2$, przy czym X zawarte jest w granicach 0,05–0,78.

Według tego sposobu zawierające wodę mieszaniny o składzie molowym:

$$\frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3} = 2,0 - 85,$$

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 0,534 - 15,7,$$

$$\frac{H_2O}{Al_2O_3} = 50 - 250$$

oraz

$$\frac{Na_2O}{Na_2O + K_2O} = 0,10 - 0,90,$$

ogrzewa się co najmniej w ciągu 0,5 godziny w temperaturze 50–100°C, przy czym wykrystalizowuje żądany zeolit. W szczególności postępuje się w ten sposób, że miesza się

2

obliczone ilości roztworu glinianu sodowego lub zawiesiny tlenku glinowego i wodorotlenku potasowego i dodaje do odpowiedniej ilości roztworu krzemianu sodowego lub zolu krzemionkowego, a następnie pozostawia do krystalizacji.

5 Stwierdzono, że metodą ogrzewania zawierającej wodę mieszaniny glinokrzemianu sodowopotasowego o wyżej podanym składzie w ciągu co najmniej 0,5 godziny w temperaturze 50–100°C można wytwarzać syntetyczne zeolity typu 13 X w sposób bardziej prosty, jeżeli przy wytwarzaniu mieszaniny glinokrzemianu sodowopotasowego zastosuje się sól 10 potasową zamiast wodorotlenku potasu. W sposobie według wynalazku do mieszaniny glinokrzemianów przygotowanej w znany sposób z glinianu sodowego lub tlenku glinowego, 15 krzemianu sodowego lub zolu krzemionkowego i wodorotlenku sodowego, a ewentualnie i wodorotlenku potasowego, lub do jej poszczególnych składników, przed ich zmieszaniem dodaje się sól potasową lub stosuje się jako składniki wyjściowe zamiast glinianu sodowego i/lub krzemianu sodowego 20 odpowiednie związki potasowe. W razie potrzeby skład mieszaniny koryguje się dodatkiem soli sodowych.

Zgodnie z wynalazkiem, jako sole potasowe stosuje się sole kwasów mineralnych, na przykład azotan potasowy, 25 azotyn potasowy, chlorek potasowy i siarczan potasowy. Sole te można dodawać do jednego lub do kilku składników wyjściowych, ale mogą one też być dodawane dopiero po 30 zmieszaniu składników. Możliwe jest też wprowadzanie potasu w postaci jego soli również i podczas procesu krystalizacji, ale nie później niż 0,5 godziny przed zakończeniem krystalizacji. Często korzystne jest stosowanie glinianu potasowego i krzemianu potasowego bezpośrednio jako składników

wyjściowych. Jeżeli oba te związki lub każdy z nich stosuje się równocześnie z zolem krzemionkowym lub tlenkiem glinowym, to aby osiągnąć właściwą zawartość sodu w mieszaninie można ewentualnie dodawać również sól sodową.

Sposób według wynalazku daje przede wszystkim tę korzyść, że można stosować tanie i łatwo dostępne w czystej postaci sole potasowe, względnie że można stosować dostępne składniki wyjściowe zawierające potas, jak szkło wodne potasowe lub szkło sodowopotasowe.

Zdolność adsorpcyjna sit molekularnych otrzymanych sposobem według wynalazku jest równie wysoka, jak sit otrzymywanych sposobem według patentu nr 53649.

Przykład I. 250 ml stężonego roztworu glinianu sodowego $D_{20} = 1,44 \text{ g/cm}^3$ (19% Al_2O_3 , 18,4% Na_2O) rozcieńcza się 300 ml wody i traktuje 164,6 g KNO_3 oraz 120 g NaOH . Mieszaninę tę wlewa się, mieszając w temperaturze pokojowej, do 680 ml roztworu krzemianu sodowego $D_{20} = 1,13 \text{ g/cm}^3$ i po zhomogenizowaniu ogrzewa do temperatury 75–80°C. W czasie trwającej 8 godzin krystalizacji miesza się tylko chwilami w większych odstępach czasu. Po odsączeniu kryształy przemywa się 3600 ml wody i suszy. W stanie odwodnionym mają one następujący skład: (0,231 $\text{K}_2\text{O} + 0,765 \text{ Na}_2\text{O}$) : Al_2O_3 : 1,98 SiO_2 . Ich zdolność wchłaniania wody w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 0,6 tora wynosi 25,6 g wody na 100 g suchej substancji.

Przykład II. Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, lecz dodając do roztworu krzemianu sodowego zamiast azotynu potasowego 108,6 g chloru potasowego, otrzymuje się krystaliczny zeolit o składzie w stanie bezwodnym: (0,228 $\text{K}_2\text{O} + 0,775 \text{ Na}_2\text{O}$) : Al_2O_3 : 1,97 SiO_2 . Zdolność pochłaniania wody przez ten produkt w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 0,6 tora wynosi 24,8 g wody na 100 g zeolitu.

Przykład III. Postępując jak w przykładzie I, lecz zamiast azotynu potasowego stosując jako składnik K^+ 168,5 g siarczianu potasowego w 150 ml wody i dodając go w temperaturze 75°C, 60 minut po zmieszaniu powodującym wytrącenie żelu krzemianu glinowego otrzymuje się kryształy zeolitu, których skład w stanie bezwodnym odpowiada wzorowi (0,231 $\text{K}_2\text{O} + 0,765 \text{ Na}_2\text{O}$) : Al_2O_3 : 1,965 SiO_2 . Zdolność pochłaniania wody przez kryształy w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 0,6 tora wynosi 24,2 g wody na 100 g zeolitu.

Przykład IV. Postępując w sposób opisany w przykładzie III, lecz dodając siarczan potasowy dopiero po upływie 8 godzin od wytrącenia mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 80°C i prowadząc proces krystalizacji łącznie 9 godzin, otrzymuje się zeolit, którego kryształy w stanie bezwodnym odpowiadają wzorowi: (0,235 $\text{K}_2\text{O} + 0,763 \text{ Na}_2\text{O}$) : Al_2O_3 : 1,971 SiO_2 . Zdolność pochłaniania wody przez kryształy w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 0,6 tora wynosi 24,4 g wody na 100 g zeolitu.

Przykład V. Postępuje się jak opisano w przykładzie I, lecz wytwarza się trzy składniki wyjściowe, a mianowicie 250 ml roztworu glinianu sodowego o gęstości 1,44, 680 ml roztworu krzemianu sodowego o gęstości 1,13 oraz roztwór otrzymany przez rozpuszczenie w 300 ml wody 120 g wodorotlenku sodowego i 164,6 g azotynu potasowego. Te trzy składniki dozuje się w temperaturze pokojowej równocześnie do mieszalnika i miesza je szybko w sposób ciągły. Postępując dalej jak w przykładzie I, otrzymuje się kryształy zeolitu, które po odwodnieniu mają następujący skład: (0,299 $\text{K}_2\text{O} + 0,776 \text{ Na}_2\text{O}$) : Al_2O_3 : 1,985 SiO_2 .

Zdolność pochłaniania wody w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 0,6 tora wynosi 25,5 g wody na 100 g suchej substancji.

Przykład VI. 260 ml roztworu glinianu potasowego o zawartości 15,2% K_2O oraz 17,8% Al_2O_3 rozcieńcza się 330 ml wody i traktuje 260 g wodorotlenku sodowego w płatkach. Mieszaninę tę wlewa się w temperaturze pokojowej do 1000 ml zolu krzemionkowego o zawartości 7,6% SiO_2 i homogenizuje mieszaninę, a następnie utrzymuje się ją w ciągu 12 godzin w temperaturze 80–85°C. Po odsączeniu kryształy przemywa się 3600 ml wody i suszy w temperaturze 90–100°C. W stanie odwodnionym kryształy te mają skład: (0,210 $\text{K}_2\text{O} + 0,780 \text{ Na}_2\text{O}$) : Al_2O_3 : 1,966 SiO_2 . Zdolność wchłaniania wody w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 0,6 tora wynosi 24,5 g wody na 100 g suchej substancji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania sit molekularnych sodowopotasowych typu X, przez ogrzewanie zawierającej wodę mieszaniny glinokrzemianu sodowopotasowego o składzie:

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,0 - 85,$$

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,534 - 15,7,$$

oraz

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 50 - 250.$$

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}} = 0,10 - 0,90$$

do temperatury 50–100°C w ciągu co najmniej 0,5 godziny, według patentu nr 53649, znamienny tym, że ogrzewaniu poddaje się mieszaninę glinokrzemianu sodowopotasowego otrzymaną przez dodawanie soli potasowych do mieszaniny glinokrzemianów przygotowanej w znany sposób z glinianu sodowego lub tlenku glinowego, krzemianu sodowego lub zolu krzemionkowego i wodorotlenku sodowego i ewentualnie wodorotlenku potasowego lub przez dodanie soli potasowych do poszczególnych składników wymienionej mieszaniny przed ich zmieszaniem, lub ogrzewaniu poddaje się mieszaninę do której wprowadzono jon potasowy stosując zamiast glinianu sodowego i/lub krzemianu sodowego odpowiednie związki potasowe, przy czym w razie potrzeby skład mieszaniny koryguje się dodatkiem soli sodowych.