



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 82 02 04 (P. 234954)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 08 15

Opis patentowy opublikowano: 1987 04 30

Int. Cl.:³ C01B 33/28
B01J 20/18

Twórca wynalazku: Andrzej Cichocki

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Jagielloński, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania zeolitów o właściwościach sit molekularnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zeolitów zabezpieczający odtwarzalność, regulację czystości fazowej i wydajność produktu stałego syntezy hydrotermalnej wszystkich typów zeolitów przy zmianach skali syntezy, przy zmianach wielkości, kształtu naczynia szklanego, przy przejściu od syntezy w naczyniach szklanych do syntezy w autoklawach stalowych lub na odwrót.

Literatura naukowa i patentowa z dziedziny syntezy zeolitów wymienia wiele czynników wpływających na rodzaj i czystość faz zeolitowych otrzymywanych w warunkach hydrotermalnych. Należą do nich: rodzaj surowców użytych do syntezy, kolejność zmieszania reagentów, zmiany stężeń reagentów i składu chemicznego mieszaniny reakcyjnej przed rozpoczęciem krystalizacji, zmiany czasu i temperatury krystalizacji itp.

W czasie badań nad hydrotermalną syntezą zeolitu typu erionitu-offretytu (T) w układzie $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ w małej skali ustalono między innymi, że wychodząc z mieszaniny reakcyjnej o składzie molowym: $6,2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2,07 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20,20 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 338,8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i prowadząc najpierw dojrzewanie hydrożelu w warunkach pokojowych bez mieszania, przez 24 godz., a następnie krystalizację 100 cm³ mieszaniny reakcyjnej w ampulkach ze szkła Silvit o pojemności około 120 cm³ w temperaturze 100°C przez 7 dni, otrzymuje się z wydajnością 13,2 g/100 cm³ mieszaniny, czysty zeolit typu erionitu-offretytu, bez zanieczyszczeń krystalizacyjnych i amorficznych. Tak przeprowadzona synteza jest w pełni odtwarzalna. Jednakże próba otrzymania pięciokrotnie większej porcji tego samego zeolitu z tych samych materiałów wyjściowych, przy

2

tych samych składzie tlenkowym mieszaniny reakcyjnej w tej samej temperaturze i po tej samej krystalizacji, w kolbie stożkowej o pojemności 3 litrów ze szkła Termisil nie powiodła się. Według ilościowej proszkowej analizy rentgenowskiej uzyskano produkt zawierający: 40% zeolitu T, 40% zeolitu typu chabazytu, ślady zeolitu L oraz pewną ilość fazy amorficznej.

Kolejna próba uzyskania 73,5-krotnie większej porcji zeolitu typu erionitu-offretytu (T) w autoklawie stalowej, z tych samych materiałów wyjściowych, przy tym samym składzie tlenkowym mieszaniny reakcyjnej i pozostałych warunków również nie powiodła się. Uzyskano 683,5 g preparatu, który według ilościowej analizy rentgenowskiej zawierał: 43% chabazytu, 34% zeolitu T, 22% filipsytu i ślady zeolitu L. Po uwzględnieniu objętości mieszaniny reakcyjnej wydajność preparatu stałego syntezy wynosiła 9,3 g/100 cm³ mieszaniny reakcyjnej.

Stwierdzono, że na proces syntezy hydrotermalnej zeolitów o właściwościach sit molekularnych mają wpływ produkty korozji szkła, z którego wykonane jest naczynie reakcyjne lub wprowadzonego w postaci dodatkowych elementów, jeśli proces prowadzony jest w naczyniach z innych niż szkło materiałów.

Sposobem według wynalazku można uzyskać odtwarzalność syntezy i regulację czystości fazowej i wydajność produktu stałego syntezy hydrotermalnej wszystkich typów zeolitów o właściwościach sit molekularnych powstających z mieszanin reakcyjnych zawierających SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O , tlenki metali alkalicznych, sole metali alkalicznych,

3

sole czteroalkiloamoniowe i $(R_4N)_2O$, gdzie R_4N^+ oznacza kation czteroalkiloamoniowy.

Według wynalazku do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się szkło w postaci dodatkowych elementów szklanych w takiej ilości w stosunku do objętości mieszaniny reakcyjnej, aby stosunek powierzchni szkła pochodzącego z naczyń i z wprowadzonych elementów szklanych, kontaktującego się z mieszaniną reakcyjną do objętości tej mieszaniny był stały, po czym prowadzi się w znany sposób procesy dojrzewania i krystalizacji.

Przykład I. Sporządzono 2500 cm³ mieszaniny reakcyjnej otrzymanej przez zmieszanie odpowiednich ilości materiałów wyjściowych: stężonego zolu krzemionki o składzie 0,215% wagowych Na₂O, 29,465% wagowych SiO₂, 70,32% wagowych H₂O, stężonego roztworu glinianu sodowego o składzie: 19,59% wagowych Na₂O, 26,58% wagowych Al₂O₃ i 53,83% wagowych H₂O, stałych wodorotlenków sodu i potasu oraz wody destylowanej. Ilości poszczególnych materiałów wyjściowych w gramach oraz ich skład chemiczny w molach poszczególnych tlenków zestawiono w tabeli. Mieszanina reakcyjna miała następujący skład molowy:

6,20 Na₂O · 2,07 K₂O · Al₂O₃ · 20,20 SiO₂ · 338,8 H₂O.

Mieszaninę tę przeniesiono do kolby stożkowej ze szkła Silvit o objętości 10 l, w której umieszczono wcześniej 9,5 szt. jednakowych elementów szklanych z rury ze szkła Silvit o wymiarach: średnia średnicy zewnętrznej i wewnętrznej = 3,3 cm, długość 10,5 cm. Następnie po 24 godz. dojrzewania przeprowadzono krystalizację w temperaturze 100°C w ciągu 7 dni. Po odsączeniu, wymyciu wodą destylowaną, wysuszeniu w 110°C i klimatyzacji w warunkach laboratoryjnych osad zważono. Uzyskano 334,5 g osadu. W przeliczeniu na jednostkę objętości mieszaniny reakcyjnej np. 100 cm³ mieszaniny daje to wydajność produktu stałego 13,4 g/100 cm³. Stanowi to w stosunku do wydajności produktu stałego syntezy w autoklawie stałowy wzrost wydajności o 4,1 g/100 cm³.

Ilościowa analiza rentgenowska produktu wykazała zawartość zeolitu typu erionitu-offetytu (T) = 95%, bez domieszek krystalizacyjnych.

Skład chemiczny szkła silvit w % wagowych: 74,52% SiO₂, 4,77% Al₂O₃, 4,08% Fe₂O₃, 7,76% B₂O₃, 3,68% BaO, 6,11% Na₂O, 1,71% K₂O.

4

Jako podstawę do obliczenia ilości dodatkowych elementów szklanych przyjęto, że stosunek sumy powierzchni dodanych elementów szklanych i powierzchni kolby stożkowej stykającej się z mieszaniną reakcyjną — S do objętości mieszaniny reakcyjnej — V powinien być taki sam jak w znanych doświadczeniach w małej skali.

W doświadczeniu w małej skali stosunek ten wynosił:

$$\frac{S}{V} = \frac{121,2 \text{ cm}^2}{100 \text{ cm}^3} = 1,212 \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$$

Znając wymiary kolby stożkowej i objętość mieszaniny reakcyjnej — V=2500 cm³ wyznaczono sumaryczną powierzchnię dna i ściany bocznej kolby stykającej się z mieszaniną reakcyjną:

$S_{\text{kolby}} = 960 \text{ cm}^2$.

Powierzchnia szkła Silvit wynosi:

$$S = 1,212 \cdot 2500 \text{ cm}^2 = 3030 \text{ cm}^2$$

Z tego jednakowe elementy z rury Silvit powinny dostarczyć powierzchnię: $S_{\text{elementów}} = S - S_{\text{kolby}} = 2070 \text{ cm}^2$.

Powierzchnia pojedynczego elementu na podstawie wymiarów:

$$S = 2 \cdot 108,8 \text{ cm}^2 = 217,6 \text{ cm}^2$$

Ilość elementów z rury Silvit:

$$n = \frac{S_{\text{elementów}}}{S} = \frac{2070}{217,6} = 9,5 \text{ szt.}$$

Powtórzenie tej próby w takich samych warunkach dało praktycznie ten sam wynik, czysty zeolit T, z taką samą wydajnością. Wyniki obu prób świadczą o odtwarzalności wyników syntezy zeolitów T przy postępowaniu sposobem według wynalazku.

Przykład II. Zastosowano mieszaninę reakcyjną jak w przykładzie I, z tym że proces prowadzono w autoklawie stalowym wyłożonym materiałem inertnym typu teflonu. W autoklawie umieszczono 14 elementów ze szkła Silvit i 2500 cm³ mieszaniny reakcyjnej i przeprowadzono w znany sposób procesy dojrzewania i krystalizacji. Po oddzieleniu, odsączeniu i wymyciu osadu wodą destylowaną wysuszone go w 110°C i poddano klimatyzacji w laboratorium. Uzyskano 335 g osadu, co w przeliczeniu na jednostkę objętości mieszaniny reakcyjnej (100 cm³) daje

Tabela

Skład chemiczny wyjściowej mieszaniny reakcyjnej w przykładzie Nr I przed krystalizacją. Objętość mieszaniny=2500 cm³.

Materiał wyjściowy	Ilość g	Mole				
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
Roztwór glinianu sodowego	155,35	0,4050	—	0,4917	—	4,6418
Stężony zol krzemionki	1666,70	—	8,1768	0,0583	—	65,0546
Stały NaOH	156,95	—	—	1,9617	—	1,9617
Stały KOH	94,07	—	—	—	0,8383	0,8383
Woda destylowana	1165,99	—	—	—	—	64,7196
Razem	3239,06	0,4050	8,1768	2,5117	0,8383	137,2160
Wzór tlenkowy mieszaniny reakcyjnej wyjściowej		1,00	20,20	6,20	2,70	338,80

5

wydajność produktu stałego 13,4 g/100 cm³. Ilościowa analiza rentgenowska produktu wykazała zawartość zeolitu typu erionit/offretytu (T) ok. 95% bez domieszek krystalicznych. Bardzo dobra zgodność wyniku syntezy z wynikiem uzyskanym w przykładzie I świadczy o odtwarzalności syntezy zeolitów według wynalazku.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania zeolitów o właściwościach sit molekularnych powstających z mieszanin reakcyjnych, zawierających SiO₂, Al₂O₃, H₂O, tlenki metali alkalicznych,

6

sole metali alkalicznych, sole czteroalkiloamoniowe i (R₄N)₂O, gdzie R₄N⁺ oznacza kation czteroalkiloamoniowy, znamienny tym, że do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się szkło w postaci dodatkowych elementów szklanych w takiej ilości w stosunku do objętości mieszaniny reakcyjnej, aby stosunek powierzchni szkła pochodzącego z naczyń i z wprowadzonych elementów szklanych, kontaktującego się z mieszaniną reakcyjną, do objętości tej mieszaniny był stały, po czym prowadzi się w znany sposób procesy dojrzewania i krystalizacji.