



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 998341

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 29.09.81 (21) 3361639/23-26

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.02.83. Бюллетень № 7

Дата опубликования описания 23.02.83

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 01 В 33/28

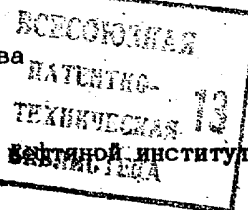
(53) УДК 661.183.  
.6(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

Н. Ф. Мегедь, В. П. Ковальская и Р. М. Аянова

Грозненский ордена Трудового Красного Знамени  
им. акад. М. Д. Миллионщикова

(71) Заявитель



### (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА

Изобретение относится к способу грануляции синтетических алюмосиликатных и силикатных адсорбентов и может быть использовано на цеолитных и катализаторных производствах нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому является способ получения гранулированных цеолитов (типа А и X), включающих смешение порошка со связующим - глиной, формование, сушку и прокатку.

В известном способе берут цеолитную массу, содержащую 40-42% влаги, и смещивают в бегунах с порошком глины.

Количество добавляемой в цеолит глины составляет 15-20%. Массу таблетуют с использованием барабанной таблеточной машины. Сушку свежесформованных таблеток в камерной сушилке на сетчатых стеллажах осуществ-

вляют при циркуляции через слой таблеток воздуха, нагретого до 120°C. Прокладку цеолита ведут в шахтной печи при движении таблеток сплошным слоем сверху вниз и дымовых газов снизу вверх. Прокаливание адсорбента производят при температуре 575-600°C в течение 10 ч.

Готовый цеолит имеет механическую прочность, соответствующую требованиям ВТУ 0,6-1,1 кг/мм<sup>2</sup> [1].

Недостатком известных способов грануляции является невозможность использовать их для получения прочных гранул высококремнеземного цеолита.

Кроме того, при формовке цеолитных гранул со связующим глиной ухудшается динамическая адсорбционная емкость цеолита в связи с закрытием глиной части поверхности кристаллов.

Целью изобретения является обеспечение возможности грануляции сверхвысококремнеземных алкиламмониевых цеолитов.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения гранулированного цеолита, включающему смешение порошка цеолита со связующим - раствором силиката натрия с концентрацией 200-350 г/л по  $SiO_2$  до содержания 70-80%, формование, обработку раствором 1-10 н. кислоты, сушку и прокатку.

Использование в качестве связующего вещества раствора силиката натрия позволяет получить механически прочные гранулы.

Последующая обработка этих гранул кислотой позволяет перевести силикат натрия в пористый гель кремневой кислоты, не ухудшающий адсорбционную емкость цеолита и не обладающий побочной каталитической активностью.

Такую кислотную обработку можно проводить только в случае гранул сверхвысококремнеземного цеолита, обладающего высокой кислотоустойчивостью при pH=1-2, благодаря повышенному (до 99 вес.%) содержанию диоксида кремния в нем.

Предлагаемый способ грануляции не может быть использован для порошков цеолитов типа А, X, Y, так как при их кислотной обработке кристаллическая структура цеолита разрушается полностью, а для морденита - на 50-70%.

Способ осуществляют следующим образом.

Берут цеолитный порошок с отношением диоксида кремния к оксиду алюминия в пределах 25-500.

Смешивают цеолитный порошок со связующим - раствором силиката натрия с концентрацией по  $SiO_2$  200-350 г/л в таком соотношении, чтобы смесь содержала 70-80% цеолита.

Смесь растирают до полной гомогенизации и формируют в гранулы с помощью известных технических средств, гранулы выдерживают на воздухе при комнатной температуре до затвердевания в течение суток.

Затем сформованные гранулы заливают 1-10 н. раствором соляной, или серной, или азотной кислоты и выдерживают в кислом растворе 3-24 ч при температуре 20-60°C, отмывают дистиллированной водой до отсутствия кислотных анионов.

Отмытые гранулы сушат при 120°C в течение 4 ч в термостате, после чего прокалывают при температурах 540-

600°C в течение 6-20 ч в муфельной печи.

Механическая прочность на раздавливание полученных гранул составляет 0,65-1,2 кг/мм<sup>2</sup>.

Статическая адсорбционная емкость по парам гептана при 20°C и  $P/P_s = 0,1$  составляет для всех полученных гранул 0,17-0,18 см<sup>3</sup>/г.

Пример 1. 100 г сухого порошка цеолита, содержащего 2%  $Na_2O$ , 1%  $Al_2O_3$ , 4%  $[(C_2H_5)_4N]_2O$  и 93%  $SiO_2$  (мольное соотношение  $SiO_2/Al_2O_3 = 158$ ), смешивают со 125 мл раствора силиката натрия с концентрацией  $SiO_2$  200 г/л.

Сформованные, затвердевшие на воздухе гранулы заливают 250 мл 10 н. раствора соляной кислоты, выдерживают в растворе соляной кислоты 24 ч при комнатной температуре, отмывают до отсутствия ионов хлора, сушат, прокалывают при 540°C 16 ч.

Получают гранулы с механической прочностью на раздавливание 0,7 кг/мм<sup>2</sup>.

Статическая адсорбционная емкость по парам n-гептана при 20°C и  $P/P_s = 0,1$  составляет 0,18 см<sup>3</sup>/г. Содержание  $Na_2O$  в образце 1%.

Пример 2. Гранулы сверхвысококремнеземного цеолита, полученные по примеру 1, обрабатывают 250 мл 1 н. раствора соляной кислоты и выдерживают при температуре 60°C в течение 9 ч, отмывают до отсутствия ионов хлора, сушат, прокалывают при 600°C 6 ч. Получают гранулы с механической прочностью на раздавливание 0,65 кг/мм<sup>2</sup>.

Статическая адсорбционная емкость по парам n-гептана при 20°C и  $P/P_s = 0,1$  составляет 0,18 см<sup>3</sup>/г. Содержание  $Na_2O$  в образце 0,2%.

Пример 3. 100 г прокаленного порошка цеолита, содержащего 0,15 вес.%  $Na_2O$ , 0,86%  $Al_2O_3$ , 99,5%  $SiO_2$  (мольное соотношение  $SiO_2/Al_2O_3 = 500$ ), смешивают со 170 мл раствора силиката натрия с концентрацией  $SiO_2$  300 г/л.

Сформованные, затвердевшие на воздухе гранулы заливают 250 мл 8 н. раствора соляной кислоты и выдерживают 24 ч при комнатной температуре, отмывают до отсутствия ионов хлора, сушат, прокалывают при 600°C 6 ч.

Получают гранулы с механической прочностью на раздавливание 0,7 кг/мм<sup>2</sup>. Статическая адсорбционная емкость по

парам н-гептана при 20°C и  $P/P_5 = 0,1$  составляет 0,18 см<sup>3</sup>/г.

Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в образце 1%.

Пример 4. 100 г сухого порошка цеолита, содержащего 1,4%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,86%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 96%  $\text{SiO}_2$  (мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 190$ ), смешивают со 143 мл раствора силиката натрия с концентрацией  $\text{SiO}_2$  350 г/л. Сформованные гранулы выдерживают на воздухе до затвердевания при комнатной температуре в течение 12 ч. Твердые гранулы заливают 250 мл 10 н. раствора серной кислоты выдерживают 12 ч при комнатной температуре, затем отмывают до отсутствия ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  сушат, прокаливают при 600°C 16 ч. Получают гранулы с механической прочностью на раздавливание 1,2 кг/мм<sup>2</sup>.

Статическая адсорбционная емкость по парам н-гептана при 20°C  $P/P_5 = 0,1$  составляет 0,18 см<sup>3</sup>/г.

Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в образце 1,2%.

Пример 5. Гранулы сверхвысококремнеземного цеолита, полученные по примеру 3, обрабатывают 250 мл 1 н. раствора серной кислоты в течение 3 ч. отмывают до отсутствия ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  сушат, прокаливают при 500°C 6 ч. Получают гранулы с механической прочностью на раздавливание 0,66 кг/мм<sup>2</sup>. Статическая адсорбционная емкость по парам н-гептана при 20°C и  $P/P_5 = 0,1$  составляет 0,18 см<sup>3</sup>/г. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в образце 0,8%.

Пример 6. 100 г сухого порошка цеолита, содержащего 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,5%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4%  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{O}$ , 88%  $\text{SiO}_2$  (мольное отношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 26$ ), смешивают со 180 мл раствора силиката натрия с концентрацией  $\text{SiO}_2$  230 г/л.

Сформованные затвердевшие на воздухе гранулы обрабатывают 250 мл 10 н. раствора азотной кислоты в течение 3 ч при температуре 45°C, отмывают дистиллированной водой при 45°C от ионов  $\text{NO}_3^-$ , отношение количества промывной воды к абсолютно сухому веществу гранул равно 50:1.

Полученные гранулы сушат, прокаливают при 540°C 20 ч.

Гранулы имеют механическую прочность на раздавливание 1,2 кг/мм<sup>2</sup>, статическую адсорбционную емкость по парам н-гептана при 20°C и  $P/P_5 = 0,1$  — 0,18 см<sup>3</sup>/г. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в образце 2%.

Пример 7. Гранулы сверхвысококремнеземного цеолита, полученные по

примеру 6, обрабатывают 250 мл 1 н. раствора азотной кислоты при 45°C в течение 3 ч.

Отмытые гранулы сушат, прокаливают при 500°C в течение 6 ч. Гранулы имеют механическую прочность на раздавливание 0,65 кг/мм<sup>2</sup>, статическую адсорбционную емкость при 20°C и  $P/P_5 = 0,1$  — 0,17 см<sup>3</sup>/г. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в образце 0,25%.

Выбор пределов концентрации раствора силиката натрия, применяемого для грануляции цеолитов предлагаемым способом, обусловлен тем, что при использовании раствора силиката натрия с концентрацией  $\text{SiO}_2$  меньше 200 г/л невозможно сформовать полученную массу цеолита с раствором силиката натрия.

Если использовать раствор силиката натрия с концентрацией  $\text{SiO}_2$  выше 350 г/л, то полученные гранулы будут с основным содержанием  $\text{SiO}_2$  и очень мало цеолита. При обработке кислотой менее 1 н. в цеолите остается большое содержание  $\text{Na}^+$ , являющегося каталитическим ядом. Если гранулы обрабатывать кислотой с концентрацией более 10 н., то происходит резкое падение механической прочности гранул цеолита. Снижение содержания цеолита менее 70% приводит к понижению статической адсорбционной емкости по парам н-гептана.

Содержание цеолита свыше 80% обуславливает снижение механической прочности гранул сверхвысококремнеземного цеолита.

Гранулы сверхвысококремнеземного алкиламмониевого цеолита, полученные предлагаемым способом, позволяют использовать их в промышленных технологических процессах, таких как гидрирование топлив, адсорбционная очистка сточных вод от органических соединений и др.

#### Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения гранулированного цеолита, включающий смешение порошка цеолита со связующим, формование, сушку и прокатку, отличающийся тем, что, с целью обеспечения возможности грануляции сверхвысококремнеземных алкиламмониевых цеолитов, в качестве связующего используют раствор силиката натрия, смешение ведут до содержания цеолита в смеси 70–80%, а после формования гранулы обрабатывают раствором кислоты.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что концентрация силиката натрия равна 200 - 350 г/л по  $SiO_2$ , а раствор кислоты берут 1-10 н.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе  
1. Слепнева А. Т. и др. Цеолиты, их синтез, свойства и применение, 1965, с. 201-207.

Составитель Т. Беренштейн  
 Редактор Г. Волкова Техред М. Гергель Корректор С. Шекмар  
 Заказ 1055/36 Тираж 469 Подписное  
 ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
 по делам изобретений и открытий  
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5  
 филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4