



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 72437**

**C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 08 06 1987**

**(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ B 01 J 39/14, 20/18,
C 01 B 33/28, C 11 D 3/12**

(21) Patentihakemus — Patentansökning 810441
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 13.02.81
(23) Alkuperä — Giltighetsdag 13.02.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 27.08.81
**(44) Nähtäväksiäpanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 27.02.87**
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 26.02.80
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 3007087.2
Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt,
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Henkelstrasse 67, Düsseldorf,
Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Hans Strack, Alzenau, Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä A-tyyppisen kiteisen zeoliittijauheen valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av kristalliskt zeolitpulver av typ A

(57) Tiivistelmä:

Pesuaineiden sisältämä fosfaatti korvataan tyyppiä A olevalla kiteisellä zeoliittijauheella. Tässä käyttö-tarkoituksessa on edullista, jos tyyppiä A olevalla zeoliittijauheella on tietty keskimääräinen hiukkashalkaisija, joka on välillä 4,3 - 8,5 µm, sekä tietty kapea hiukkasjakautumakäyrä.

Nämä tuotteelle asetetut vaatimukset voidaan toteuttaa, jos zeoliitti A saostetaan lisäämällä reagoivat aineet reaktioseokseen määrättyssä järjestyksessä. Tämä tapahtuu siten, että veteen lisätään ensin samanaikaisesti natriumalumiinaattilipeäliuos ja vesilasiliuos ja sen jälkeen pitkäköön sekoitusajan jälkeen vielä natriumalumiinaattilipeätä ja vesilasiliuosta.

Näin saadun tyyppiä A olevan zeoliittijauheen maksimaalinen hilsepitoisuus on 0,2 %.

(57) Sammandrag:

Kristallint zeolitpulver av typ A insätts som fosfater-sättning i tvättmedel. För detta användningsändamål är det fördelaktigt om kristallina zeolitpulvret av typ A uppvisar en definierad medelpartikeldiameter av 4,3-8,5 µm och även en definierad smal partikelstorleksfördelning.

Genom bestämd ordningsföljd vid tillsättandet av reaktanterna vid utfällningen av zeolit A uppfylls dessa fordringar hos produkten.

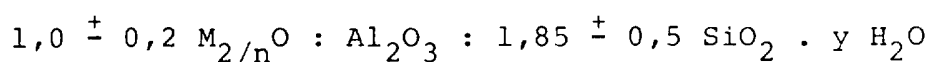
Därvid tillsätts iett förlag av vatten natriumalumiinatlut och vattenglaslösning samtidigt och anslutningsvis efter en längre omröringsfas tillsätts ytterligare natriumalumiinatlut och ytterligare vattenglaslösning.

Den maximala halten flagor i det erhållna zeolitpulvret av typ A uppgår till 0,2%.

Menetelmä A-tyyppisen kiteisen zeoliittijauheen valmistamiseksi

5 Keksintö koskee menetelmää A-tyyppisen kiteisen zeoliittijauheen valmistamiseksi, jonka hiukkasten keskimääräinen läpimitta on 4,3-8,5 μm , jossa on korkeintaan 0,2 % hiukkaskoon yli 45 μm omaavia hiukkasia ja jonka kalsiuminsitomiskyky on vähintään 140 mg CaO/g zeoliittia, jolloin veteen lisätään alkalialuminaattia ja vesilasia.

10 Zeoliitti A on kiteinen alkalialuminaattisilikaatti, jonka rakenne vastaa kaavaa



15 jossa M on metallikationi, n on sen valenssi ja y on luku, joka on korkeintaan 6.

20 Zeoliitin merkitys fosfaatin korvikkeena pesuaineissa kasvaa jatkuvasti. Tässä käyttötarkoituksessa on toivottavaa, että A-tyyppisellä zeoliittijauheella on mahdollisimman yhtenäinen hiukkaskoko eli mahdollisimman kapea hiukkasjakautuma.

25 Keksinnön mukaiselle menetelmälle A-tyyppisen kiteisen zeoliittijauheen valmistamiseksi, jonka hiukkasten keskimääräinen läpimitta on 4,3-8,5 μm , on tunnusomaista, että 8-10 tilavuusosaa vettä lisätään sekoituksen alaisena 5-15 minuutin kuluessa 30-70°C:ssa samanaikaisesti 2-8 tilavuusosaa natriumaluminaattiliuosta, joka sisältää 50-200 g/l Al_2O_3 ja 30-150 g/l Na_2O , ja 0,6-3,5 tilavuusosaa vesilasi-
30 liuosta, joka sisältää 90-120 g/l Na_2O ja 330-380 g/l SiO_2 , sekoitusta jatketaan vielä 15-35 minuuttia, sitten lisätään sekoituksen alaisena 3-150 minuutin kuluessa 30-70°C:ssa vielä 8-26 tilavuusosaa samaa natriumaluminaattiliuosta, sen jälkeen lisätään sekoituksen alaisena 3-60 minuutin kuluessa 30-70°C:ssa 1,1-2,6 tilavuusosaa samaa vesilasi-
35 liuosta, koko reaktioseosta sekoitetaan vielä 20-180 minuuttia 75-110°C:ssa, seos jäädytetään ja kiteinen reaktiotuote suodatetaan talteen ja kuivataan.

Menetelmässä käytettävä natriumaluminaattiliuos sisältää 50-200, edullisesti 90-150 g/l Al_2O_3 ja 30-150, edullisesti 60-100 g/l Na_2O ja käytettävä vesilasiliuos sisältää 90-120, edullisesti 100-110 g/l Na_2O ja 330-380, edullisesti 340-370 g/l SiO_2 .

Keksinnön mukaiseen menetelmään sisältyy se etu, että kaikki hiukkasten keskimääräiset läpimitat saadaan annetulle keskimääräisen hiukkaskoon alueelle 4,3-8,5 μm , ja saadun kiteisen A-tyyppisen zeoliittijauheen hilsepitoisuus (hiukkaskoko yli 45 μm) on Mocker'in mukaan korkeintaan 0,2 % ja kalsiuminsitomiskyky vähintään 140 mg CaO/g zeoliittia.

Esimerkki 1

Reaktioastiaan laitetaan 10 l vettä. Siihen lisätään sekoituksen alaisena 10 minuutin kuluessa 38°C:ssa 2 l natriumaluminaattiliipeää, joka sisältää 138 g/l Na_2O ja 83 g/l Al_2O_3 , ja 2,5 l vesilasiliuosta, joka sisältää 100 g/l Na_2O ja 349 g/l SiO_2 . Sekoitusta jatketaan 30 minuuttia.

Sitten lisätään 60 minuutin kuluessa sekoituksen alaisena 38°C:ssa vielä 18 l samaa natriumaluminaattiliipeää ja vielä 30 minuuttin kuluessa sekoituksen alaisena 2,5 l samaa vesilasiliuosta.

Sitten sekoitusta jatketaan vielä 60 minuuttia 95°C:ssa.

Reaktioseosta jäähdytetään ja kiteinen reaktiotuote suodatetaan talteen ja kuivataan.

Saadun kiteisen, A-tyyppisen zeoliittijauheen hiukkasten keskimääräinen läpimitta on 6,2 μm . Se tarkoittaa, että Coulter-laskimella mitatussa hiukkasjakautumakäyrässä arvo 50 % on kohdassa 6,2 μm .

Arvolle 10 μm saadaan määräksi 4 % ja arvolle 15 μm puolestaan 2 %.

Hilsepitoisuus (hiukkaskoko yli 45 μm) on Mocker'in mukaan 0,014 %. Kalsiuminsitomiskyky on 154 g CaO/g zeoliittia.

Patenttivaatimus

Menetelmä A-tyyppisen kiteisen zeoliittijauheen valmistamiseksi, jonka hiukkasten keskimääräinen läpimitta on
5 4,3-8,5 μm , jossa on korkeintaan 0,2 % hiukkaskoon yli 45 μm omaavia hiukkasia ja jonka kalsiuminsitomiskyky on vähintään 140 mg CaO/g zeoliittia, jolloin veteen lisätään alkalialuminaattia ja vesilasia, t u n n e t t u siittä, että 8-10 tilavuusosaan vettä lisätään sekoituksen alaisena 5-15 minuutin kuluessa 30-70°C:ssa samanaikaisesti 2-8 tilavuusosaa
10 natriumaluminaattiliuosta, joka sisältää 50-200 g/l Al_2O_3 ja 30-150 g/l Na_2O , ja 0,6-3,5 tilavuusosaa vesilasiliuosta, joka sisältää 90-120 g/l Na_2O ja 330-380 g/l SiO_2 , sekoitusta jatketaan vielä 15-35 minuuttia, sitten lisätään sekoituksen alaisena 3-150 minuutin kuluessa 30-70°C:ssa vielä 8-26
15 tilavuusosaa samaa natriumaluminaattiliuosta, sen jälkeen lisätään sekoituksen alaisena 3-60 minuutin kuluessa 30-70°C:ssa 1,1-2,6 tilavuusosaa samaa vesilasiliuosta, koko reaktioseosta sekoitetaan vielä 20-180 minuuttia 75-110°C:ssa, seos jäädytetään ja kiteinen reaktiotuote suodatetaan talteen ja kuivataan.
20

Patentkrav

Förfarande för framställning av ett kristallint zeolitpulver av typ A, i vilket partiklarnas medeldiameter är
5 4,3-8,5 μm och varav högst 0,2 % är partiklar med en partikelstorlek som överstiger 45 μm och vars kalciumbindningsförmåga är minst 140 mg CaO/g zeolit, varvid i vatten tillsätts alkalialuminat och vattenglas, k ä n n e t e c k n a t därav, att man i 8-10 volymdelar vatten samtidigt under omröring under
10 5-15 minuter vid 30-70°C tillsätter 2-8 volymdelar av en natriumaluminatlösning som innehåller 50-200 g/l Al_2O_3 och 30-150 g/l Na_2O samt 0,6-3,5 volymdelar av en vattenglaslösning som innehåller 90-120 g/l Na_2O och 330-380 g/l SiO_2 , ytterligare fortsätter omröringen 15-35 minuter, sedan till-
15 sätter under omröring under 3-150 minuter vid 30-70°C 8-6 volymdelar av samma natriumaluminatlösning, därefter tillsätter under omröring 3-60 minuter vid 30-70°C 1,1-2,6 volymdelar av samma vattenglaslösning, ytterligare omrör hela reaktionsblandningen 20-180 minuter vid 75-110°C, avkyler blandningen
20 och avfiltrerar och torkar den kristallina reaktionsblandningen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 762117 (B 01 J 39/14).

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 651 437 (C 01 B 33/26).