



SUOMI—FINLAND

(FI)

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

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 72438
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

C Patentti myönnetty
(45) Patent meddelat 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 810442

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 13.02.81

(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 13.02.81

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 27.08.81

(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och ut.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 3007080.5

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:

Tyyppiä A oleva kiteinen zeoliittijauhe, jolla voidaan korvata fosfaatti pesuaineissa, valmistetaan saostusmenetelmällä siten, että tietyssä järjestyksessä veteen lisätään ensin samanaikaisesti vesilasiliuos ja natriumaluminaattilipeä ja sen jälkeen perättäisesti vesilasiliuos ja natriumaluminaattilipeä.

Kiteisen tuotteen keskimääräinen hiukkaskoko on 6,7 - 8 μ m ja sillä on kapea hiukkasjakautumakäyrä.

(57) Sammandrag:

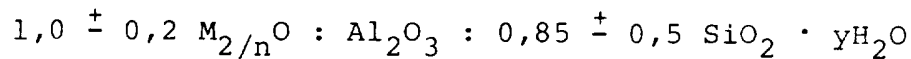
Kristallint zeolitpulver av typ A, vilket kan insättas som fosfatersättning i tvättmedel, framställs genom en fällningsreaktion, enligt vilken man i definierad ordningsföljd i en förlag av vatten samtidigt tillför vattenglaslösning och natriumaluminatlut och sedan anslutningsvis efter varandra tillför vattenglaslösning och sedan natriumaluminatlut.

Kristallina produkten uppvisar en medelpartikelstorlek av 6,7-8 μ m samt en smal partikelfördelningskurva.

Menetelmä A-tyyppisen kiteisen zeoliittijauheen valmistamiseksi

Keksinnön kohteena on menetelmä A-tyyppisen kiteisen zeoliittijauheen valmistamiseksi, jonka hiukkasten keskimääräinen läpimitta on 6,7-8,0 μm , ja jossa on alle 0,025 paino-% hiukkaskoon yli 45 μm omaavia hiukkasia, jolloin veteen lisätään natriumaluminaattia ja vesilasia.

Zeoliitti A on kiteinen alkalialumiinisilikaatti, jonka koostumus vastaa kaavaa



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

Zeoliitin A merkitys fosfaattisubstituenttina pesuaineissa kasvaa koko ajan. Tässä käyttötarkoituksessa on toivottavaa, että A-tyyppisellä kiteisellä zeoliittijauheella on mahdollisimman yhtenäinen hiukkaskoko eli mahdollisimman kapea hiukkaskoon jakautuma.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle A-tyyppisen kiteisen zeoliittijauheen valmistamiseksi, jonka hiukkasten keskimääräinen läpimitta on 6,7-8,0 μm , on tunnusomaista, että 8-12 tilavuusosaan vettä lisätään 5-15 minuutin kuluessa sekoituksen alaisena 30-70°C:ssa samanaikaisesti 2-8 tilavuusosaa natriumaluminaattiliuosta, joka sisältää 50-200 g/l Na_2O ja 30-100 g/l Al_2O_3 , sekä 0,6-1,2 tilavuusosaa vesilasiliuosta, joka sisältää 90-120 g/l Na_2O ja 330-380 g/l SiO_2 , joka voi olla laimennettu 1,0-1,5 tilavuusosalla vettä; sekoitetaan 10-40 minuuttia; tämän jälkeen lisätään 38-70°C:ssa 5-15 minuutin kuluessa vielä 2-3 tilavuusosaa edellämainittua vesilasiliuosta; sekoitetaan 10-40 minuuttia 30-70°C:ssa; tämän jälkeen lisätään vielä 5-15 minuutin kuluessa samalla sekoittaen 30-70°C:ssa vielä 16-20 tilavuusosaa edellämainittua natriumaluminaattiliuosta; ja sitten reaktioseosta sekoitetaan vielä 20-180 minuuttia

75-100°C:ssa; seos jäädytetään ja kiteinen tuote suodataan talteen ja kuivataan.

Menetelmässä käytettävä natriumaluminaattiliuos sisältää 50-200, edullisesti 90-150 g/l Na₂O ja 30-150, edullisesti 100-110 g/l Al₂O₃, ja käytettävä vesilasiliuos sisältää 90-120, edullisesti 100-110 g/l Na₂O ja 330-380, edullisesti 340-370 g/l SiO₂.

Keksinnön mukaisella menetelmällä saadun A-tyyppisen zeoliittijauheen hiukkasten keskimääräinen läpimitta on 6,7-8,0 µm ja hilsepitoisuus, ts. yli 45 µm:n hiukkaskoon omaavien hiukkasten osuus on alle 0,025 paino-%.

Keksinnön mukaista menetelmää valaistaan seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Reaktioastiain laitetaan 10 l vettä. Tämän jälkeen lisätään samanaikaisesti 10 minuutin kuluessa 35°C:ssa samalla sekoittaen 2 l natriumaluminaattilipeää, joka sisältää 135 g/l Na₂O ja 78 g/l Al₂O₃, ja 1,2 l vesiliuosta, joka sisältää 100 g/l Na₂O ja 349 g/l SiO₂, ja tämän jälkeen sekoitetaan vielä 30 minuuttia. Sitten lisätään vielä 2,4 l vesilasiliuosta, jolla on edellämainittu väkevyys, 10 minuutin kuluessa 35°C:ssa. Sekoitusta jatketaan vielä 30 minuuttia ja sitten lisätään 18 l natriumaluminaattilipeätä, jolla on edellämainittu väkevyys. Reaktioseosta sekoitetaan edelleen 50 minuuttia 98°C:ssa ja jäädytetään.

Kiteinen reaktiotuote suodatetaan talteen ja kuivataan.

Hiukkasjakautumakäyrä määritetään Coulter-laskimella.

Tällöin saadaan seuraavat arvot:

50 %	<	8,0 µm
17 %	<	10 µm
4 %	<	15 µm

Hilsepitoisuus (hiukkaskoko yli 45 µm) on Mocker'n mukaan 0,024 %. Kalsiuminsitomiskyky on 148 mg CaO/g zeoliittia.

Esimerkki 2

Reaktioastiain laitetaan 10 litraa vettä. Sitten lisätään samanaikaisesti 10 minuutin sisällä 48°C:ssa sekoituksen alaisena 2 l natriumaluminaattilipeätä, joka sisältää 145 g/l Na₂O ja 81 g/l Al₂O₃ ja 0,6 l vesilasiliuosta, joka sisältää 100 g/l Na₂O ja 349 g/l SiO₂, joka on laimennettu 1,4 litralla vettä ja tämän jälkeen sekoitetaan 30 minuuttia. Sitten lisätään 10 minuutin kuluessa 48°C:ssa vielä 3,0 l vesilasiliuosta, jolla on edellämäinittu väkevyys. Tämän jälkeen sekoitetaan vielä 30 minuuttia ja sitten lisätään sekoituksen alaisena 10 minuutin kuluessa 48°C:ssa vielä 18 l natriumaluminaattilipeää, jolla on edellämäinittu väkevyys. Sitten reaktioseosta sekoitetaan vielä 80 minuuttia 88°C:ssa ja jäädytetään.

Kiteinen reaktiotuote suodatetaan talteen ja kuivataan.

Hiukkasjakautumakäyrä määritetään Coulter-laskimella. Tällöin saadaan seuraavat:

20 50 % < 6,7 μm
 12 % < 10 μm
 1 % < 15 μm

Hilsepitoisuus (hiukkaskoko yli 45 μm) on Mocker'n mukaan 0,018 % ja kalsiumisitomiskyky 151 mg CaO/g zeoliittia.

25

Menetelmä A-tyyppisen kiteisen zeoliittijauheen valmistamiseksi, jonka hiukkasten keskimääräinen läpimitta on 5 6,7-8,0 μm , ja jossa on alle 0,025 paino-% hiukkaskoon yli 45 μm omaavia hiukkasia, jolloin veteen lisätään natriumaluminaattia ja vesilasia, t u n n e t t u siitä, että 8-12 tilavuusosaan vettä lisätään 5-15 minuutin kuluessa sekoituksen alaisena 30-70°C:ssa samanaikaisesti 2-8 tilavuus- 10 osa natriumaluminaattiliuosta, joka sisältää 50-200 g/l Na_2O ja 30-100 g/l Al_2O_3 , sekä 0,6-1,2 tilavuusosaa vesilasiliuosta, joka sisältää 90-120 g/l Na_2O ja 330-380 g/l SiO_2 , joka voi olla laimennettu 1,0-1,5 tilavuusosalla vettä; sekoitetaan 10-40 minuuttia; tämän jälkeen lisätään 15 38-70°C:ssa 5-15 minuutin kuluessa vielä 2-3 tilavuusosaa edellämainittua vesilasiliuosta; sekoitetaan 10-40 minuuttia 30-70°C:ssa; tämän jälkeen lisätään vielä 5-15 minuutin kuluessa samalla sekoittaen 30-70°C:ssa vielä 16-20 tilavuusosaa edellämainittua natriumaluminaattiliuosta; ja 20 sitten reaktioseosta sekoitetaan vielä 20-180 minuuttia 75-100°C:ssa; seos jäähdytetään ja kiteinen tuote suodataan talteen ja kuivataan.

Förfarande för framställning av ett kristallint zeolitpulver av typ A, i vilket partiklarnas medeldiameter är 6,7-8,0 μm och vilket innehåller mindre än 0,025 vikt-% partiklar med en partikelstorlek som överstiger 45 μm , varvid i vatten tillsätts natriumaluminat och vattenglas, k ä n n e t e c k n a t därav, att man i 8-12 volymdelar vatten under 5-15 minuter under omröring vid en temperatur av 30-70°C samtidigt tillsätter 2-8 volymdelar av en natriumaluminatlösning som innehåller 50-200 g/l Na_2O och 30-100 g/l Al_2O_3 samt 0,6-1,2 volymdelar av en vattenglaslösning som innehåller 90-120 g/l Na_2O och 330-380 g/l SiO_2 , vilken eventuellt är utspädd med 1,0-1,5 volymdelar vatten; omrör 10-40 minuter; därefter ytterligare tillsätter vid 38-70°C under 5-15 minuter 2-3 volymdelar av ovannämnda vattenglaslösning; omrör 10-40 minuter vid 30-70°C; därefter ytterligare tillsätter under 5-15 minuter under samtidig omröring vid 30-70°C 16-20 volymdelar av ovannämnda natriumaluminatlösning; och sedan ytterligare omrör reaktionsblandningen 20-180 minuter vid 75-100°C; avkyler blandningen och avfilterar och torkar den kristallina produkten.

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).