

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

53649

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 i, 33/26

Zgłoszono: 23.XI.1964 (P 106 359)

Pierwszeństwo: 27.XI.1963 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP C 01 b

33/28

Opublikowano: 31.VIII.1967

UKD 661.862.65

Współtwórcy wynalazku: prof. dr Dietrich Wolf, Helmut Fürtig, Emil
Lemnitz

Właściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Re-
publika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania sit molekularnych sodowo-potasowych

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania sit molekularnych sodowo-potasowych typu X na drodze syntezy. Sita te stanowią mieszaną formę zeolitu Na-K znanego typu X, który dotychczas syntetyzowano tylko w postaci sodowej i ozna-
czano symbolem 13 X. Dotychczasowy stan tech-
niki pozwala na otrzymanie zeolitu Na-K X z ze-
olitu 13 X na drodze wymiany jonowej.

Sitami molekularnymi nazywa się pewne zeolity, które posiadają sztywną trójwymiarową siatkę anionową z wewnątrzkrystalicznymi porami. Krytyczne wymiary tych porów są dla sit molekularnych tego samego typu krystalicznego jednako-
we o średnicy na przykład 3, 4, 8 lub 9 Å. W stanie uwodnionym pory te wypełnione są wodą, która jednak może być prawie bez reszty usunięta przez ogrzanie zeolitu do temperatury 300—650°C, co nie powoduje zniszczenia wewnętrznej struktury krystalicznej.

Zeolity te mają duże powinowactwo adsorpcyjne do wszystkich cząsteczek, których wymiary krytyczne są rzędu wymiarów porów lub kanałów w tych zeolitach. Wskutek jednolitej wielkości porów możliwa jest selektywna adsorpcja substancji o różnych wymiarach molekularnych, przez co możliwości zastosowania zeolitów do rozdziałania, oczyszczania i osuszania gazów i cieczy są bardzo duże.

Wymienione zeolity zbudowane są z naprzemian ułożonych tetraedrów SiO₄ i AlO₄. Podsta-

wową cegiełką budowy krystalicznej jest kubo-
oktaedr. Nadmierny ładunek ujemny tetraedru AlO₄ kompensowany jest przez jedno-, dwu- lub trójwartościowe kationy. Kationy te można wy-
mienić na inne, przez co zmieniają się właściwo-
ści zeolitów jak na przykład wielkość porów i zdolność adsorpcyjna. Wzór podstawowy tych zeolitów może być wyrażony następująco: M_n²⁺O · Al₂O₃ · a SiO₂ · b H₂O. M oznacza tu metal, n — jego wartościowość, zaś a i b oznaczają liczbę moli.

Wiele typów takich zeolitów występuje w naturze, na przykład analcyt, chabazyt i mordenit. Są one opisane w bardzo szeroko zakrojonych pracach R. M. Barrera. Przegląd tych prac zawarty jest w artykule pt. „Trennung von Molekülen mit Hilfe von Kristallsieben” (Rozdział cząsteczek za pomocą sit krystalicznych) Brennstoffchemie 1954, strona 325. Właściwości zeolitycznych sit molekularnych nie mogły być technicznie wykorzystane z powodu ich niezbyt obfitego występowania, tak że różne ich typy jak: A, X, Y i inne, są teraz syntetycznie otrzymywane (na przykład według opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 882 243 i nr 2 882 244). Otrzymywane drobnokrystaliczne proszki przerabia się przy użyciu środków wiążących, jak na przykład glina na granulaty o różnych wymiarach i kształcie.

Zeolit Na-K X otrzymywano dotąd z postaci

sodowej zeolitu X przez wymianę jonową, przy czym najpierw syntezowano zeolit 13 X znanym sposobem (patrz wyżej). Po przemyciu zeolitu oddzielnego od ługów macierzystych przenoszono placek filtracyjny do rozcieńczonego roztworu KCl lub KOH i mieszano w ciągu kilku godzin. Celem osiągnięcia dostatecznie dużego stopnia wymiany trzeba było roztwór kilka razy odnawiać, ażeby usunąć jony sodowe, niekorzystnie wpływające na równowagę.

Ponieważ powinowactwo zeolitu X jest mniej więcej równe tak w stosunku do jonów sodowych jak i potasowych, należało w celu wprowadzenia do zeolitu jonów potasu stosować duży nadmiar roztworu zawierającego te jony. Zeolit wzbogacony w potas odsączano, przemywano i suszono. Operacje wymiany jonowej są technologicznie czasochłonne i niewygodne. W piśmiennictwie nie opisywano szczegółowo wymiany potasowej dla zeolitu X. Powyższe wywody oparte są więc na badaniach własnych.

Wbrew danym podanym w piśmiennictwie patentowym do syntezy wyjściowego sita molekularnego 13 X wymagany jest czas krystalizacji 40–48 godzin. Barrer (J.chem.Soc./1959 I 195) podaje również 48 godzin jako czas krystalizacji dla zeolitu 13 X.

Wiadomo, że w zależności od stężenia i rodzaju materiału wyjściowego można syntetyzować wprost zeolity sodowe, potasowe i mieszane sodowo-potasowe. Poszczególne typy zeolitów jak na przykład A, X, Y, R, S, T, W, E, L, D i podobne, różnią się właściwościami krystalograficznymi oraz adsorpcyjnymi.

Mieszane zeolity sodowo-potasowe, na przykład zeolit E lub L, otrzymuje się analogicznie jak w wyżej opisanym procesie syntezy w przypadku zeolitów sodowych, na drodze ogrzewania mieszaniny sodowo-potasowo-glinowo-krzemianowej o ściśle określonym składzie do określonej temperatury w ciągu określonego czasu. Każdy z otrzymanych w ten sposób typów zeolitów, różniących się wzajemnie budową siatki krystalicznej, a które można zidentyfikować przez naświetlanie promieniami rentgenowskimi, ma określony zakres składu mieszaniny wyjściowej oraz temperatury krystalizacji. W przypadku nieprzestrzegania tych parametrów otrzymuje się inny zeolit lub mieszaninę innych zeolitów, a często również nie zeolitowe krystaliczne lub bezpostaciowe glinokrzemiany.

Bezpośrednie otrzymywanie zeolitów tego sa-

mego typu o różnych kationach nie było dotychczas możliwe. Na przykład zeolit X otrzymano tylko w czystej postaci sodowej, a nie w postaci potasowej lub mieszanej sodowo-potasowej, podczas gdy zeolit E można syntetyzować tylko w mieszanej postaci sodowo-potasowej, a nie w czystej postaci sodowej.

Wytwarzanie innych postaci kationów zeolitów syntetycznych odbywało się tylko na drodze wymiany jonowej, jak w przypadku opisanego poprzednio typu Na-K X. Wytwarzanie na drodze reakcji wymiany jest jednak kłopotliwe i bardzo czasochłonne. Poza tym 48 godzinny czas krystalizacji jest bardzo niekorzystny dla zeolitu 13 X ze względów technologicznych.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu umożliwiającego proste i szybkie bezpośrednie otrzymywanie zeolitu Na-K X. Tego rodzaju mieszane typy mogą mieć właściwości zarówno typu mieszanego, jak i czystej postaci sodowej lub potasowej.

Sposobem według wynalazku zeolit sodowo-potasowy typu X wytwarza się na drodze ogrzewania zawierających wodę mieszanin sodowo-potasowo-glinowo-krzemianowych o składzie:

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,0 - 85 \quad \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,534 - 15,7$$

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 50 - 250 \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} = 0,10 - 0,90$$

które ogrzewa się w ciągu co najmniej pół godziny, korzystnie w ciągu 7–10 godzin do temperatury 50–100°C, po czym otrzymane kryształy wyodrębnia się w znany sposób.

Jako substancje wyjściowe stosuje się znane składniki, jak glinian sodowy lub tlenek glinowy, sodowe szkło wodne lub żel krzemionkowy, wodorotlenek sodowy, wodorotlenek potasowy i wodę.

Składniki miesza się w temperaturze pokojowej. Rozcieńczony roztwór krzemianowy wlewa się najpierw do pojemnika i doprowadza do niego, silnie mieszając, rozcieńczony roztwór glinianu, zawierający wymagane ilości wodorotlenku sodowego i potasowego. Mieszaninę homogenizuje się i ogrzewa do temperatury krystalizacji korzystnie do 70–80°C. W czasie krystalizacji mieszanie jest zbędne. Nie stwierdzono widocznego wpływu mieszania. Po krystalizacji gorącą mieszaninę reakcyjną odsacza się pod próżnią i przemywa tak długo, aż wartość pH odpływającej wody wynosi 9–11. Sito molekularne następnie suszy się.

Typ	moli (Na ₂ O-K ₂ O)	moli Al ₂ O ₃	moli SiO ₂	moli H ₂ O	Na ₂ O Na ₂ O+K ₂ O
zeolit D	12,6–18,2	1	28	227–820	0,74–0,92
zeolit E	1,6	1	2	32	0,5
zeolit L	5,1–14	1	15–28	76,5–714	0–0,74
zeolit T	5,1–13,2	1	15–30	102–673	0,7–0,8
zeolit Na-K X					
według wynalazku	2,0–85	1	0,534–15,7	50–250	0,10–0,90

Skład mieszaniny reakcyjnej, wyrażony w stosunku molowym tlenków przeciwstawiono w podanej tablicy znanym zakresom, w których powstają inne zeolity sodowo-potasowe.

Otrzymany sposobem według wynalazku zeolit Na-K X ma w stanie odwodnionym następujący skład:

$(0,98 \pm 0,2) [X K_2O + (1-X) Na_2O] : Al_2O_3 : (2,1 \pm 0,15) SiO_2$

Wartość X waha się w zależności od mieszaniny reakcyjnej między 0,05 i 0,78. Zawartość potasu jest zwykle nieco niższa niż w fazie ciekłej.

Odległość płaszczyzn sieciowych d, otrzymanych z zdjęć Debye'a-Scherrer'a podano w poniższej tablicy (podano tylko najbardziej intensywnie linie), odpowiadają one strukturze krystalicznej zeolitu X:

Diagram Debye'a-Scherrer'a	
Intensywność (Szacunkowo)	Odległość płaszczyzn sieciowych d/Å
średnia	8,75
średnia	7,62
średnia	5,75
słaba	4,84
słaba	4,48
silna	3,816
silna	3,362
bardzo słaba	3,056
bardzo silna	2,902
średnia	2,804
średnia	2,673
bardzo słaba	2,569
średnia	2,422
średnia	2,215

Podobnie jak w przypadku znanego zeolitu 13 X, również otrzymany sposobem według wynalazku zeolit Na-K X wykazuje w temperaturze -196°C dużą adsorpcję sodu, wynoszącą 20,5% przy ciśnieniu cząstkowym 200 tor.

Zeolit Na-K X jest szerokoporowy o średnicy porów 8–9 angstrema. Ma on podobne właściwości do zeolitu 13 X, szczególnie przy niskiej zawartości potasu.

Wytwarzanie zeolitu Na-K X na drodze bezpośredniej syntezy według wynalazku ma w porównaniu ze znanym sposobem wymiany jonowej tę zaletę, że przy syntezie bezpośredniej eliminuje się jeden z dwóch koniecznych dotychczas, pracochłonnych procesów sączenia i przemycania, co ma duże znaczenie przy produkcji przemysłowej na dużą skalę. Technologia produkcji jest uproszczona i omija się bardzo niedogodny proces wymiany jonowej. Dzięki temu można znacznie zwiększyć zdolność wytwórczą zakładu przemysłowego.

Jak już wspomniano, synteza zeolitu Na-K X sposobem według wynalazku ma w porównaniu do otrzymywania zeolitu 13 X tę zaletę, że czas krystalizacji wynosi nie 48, lecz tylko 7 godzin. Ma to duże znaczenie praktyczne. Zeolit wykryształizowany w takim samym czasie z mieszaniny

sodowo-glinowo-krzemionowej ma bardzo niezaawalające właściwości adsorpcyjne. Otrzymanie pełnowartościowego produktu wymaga czasu krystalizacji wynoszącego 40–48 godzin.

Zeolit Na-K X, otrzymany sposobem według wynalazku, ma pojemność adsorpcyjną wody większą niż wszystkie znane zeolity sodowo-potasowe. Odpowiednie dane zestawiono w tablicy.

Typ zeolitu	Temperatura $^\circ\text{C}$	ciśnienie pary wodnej Torr	na g H_2O na 100 g suchego zeolitu
Zeolit D	25	1	16,2
zeolit E	25	1	6,3
zeolit L	25	4,5	12,6
zeolit T	25	4,5	16,2
Zeolit Na-K X według wynalazku	25	0,6	24,5
wyniki badań własnych	25	0,6	24,4

Korzyści zastosowania sposobu według wynalazku do wytwarzania zeolitu Na-K X są na podstawie wyżej przytoczonych wywodów oczywiste. Uzyskuje się bowiem wysoką jakość zeolitu Na-K X przy krótkim czasie krystalizacji i technologicznie łatwej syntezie. Na korzyść syntezy Na-K X według wynalazku przemawiają również wydajności substancji krystalicznej. Przy produkcji zeolitu 13 X według opisów w piśmiennictwie wydajność wynosi 100 g zeolitu na 1 litr mieszaniny wyjściowej, podczas gdy przy syntezie Na-K X sposobem według wynalazku otrzymuje się 160 g proszku zeolitowego na 1 litr mieszaniny reakcyjnej.

Spowodowane jest to tym, że przy syntezie Na-K X sposobem według wynalazku zawartość wody w mieszaninie wyjściowej jest dużo niższa niż przy syntezie zeolitu 13 X i mimo to następuje doskonała krystalizacja w czasie tylko 7 godzin. Jeżeli przy syntezie 13 X zmniejszy się zawartość wody w mieszaninie reakcyjnej, to otrzymuje się tylko złe produkty końcowe nawet przy 48-godzinnej krystalizacji.

Przykład: 250 ml stężonego roztworu glinianu sodowego o gęstości $D^{20} = 1,44/18\%$ Al_2O_3 , 18,4% Na_2O rozcieńcza się 300 ml wody i zadaje 108,5 g KOH i 120 g NaOH. Roztwór ten wlewa się w temperaturze pokojowej do 524 ml roztworu krzemianu sodowego o gęstości $D^{20} = 1,13$ ciągle mieszając. Po dobrym shomogenizowaniu mieszaniny ogrzewa się ją do temperatury $70-75^\circ\text{C}$. Podczas krystalizacji, trwającej 7 godzin, miesza się tylko krótko w dużych odstępach czasu. Następnie odsącza się produkt na pompie próżniowej, przemycza 3600 ml wody i suszy. Kryształy mają w stanie odwodnionym następujący skład:

$(0,229 K_2O + 0,778 Na_2O) : Al_2O_3 : 1,977 SiO_2$

Wydażność: 195 g

Zdolność przyłączenia wody w temperaturze 25°C i przy ciśnieniu pary wodnej = 0,6 tora wynosi 24,6 g H₂O na 100 g suchej substancji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania sit molekularnych sodowo-potasowych typu X na drodze hydrotermicznej obróbki mieszaniny sodowo-potasowo-glinowo-

krzemianowej, **znamienny tym**, że obróbce poddaje się mieszaniny o składzie

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,0 - 85, \quad \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,534 - 15,7,$$

5

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 50 - 250, \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} = 0,10 - 0,90$$

10

w temperaturze 50—100°C w czasie co najmniej pół godziny, najlepiej w ciągu 7—10 godzin, a otrzymane kryształy wyodrębnia w znany sposób.