

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C01B 39/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94192510.2

[45]授权公告日 1999 年 6 月 16 日

[11]授权公告号 CN 1043634C

[22]申请日 94.4.28 [24]颁证日 99.2.27
[21]申请号 94192510.2
[30]优先权
[32]93.5.7 [33]EP [31]93303546.1
[86]国际申请 PCT/FR94/01439 94.4.28
[87]国际公布 WO94/26662 英 94.11.24
[85]进入国家阶段日期 95.12.19
[73]专利权人 克罗斯菲尔德有限公司
地址 英国沃灵顿
[72]发明人 A·阿拉雅
[56]参考文献
CN931040272 1993. 4. 8 CO1B33/34
审查员 菅兴成

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 硅铝酸盐

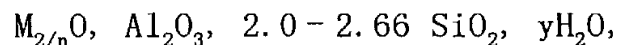
[57]摘要

把硅酸钠、铝酸钠和氢氧化钠混合在一起,以生成一种具有如下通式的凝胶: $25-7.5\text{Na}_2\text{O}, 2.2-3.0\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 80-250\text{H}_2\text{O}$ 及 大于 1.5m^3 的体积,没有可用 XRD 检测到的沸石 A 生成,也没有加入沸石 P,最终产物经过滤、洗涤并干燥。因此有可能生产工业规模的具有氧化物分子式为: $\text{M}_{2/n}\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2.0-2.66\text{SiO}_2, y\text{H}_2\text{O}$ 的沸石 P 类型的碱金属的硅铝酸盐。

ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

1. 生产一种具有以下分子式的 P 型沸石的碱金属硅铝酸盐的方法, 所说分子式为:



其中 y 指含水量, 该方法为: 把硅酸钠、铝酸钠和氢氧化钠混合在一起, 以生成一种具有如下通式的凝胶: $2.5 - 7.5 Na_2O, 2.2 - 3.0 SiO_2, Al_2O_3, 80 - 250 H_2O$ 及大于 $1.5m^3$ 的体积, 其中生成的沸石 A 含量为零, 最终产物经过滤、洗涤并干燥, 条件是沸石 P 的加入量为零。

说明书

硅铝酸盐

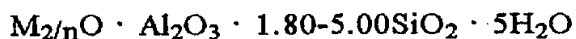
发明领域

本发明描述的是碱金属的硅铝酸盐，特别是具有P型结构的晶状硅铝酸盐的制备。这些材料的价值在于其可作为洗涤剂配方中的一种组分，通过离子交换以除去钙、镁硬离子。当用于洗涤剂配方时，其还具有其他特性以提供更多的益处。在本说明书中这些硅铝酸盐将被归于沸石P。

发明背景

在洗涤剂配方中沸石P的使用是已知的，例如在欧洲专利申请0384070（Unilever）中，为了能在市场上大量获得，它们必须通过一个经济有效的方法来制备。因此，虽然一种物质的特性可能使之成为有用的商品，但为了大规模生产，它的制造就必须得到优化。

P型沸石包括一系列合成的沸石相，它们可以是立方构型（也称为B或Pc），或者是四方构型（也称为P₁），但并不局限于这些形态。在Donald W Breck的“Zeolite Molecular Sieves”（美国佛罗里达的Robert E Krieger出版公司于1974和1984出版）中给出了沸石P类型的结构和性质。沸石P类型具有典型的氧化物分子式：



M是一个n价的阳离子，在本发明中是指碱金属，即锂、钾、钠、铯或铷，其中钠和钾是优选的，钠是商业方法中通常被选用的阳离子。

因此钠可作为主要的阳离子存在，而其他碱金属只以次要的比

例存在，这样可以提供特殊的益处。

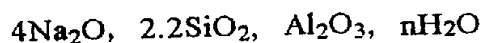
EP - A - 384, 070中公开了一种制造硅与铝的摩尔比不超过1.33的沸石P的方法，其中一种 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为1.4到2.0的铝酸钠溶液与一种 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比为0.8到3.4的硅酸钠溶液，在25℃到沸点这一温度范围内和剧烈搅拌的条件下相混合，以获得具有如下组成的凝胶：

$(2.3 - 7.5)\text{Na}_2\text{O}$, $(1.75 - 3.5)\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , $(80 - 450)\text{H}_2\text{O}$
然后将凝胶在超过70℃下陈化0.5到10小时，生成晶状的硅铝酸钠，而后洗涤，干燥。

具有该凝胶组成的生产方法尽管适用于工作台规模制造沸石P，但并不能直接过渡到工业规模。

因为一些工业应用，比如洗涤剂应用需要大量产品，工业规模则被限定在一系列规定的条件下，这些条件中的大多数涉及这样一个事实，即批次生产方法在少于 2m^3 的反应器中运行是不经济的（即约为 1.5m^3 的凝胶体积）。

另一个在任何工业过程中都是最基本的参量就是反应的产率。产率可以定义为比率（沸石的质量(干燥时)/试剂的质量）。因此对于例如从具有如下组成的一种凝胶：



中获得的分子式为：



的典型的沸石P，其产率可如下计算：

$$\begin{aligned}\text{产率} &= (62 + 120 + 102) / (248 + 132 + 102 + n \times 18) \\ &= 284 / (482 + 18 \times n)\end{aligned}$$

因此限制因素是凝胶中的含水量，即稀释度。为了获得经济的产率

采用太高的稀释度并不合适。一般 n 必须低于250。因此第一个限制因素就是凝胶的稀释度，现已发现其他因素都是等同时，能否生产沸石P或沸石A或两者的混合物仅依赖于稀释度。

另一个也直接涉及反应器尺寸的参数是铝酸钠和硅酸钠溶液的混合以及对生成溶液的搅拌。

混合可用加料顺序(例如把铝酸钠加到硅酸钠池中，或相反，或两种试剂同时加入到批量反应器中)和加料速度来定义。显然往1000升池中加入1000升原料比往1升池中加1升原料需要花费更多的时间，另外现已发现对于一给定凝胶组成，一旦两种溶液的混合完成，依据混合和搅拌的条件，纯沸石P，沸石P和沸石A的混合物或纯沸石A中的任何一种都可以得到。其中的一个难题是剧烈搅拌虽可在工作台规模下达到，而且可以形成沸石P而不是沸石A，但在 1.5m^3 或更大的池中搅拌则常常不能达到剧烈搅拌的效果。因此第二个限制因素是在大尺寸反应器中能达到的有限制的搅拌效率。

记住上述两个参数(稀释度和混合/搅拌)，如果凝胶的体积超过 1.5m^3 ，对于 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比低于2.1的凝胶，凝胶稀释度 n 低于250时是不可能产生纯沸石P的。

现已发现，如果沸石A和沸石P一起产生，沸石P的性质(钙的摄入率和钙的结合量)并不比沸石A的那些性质更好。沸石A的存在可用XRD检测。

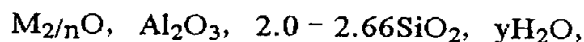
因此如果通过混合硅酸钠、铝酸钠来获得优质的沸石P，该方法基本的特征之一是没有沸石A的产生。

因此需要一种允许在大于 1.5m^3 的池中生产优质沸石P的方法。

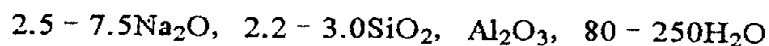
本发明提供一种制造 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比小于2.66的晶状P-沸石的方法。

发明概述

本发明的目的在于提供一种方法以制造具有氧化物分子式为



其中y是含水量的P型沸石碱金属硅铝酸盐, 其中将硅酸钠、铝酸钠、氢氧化钠混合在一起生成具有如下通式的凝胶:



而体积超过 $1.5m^3$ 。没有可用XRD检测到的沸石A产生, 也没有加入沸石P, 产物最终经过滤、洗涤并干燥。

标准工艺规程

在用本方法制备的沸石P材料的特征中, 使用如下方法。

i. 平均粒子尺寸(APS): 平均粒子尺寸(微米)可使用由英国Malvern Instruments出产的商标为Malvern Mastersizer的仪器测量, 并以 d_{50} 表示, 即50重量%的粒子直径小于所标的直径。 d_{80} 和 d_{90} 的定义也可与适当的数字相联系而使用。在测定粒子大小之前, 样品在鼓风干燥箱中于 $110^\circ C$ 下干燥两小时而成一薄层(约 1.5 mm)。

ii. 钙的摄入率(CUR): 从一种洗涤液中去除 Ca^{++} 离子的速率是洗涤助剂的重要性质。对于沸石而言, 是在 $1.48gdm^{-3}$ 浓度和 $25^\circ C$ 温度下, 测定出在 $0.01M$ 氯化钠溶液中将钙离子浓度由初始值 $2 \times 10^{-3}M$ 降低到 $10^{-5}M$ 所用的时间(以秒为单位)。首先沸石在饱和氯化钠溶液中平衡到恒重, 然后测量含水量。

iii. 钙的有效结合量(CEBC)在存在有本底电解质的条件下测定CEBC, 以提供在洗涤液环境中真实的钙离子摄入量的指示。每一种沸石的样品首先在饱和的氯化钠溶液中平衡至恒重, 并测定含水量。把每一种平衡过的样品分散在水中($1cm^3$), 对应于 $1gdm^{-3}$ (干燥样品), 把所得的分散物($1cm^3$)注入到一经搅拌的由

0.01M NaCl溶液 (50cm^3) 和0.05M CaCl_2 (3.923cm^3) 组成的溶液中, 从而生成一总体积为 54.923cm^3 的溶液。这对应于每升200mg CaO的浓度, 即只比用Si:Al比为1.00的沸石所能摄入的理论最大量 (197mg) 略大一些。 Ca^{2+} 离子浓度的变化可用 Ca^{2+} 离子选择电极测量, 在15分钟后读取最后读数。温度始终保持在 25°C 。从初始浓度中减去测得的 Ca^{2+} 离子浓度, 就可得到沸石样品的有效钙结合量, 以mg CaO/g 沸石表示。

iv. 油吸收 (OA): 通过ASTM刮刀摩擦法 (spatula rub-out method) (美国材料测试标准D281) 测定油吸收。该试验基于以下原理: 用刮刀在一个光滑平面上通过摩擦将亚麻子油与粒状沸石相混合, 直到形成硬的油灰样糊状物为止, 该糊状物在用刮刀切割时不破裂也不分开。然后将所用油的重量代入方程。

为了测定产品的油吸收, 将结晶后获得的经清洗的滤饼仅在室温下干燥成约2mm的薄层, 直至固体含量至少为78重量% 时为止, 正常情况下可在2-3天内完成。

v. 生成的沸石的类型可用标准XDR方法测得。

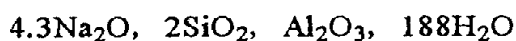
本发明的具体描述

现将给出本发明方法的实施例, 但并不想以此限定本发明。

实施例1

本实施例说明了在沸石形成过程中搅拌的影响。

摩尔氧化物组成为



的反应凝胶按下述方法制备:

1600g 2M的氢氧化钠溶液和517g商品铝酸钠溶液 (20% Na_2O , 20% Al_2O_3) 加入一个五升连有回流冷凝器的折流瓶中。搅

拌所得溶液并加热到90℃。

用1362g去离子水稀释431g商品硅酸钠溶液（28.3%SiO₂, 13.8% Na₂O）。将稀释的硅酸盐溶液加热到75℃，而后加到搅拌过的铝酸盐的苛性钠溶液中。所得反应混合物凝胶在搅拌下于90℃反应5小时，然后将产物过滤，洗涤并干燥。

第一个样品是在搅拌速度为500rpm下和在20多分钟内把硅酸钠加到搅拌过的铝酸盐的苛性钠溶液中的条件下生成的。这种搅拌速度和加料时间被认为可代表在工业规模可达到的搅拌情况和加料时间。最终产生沸石A。

第二个样品用与第一个样品相同组成的1升凝胶在搅拌速度为1200rpm，加料时间少于5分钟下产生。最终生成沸石P。

第三个样品是在一个2m³的容器中用1.5m³的凝胶，并且为了得到与上述组成相同的凝胶（即4.3Na₂O, 2SiO₂, Al₂O₃, 188H₂O）适当增加了反应物的量的条件下生成的。

以120rpm的速度搅拌生成的凝胶，用20多分钟时间把硅酸盐溶液加到搅拌过的铝酸盐的苛性钠溶液中。最后生成沸石A。

因此可证明以下结论，生成沸石A或沸石P的可能性只依靠于加料时间和搅拌速度。因为在工作台规模（2升）下制备沸石P要求的条件（搅拌和加料）不能总在工业规模（超过1.5m³的凝胶）上达到，所以有必要寻找一种凝胶组成使之在工业规模上也能生产沸石P。

实施例2

在一个5升折流瓶中以实施例1公开的方法制备不同的样品，搅拌速度为500rpm，把硅酸盐溶液加到搅拌过的铝酸盐苛性碱溶液中的时间超过20分钟。

结果汇总在表1中，表中列出了凝胶的摩尔组成和制备的沸石类型（A，P，A和P）以及该生产过程的产率。

表 1

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	沸石类型	产率（%）
1	2.1	1	4.4	188	A+P	7.5
2	2.1	1	4.1	125	A+ 痕量 P	10.5
3	2.1	1	3.8	100	A	12.4
4	2.2	1	4.4	188	P	7.5
5	2.2	1	4.1	125	P	10.5
6	2.2	1	3.4	75	A	16
7	2.4	1	4.4	188	P	7.4
8	2.4	1	4.4	150	P	9.0
9	2.4	1	4.1	125	P	10.4
10	2.4	1	3.8	100	P	12.3
11	2.4	1	3.4	75	P+A	15.9
12	2.7	1	4.4	188	P	7.5
13	2.7	1	4.4	150	P	10.6
14	2.7	1	3.8	100	P	12.5

很显然，以这种在工业规模上的流行的搅拌和加料条件，当使用SiO₂/Al₂O₃摩尔比为2.1的组成的凝胶是不可能制备纯沸石P的。另外也很显然，对一给定SiO₂/Al₂O₃摩尔比的凝胶，稀释度越高，越易制备沸石P。

然而，这对于制备沸石P并不足够，这种沸石必须显示出好的

性能，特别是钙的摄入率（CUR单位：秒），钙的有效结合量（CEBC，单位：mg/g），油吸收（OA，单位：g油/100g沸石）。制备沸石的这些性质，平均粒子大小和它们的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比都汇总在表2中。

表 2

样品	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	APS	CUR	CEBC	OA
1	2.07	5	80	145	70
2	2.07	6	107	135	65
3	2.07	7	> 200	130	60
4	2.10	0.9	8	160	90
5	2.10	1.0	10	158	89
6	2.10	6	> 200	135	60
7	2.15	0.85	7	160	92
8	2.15	0.90	6	159	89
9	2.15	1.0	8	160	88
10	2.15	1.2	11	157	85
11	2.15	5	120	140	68
12	2.25	0.90	7	158	89
13	2.25	0.95	8	156	91
14	2.25	0.90	7	155	90

从样品1和11可以注意到，即使生成了沸石P，痕量的沸石A的存在仍足以显著地降低所获得的沸石P的特性。因此为了得到优质沸石P，必须不生成能被XRD检测到的沸石A。

实施例3

本实施例说明了在工业规模上批量生产沸石P是完全可能的。

根据实施例1第3个样品所公开的方法制备了1.5m³具有如下组成: 4.5Na₂O, 2.4SiO₂, Al₂O₃, 188H₂O的凝胶。结果生成了纯沸石P。

在适当增加反应物量的条件下, 根据实施例1第3种样品所公开的方法制备了20m³具有相同组成的凝胶。结果生成了纯沸石P。