SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 20.07.94

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/094 734

(32) Dátum priority: 22.07.93

(33) Krajina priority: US

(43) Dátum zverejnenia: 11.10.1995

(86) Číslo PCT: PCT/US94/08174, 20.07.94

(21) Číslo dokumentu:

461-95

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6]:

B 01 J 29/08

(71) Prihlasovateľ: PQ Corporation, Valley Forge, PA, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Cooper David A., Morrisville, PA, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob prípravy zeolitu Y s vysokým zastúpením kovu**

(57) Anotácia:
Zeolit NaY je kontaktovaný roztokom draselnej soli za podmienok, ktoré zaistia podstatnú substitúciu sodíka draslíkom. Prevažne draselný zeolit Y je kontaktovaný roztokom, obsahujúcim aspoň jednu soľ viacmocného kovu, za podmienok, ktoré zaistia výmenu sodíka a draslíka za viacmocný kov. Výsledný zeolit Y s viacmocným kovom obsahuje menej ako 0,5 % alkalického kovu, vyjadreného ako Na_2O.

Spôsob prípravy zeolitu Y s vysokým zastúpením kovu

Oblasť techniky

Vynález sa týka výmeny iónov zeolitu Y a spôsobu prípravy zeolitov s vysokým obsahom viacmocného kovu a veľmi nízkym obsahom alkalického kovu. Spôsob prípravy predovšetkým zahŕňa zámenu zeolitu NaY za draslíkom obohatenú formu zeolitu iónovou výmenou. Následná výmena iónov s roztokom, obsahujúcim aspoň jeden viacmocný kov zaistí vznik substituovaného zeolitu Y s nízkym obsahom alkalického kovu.

Doterajší stav techniky

Zeolit Y (kryštalický hlinitokremičitan určitého vzorca a zloženia) obsahuje významné množstvo sodíka. Rad aplikácií týchto zeolitov vyžaduje odstránenie takmer všetkého sodíka a jeho nahradenie iónmi viacmocných kovov. Štruktúra zeolitu Y spôsobuje, že nahradenie prakticky všetkého sodíka v zeolite je veľmi obtiažné. Sherry (J. Phys. Chem. 72, 12, 4086-4094 (1968) a J. Colloid and Interface Science 28, 2, 288-292 (1968)) vyvinul izotermy, ktoré ukazujú, že zámena sodíka iónmi Ca^{2+} a La^{3+} v zeolite Y nie je možná z viac ako 70%. Sherry a Schwartz (U.S. patent 3677698) popisujú nízkoteplotný-vysokoteplotný spôsob výmeny iónov, ktorý zaistí vznik kovom nahradeného zeolitu, ktorý má nízkú hladinu svojho pôvodného kovu, sodíka. Nízkoteplotná výmena je vykonávaná v rozmedzí teplôt 10 - 121°C (50 - 250 F), zatiaľčo vysokoteplotná výmena sa vykonáva pri teplotách 149 - 315°C (300-600 F). Viacmocné ióny, akými sú ióny vzácnych zemín, sú použitelné v zeolitoch štruktúry faujazitného typu. Výsledný obsah pôvodného kovu je medzi 0,5 a 1% Na_2O.

Predmetom vynálezu je spôsob iónovej výmeny, ktorý zaistí prípravu zeolitu Y, substituovaného viacmocným kovom a obsahujúceho menej ako 0,5% Na_2O, a ktorý nevyžaduje vysoké teploty alebo dlhé kontaktné doby.

Podstata vynálezu

Bolo objavené, že zeolit Y s vysokým obsahom viacmocného kovu a veľmi nízkym obsahom alkalického kovu je možné pripraviť spôsobom, zahŕňajúcim iniciačnú výmenu za draselnéi ióny a nasledujúcu výmenu s roztokom, obsahujúcim ióny viacmocných kovov. Pôvodný zeolit NaY, ktorý obsahuje sodík (zvyčajne 11% a viac, vyjadrené ako Na_2O) je kontaktovaný roztokom draselnej soli za podmienok, ktoré zaručia, že významná časť sodíka v zeolite je nahradená draslíkom. Ak je teraz zeolit Y kontaktovaný roztokom soli viacmocného kovu, dôjde prekvapivo k takmer úplnému nahradeniu alkalického kovu.

Podmienky iónovej výmeny, pri ktorých sa dosiahne tak vysokého vytesnenia alkalického kovu zo zeolitu, sú vcelku mierne. Počet kontaktov, koncentrácia roztoku soli viacmocného kovu a kontaktná teplota sú významne menšie ako je požadované k príprave substituovaného zeolitu Y metódami, ktoré nevyužívajú predbežnú draselnú výmenu. Príkladom takejto metódy je metóda popísaná Sherrym a kol. v U.S. patente 3677698. Zeolit Y substituovaný viacmocným kovovým iónom, ktorý je výsledkom spôsobu vyhotovenia podľa vynálezu, je prekvapivým z pohľadu Sherryho odkazov, ako bude ukázané v príkladoch vyhotovenia.

Zeolity upravené spôsobom, ktorý je predmetom vynálezu sú látky faujazitného typu, označené ako zeolity Y. Tieto látky sú pripravené hydrotermálnou úpravou zdrojov, ktorými sú SiO_2, Al_2O_3 a Na_2O, ako popisujú mnohé U.S. patenty, zahŕňajúc patent 3130007.

Zeolity pripravované spôsobom podľa vynálezu sú určené nasledujúcim vzorcom:

$$0,9 +/- 0,2\ Na_2O:Al_2O_3:X\ SiO_2:Y\ H_2O$$

kde X sa pohybuje od 2 do 6 a Y od 0 do 9, a majú faujazitnú štruktúru. Zeolit Y, u ktorého je pomer SiO_2/Al_2O_3 rovný 6, obsahuje 11% Na_2O. Zeolity s nižším pomerom SiO_2/Al_2O_3 obsahujú viac Na_2O. Tieto látky sú predmetom obchodovania a sú upotrebiteľné vo forme práškov alebo aglomerátov.

Zeolit je kontaktovaný roztokom draselnej soli za

podmienok, zaisťujúcich prípravu zeolitov, v ktorých je sodík aspoň z 90% v prípade zeolitu Y nahradený draslíkom. Kontaktný roztok obsahuje jednu alebo viac draselných solí silnej kyseliny. Medzi ostatnými je možné uviesť KCl, K_2SO_4, KNO_3. Koncentrácia sa pohybuje v rozmedzí 1 až 10 normálnej, kontaktná doba od 0,5 do 5 hodín. Teplota je nižšia ako teplota varu, ale väčšinou vyššia ako teplota miestnosti. Počet kontaktov je rôzny, ale nie vyšší ako 5. Zvyčajne sa vyžadovaje 1, 2 alebo 3 kontaktov. Po alebo medzi kontaktmi je zeolit filtrovaný a premývaný.

Zeolit NaY nemusí byť kompletne premenený na draselnú formu, je nutné, aby bolo nahradených 90% sodíka, tým sa uľahčí premena na viacmocnú formu zeolitu. Hladina draselnej výmeny môže byť vyššia. Aby sa dosiahlo požadovaného obsahu draslíka, je nutné pôvodný zeolit kontaktovať viac ako 10 mólmi draselných iónov na každý mól sodíka , ktorý má byť vymenený.

Prevážne draslíkom substituovaný zeolit Y je teraz vystavený pôsobeniu roztoku, obsahujúceho aspoň 1 soľ viacmocného kovu. Takmer každý viacmocný kov môže byť použitý pre iónovú výmenu so zeolitom. Zahŕňame do toho viacmocné kovy alebo polokovy nasledujúcich skupín periodického systému: 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5b, 6b a 7b. Často je medzi inými používaný vápnik a vzácne zeminy. Soli viacmocných kovov sú zvyčajne soli silných kyselín, ako sú chloridy, sírany a dusičnany. Koncentrácia roztoku je 1 až 10 normálnej a zvyčajne menej ako 10 normálnej. Kontaktná doba je rozdielna, ale zvyčajne 0,5 až 24 hodín. Teplota pri výmene je menej ako 100°C. Je možné použiť niekoľko kontaktov, ale uprednostňujú sa 2-3 protiprúdové kontakty pre účelné využitie vstupujúceho iónu.

Podľa tohoto vynálezu je možné pripraviť viacmocným kovom substituovaný zeolit Y s omnoho vyššou hladinou výmeny ako bolo uvádzané skôr.

H. Sherry ukázal v J. Phys. Chem, 72, 12, 4086-4094 (1968), že pre zeolit Y nie je možná vyššia hladina výmeny Ca^{++} ako 70%. Metódou tu uvedenou môže byť pripravený 100% CaY.

H. Sherry ukázal v J. Colloid and Interface Science 28, 2, 288-292 (1968), že v zeolite Y je výmena La^{3+} vyššia ako 70% veľmi obtiažná, pokiaľ nie je použitá dlhá kontaktná doba. Metódou podľa vynálezu sme schopní pripraviť z 90% premenený LaY.

Príklady vyhotovenia

Nasledujúce príklady zobrazujú isté využitia vynálezu. Príklady nestanovujú rámec vynálezu, ktorý je popisovaný v odhalení a prednesený v patentových nárokoch. Pomery sú udané v hmotnostných dieloch (pbw), percentách hmotnostných (wt%), móloch, ekvivalentoch a miliekvivalentoch (mekv). V tabuľkách, zhŕňajúcich výsledky, predstavuje pomer Na_2O/Al_2O_3 počet ekvivalentov Na pripadajúcich na každý ekvivalent Al zeolitu, a pomer K_2O/Al_2O_3 predstavuje ekvivalenty K pripadajúce na každý ekvivalent Al, CaO/Al_2O_3 predstavuje ekvivalenty Ca pripadajúce na ekvivalent Al, a $1/3\ La_2O_3/Al_2O_3$ predstavuje ekvivalenty La pripadajúce na ekvivalent Al. Tieto znázornenia sú v súlade s používanou praxou.

Spôsoby prípravy popísané v príkladoch vyhotovenia boli vyhotovené s pôvodným zeolitom NaY s 5,5 mólmi SiO_2 na každý mól Al_2O_3. Táto látka (komerčný výrobok) bude označovaná ako NaY alebo NaY zeolit. Medziprodukty draselnej výmeny sú označované ako KY alebo KY zeolit, i keď doposiaľ obsahujú nejaký sodík. Produkt výslednej výmeny je označovaný CaY alebo CaY zeolit, LaY alebo LaY zeolit. Niektoré znázornenia majú číselný dolný index, ako napríklad $Ca_{60}NaY$. To znamená, že bolo vapníkom nahradených 60% sodíka.

Príklad 1

NaY zeolit bol kontaktovaný rôznymi množstvami 1N roztoku $Ca(NO_3)_2$ počas 6 hodín pri teplote 65,5°C (150 F). Kontaktné pomery iónovej výmeny a zvyškové hladiny Ca a Na sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1					
	Kontaktný pomer (mekv Ca^{2+}/gNaY)				
	5,6	9,9	19,8	26,2	59,3
CaO/Al_2O_3	0,56	0,59	0,66	0,72	0,76
Na_2O/Al_2O_3	0,35	0,33	0,25	0,21	0,17

Príklad 2

$Ca_{60}NaY$ zeolit bol pripravený kontaktovaním NaY zeolitu 10, 5 mekv Ca^{2+}/gm zeolitu pri 82°C počas 2 hod. CaNaY zeolit mal pomer CaO/Al_2O_3 rovný 0,60.

Príklad 3

$Ca_{60}NaY$ zeolit z príkladu 2 bol kontaktovaný rôznymi množstvami 1N roztoku $Ca(NO_3)_2$ pri 150°C počas 6 hod. Kontaktné pomery a zvyškové hladiny Ca a Na sú ukázané v tabuľke 2.

Tabuľka 2						
	Kontaktný pomer (mekv Ca^{2+}/gCaNaY)					
	0	6,5	12,9	25,8	34,4	77,4
CaO/Al_2O_3	0,60	0,67	0,73	0,77	0,79	0,85
Na_2O/Al_2O_3	0,32	0,23	0,19	0,14	0,12	0,09

Tieto výsledky ukazujú, že vysokoteplotné kontakty (150°C) vedú k vyšším hladinám Ca výmeny ako nízkoteplotné kontakty. Tieto výsledky sú porovnateľné s izotermami z článku Sherryho, uverejnenom v J. Phys. Chem. Avšak, i pri použití viacerých kontaktov, najvyššia dosiahnutá hladina pomeru CaO/Al_2O_3 bola 0,85.

Príklad 4

KY zeolit bol pripravený kontaktovaním NaY zeolitu (SiO_2/Al_2O_3 = 5,5) roztokom, obsahujúcim 5 pbw KCl na 1 pbw NaY zeolitu. Kontakt trval pri 65,5°C 2 hodiny. Koncentrácia bola 2N KCl. Po vykonaní výmeny K^+ bol zeolit premytý 5 pbw teplej deionizovanej vody (DI). Tento postup bol opakovaný 2 krát. Vlastnosti po treťom kontakte sú uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

	pôvodné NaY	KY
SiO_2/Al_2O_3	5,5	5,5
Na_2O (%wt/wt)	13,9	0,59
K_2O (%wt/wt)	-	17,03
K_2O/Al_2O_3	-	0,95
Na_2O/Al_2O_3	1,0	0,05
mriežkový parameter(A)	-	24,73

Príklad 5

KY zeolit pripravený podľa príkladu 4 bol kontaktovaný rôznymi množstvami 1N roztoku $Ca(NO_3)_2$ počas 24 hod pri 82°C (180 F). Kontaktné pomery iónovej výmeny a zvyškové hladiny Na, K a Ca sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4

	Kontaktný pomer (mekv Ca^{2+}/gKY)				
	13,1	26,2	78,6	257	514
CaO/Al_2O_3	0,75	0,79	0,89	0,93	0,99
Na_2O/Al_2O_3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K_2O/Al_2O_3	0,23	0,20	0,10	0,06	0,01

Tieto výsledky, ak ich porovnáme s výsledkami z tabuliek 1 a 2, ukazujú, že spôsob vyhotovenia podľa vynálezu vedie k takmer úplnej výmene alkalických katiónov v zeolite Y za Ca^{++}, bez toho aby bolo nutné použiť vysokoteplotný kontakt.

Príklad 6

KY zeolit pripravený podľa príkladu 4 bol kontaktovaný 0,4N roztokom $LaCl_3$ pri 82°C počas 24 hod. Kontaktné podmienky zvyškové hladiny K a La sú uvedené v tabuľke 5.

Tabuka 5		
	Kontaktný pomer (mekv La^{3+}/gKY)	
	117	234
$1/3La_2O_3/Al_2O_3$	0,79	0,90
K_2O/Al_2O_3	0,20	0,10

Tieto výsledky ukazujú, že stupeň La^{3+} výmeny je vyšší pri dodržaní spôsobu vyhotovenia podľa vynálezu ako pri vyhotovení La^{3+} výmeny na NaY. Tieto výsledky môžu byť porovnané s izotermami v článku Sherryho, uverejnenom v J. Colloid and Interface Science.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob prípravy zeolitu Y s viacmocným kovom, s veľmi nízkym obsahom alkalického kovu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahŕňa kroky:

a. kontaktovanie zeolitu Y, obsahujúceho sodík roztokom draselnej soli za podmienok iónovej výmeny, ktoré zaistia výmenu sodíka za draslík za vzniku draselného zeolitu Y so zvyškovým obsahom sodíka 0,1 a menej ekvivalentu Na_2O na každý ekvivalent Al_2O_3,

b. filtráciu a premývanie výsledného draselného zeolitu,

c. kontaktovanie draselného zeolitu Y roztokom, obsahujúcim soli jednoho alebo viacerých viacmocných kovov za takých podmienok iónovej výmeny, ktoré zaistia, že ióny viacmocného kovu nahradia sodné a draselné ióny v zeolitu, za vzniku zeolitu Y s viacmocným kovom, ktorý obsahuje menej ako 0,2 ekvivalentu $Na_2O + K_2O$ na ekvivalent Al_2O_3, a

d. filtráciu a premývanie výsledného produktu.

2. Spôsob prípravy zeolitu Y s viacmocným kovom podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ión viacmocného kovu je vybraný z 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5b, 6b a 7b skupín periodickej sústavy prvkov.

3. Spôsob prípravy zeolitu Y s viacmocným kovom podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ión viacmocného kovu je vápnik alebo lanthan.

4. Spôsob prípravy zeolitu Y s viacmocným kovom podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že ión viacmocného kovu je zo skupiny vzácnych zemín.