



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12i, 33/26

Zgłoszono: 16.XII.1969 (P 137 579)

Pierwszeństwo: 19.XII.1968 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP C01b 33/26

Opublikowano: 30.XI.1973

Współtwórcy wynalazku: Friedrich Wolf, Joachim Holzweissig
Właściciel patentu: VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania krystalicznych zeolitów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania krystalicznych zeolitów na drodze bezpośredniej syntezy hydrotermalnej, przy czym zeolity te wykazują właściwości sit molekularnych, zawierających oprócz kationów alkalicznych również kationy metali dwu- lub wyżej wartościowych.

Przy wytwarzaniu znanymi sposobami krystalicznych zeolitów, zawierających oprócz kationów alkalicznych również kationy metali dwu- albo wyżej wartościowych, konieczna jest zawsze pełna synteza czystej postaci alkalicznej zeolitu. Jest to niedogodnością, gdyż zeolit zawierający oprócz kationów alkalicznych również kationy dwu- i wyżej wartościowe, można wytworzyć dopiero w następnej wymianie jonowej, która zwiększa koszty wytwarzania.

Wynalazek ma na celu uproszczenie sposobu wytwarzania krystalicznych zeolitów przez odpowiednie traktowanie żelu reakcyjnego wytworzonego z wodnego roztworu krzemianu sodu i wodnego roztworu glinianu sodu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że z wodnego roztworu krzemianu alkalicznego i wodnego roztworu glinianu alkalicznego, w szczególności zaś z wodnych roztworów krzemianu i glinianu sodu, wytwarza się zdolny do reakcji żel. Produkt ten pozostawia się do wykryszalowania na okres 30–120 minut w temperaturze 74–78°C, po czym dodaje się doń mieszając rozpuszczalnych, dysocjujących soli amonowych i ogrzewa mieszaninę do temperatury wrzenia. Następnie dodaje się mieszając substancje zawierające kationy dwu- lub wyżej wartościowe, w ilości zależnej od pożądanego stopnia wymiany jonowej i ponownie doprowadza do temperatury krystalizacji wynoszącej 74–78°C. Proces krystalizacji kończy się po upływie 7–8 godzin, a następnie

2

wyłącza się źródło ciepła i mieszając ochładza produkt do temperatury 25°C. Z otrzymanej krystalicznej papki usuwa się za pomocą destylowanej wody nadmiar soli, suszy produkt w temperaturze 90–110°C i odwadnia w temperaturze około 450°C.

Sposobem według wynalazku można przez bezpośrednią syntezę hydrotermalną wytwarzać zeolity krystaliczne, jak na przykład zeolity krystaliczne typu A, X albo Y, które oprócz kationów alkalicznych zawierają jeszcze dwu- lub wyżej wartościowe kationy metali. W zależności od tego, jaki typ zeolitu ma być otrzymany, żel może mieć następujący skład chemiczny w stosunku molowym: (2-25) Na₂O:Al₂O₃: (1,7-30,0)SiO₂: (10-100)H₂O.

Sole amonowe dodaje się mieszając do żelu reakcyjnego w stosunku molowym Na₂O:sól amonowa = 1:0,5 do 10, a następnie mieszaninę ogrzewa się do wrzenia. Szczególnie dobrze nadają się takie sole amonowe, których anion stanowi chlorek, azotan, fosforan, octan albo propionian, ale można stosować również inne dysocjujące sole amonowe. Wszystkie pozostałe stadia reakcji zachodzą następnie w czasie mieszania żelu reakcyjnego.

Na przykład, gdy syntetyzuje się sito molekularne typu A, wówczas z wodnych roztworów krzemianu sodu i glinianu sodu wytwarza się żel reakcyjny o następującym składzie molowym: (2,0–2,2) Na₂O : Al₂O₃ : (1,7–1,8) SiO₂ : (60–90) H₂O.

W tym przypadku żel ten pozostawia się w celu wykryszalowania na okres 30–120 minut w temperaturze 74–78°C, po czym do mieszaniny reakcyjnej dodaje się mieszając sól amonową w stosunku molowym Na₂O : sól amonowa =

= 1 : (1-5), a następnie żel ogrzewa się do wrzenia. Wszystkie dalsze stadia syntezy prowadzi się mieszając.

Po upływie 30-90 minut dodaje się odpowiednią ilość rozpuszczalnej soli zawierającą dwu- albo wyżej wartościowe kationy metali, które powinny stanowić składnik produktu. Następnie doprowadza się ponownie temperaturę krystalizacji do optymalnej wartości wynoszącej 74-78°C. Po upływie 7-8 godzin krystalizacja dobiega końca, a produkt ochładza się powoli do temperatury 25°C. Po zaprzestaniu mieszania produkt oddziela się od ługu macierzystego, przemywa wodą, suszy i odwadnia, otrzymując produkt o składzie w stosunku molowym:

(MeO albo Me₂O₃) : Na₂O : Al₂O₃ : (1,8-2,1) SiO₂, przy czym Me oznacza kation metalu.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony w następujących przykładach. Procenty podane w przykładach oznaczają procenty wagowe.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej, wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr, wprowadza się 72,5 ml krzemianu sodu (11,02% SiO₂, 3,41% Na₂O, reszta - H₂O). Następnie mieszając dodaje się w temperaturze 35°C 66 ml glinianu sodu (13,2% Al₂O₃, 12,85% Na₂O, reszta H₂O), mieszaninę homogenizuje się i pozostawia żel na okres jednej godziny w temperaturze 75°C dla krystalizacji. Następnie rozpuszcza się 20 g NH₄Cl w 70 ml H₂O, dodaje do żelu reakcyjnego i mieszając ogrzewa do wrzenia w ciągu 1 godziny. Po zakończeniu tego stadium syntezy mieszanie kontynuuje się w dalszym ciągu, dodaje roztwór 15 g CaCl₂ w 75 ml H₂O i mieszaninę ponownie ochładza do temperatury krystalizacji 75°C.

Po upływie łącznie 7,5 godzin krystalizację kończy się, przy czym produkt miesza się do momentu ochłodzenia do temperatury 25°C. Następnie produkt oddziela się od ługu macierzystego, przemywa, suszy i odwadnia. Skład wytworzonego w ten sposób zeolitu typu 5A w odwodnionym stanie w proporcjach molowych jest następujący: 0,498 CaO : 0,66 Na₂O : Al₂O₃ : 1,89 SiO₂. Stopień wymiany wynosi 43,4% w odniesieniu do Na₂O. Adsorpcja pary wodnej: 21,0% wagowych/g zeolitu (20°C, 0,6 Tr); wartość Qt : 0,119 g/g zeolitu (adsorpcja n-dekanu w ciągu 24 godzin w temperaturze 20°C).

Odległości płaszczyzn sieci krystalicznej zsyntetyzowanych zeolitów typu 5A są następujące:

Przykład I	Przykład II
d (Å) Intensywność (szacunkowa)	α (Å) Intensywność (szacunkowa)
12,45 bs	12,40 bs
8,70 s	8,76 śr
7,13 śr	7,13 śr

5,50 śr	5,50 śr
4,35 s	4,35 s
4,09 bs	4,09 bs
3,71 bs	3,71 bs
3,41 śr	3,395 śr
3,29 bs	3,27 bs
2,99 bs	2,97 bs
2,89 s	2,89 s
2,74 s	2,74 s
2,69 s	2,68 s
2,62 śr	2,62 s
2,508 s	2,51 s

W zestawieniu tym bs = bardzo silna; s = silna; śr = średnia; s = słaba.

Przykład II. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie I, lecz zamiast chlorku wapniowego dodaje się roztwór 15 g Mg Cl₂ w 75 ml H₂O. Skład zeolitu typu 5A w odwodnionym stanie, wyrażony w stosunkach molowych jest następujący: 0,716 MgO = 0,639 Na₂O : Al₂O₃ : 1,955 SiO₂. Stopień wymiany: 52,9% w odniesieniu do Na₂O. Adsorpcja pary wodnej: 24,2% wag./g zeolitu (20°C, 0,6 Tr). Wartość Qt : 0,121 g/g zeolitu (adsorpcja n-dekanu w ciągu 24 godzin w temperaturze 20°C).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania krystalicznych zeolitów, zawierających oprócz kationów alkalicznych również dwu- albo wyżej wartościowe kationy metali, na drodze bezpośredniej syntezy hydrotermalnej, znamienny tym, że z wodnych roztworów krzemianu alkalicznego i glinianu alkalicznego wytwarza się żel reakcyjny o składzie molowym (2-25) Na₂O : Al₂O₃ : (1,7-30) SiO₂ : (10-100) H₂O i utrzymuje go w ciągu 30-120 minut w temperaturze 74-78°C w celu wykryszalowania, po czym przy ciągłym mieszanu traktuje go ulegającymi dysocjacji solami amonowymi w ilości 0,5-10 moli na 1 mol Na₂O, a następnie ogrzewa do wrzenia i traktuje dwu- albo wyżej wartościowymi kationami metali i miesza aż do wykryszalowania produktu.

2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że zawartość dwu- albo wyżej wartościowych kationów w syntetycznym zeolicie krystalicznym koryguje się dodając odpowiednią ilość soli wprowadzonego kationu.

3. Sposób według zastr. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się sole amonowe o anionie chlorkowym, azotanowym, fosforanowym, octanowym lub propionowym.