



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

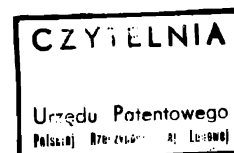
Int. Cl.³ C01B 33/28

Zgłoszono: 14.12.79 (P. 220420)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.10.80

Opis patentowy opublikowano: 05.02.1985



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Produits Chimiques Ugine Kuhlmann,
Courbevoie (Francja)

Sposób półciąglego przemysłowego wytwarzania zeolitu A

Przedmiotem wynalazku jest sposób półciąglego przemysłowego wytwarzania zeolitu A.

Zastosowanie zeolitów opiera się na ich dobrze znanych właściwościach wymiennicy kationowych, opisanych na przykład w „Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry” J. W. MELLORA tom VI, część 2, Longman Editors 1925, str. 575–579, a w szczególności na możliwości wymiany zawartych w nich atomów sodu na jony wapnia.

Najczęściej stosowanym z zeolitów jest zeolit A o wzorze $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, w którym X może zmieniać się od 1 do 8 w zależności od warunków suszenia produktu przy czym w produktach najczęściej używanych $X = 4 - 5$.

W celu polepszenia zdolności wymiany Ca^{++} i selektywności zeolitu powinien on być możliwie jak najczystszy a zatem dobrze wykrystalizowany gdyż wszelkie zanieczyszczenia mogą uczynić go albo nieaktywnym albo mniej selektywnym.

Ponadto jeśli zeolit ten wprowadza się do ługu to rzeczą najważniejszą jest żeby rozkład uziarnienia był zawężony wokół przeciętnej średnicy 2–3 mikronów, dostatecznie małej dla uniknięcia zatrzymania produktu we włóknach przędnych ale wystarczającej dla łatwego rozdzielania ciała stałego od cieczy podczas wytwarzania. Synteza i właściwości wymiany jonowej zeolitów syntetycznych a zwłaszcza zeolitu A są dobrze znane od wielu lat (patrz „Ion exchange” Fredrich Helfferich, 1962, Mc Graw-Hill Book Company, rozdział 2, str. 10–16).

Wszystkie sposoby syntezy przeprowadza się periodycznie poprzez zmieszanie wprowadzonych w różnych postaciach pierwiastków Si, Al i Na tworząc przez to żel glinokrzemianu który się wytrąca. Żel ten następnie krystalizuje w zeolit A poprzez dojrzewanie w ługu macierzystym zawierającym pewną ilość wolnego wodorotlenku sodu i rozpuszczalnego tlenku glinu dającego się połączyć z typem otrzymanego zeolitu. Takimi są sposoby opisane na przykład w patentach Stanów Zjednoczonych Ameryki Płn. 2 841 471 i 2 847 280, patencie francuskim 1 404 467, patencie hiszpańskim 813 581 i patencie RFN 2 517 218.

Takie wytrącania metodą periodyczną powodują poważne zmiany w zawartości Na_2O , Al_2O_3 i SiO_2 w końcowym roztworze mieszaniny. Wynika z tego znaczna niejednorodność otrzymanego produktu pod względem uziarnienia, krystaliczności i selektywności wymiany (wielkość porów).

Całkowicie ciągły sposób wytwarzania, zastrzeżony przez spółkę PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN umożliwia otrzymywanie żelu glinokrzemianu Na wychodząc z mieszaniny o stałym składzie ale ma tę niedogodność, że wymaga stosunkowo dużej ilości zbiorników do dojrzewania umieszczonych kaskadowo aby uniknąć złączenia z pewną ilością świeżo wytrąconego żelu i otrzymać w ten sposób żądane uziarnienie.

Kontynuując pracę w tej dziedzinie składający zgłoszenie opracował sposób wytwarzania zeolitu zmniejszający napotykanie różnorodnych trudności.

Sposób ten polega na otrzymaniu żelu glinokrzemianu Na poprzez natychmiastowe wytrącenie z roztworów krzemianu Na i glinianu Na mieszanych jednocześnie i ciągle za pomocą odpowiedniej aparatury. Od jakości wykonania tegoż ciągłego mieszania zależy jakość otrzymanego produktu. Istotnie mieszanie to powinno być przeprowadzane szybko i tak skutecznie, żeby w żadnej chwili nie było umiejscowionego nadmiaru krzemionki w stosunku do tlenku glinu (ilość moli Al_2O_3 powinna być ≥ 2 moli SiO_2). Taki nadmiar krzemionki nawet chwilowy spowodowałby obniżenie jakości produktu zapoczątkowując wytrącenie i krystalizację innego glinokrzemianu niż zeolit A.

Mieszanie przeprowadza się metodą ciągłą w reaktorze zaopatrzonym w układ mieszający umożliwiający doskonałą i natychmiastową homogenizację. Może nim być turbina lub każde inne odpowiednio dostosowane urządzenie. Pojemność reaktora jest tak obliczona aby uzyskać czas przebywania w nim wynoszący od 30 sekund do 20 minut co jest niezbędne dla zapewnienia całkowitego utworzenia się żelu. Dopływ dwóch roztworów reakcyjnych o regulowanych natężeniach przepływu znajduje się w strefie silnego zasysania wytwarzanego przez turbinę. Działanie turbiny jest jeszcze zwiększone jeśli umieści się ją w spodku stałym lub obracającym się jednocześnie z turbiną. Spodek ten tworzą dwa krążki, których wklęsłości są skierowane ku turbinie.

Powyższe dwa krążki wyodrębniają przestrzeń do której są wtryskiwane lub zasysane oba roztwory reakcyjne.

Otrzymywany ciągle w ten sposób żel glinokrzemianu Na przelewany jest poprzez wylew do drugiego reaktora zaopatrzonego w układ mieszania i utrzymywanego w stałej temperaturze w zakresie od 75 do 100°C celem umożliwienia krystalizacji żądanego zeolitu A. Krystalizację przeprowadza się zatem periodycznie co daje tę korzyść że można dowolnie regulować żądany stopień krystaliczności oraz uziarnienie produktu końcowego oddziałując szczególnie na czas dojrzewania i warunki mieszania.

Ciągle wytwarzanie żelu glinokrzemianu Na można przeprowadzać wychodząc z jednej strony z roztworów glinianu sodowego charakteryzujących się stosunkiem cząsteczkowym $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ zawartym pomiędzy 0,3 i 0,8 oraz stosunkiem $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ w zakresie od 5 do 150 przy czym wyżej wymienione roztwory można otrzymywać albo przez trawienie uwodnionego tlenku glinu ługiem sodowym albo pobierać z cyklu Bayera wytwarzania tlenku glinu a z drugiej strony wychodząc z roztworów krzemianu sodu charakteryzujących się stosunkiem cząsteczkowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ zawartym pomiędzy 2 i 3,5 oraz stosunkiem $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ w zakresie pomiędzy 2,5 i 100, przy czym wyżej wymienione roztwory można otrzymywać stosując jako surowce krzemionkę i wodorotlenek sodu zmieniające się według kryteriów ekonomicznych bądź przemysłowy sproszkowany krzemian sodowy bądź przemysłowe ługi krzemianu sodowego bądź krzemionkę zawartą w piaskach oraz wodorotlenek sodu bądź wodorotlenek sodu i żel krzemionkowy odzyskiwany z kwasu fluorokrzemowego pozostałego w oddziale wytwarzania fluorku glinu lub z kwasu fluorowodorowego, albo z traktowania gazów wywiązujących się podczas obróbki naturalnych fosforanów bądź krzemian sodu pochodzący z oddziału usuwania krzemianów z boksytów przed obróbką w fabrykach tlenku glinu bądź resztkową krzemionkę otrzymywaną podczas wytwarzania soli glinowych przez trawienie na drodze mokrej naturalnych glinokrzemianów takich jak kaolin lub glinki bądź krzemionkę otrzymywaną na drodze termicznej na przykład podczas wytwarzania magnezu, metalokrzemu lub stopów krzemu.

Mieszanina pochodząca z dodania powyższych roztworów glinianu i krzemianu Na powinna wykazywać stosunek cząsteczkowy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ zawarty pomiędzy 0,5 i 1,2 natomiast zawartość Na_2O powinna być nastawiona tak żeby stężenie wodorotlenku sodu w cieczy, w której po wytrąceniu przeprowadza się tę krystalizację, nie było wyższe niż 135 g/l NaOH dla uniknięcia

krystalizacji nieaktywnych glinokrzemianów typu feldszpatoidalnego ale nie powinno być niższe od 26 g/l NaOH ażeby prędkość krystalizacji zeolitu A dała się pogodzić z wykonaniem przemysłowym. Po okresie dojrzewania żelu glinokrzemianu Na, otrzymanego tak jak to opisano powyżej, uzyskuje się zawieszinę krystalicznego zeolitu A, który oddziela się od ługów macierzystych każdym odpowiednim środkiem do rozdzielania ciała stałego od cieczy (dekantacja, filtracja itd) a następnie przemywa i suszy.

Zeolit A wytworzony sposobem wyżej opisanym ma następujące cechy charakterystyczne:

— zawężony rozkład granulometryczny to znaczy 90% ziaren mieści się w zakresie 4μ dla przeciętnej średnicy od 1 do 10μ dającej się nastawiać w zależności od przewidywanego zastosowania,

— zdolność wymiany jonów wyższą od 110 mg Ca^{++} /g suchego produktu.

Otrzymany w ten sposób zeolit A nadaje się zwłaszcza do stosowania w ługach służących do zmiękczenia wód wapiennych.

Poniższe przykłady objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Przez trawienie w temperaturze $100^{\circ}C$ uwodnionego tlenku glinu roztworem wodorotlenku sodu sporządza się roztwór A glinianu Na zawierający 54,3 g Al_2O_3 i 81,1 g Na_2O w litrze (bądź stosunki Al_2O_3/Na_2O oraz H_2O/Na_2O odpowiednio 0,40 i 42).

Przez rozpuszczenie w wodzie przemysłowego, sproszkowanego krzemianu Na uzyskuje się roztwór B krzemianu Na zawierający 137,4 g SiO_2 oraz 47,2 g Na_2O w litrze (bądź stosunki SiO_2/Na_2O i H_2O/Na_2O odpowiednio 3 i 69).

Żel glinokrzemianu Na o stosunku Al_2O_3/SiO_2 równym 0,6 otrzymuje się przesyłając jednocześnie w temperaturze $90^{\circ}C$ 0,86 l roztworu A i 0,344 l roztworu B do reaktora typu wyżej opisanego, którego objętość została obliczona tak aby uzyskać średni czas przebywania 45 sekund. Otrzymany w ten sposób żel przelewa się do reaktora dojrzewania. Operację tę kontynuuje się w ciągu 10 minut. Następnie przeprowadza się dojrzewanie tak otrzymanego żelu w tym drugim reaktorze o temperaturze $90^{\circ}C$, zaopatrzonym w mieszadło pozwalające na skuteczne utrzymywanie zeolitu w stanie zawiesziny podczas krystalizacji.

Po 6 godzinach dojrzewania zeolit oddziela się przez filtrowanie od ługów macierzystych, przemywa i suszy w suszarce w temperaturze $90^{\circ}C$. Otrzymuje się 140 g produktu dla którego wykres ugięcia promieni X jest taki sam jak dla krystalicznego zeolitu A. Uziarnienie zawarte jest w zakresie od 1,5 do 10μ z przeciętną średnicą $2,9 \mu$.

Zdolność kompleksowania jonów Ca^{++} wynosi 115 mg Ca na gram produktu bezwodnego zaś otrzymany zeolit A wykazuje następującą krzywą uziarnienia:

Stosunek (% wagowy)	Średnica (w mikronach)
2	1,5
10	1,9
25	2,35
50	2,9
75	3,7
90	4,6
98	6

Przykład II. Roztwór A glinianu Na sporządza się jak powyżej przez trawienie uwodnionego tlenku glinu ługiem sodowym. Zawiera on 53 g Al_2O_3 i 79 g Na_2O w litrze (bądź stosunki Al_2O_3/Na_2O i H_2O/Na_2O odpowiednio 0,40 i 44).

Roztwór B krzemianu Na sporządza się z krzemionki zwanej ex H_2Si/F_6 , która jest korzystna ze względu na bardzo niski koszt gdyż stanowi pozostałość z oddziału wytwarzania fluorku glinu. Krzemionka ta, bardzo reaktywna, daje się łatwo trawić roztworem NaOH w temperaturze $100^{\circ}C$ i pozwala otrzymać roztwór krzemianu sodu zawierający 127,9 g SiO_2 oraz 37,8 g Na_2O w litrze (bądź stosunki SiO_2/Na_2O i H_2O/Na_2O odpowiednio 3,5 i 88).

0,78 l roztworu A i 0,313 l roztworu B traktuje się według sposobu opisanego w przykładzie I. Otrzymany końcowy zeolit A ma zdolność kompleksowania 111 mg Ca^{++} /gram bezwodnego produktu i uziarnienie w zakresie od 3 do 15μ z przeciętną średnicą 6μ :

Stosunek (% wagowy)	Średnica (w mikronach)
2	4
10	5
25	6
50	7,2
75	8,8
90	10,5
98	15

Przykład III. Roztwór A glinianu Na stanowi roztwór zwany „przezroczystym z pierwszej płuczki“, który pobiera się z jednostki wytwarzania tlenku glinu metodą Bayera. Zawiera on 59 g Al_2O_3 i 62,1 g Na_2O w litrze (bądź stosunki $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ odpowiednio 0,58 i 56).

Roztwór B krzemianu Na otrzymany przez rozpuszczenie w wodzie przemysłowego sproszkowanego krzemianu Na, zawiera 137 g SiO_2 i 40 g Na_2O w litrze (bądź stosunki $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oraz $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ odpowiednio 3,5 i 82).

1,270 l roztworu A i 0,410 l roztworu B (co odpowiada stosunkowi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ końcowej mieszaniny reakcyjnej równemu 0,8) traktuje się według sposobu opisanego w przykładzie I. Otrzymany końcowy zeolit A ma zdolność kompleksowania 120 mg Ca^{++} przez gram bezwodnego produktu i uziarnienie w zakresie od 2 do 8 μ z przeciętną średnicą 4,8 μ :

Stosunek (% wagowy)	Średnica (w mikronach)
2	2,6
10	3,3
25	4
50	4,7
75	6
90	7
98	9

Przykład IV. Roztwór A glinianu Na sporządza się z roztworu zwanego „cieczą rozłożoną“, który pobrany z jednostki wytwarzania tlenku glinu metodą Bayera zawiera 98,3 g Al_2O_3 i 165,5 g Na_2O w litrze (bądź stosunki $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ odpowiednio 0,36 i 21). Roztwór ten wzbogaca się w Al_2O_3 dodaniem uwodnionego tlenku glinu w temperaturze 100°C oraz rozcieńcza celem uzyskania końcowego składu: 58,5 g Al_2O_3 i 66,4 g Na_2O w litrze) bądź stosunek $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ odpowiednio 0,53 i 52).

Roztwór B krzemianu Na jest identyczny z opisanym w przykładzie III.

1,220 l roztworu A i 0,430 l roztworu B (co odpowiada stosunkowi $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ końcowej mieszaniny reakcyjnej równemu 0,8) traktuje się według sposobu opisanego w przykładzie I. Otrzymany końcowy zeolit A ma zdolność kompleksowania 120 mg Ca^{++} przez gram bezwodnego produktu i uziarnienie w zakresie od 2 do 10 μ z przeciętną średnicą 4,7 μ .

Srosunek (% wagowy)	Średnica (w mikronach)
2	2,6
10	3,3
25	4
50	4,7
70	6
90	7
98	9

Przykład V. Roztwór sporządza się tak jak podano w przykładzie I wychodząc z uwodnionego tlenku glinu i ługu sodowego. Zawiera on 55 g/l Al_2O_3 oraz 77 g/l Na_2O (bądź stosunki $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ odpowiednio 0,43 i 63).

Roztwór B, sporządzony przez rozpuszczenie w wodzie przemysłowego krzemianu sodowego zawiera 138 g/l SiO_2 i 42 g/l Na_2O (bądź stosunki $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ odpowiednio 3,4 i 78).

Żel glinokrzemianu Na o stosunku Al_2O_3/SiO_2 równym 1,1 otrzymuje się przesyłając jednocześnie w temperaturze $90^\circ C$ 127l roztworu A i 27l roztworu B do reaktora typu uprzednio opisanego którego objętość została obliczona tak aby uzyskać średni czas przebywania 4 minut. Otrzymany w ten sposób żel przelewa się do reaktora dojrzewania. Operację tę kontynuuje się w ciągu 90 minut. Następnie przeprowadza się dojrzewanie tak otrzymanego żelu a po 6 godzinach dojrzewania w temperaturze $90^\circ C$ z użyciem mieszania zeolit sączy się, przemywa i poddaje suszeniu. Otrzymuje się 11 kg zeolitu A o zdolności kompleksowania 120 mg Ca^{++} przez gram bezwodnego produktu i uziarnieniu w zakresie od 1,5 do 15μ z przeciętną średnicą 3μ :

Stosunek (% wagowy)	Średnica (w mikronach)
2	1
10	1,5
25	2
50	2,8
75	3,8
90	5
98	7

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób półciąglęgo wytwarzania zeolitu A o wąskim rozkładzie granulometrycznym, w którym 95% ziaren ma średnicę $2-10 \mu$ i zdolności wymiennej jonów Ca^{++} wyższej lub równej 110 mg Ca na gram bezwodnego zeolitu, na drodze zmieszania roztworu glinianu sodu i roztworu krzemianu sodu, **znamienny tym**, że miesza się roztwór glinianu sodu o stosunku molowym Al_2O_3/Na_2O wynoszącym 0,3-0,8 oraz H_2O/Na_2O wynoszącym 5-150 oraz roztworu krzemianu sodu o stosunku molowym SiO_2/Na_2O wynoszącym 2-3,5 oraz H_2O/Na_2O wynoszącym 25-100, w sposób natychmiastowy i ciągle w naczyniu przy czym otrzymuje się mieszaninę roztworu glinianu sodu i krzemianu sodu o stosunku molowym Al_2O_3/SiO_2 wynoszącym 0,5-1,2, zaś zawartość Na_2O w mieszaninie roztworów reguluje się tak, aby stężenie NaHO w cieczy, w której następnie prowadzi się krystalizację wynosiła 26-135 g NaHO na litr, przy czym mieszanie roztworów prowadzi się tak, aby średni czas przebywania w pojemniku wynosił od 30 sek. do 20 min, do wytworzenia żelu, który następnie poddaje się periodycznej krystalizacji z jednoczesnym mieszaniem w temperaturze $75-100^\circ C$ do otrzymania zeolitu A.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór glinianu powstający w procesie wytwarzania tlenku glinu metodą Bayera.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór glinianu nasycony tlenkiem glinu pod ciśnieniem atmosferycznym.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór krzemianu sodu wytworzonego z przemysłowych krzemianów sodu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór krzemianu sodu wytworzonego z krzemionki odzyskiwanej z kwasu fluorokrzemowego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór krzemianu sodu wytworzonego z krzemionki odpadowej, otrzymywanej podczas traktowania kwasem na drodze mokrej naturalnych glinokrzemianów.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór krzemianu sodu wytworzony z krzemionki otrzymanej drogą termiczną taką jak podczas wytwarzania magnezu, metalokrzemu lub stopów krzemu.