

(19)



(10)

LT 4357 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patento numeris: **4357**

(51) Int. Cl.⁶: **C01B 33/26**

C01B 33/32

(21) Paraiškos numeris: **97-134**

(22) Paraiškos padavimo data: **1997 07 28**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1998 04 27**

(45) Patento paskelbimo data: **1998 07 27**

(72) Išradėjas:

Kęstutis Sasnauskas, LT

Vytautas Sasnauskas, LT

Danutė Palubinskaitė, LT

(73) Patento savininkas:

Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 3006 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:

Ceolitų gavimo būdas

(57) Referatas:

Siūlomas išradimas priskiriamas ceolitų, t. y. natrio aliumosilikatų, gavimo technologijai, kurie gali būti panaudojami kaip plovimo priemonės, vandens minkštinimui, sorbentai, išmetamų į atmosferą dujų nukenksminimui, katalizatorių nešikliai naftos bei chemijos pramonėje.

Ceolitų gavimo būdas paremtas natrio šarmo ir amorfinio silicio gelio reakcija vandeninėje terpėje, gautas produktas filtruojamas, išplaunamos nesureagavusios fluoridų priemaišos, po to produktas dehidratuojamas. Išradime kaip reakcijos komponentus naudoja pramonės gamybos atliekas - agresyvias technogenines medžiagas, tokias kaip $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, užterštas fluoridų priemaišomis, o reakciją vykdo atmosferiniame slėgyje arba autoklave 90-200 °C temperatūrų intervale 0,5-2 valandas. Buvo susintetinti du ceolitų tipai: analcimas ir hidrosodalitas.

Siūlomas išradimas priskiriamas ceolitų, t. y. natrio aliumosilikatų, gavimo technologijai, kurie gali būti panaudojami, kaip plovimo priemonės, vandens minkštinimui, sorbentai, išmetamų į atmosferą dujų nukenksminimui, katalizatorių nešikliai naftos bei chemijos pramonėje.

Žinomas ceolitų gavimo būdas sistemoje $(M^I, M^{II})O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$, vandeninėje terpėje, iki 100°C temperatūros atmosferiniame slėgyje ir autoklave- iki 300°C temperatūros sočių vandens garų ertmėje; reaguojant gryniems reagentams: natrio šarmui $Na(OH)$, aliuminio hidroksidui $Al(OH)_3$ su silikageliu gaunamas aliumosilikatas, kuris nufiltruojamas ir išdžiovinamas- dehidratuojamas [žiūr. Д. Брек. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Издательство « Мир » 1976].

Šio išradimo trūkumas: naudojami deficitiniai, brangūs reagentai, aukšta produkto savikaina, didelės energijos sąnaudos.

Artimiausias pateiktam išradimui yra ceolitų gavimo būdas, reaguojant natrio šarmui ir silikageliui vandeninėje terpėje 90°C temperatūroje 1-2 valandas. Gautas natrio aliumosilikatas gali būti panaudojamas kaip komponentas plovimo bei valymo priemonėms [Žiūr. buv. TSRS aut. liud. Nr. 998342, TPK C O1 B 33/28, 1983].

Trūkumas tas, kad nenurodomas gauto ceolito struktūros tipas, jo pagrindinės charakteristikos, kurios būtinos taikant panaudojimo sritį, o taip pat vykdyta tik žematemperatūrinė sintezė (90°C temperatūroje) ir tokią sintezę galima sutrumpinti iki pusės valandos.

Pateikto išradimo tikslas- sutrumpinti sintezės trukmę, tuo pačiu sumažinti energijos sąnaudas, sumažinti produkto savikainą, padidinti produkto kristališkumą ir naudojant fluoridais užterštas agresyvias gamybos atliekas, dalinai spręsti ekologines problemas.

Tikslas pasiekiamas tuo, kad ceolitus gauna reaguojant natrio šarmui su silikageliu vandeninėje terpėje su tolesniu gauto produkto nufiltravimu, išplovimu ir dehidratavimu, ir kaip reakcijos komponentus naudoja pramonės gamybos atliekas- agresyvias technogenines medžiagas $SiO_2 \cdot nH_2O$, užterštas fluoridų premaišomis,

kuriose amorfinio SiO_2 kiekis yra 93- 94% ribose, o reakciją vykdo atmosferiniame slėgyje arba autoklave 90°C - 200°C temperatūrų intervale 0,5- 2 valandas.

Naudojant agresyvias gamybos atliekas- technogenines medžiagas, kurios turi amorfinio aktyvaus silicio dioksido- silikagelio $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, nustačius jų pagrindines fizikines- chemines charakteristikas, buvo susintetinti karkasinio kristalinio tipo ceolitai- analcimas $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ir hidrosodalitas $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$. Sintezės trukmė sutrumpinta iki 0,5 valandos. Tai pasiekama natrio aliumosilikagelinėje sistemoje reaguojant komponentams, kurių sudėtyje yra aktyvi fluoridų priemaiša, turinti mineralizuojantį poveikį, t. y. asocijuojantis HF su vandeniu ($\text{H}_2\text{O} + \text{HF} = \text{H}_3\text{O}^+ \text{F}^-$) susidarant vandenilinėms jungtims: H_2F_2 , H- F... H- F bei jonams: HF^2 , F^- ... H- F, taigi susidarant šarminėje terpėje fluoro silikatų kompleksams. Nauja yra tai, kad naudojant agresyvias gamybos atliekas dalinai sprendžiami ekologiniai, gamtosaugos klausimai. Be to, prototipe atliekama tik žematemperatūrinė sintezė, nenurodant ceolito tipo, o šiame išradime, kad padidinti sintezuotų produktų kristališkumą, procesas buvo vykdomas ne tik 90°C temperatūroje, bet ir 200°C temperatūroje sočių vandens garų ertmėje, buvo susintetintas hidrosodalitas ir analcimas.

Ceolitų gavimo būdas realizuojamas taip: į šarmams atsparų indą arba autoklavą (priklausomai nuo sintezės temperatūros) supilami reikiami kiekiai natrio šarmo tirpalo ir silikagelio. Sintezė vyksta maišomuose induose. Vykdam sintezę atmosferiniame slėgyje ir 90°C temperatūroje, 0,5- 2 valandas komponentų pradinis molinis santykis buvo: $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 0,02 : (10- 30)$ mol, susidarė hidrosodalitas. Kada sintezė buvo vykdoma autoklave 200°C temperatūroje, 1-2 valandas, tai susidarė analcimas, kurio pradiniai moliniai santykiai buvo: $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = (4- 10) : 2 : (0,08- 0,20) : 30$ mol.

Pavyzdžiai:

1 Pavyzdys: Šarmams atspariame inde su maišykle 4 moliai natrio šarmo (atitinka 2 molius natrio oksido) ištirpinami 30 molių vandens ir pridedama 1 molis SiO_2 bei 0,02 molių aliuminio oksido, esančių Kėdainių chemijos gamyklos AB "Lifosa" silikagelyje, kurio sudėtis: $\text{SiO}_2=93,6\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=2,88\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=1,78\%$, $\text{CaO}=1,49\%$, $\text{F}=0,25\%$, $w=70,24\%$. Kristalizacija vyko 90°C temperatūroje 1 valandą. Išsikristalino hidrosodalitas (HS).

Gautas produktas nufiltruojamas, išplaunamas nuo natrio fluorida (NaF) priemaišų distiliuotu vandeniu, išdžiovinamas- dehidratuojamas $100-105^\circ\text{C}$ temperatūroje, 24 valandas.

2 Pavyzdys: 4 moliai natrio šarmo ištirpinami 20 molių vandens ir pridedama 1 molis SiO_2 bei 0,02 molių aliuminio oksido esančių silikagelyje. Toliau analogiškai kaip 1 pavyzdyje.

3 Pavyzdys: 4 moliai natrio šarmo ištirpinami 10 molių vandens ir pridedama 1 molis SiO_2 bei 0,02 molių aliuminio oksido, esančių silikagelyje. Toliau analogiškai kaip 1 pavyzdyje.

4 Pavyzdys: Šarmams atspariame inde su maišykle 4 moliai natrio šarmo ištirpinami 10 molių vandens ir pridedama 1 mol SiO_2 bei 0,02 molių aliuminio oksido, esančių silikagelyje, kurio sudėtis: $\text{SiO}_2=93,10\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=2,11\%$, $\text{CaO}=1,68\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=2,10\%$, $\text{F}=1,01\%$, $w=73,46\%$. Kristalizacija vyko 90°C temperatūroje 0,5 valandos. Išsikristalino hidrosodalitas su NaF priemaiša. Gautas produktas nufiltruojamas, išplaunamas nuo priemaišų distiliuotu vandeniu, išdžiovinamas- dehidratuojamas 24 valandas $100-105^\circ\text{C}$ temperatūroje.

5 Pavyzdys: Į besisukantį šarmams atsparų autoklavą įdedama 4 moliai natrio šarmo, 4 moliai SiO_2 bei 0,08 molių aliuminio oksido esančių tokios sudėties silikagelyje: $\text{SiO}_2=93,6\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3=2,9\%$; $w=70,2\%$, ir užpilama 20 molių vandens. Tokia suspensija hidrotermiškai apdorojama 2 valandas 200°C temperatūroje. Reakcijos produktuose vyrauja išsikristalinęs analcimas (Na-B).

6 Pavyzdys: analogiškas 5 pavyzdžiui, tačiau imami skirtingi pradinių komponentų kiekiai: $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=6:2:0,12:\text{H}_2\text{O mol}$.

7 Pavyzdys: analogiškas 5 pavyzdžiui, tačiau imami skirtingi pradinių komponentų kiekiai: $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 8 : 2 : 0,16 : \text{H}_2\text{O mol}$.

8 Pavyzdys: analogiškas 5 pavyzdžiui, tačiau imami skirtingi pradinių komponentų kiekiai: $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 2 : 0,20 : 30 \text{ mol}$.

Pavyzdžių duomenys pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė

Eil Nr	SiO ₂			Na ₂ O*		Al ₂ O ₃		H ₂ O	Sinte- zės sąlygos	Išsi- krista- lino
	Teoriškai		Sili- kagelio masė, g/mol							
	mol	g								
1.	1	61	91	2,0	160	0,026	2,63	30	90°C, 1h	HS
2.	1	61	91	2,0	160	0,026	2,63	20	90°C, 1h	HS
3.	1	61	91	2,0	160	0,026	2,63	10	90°C, 1h	HS
4.	1	61	102	2,0	160	0,021	2,15	10	90°C, 0,5h	HS
5.	4	244	365	2,0	160	0,104	10,52	30	200°C, 2h	Na-B
6.	6	366	548	2,0	160	0,156	15,78	30	200°C, 2h	Na-B
7.	8	488	730	2,0	160	0,160	21,04	30	200°C, 2h	Na-B
8.	10	610	913	2,0	160	0,260	26,30	30	200°C, 2h	Na-B

* - natrio šarmo (NaOH) yra 4 moliai.

Sutrumpinus sintezės trukmę iki 0,5 valandos 90°C temperatūroje gaunamas kristalinis hidrosodalitas (HS) (1 fig. Bandinio, sintetinto 90°C temperatūroje, 0,5 valandos, rentgenograma. Pradinės medžiagos: silikagelis- AlF_3 gamybos atliekos ir natrio šarmas; pradinis molinis santykis: $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 0,02 : 10 \text{ mol}$. Susidarė hidrosodalitas (HS) ir natrio fluorida priemaiša (NaF).), ir tuo pačiu sumažėja energijos sąnaudos; naudojant fluoridais užterštas agresyvias gamybos atliekas, sumažėja produkto savikaina ir dalinai sprendžiamos ekologinės problemos; vykdan

sintezę aukštesnėje, t. y. 200°C temperatūroje, gaunamas didesnio kristališkumo analcimas. Terminės analizės, DTA, IR spektroskopijos ir rentgenografinės analizės patvirtina, kad imant 10 molių SiO_2 susidaro kristališkesnis analcimas (Na-B), negu imant 4, 6 arba 8 molius SiO_2 . Natrio fluorida priemaišų (NaF) susidaro atitinkamai mažiau imant, 10 molių SiO_2 (2 fig. Bandinių, sintetintų 200°C temperatūroje, 2 valandas, rentgenogramos. Pradinės medžiagos: silikagelis- AlF_3 gamybos atliekos ir natrio šarmas.

1. Pradinis molinis santykis: $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 2 : 0,12 : 30$ mol. Susidarė analcimas (Na-B) ir natrio fluorida priemaiša (NaF).
2. Pradinis molinis santykis: $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 6 : 2 : 0,16 : 30$ mol. Susidarė analcimas (Na-B) ir natrio fluorida priemaiša (NaF).
3. Pradinis molinis santykis: $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 8 : 2 : 0,18 : 30$ mol.). Susidarė analcimas (Na-B) ir natrio fluorida priemaiša (NaF).
4. Pradinis molinis santykis: $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 10 : 2 : 0,20 : 30$ mol. Susidarė analcimas (Na-B) ir natrio fluorida priemaiša (NaF)).

Imant 20 molių SiO_2 ceolitas nesusidaro ir reakcijos produktuose vyravo nesureagavę pradinės medžiagos.

Hidrosodalitas gali būti panaudojamas, kaip plovimo priemonė, sorbentai chemijos pramonėje. Analcime natrio katijoną pakeitus kalciu galima naudoti adsorbentu. Tikslinga naudoti ceolitus, o ne kitus sorbentus todėl, kad jie yra mažiau jautrūs 150- 350°C intervale temperatūros poveikiui, negu kitų rūšių sorbentai. Natrio aliumosilikatus sėkmingai galima naudoti odų ir kailių išdirbimo technologijoje, išmetamų į atmosferą dujų nukenksminimui, katalizatorių nešikliais naftos bei chemijos pramonėje.

Išradimo apibrėžtis

1. Ceolitų gavimo būdas, reaguojant natrio šarmui su silikageliu vandeninėje terpėje ir tolesniu gauto produkto nufiltravimu, išplovimu ir dehidratavimu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kaip reakcijos komponentus naudoja pramonės gamybos atliekas-agresyvias technogenines medžiagas, o reakciją vykdo atmosferiniame slėgyje arba autoklave 90°C - 200°C temperatūrų intervale 0,5- 2 valandas.
2. Ceolitų gavimo būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sintezėje naudoja agresyvias technogenines medžiagas, tokias kaip $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, užterštas fluoridų priemaišomis, kuriose amorfinio SiO_2 kiekis yra 93- 94% ribose.
3. Ceolitų gavimo būdas, pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad hidrosodalito sintezę vykdo 0,5- 1 valandą šarmams atspariame maišymo inde, esant pradiniam moliniams santykiams $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 0,02 : (10-30)$ mol.
4. Ceolitų gavimo būdas, pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad analcimo sintezę vykdo 1-2 valandas autoklave su maišykle, esant pradiniam moliniams santykiams $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = (4-10) : 2 : (0,08-0,20) : 30$ mol.

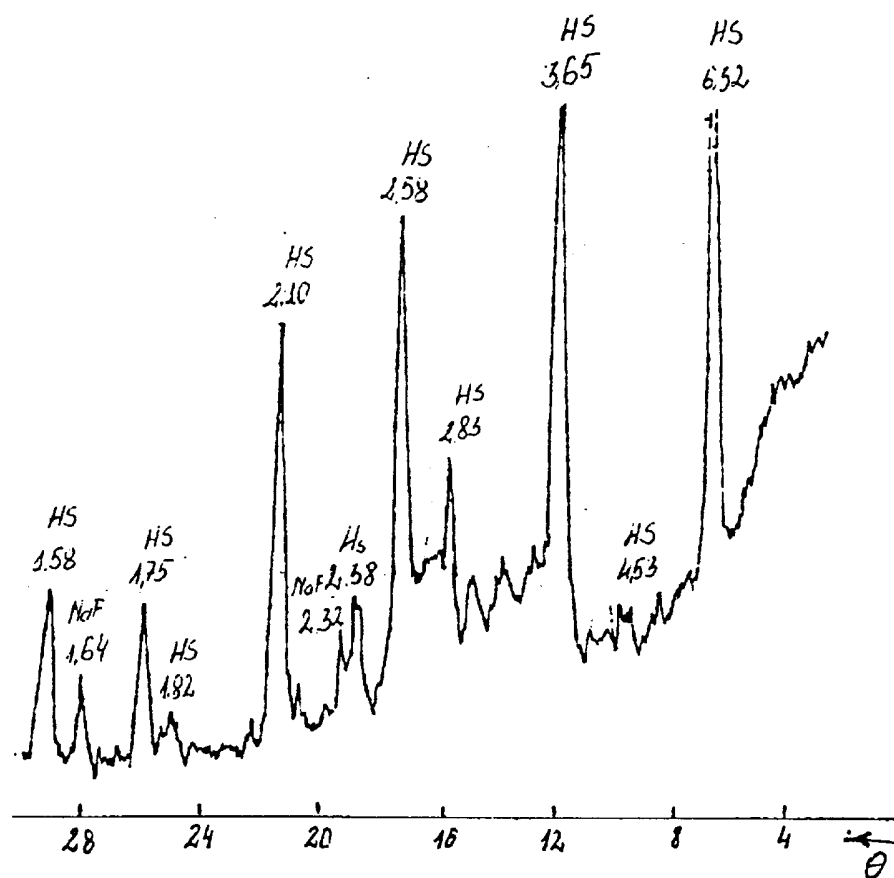


Fig. 1

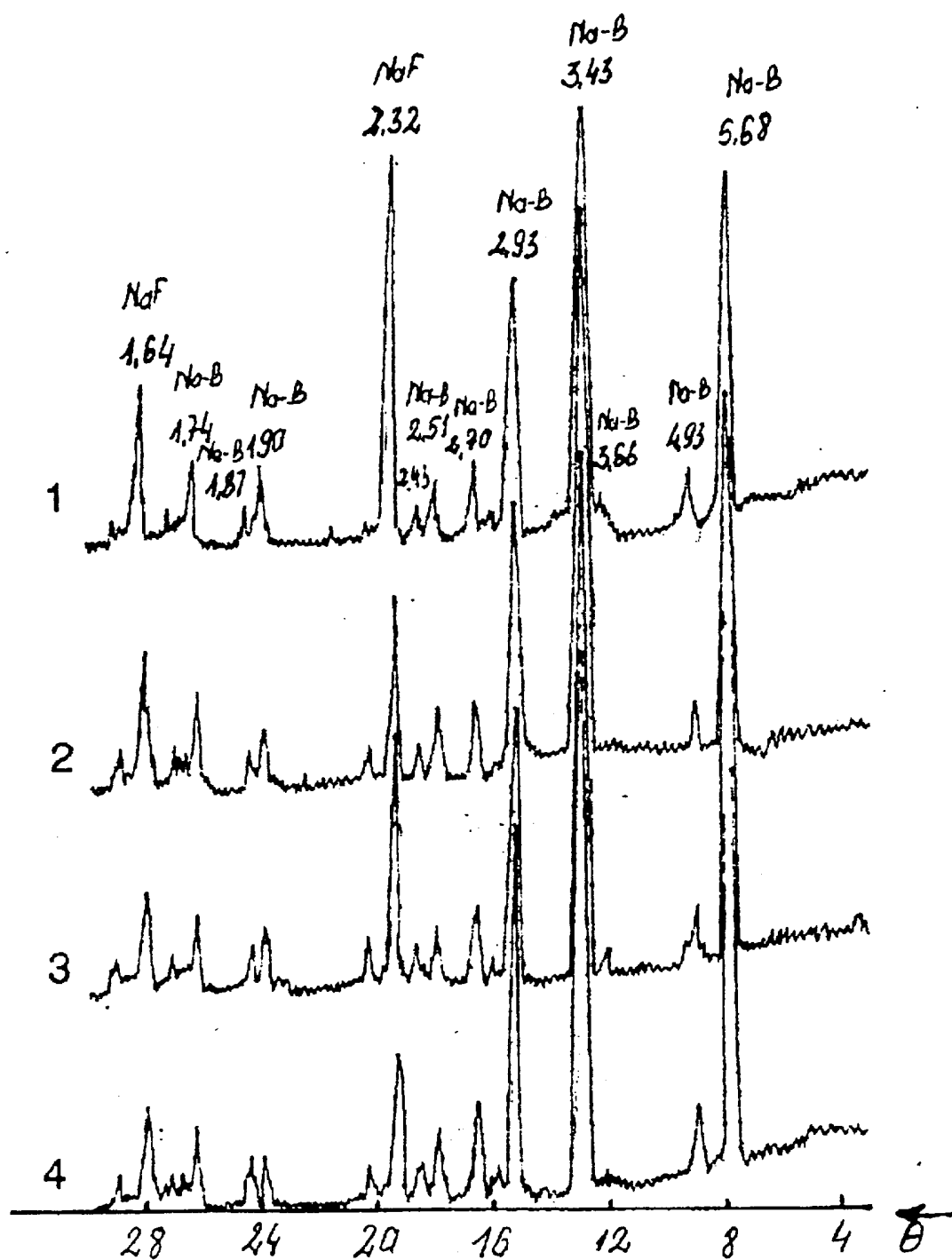


Fig. 2