

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2823302

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ТИПА NaA

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Пягай Игорь Николаевич (RU), Свахина Яна Андреевна (RU), Титова Марина Евгеньевна (RU)*

Заявка № 2023133630

Приоритет изобретения 18 декабря 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 22 июля 2024 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 18 декабря 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 39/14 (2024.01); C01B 39/16 (2024.01); C11D 3/08 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023133630, 18.12.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2023Дата регистрации:
22.07.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.12.2023

(45) Опубликовано: 22.07.2024 Бюл. № 21

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,
ФГБОУ ВО "СПГУ", Патентно-лицензионный
отдел

(72) Автор(ы):

Пягай Игорь Николаевич (RU),
Свахина Яна Андреевна (RU),
Титова Марина Евгеньевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

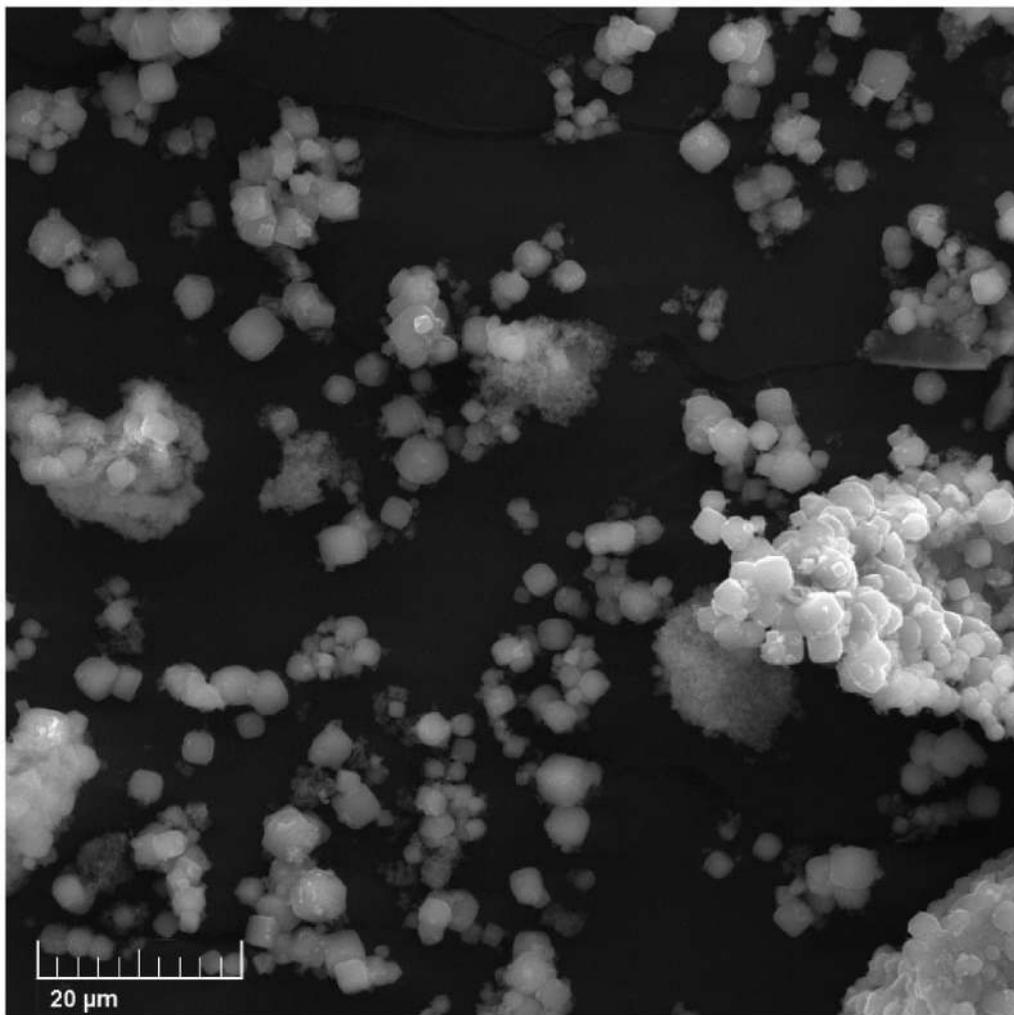
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II"
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2248939 C1, 27.03.2005. RU
2003652 C1, 30.11.1993. SU 998342 A1, 23.02.1983.
RU 2044689 C1, 27.09.1995. GB 2005653 A,
25.04.1979. US 6641796 B2, 04.11.2003. НК
0001051993 A1, 21.10.2004.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ТИПА NaA

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения синтетического цеолита типа NaA, применяемого в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности в качестве добавки к синтетическим моющим средствам для снижения жесткости технологической воды. Способ получения синтетического цеолита типа NaA включает смешение алюминатного раствора и раствора силиката натрия, подогретых до температуры не менее 50°C, при постоянном перемешивании для получения алюмосиликатного геля, его кристаллизацию при постоянном перемешивании и температуре и последующее отделение полученного цеолита типа NaA путем фильтрации и его промывкой, при этом готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями SiO₂/Al₂O₃ от 1,4 до 1,8, Na₂O/Al₂O₃ от 4,0 до 4,5 и H₂O/SiO₂ от 30 до 50, для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и

алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C, к горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C, процесс кристаллизации ведут при температуре от 95 до 100°C и времени от 60 до 90 минут, полученную смесь отфильтровывают с получением твердой фазы цеолита типа NaA и жидкой фазы маточного раствора, которую отправляют на начальный этап для получения алюмосиликатного геля, твердую фазу цеолит типа NaA промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до нейтральных значений pH промывных вод, сушат при комнатной температуре, а затем сушат в сушильном шкафу не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Технический результат - получение синтетического цеолита



Фиг. 3

RU 2823302 C1

RU 2823302 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 39/14 (2006.01)
C01B 39/16 (2006.01)
C11D 3/08 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C01B 39/14 (2024.01); C01B 39/16 (2024.01); C11D 3/08 (2024.01)

(21)(22) Application: **2023133630, 18.12.2023**

(24) Effective date for property rights:
18.12.2023

Registration date:
22.07.2024

Priority:
(22) Date of filing: **18.12.2023**

(45) Date of publication: **22.07.2024** Bull. № 21

Mail address:
**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU
VO "SPGU", Patentno-litsenzionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Piagai Igor Nikolaevich (RU),
Svakhina Iana Andreevna (RU),
Titova Marina Evgenevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet imperatritsy Ekateriny II» (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING SYNTHETIC ZEOLITE OF NaA TYPE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

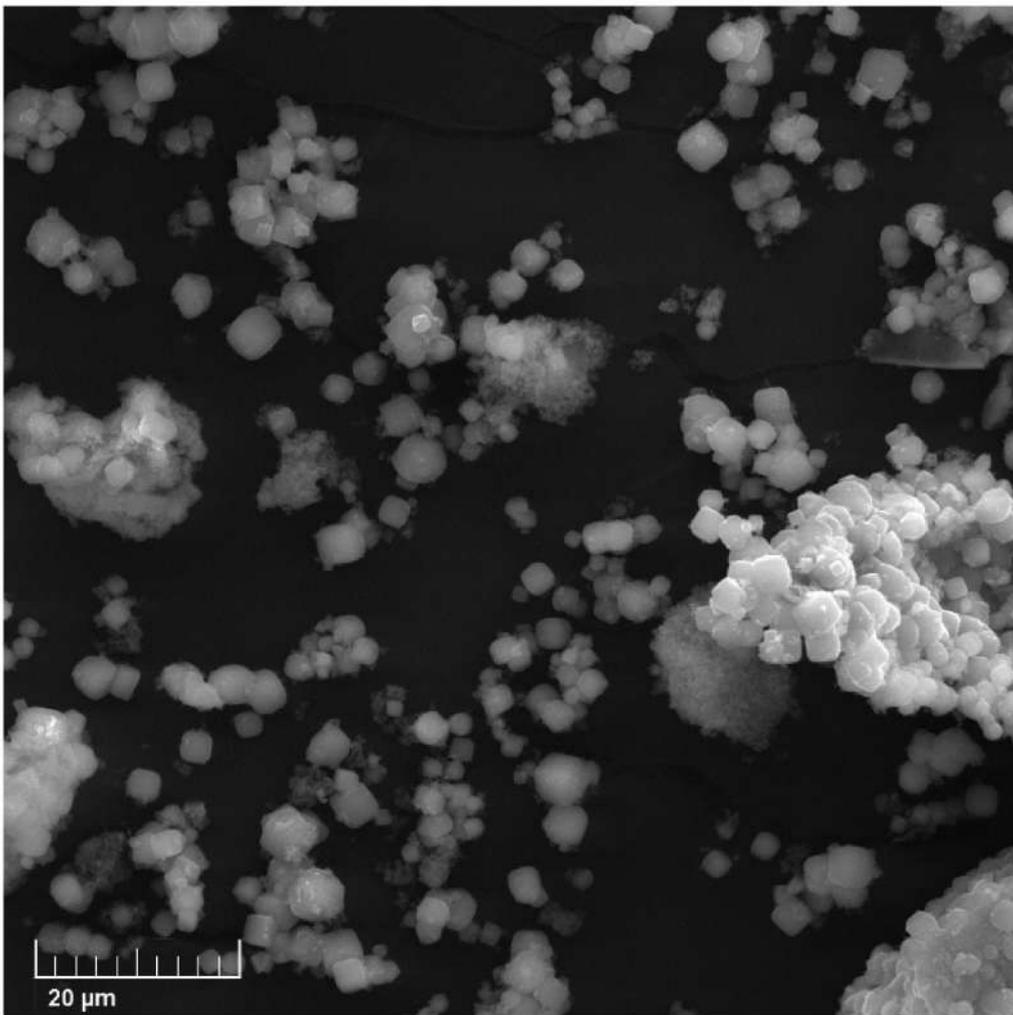
SUBSTANCE: invention relates to methods of producing synthetic zeolite of NaA type used in chemical, petrochemical and oil processing industries as an additive to synthetic detergents for reducing hardness of process water. Method of producing synthetic zeolite of NaA type involves mixing an aluminate solution and a sodium silicate solution, heated to a temperature of at least 50°C, with constant stirring to obtain aluminosilicate gel, its crystallisation with constant stirring and temperature and subsequent separation of obtained zeolite of NaA type by filtration and washing, while preparing an aluminosilicate gel with molar ratios SiO₂/Al₂O₃ from 1.4 to 1.8, Na₂O/Al₂O₃ from 4.0 to 4.5 and H₂O/SiO₂ from 30 to 50, for this purpose, distilled water is added to liquid glass

based on silica gel and aluminate solution and each solution is heated in a water bath to at least 50°C, heated aluminate solution is added to the hot silicate solution and held for at least 10 minutes with intense mixing and a temperature of at least 50°C, crystallisation process is carried out at temperature from 95 to 100°C and time from 60 to 90 minutes, obtained mixture is filtered to obtain a solid phase of zeolite of NaA type and a liquid phase of the mother solution, which is sent to the initial stage to obtain an aluminosilicate gel, solid phase of zeolite of NaA type is washed with distilled water, heated to not less than 90°C, to neutral pH values of flushing water, dried at room temperature, and then dried in a drying cabinet for at least 3 hours at temperature of 100 to 105°C.

EFFECT: obtaining synthetic zeolite of NaA type.
1 cl, 3 dwg, 1 tbl, 17 ex

RU 2 823 302 C1

RU 2 823 302 C1



Фиг. 3

Изобретение относится к способам получения синтетического цеолита типа NaA, применяемого в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности в качестве добавки к синтетическим моющим средствам для снижения жесткости технологической воды.

5 Известен способ получения микросферического цеолита типа А высокой фазовой чистоты (патент РФ № 2336229, опубл. 20.10.2008), где в водную суспензию каолина вводят растворы силиката натрия и подкисленного сульфата алюминия и вводят порошкообразный цеолит NaA с размером кристаллов 0,5-2,0 мкм в количестве 5-10 мас.%, считая на суммарную массу каолина и образующегося синтетического
10 алюмосиликата. Водородный показатель (рН) приготовленной суспензии составляет 9,5-10,5. Количество каолина в смеси - 75-85 мас.%. Количество образующегося синтетического алюмосиликата в смеси - 15-25 мас.%. Суспензию подвергают распылительной сушке в потоке дымовых газов при температуре 350°C, прокаливают в «кипящем» слое при температуре 600°C, прокаленные гранулы кристаллизуют в
15 щелочном алюминатном растворе, отмывают водой от избытка щелочи и высушивают.

Недостатком данного способа является проведение процессов распылительной сушки исходной суспензии и последующей прокалики полученных гранул в «кипящем» слое при 600°C, которые увеличивают материальные и энергетические затраты на проведение многостадийного процесса. Кроме того, отсутствуют данные, касающиеся
20 состава исходного каолина и его предварительной обработки.

Известен способ получения синтетического гранулированного цеолита типа А (патент РФ № 2586695, опубл. 10.06.2016), который включает смешение исходных компонентов: прокаленного каолина и твердого гидроксида натрия в массовом соотношении 1:(0,25-0,35), оксида алюминия в массовом соотношении прокаленный каолин:оксид алюминия
25 1:(0,046-0,23), воду в соотношении Т:Ж равном 1:(1,5-2,5), а также временной технологической связки, в качестве которой используют модифицированный крахмал в количестве 3-7 мас.%, обработку полученной суспензии в ультразвуковом устройстве с частотой колебаний 22 ± 1 кГц и амплитудой $20 \pm 1,5$ мкм в течение 5-15 мин и
30 фильтрование до остаточной влажности 20-22 мас.%, формование гранул из полученной массы, их сушку и термоактивацию при температуре 500-700°C в течение 2-6 ч, гидротермальную кристаллизацию гранул в одну стадию в растворе гидроксида натрия при температуре 70-90°C и при соотношении твердой и жидкой фаз равном 1:(2,2-2,8), их промывку и сушку.

Недостатком данного способа является длительность процесса термоактивации сформованных гранул при 500-700°C перед проведением процесса кристаллизации.
35

Известен способ получения цеолита типа NaA в качестве детергента (патент РФ №2603800, опубл. 27.11.2016), в соответствии с которым готовят раствор гидроксида натрия, нагревают его до температуры 100°C и перемешивают, каолин прокаливают для перехода в метакаолин, метакаолин суспендируют в воде и добавляют полученную
40 суспензию к раствору гидроксида натрия при перемешивании и выдерживании в течение 3-9 ч при температуре 90-150°C для получения цеолита типа NaA, при этом синтез цеолита типа NaA проводят в щелочном растворе концентрацией 1,1-4,8 моль/л при мольном соотношении метакаолина к гидроксиду натрия 1:(3-7), при соотношении объема щелочного раствора к массе метакаолина не менее 5, после синтеза полученный
45 цеолит фильтруют, промывают и сушат.

Недостатком данного способа является обязательная термоактивация исходного каолина для его перевода в метакаолин и длительность процесса кристаллизации цеолита типа NaA.

Известен способ получения синтетического цеолита (патент РФ № 2787819, опубл. 12.01.2023), который включает автоклавную обработку исходного раствора, содержащего алюминатный раствор глиноземного производства, фильтрацию и сушку полученного продукта. В качестве алюминатного раствора глиноземного производства используют алюминатный раствор, полученный из бокситов по схеме Байера. Исходный раствор дополнительно содержит жидкое натриевое стекло и известь, отожженную при температуре 1200-1400°C, при следующем соотношении компонентов (мас.%): алюминатный раствор, полученный из бокситов по схеме Байера, 76,92-86,2; жидкое натриевое стекло 6,9-12,82; известь, отожженная при температуре 1200-1400°C, 6,9-10,26. Автоклавную обработку осуществляют при температуре 160-170°C, при давлении 5,0-6,1 атм со скоростью перемешивания 100-110 об/мин в течение 3-6 часов.

Недостатком данного способа является проведение автоклавной обработки исходного раствора при повышенных давлении и температуре в течение длительного времени, что усложняет технологический процесс и повышает энергетические затраты.

Известен способ получения цеолита-А, пригодного в качестве детергентной модифицирующей добавки (патент РФ № 2248939, опубл. 27.03.2005), рассматриваемый в качестве прототипа. Способ включает проведение следующих стадий: разбавление щелочного раствора алюмината натрия, полученного в виде насыщенного щелочного раствора методом Байера и имеющего концентрацию оксида алюминия, по меньшей мере, 140 г/л и молярное отношение $Al_2O_3-Na_2O$, доведенное до $0,5\pm 0,01$; тщательное перемешивание щелочи, воды и силиката натрия для получения смеси с молярными отношениями SiO_2-Na_2O в пределах 1,25-1,66 и H_2O-Na_2O в пределах 15-45; дозированное добавление горячего раствора алюмината натрия при температуре 50-60°C к раствору силиката натрия при температуре окружающей среды при непрерывным перемешивании для получения смеси для синтеза/кристаллизационного раствора с молярными отношениями: $SiO_2-Al_2O_3$ в пределах 1,6-2,0 и H_2O-Na_2O в пределах 30-40; нагревание кристаллизационного раствора при температуре в пределах от температуры окружающей среды до 95°C в течение периода времени 45-75 минут при непрерывном перемешивании; извлечение цеолита-А фильтрацией и промывку с последующей сушкой и распылением.

Недостатком способа является сложность контроля точного мольного отношения $Al_2O_3-Na_2O$ щелочного алюминатного раствора равного $0,5\pm 0,01$, а также использование химических реагентов с высокой стоимостью, а именно силиката натрия.

Техническим результатом является получение синтетического цеолита типа NaA.

Технический результат достигается тем, что готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями SiO_2/Al_2O_3 от 1,4 до 1,8, Na_2O/Al_2O_3 от 4,0 до 4,5 и H_2O/SiO_2 от 30 до 50, для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C, к горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C, процесс кристаллизации ведут при температуре от 95 до 100°C и времени от 60 до 90 минут, полученную смесь отфильтровывают с получением твердой фазы цеолита типа NaA и жидкой фазы маточного раствора, которую отправляют на начальный этап для получения алюмосиликатного геля, твердую фазу цеолит типа NaA промывают дистиллированной водой, которая подогретой до не менее 90°C, до нейтральных значений pH промывных вод, сушат при комнатной температуре, а затем сушат в сушильном шкафу не менее 3

часов при температуре от 100 до 105°C.

Способ получения жидкого стекла поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 – Морфология полученного образца при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$;

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$

5 фиг. 2 – Рентгенограмма полученного образца при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$

фиг. 3 – Морфология полученного образца при $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,9$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$

10 Способ осуществляется следующим образом.

Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: от 1,4 до 1,8 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; от 4,0 до 4,5 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$; от 30 до 50 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля с концентрацией SiO_2 от 240 до 270 г/дм³ и Na_2O от 80 до 95 г/дм³

15 и алюминатному раствору с концентрацией Al_2O_3 от 270 до 290 г/дм³ и Na_2O от 295 до 320 г/дм³ добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение более 10 минут при интенсивном

20 перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают от 95 до 100°C и выдерживают от 60 до 90 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом от 95 до 100 кПа с получением твердой фазы цеолита

25 типа NaA и жидкой фазы маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Промытый осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат

30 в сушильном шкафу не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Готовый продукт представляет собой синтетический цеолит типа NaA.

Способ поясняется следующими примерами.

Морфологическая картина полученных образцов исследована с помощью сканирующего-электронного микроскопа TESCAN Vega 3. Изображение образца

35 электронного микроскопа было получено со вторичных электронов (SE) в режиме сканирования разрешения, HV – 20 кВ. Установление фазового состава полученных образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Присутствие фазы цеолита типа NaA в образцах определяли за счет наличия характерных пиков на рентгенограммах в соответствующих углах дифракции (2θ).

40 Пример 1. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,4$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при

45 интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают

под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге.

5 Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный образец представляет собой синтетический цеолит типа NaA. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 2. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
10 $= 1,5$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при
15 интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют
20 повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный
25 образец представляет собой синтетический цеолит типа NaA. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 3. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
30 $= 1,6$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при
35 интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют
40 повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный
образец представляет собой синтетический цеолит типа NaA. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 4. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
45 $= 1,7$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при

интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный образец представляет собой синтетический цеолит типа NaA. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 5. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный образец, морфологическая картина и рентгенограмма которого представлены на фиг. 1 и фиг. 2 соответственно, представляет собой синтетический цеолит типа NaA. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 6. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,3$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный образец содержит аморфную фазу алюмосиликата. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 7. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,9$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C . К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C . Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C , до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C . Полученный образец, морфологическая картина которого представлена на фиг. 3, содержит аморфную фазу алюмосиликата. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 8. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C . К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C . Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C , до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C . Полученный образец представляет собой синтетический цеолит типа NaA. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 9. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C . К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C . Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее

90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный образец содержит аморфную фазу алюмосиликата. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 10. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный образец содержит аморфную фазу алюмосиликата. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 11. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 40$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный образец представляет собой синтетический цеолит типа NaA. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 12. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации

реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный образец представляет собой синтетический цеолит типа NaA. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 13. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 60$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный образец содержит аморфную фазу алюмосиликата. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 14. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель переливают в монореактор, подогревают до 100°C и выдерживают 60 минут при заданной температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге. Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный образец представляет собой синтетический цеолит типа NaA. Результаты синтеза цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 15. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют

5 подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при
интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель
переливают в монореактор, подогревают до 90°C и выдерживают 60 минут при заданной
температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации
10 реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают
под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют
повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую
собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее
90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге.
10 Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24
часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный
образец содержит аморфную фазу алюмосиликата. Результаты синтеза цеолитов типа
NaA представлены в таблице 1.

15 Пример 16. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
= 1,8; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля
и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый
раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют
20 подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при
интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель
переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 90 минут при заданной
температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации
реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают
25 под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют
повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую
собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее
90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге.
Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24
часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный
образец представляет собой синтетический цеолит типа NaA. Результаты синтеза
30 цеолитов типа NaA представлены в таблице 1.

Пример 17. Готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
= 1,8; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 50$. Для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля
и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый
35 раствор на водяной бане до не менее 50°C. К горячему силикатному раствору добавляют
подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при
интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C. Алюмосиликатный гель
переливают в монореактор, подогревают до 95°C и выдерживают 45 минут при заданной
температуре и постоянном перемешивании. По завершении процесса кристаллизации
40 реактор охлаждают до комнатной температуры, а полученную смесь отфильтровывают
под вакуумом для отделения осадка от маточного раствора. Жидкую фазу используют
повторно для получения алюмосиликатного геля. Твердую фазу, представляющую
собой цеолит типа NaA, промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее
90°C, до значения pH промывных вод в диапазоне от 7 до 8 по индикаторной бумаге.
45 Полученный осадок оставляют сушиться при комнатной температуре в течение 24
часов, после чего сушат не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C. Полученный
образец содержит аморфную фазу алюмосиликата. Результаты синтеза цеолитов типа
NaA представлены в таблице 1.

При использовании алюмосиликатного геля с мольными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1,4 до 1,8, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 4,0 до 4,5 и $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ от 30 до 50 наблюдается образование монофазы цеолита NaA. При отклонении от данных параметров в исследуемых образцах наблюдается присутствие аморфной фазы алюмосиликата и уменьшение кристалличности образцов. В случае мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, уменьшение данного параметра менее 30 является нецелесообразным и приводит к образованию плотного алюмосиликатного геля, за счет чего требуется большее усилие для перемешивания суспензии.

Проведение процесса при температуре менее 95°C или времени менее 60 минут кристаллизация проходит не полностью, в результате чего в образцах присутствует аморфная фаза алюмосиликата. Проведение процесса при температуре выше 100°C нецелесообразно, поскольку требуется использование оборудования, способного поддерживать автогенное давление, создаваемое парами воды. Увеличение времени процесса кристаллизации до 90 минут не оказывает значительного влияния на параметры получаемых образцов, следовательно, дальнейшее увеличение времени нерационально. Оптимальными параметрами процесса получения синтетических цеолитов типа NaA являются температура от 95 до 100°C и время процесса от 60 до 90 минут.

Предлагаемый способ получения синтетических цеолитов типа NaA из жидкого стекла на основе кремнегеля и алюминатного раствора путем гидротермального синтеза при температуре от 95 до 100°C и времени от 60 до 90 минут из алюмосиликатного геля с молярными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1,4 до 1,8, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 4,0 до 4,5 и $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ от 30 до 50 позволит утилизировать кремнегель, являющийся отходом производства фторида алюминия, и получить цеолиты типа NaA в качестве товарного продукта.

Таблица 1 – Результаты синтеза цеолитов типа NaA

№ опыта	Мольные соотношения исходного алюмосиликатного геля			Параметры процесса кристаллизации		Полученный результат
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Температура, $^\circ\text{C}$	Время процесса, мин	
1	1,4	4,0	50	95	60	Цеолит NaA
2	1,5	4,0	50	95	60	Цеолит NaA
3	1,6	4,0	50	95	60	Цеолит NaA
4	1,7	4,0	50	95	60	Цеолит NaA
5	1,8	4,0	50	95	60	Цеолит NaA
6	1,3	4,0	50	95	60	Содержит аморфную фазу
7	1,9	4,0	50	95	60	Содержит аморфную фазу
8	1,8	4,5	50	95	60	Цеолит NaA
9	1,8	3,5	50	95	60	Содержит аморфную фазу
10	1,8	5,0	50	95	60	Содержит аморфную фазу
11	1,8	4,0	40	95	60	Цеолит NaA
12	1,8	4,0	30	95	60	Цеолит NaA
13	1,8	4,0	60	95	60	Содержит аморфную фазу
14	1,8	4,0	50	100	60	Цеолит NaA
15	1,8	4,0	50	90	60	Содержит аморфную фазу
16	1,8	4,0	50	95	90	Цеолит NaA
17	1,8	4,0	50	95	45	Содержит аморфную фазу

(57) Формула изобретения

Способ получения синтетического цеолита типа NaA, включающий смешение алюминатного раствора и раствора силиката натрия, подогретых до температуры не менее 50°C , при постоянном перемешивании для получения алюмосиликатного геля,

его кристаллизацию при постоянном перемешивании и температуре и последующее отделение полученного цеолита типа NaA путем фильтрации и его промывкой, отличающийся тем, что готовят алюмосиликатный гель с молярными соотношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1,4 до 1,8, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 4,0 до 4,5 и $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ от 30 до 50, для этого к жидкому стеклу на основе кремнегеля и алюминатному раствору добавляют дистиллированную воду и подогревают каждый раствор на водяной бане до не менее 50°C , к горячему силикатному раствору добавляют подогретый алюминатный раствор и выдерживают в течение не менее 10 минут при интенсивном перемешивании и температуре не менее 50°C , процесс кристаллизации ведут при температуре от 95 до 100°C и времени от 60 до 90 минут, полученную смесь отфильтровывают с получением твердой фазы цеолита типа NaA и жидкой фазы маточного раствора, которую отправляют на начальный этап для получения алюмосиликатного геля, твердую фазу цеолит типа NaA промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C , до нейтральных значений pH промывных вод, сушат при комнатной температуре, а затем сушат в сушильном шкафу не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C .

20

25

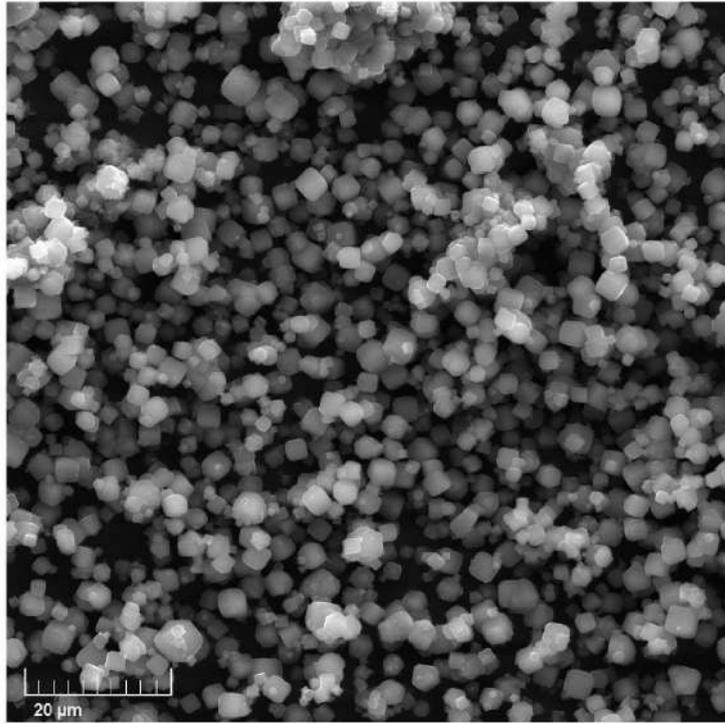
30

35

40

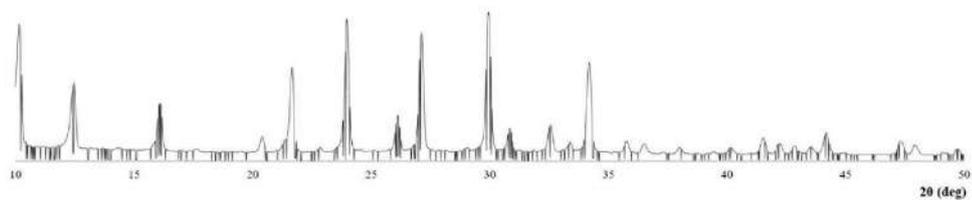
45

1

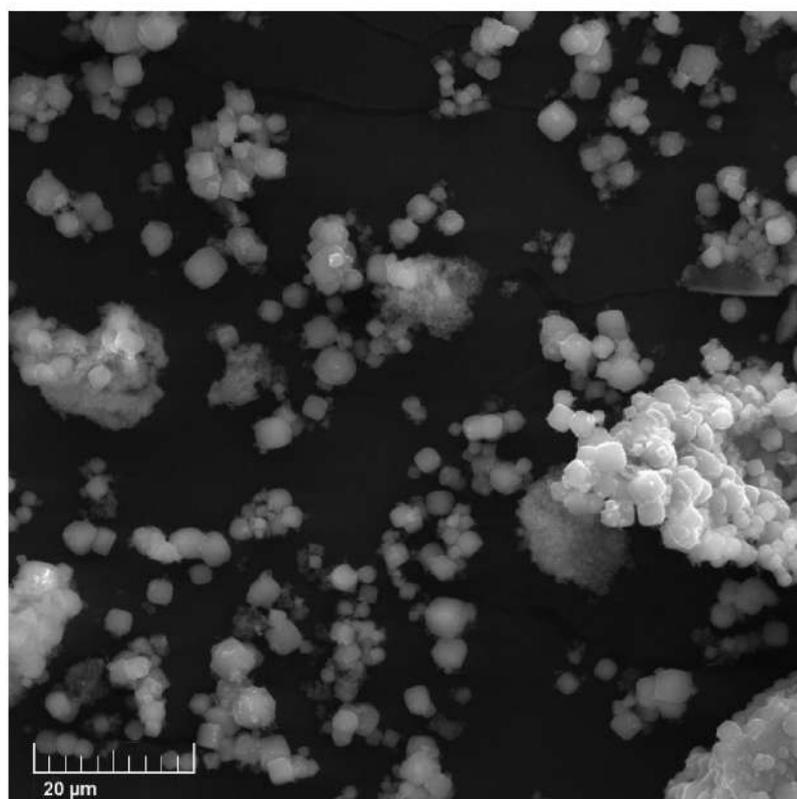


Фиг. 1

2



Фиг. 2



Фиг. 3