

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2859740

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТА 4А ИЗ КАОЛИНА

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

Авторы: *Здрецов Иван Михайлович (RU), Герасимов Андрей Михайлович (RU)*

Заявка № 2025118176

Приоритет изобретения **01 июля 2025 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **07 апреля 2026 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **01 июля 2045 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 (2026.01); C01B 39/18 (2026.01)

(21)(22) Заявка: 2025118176, 01.07.2025

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.07.2025

Дата регистрации:
07.04.2026

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 01.07.2025

(45) Опубликовано: 07.04.2026 Бюл. № 10

Адрес для переписки:
199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО "СПбГУ", Патентно-
лицензионный отдел

(72) Автор(ы):
Здрецов Иван Михайлович (RU),
Герасимов Андрей Михайлович (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 2603800 C1, 27.11.2016. RU
2823302 C1, 22.07.2024. RU 2452688 C1,
10.06.2012. RU 2141451 C1, 20.11.1999. CN
100434364 C, 19.11.2008. CN 104828837 B,
17.08.2016. US 6641796 B2, 04.11.2003. US 3939246
A1, 17.02.1976.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТА 4А ИЗ КАОЛИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения цеолита 4А, применяемого в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности в качестве адсорбента для умягчения технологической воды, глубокой осушки и тонкой очистки газов и жидкостей, а также в качестве компонента моющих средств. Осуществляют прокалывание каолина для перехода в метакаолин при температуре от 750 до 800°C в течение не менее 1 ч. Метакаолин смешивают с раствором гидроксида натрия с получением суспензии с мольными

соотношениями $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1 до 5 и $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 95 до 105. После этого проводят гидротермальную кристаллизацию при температуре от 60 до 100°C в течение от 2 до 8 ч при скорости перемешивания не более 400 об/мин. Получают суспензию, которую отфильтровывают с получением маточного раствора, который направляют для оборотного использования, и твердого продукта, который сушат при температуре от 150 до 300°C в течение от 0,5 до 2 ч, с получением цеолита 4А с контролируемым размером частиц, 42 пр.

RU 2 859 740 C1

RU 2 859 740 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C01B 39/14 (2026.01); C01B 39/18 (2026.01)

(21)(22) Application: **2025118176, 01.07.2025**

(24) Effective date for property rights:
01.07.2025

Registration date:
07.04.2026

Priority:

(22) Date of filing: **01.07.2025**

(45) Date of publication: **07.04.2026** Bull. № 10

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VO "SPbGU", Patentno-litsenzionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Zdretsov Ivan Mikhailovich (RU),
Gerasimov Andrei Mikhailovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD FOR PRODUCING ZEOLITE 4A FROM KAOLIN**

(57) Abstract:

FIELD: adsorbents.

SUBSTANCE: invention relates to methods for producing zeolite 4A used in the chemical, petrochemical and oil refining industries. The method involves calcining kaolin to convert it to metakaolin at a temperature of 750 to 800°C for at least 1 hour. The metakaolin is mixed with a sodium hydroxide solution to obtain a suspension with a molar ratio of Na₂O/Al₂O₃ from 1 to 5 and H₂O/Al₂O₃ from 95 to 105. Thereafter, hydrothermal crystallisation is carried out at a

temperature of 60 to 100°C for 2 to 8 hours at a stirring speed of no more than 400 rpm. A suspension is obtained, which is filtered to obtain a mother liquor, which is sent for recycling, and a solid product, which is dried at a temperature of 150 to 300°C for 0.5 to 2 hours to obtain zeolite 4A with a controlled particle size.

EFFECT: use as an adsorbent for softening process water, deep drying and fine purification of gases and liquids, and as a component of detergents.

1 cl, 42 ex

RU 2 859 740 C1

RU 2 859 740 C1

Изобретение относится к способам получения цеолита 4А, применяемого в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности в качестве адсорбента для умягчения технологической воды, глубокой осушки и тонкой очистки газов и жидкостей, а также в качестве компонента моющих средств.

5 Известен способ получения цеолита 4А (патент RU № 2452688, опубл. 10.06.2012), который включает приготовление растворов метасиликата натрия и алюмината натрия, добавление в растворы аминсодержащего соединения из ряда: триэтаноламин, полиэтиленполиамин или м-фенилендиамин, приготовление геля путем смешивания полученных растворов. Гель смешивают с диметилсульфоксидом и проводят гидротермальную кристаллизацию при температуре от 70 до 100°C.

10 Недостатками данного способа являются использование источников SiO₂ и Al₂O₃, получение которых генерирует отходы, преимущественно CO₂ и красный шлам, соответственно, а также неконтролируемый размер частиц получаемого цеолита 4А.

15 Известен способ получения цеолита 4А с субмикронным размером частиц (патент CN 104828837, опубл. 12.08.2015). Способ включает приготовление раствора гидроксида натрия, разделение его на равные части, растворение в них по отдельности твёрдого кремния и метаалюмината натрия, вливание кремниевого раствора в алюминатный с получением геля с мольными соотношениями Na₂O : Al₂O₃ : SiO₂ : H₂O, равными (1,9-2,1) : (0,9-1,1) : (1,9-2,1) : (50-70), старение при температуре от 20 до 50°C в течение времени от 18 до 30 ч, кристаллизацию при температуре от 80 до 120°C в течение времени от 1 до 6 ч, отмывку продукта дистиллированной водой до достижения рН фильтрата 9 и сушку.

25 Недостатками данного способа являются использование источников SiO₂ и Al₂O₃, получение которых генерирует отходы, преимущественно CO₂ и красный шлам, соответственно, а также неконтролируемый размер частиц получаемого цеолита 4А и высокая длительность всего процесса - до 36 ч.

30 Известен способ получения цеолита 4А (патент RU № 2823302, опубл. 22.07.2024), который 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 4А путем фильтрации и его промывкой, при этом готовят алюмосиликатный гель с мольными 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 40 100°C и времени от 60 до 90 минут, полученную смесь отфильтровывают с получением твёрдой фазы цеолита типа 4А и жидкой фазы маточного раствора, которую отправляют на начальный этап для получения алюмосиликатного геля, твёрдую фазу цеолит типа 4А промывают дистиллированной водой, подогретой до не менее 90°C, до нейтральных значений рН промывных вод, сушат при комнатной температуре, а затем сушат в сушильном шкафу не менее 3 часов при температуре от 100 до 105°C.

45 Недостатками данного способа являются использование источника Al₂O₃, получение которого генерирует красный шлам, а также неконтролируемый размер частиц получаемого цеолита 4А.

Известен способ получения цеолита 4А с использованием пиритных хвостов в качестве сырья (патент CN № 103922363, опубл. 16.07.2014). Способ включает измельчение пиритных хвостов, подготовку суспензии с массовой долей хвостов от 20 до 30%, флотацию с использованием сульфата меди, бутилового ксантогената и терпенового масла, фильтрацию, сушку, измельчение, очистку с использованием раствора серной и соляной кислот, промывку водой, сушку, измельчение, прокаливание при температуре от 620 до 650°C в течение времени от 2 до 4 ч, смешение с раствором гидроксида натрия, перемешивание при температуре от 50 до 60°C в течение времени от 2 до 5 ч, кристаллизацию при температуре от 90 до 95°C в течение времени от 2 до 5 ч, центрифугирование и сушку. В примерах, поясняющих данный способ, были получены продукты, содержащие до 89,84% цеолита 4А.

Недостатком данного способа является необходимость в обработке сырья смесью кислот, поскольку такая очистка неизбежно генерирует жидкие отходы.

Известен способ получения цеолита 4А методом сплавления со щёлочью (патент CN № 1287971, опубл. 21.03.2001). Способ включает смешение каолина с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1,8 до 2,2 и содержанием Al_2O_3 более 36% с гидроксидом натрия в мельнице в мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 3 до 10, прокаливание смеси в высокотемпературной печи, при этом прокаливание каждого слоя высотой от 4 до 8 см при температуре от 550 до 800°C занимает от 1 до 3 ч, перемешивание сплавленного продукта с водой в мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 30 до 60 при температуре от 50 до 80°C в течение времени от 1 до 3 ч с получением геля, кристаллизацию при температуре от 90 до 110°C в течение времени от 4 до 6 ч в статических условиях, фильтрацию, отмывку продукта до достижения pH фильтрата от 9 до 11 и сушку полученного цеолита 4А.

Недостатками данного способа является жидкий отход в виде раствора гидроксида натрия и неконтролируемый размер частиц получаемого цеолита 4А.

Известен способ получения цеолита 4А из отходной щёлочи и каолина (патент CN № 1287971, опубл. 21.03.2001), который включает смешение отходной щёлочи с содержанием Al_2O_3 около 3,3 мас.% и концентрацией гидроксида натрия около 3,5 моль/л и каолина с мольным соотношением Si/Al от 1,8 до 2,3 в массовом соотношении от 2 до 5, прокаливание при температуре от 500 до 1000°C в течение времени от 1 до 6 ч, растворение сплавленного продукта при температуре от 50 до 70°C в течение времени от 1 до 3 ч в условиях перемешивания с получением геля, кристаллизацию при температуре от 80 до 100°C в течение времени от 1 до 3 ч, охлаждение, фильтрацию, отмывку продукта до достижения pH фильтрата менее 11 и сушку при температуре 110°C в течение 2 ч. В примерах, поясняющих данный способ, были получены продукты, содержащие до 95% цеолита 4А.

Недостатками данного способа являются жидкий отход в виде раствора гидроксида натрия и неконтролируемый размер частиц получаемого цеолита 4А.

Известен способ получения цеолита 4А из каолина путём низкотемпературного сплавления со щёлочью (патент CN № 100434364, опубл. 19.11.2008), который включает смешение каолина с размером частиц менее 100 меш и гидроксида натрия в мольном соотношении $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ от 6,0 до 6,5, нагрев смеси при температуре от 200 до 250°C в течение времени от 1 до 3 ч, добавление активного оксида алюминия, активного оксида кремния и воды для получения смеси с мольными соотношениями $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ от 0,9 до 1,1, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ от 1,9 до 2,2 и $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ от 25 до 35 и гидротермальную кристаллизацию при температуре от 80 до 95°C в течение времени

от 0,5 до 4 ч с последующей фильтрацией и сушкой синтезированного цеолита 4А. В примерах, поясняющих данный способ, были получены продукты, содержащие до 98% цеолита 4А.

Недостатками данного способа являются жидкий отход в виде раствора гидроксида натрия и неконтролируемый размер частиц получаемого цеолита 4А.

Известен способ получения цеолита 4А (патент RU № 2603800, опубл. 27.11.2016), принятый за прототип, заключается в том, что готовят раствор гидроксида натрия, нагревают до температуры 100°C и перемешивают, природный глинистый минерал - алюмосиликат каолин следующего химического состава, мас. %: Al_2O_3 - 36,0-38,0, SiO_2 - 46,0-47,5, TiO_2 - 0,2-0,4, Fe_2O_3 - 0,4-0,6, CaO - 0,1-0,2, Na_2O - 0,05-0,10, K_2O - 0,7-1,1, при мольном отношении диоксида кремния к оксиду алюминия, равном 2,10-2,15, и следующего фазового состава: каолинит - 80-90%, кварц - 5-7%, иллит - 6-10%, микроклин - не более 4%, прокаливают при температуре 650°C в течение 3-4 ч для перехода в метакаолин, метакаолин суспендируют в воде, полученную суспензию добавляют при перемешивании к раствору гидроксида натрия и выдерживают в течение 3-9 ч при температуре 90-150°C для получения цеолита типа 4А, при этом синтез цеолита проводят в щелочном растворе с концентрацией 1,1-4,8 моль/л, при мольном соотношении метакаолина к гидроксиду натрия, равном 1 : (3-7), при соотношении объём щелочного раствора : масса метакаолина не менее 5, после синтеза полученный цеолит фильтруют, промывают и сушат. В примерах, поясняющих данный способ, были получены цеолиты 4А со связывающей способностью по кальцию до 228 мг CaCO_3 /г цеолита.

Недостатками данного способа являются относительно высокая температура кристаллизации - до 150°C, низкая связывающая способность по кальцию, жидкий отход в виде раствора гидроксида натрия и неконтролируемый размер частиц получаемого цеолита 4А.

Техническим результатом является получение цеолита 4А с заранее известным средним размером частиц из каолина.

Технический результат достигается тем, что каолин прокаливают при температуре от 750 до 800°C в течение не менее 1 ч, далее смешивают метакаолин и раствор гидроксида натрия с получением суспензии с мольными соотношениями $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1 до 5 и $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 95 до 105, после этого проводят гидротермальную кристаллизацию при температуре от 60 до 100°C в течение от 2 до 8 ч при скорости перемешивания не более 400 об/мин, с получением суспензии, которую отфильтровывают с получением маточного раствора, который направляют для оборотного использования, и твёрдого продукта, который сушат при температуре от 150 до 300°C в течение от 0,5 до 2 ч, с получением цеолита 4А.

Способ осуществляется следующим образом.

Измельчённый и очищенный каолин прокаливают при температуре от 750 до 800°C в течение не менее 1 ч в муфельной печи с получением метакаолина. В реакторе с мешалкой смешивают метакаолин и раствор гидроксида натрия с получением суспензии с мольными соотношениями $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1 до 5 и $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 95 до 105, перемешивают суспензию до гомогенизации и проводят гидротермальную кристаллизацию при температуре от 60 до 100°C в течение времени от 2 до 8 ч при скорости перемешивания не более 400 об/мин. В результате гидротермальной кристаллизации получают суспензию. Суспензию отфильтровывают с получением маточного раствора и твёрдого продукта. Маточный раствор направляют для оборотного использования. Твёрдый продукт промывают водой до значений pH

промывной воды не более 9. Твёрдый продукт сушат при температуре от 150 до 300°C в течение от 0,5 до 2 ч в сушильном аппарате. В результате получают цеолит 4А с заранее известным средним размером частиц.

Способ поясняется следующими примерами.

5 В примерах использовали очищенный и измельчённый каолин следующего состава, мас. %: SiO₂ - 46,51, Al₂O₃ - 38,19, Fe₂O₃ - 0,87, TiO₂ - 0,86, прочее - 0,55, потери при прокаливании - 13,02; с содержанием каолинита 93,3 мас. % и средним размером частиц 11,27 мкм, при этом размеры частиц не превышали 150 мкм. Синтез проводили в
10 стальном реакторе цилиндрической формы объёмом около 500 мл, диаметром 7,5 см и высотой 13 см, при этом объём реакционной смеси составлял около 200 мл. Перемешивание осуществляли пропеллерной мешалкой диаметром 4,5 см, опущенной на дно реактора.

Содержание цеолита 4А в твёрдом продукте определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА), влагоёмкость определяли из эксперимента по
15 адсорбции водяных паров, связывающую способность по кальцию определяли из эксперимента по измерению статической обменной ёмкости по катионам кальция, размер частиц продукта определяли при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и лазерного дифракционного анализа (ЛДА).

Пример 1. Измельчённый и очищенный каолин прокалывают при температуре от
20 750°C в течение 1 ч с получением метакаолина. Смешивают метакаолин и раствор гидроксида натрия с получением суспензии с мольными соотношениями Na₂O/Al₂O₃ = 3 и H₂O/Al₂O₃ = 100. Перемешивают суспензию до гомогенизации в течение 30 мин. Проводят гидротермальную кристаллизацию при температуре 80°C в течение 5,95 ч
25 при 400 об/мин. В результате гидротермальной кристаллизации получают суспензию. Суспензию отфильтровывают с получением маточного раствора и твёрдого продукта. Маточный раствор направляют для приготовления новой реакционной смеси, а твёрдый продукт промывают водой до значений рН промывной воды не более 9 и сушат при
30 температуре 300°C в течение 30 мин в сушильном аппарате. В результате получают цеолит 4А. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 92,6 мас. %, влагоёмкость по парам воды - 18,7% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 251,2 мг CaCO₃/г сухого цеолита, средний размер частиц - 12,9 мкм. Продукт не содержит на себе значительного остатка щёлочи.

Пример 2. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что метакаолинизацию проводят
35 при 800°C. Полученный продукт содержит 93,6 мас. % цеолита 4А.

Пример 3. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что метакаолинизацию проводят при 700°C. Полученный продукт содержит 88,0 мас. % цеолита 4А. В продукте наблюдаются частицы непрореагировавшего каолинита.

Пример 4. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что метакаолинизацию проводят
40 при 850°C. Полученный продукт содержит 93,6 мас. % цеолита 4А.

Примеры 5-8. Аналогичны примерам 1-4, соответственно, с тем отличием, что время прокалывания было уменьшено до 30 мин. Снижение времени прокалывания привело к систематическому снижению массовой доли цеолита 4А в продуктах.

Примеры 9-12. Аналогичны примерам 1-4, соответственно, с тем отличием, что время
45 прокалывания было увеличено до 2 ч. Увеличение времени прокалывания не оказало влияния на массовую долю цеолита 4А в продуктах.

Пример 13. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что массовая доля каолинита в каолине была понижена до 69,3 мас. % за счёт смешения его с кварцем. Полученный

продукт содержит 70,1 мас.% цеолита 4А.

Пример 14. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что массовая доля каолинита в каолине была понижена до 82,1 мас.% за счёт смешения его с кварцем. Полученный продукт содержит 83,0 мас.% цеолита 4А.

5 Пример 15. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что мольное соотношение H_2O/Al_2O_3 равно 95. Изменение мольного соотношения H_2O/Al_2O_3 не оказывает заметного влияния на свойства продукта и реакционной смеси.

Пример 16. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что мольное соотношение H_2O/Al_2O_3 равно 105. Изменение мольного соотношения H_2O/Al_2O_3 не оказывает заметного влияния на свойства продукта и реакционной смеси.

Пример 17. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что мольное соотношение H_2O/Al_2O_3 равно 90. Изменение мольного соотношения H_2O/Al_2O_3 приводит к заметному повышению вязкости реакционной смеси и её разбрызгиванию при перемешивании из-за уменьшения уровня жидкости.

Пример 18. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что мольное соотношение H_2O/Al_2O_3 равно 110. Изменение мольного соотношения H_2O/Al_2O_3 не оказывает заметного влияния на свойства продукта, но при этом увеличивает заполнение реактора.

20 Пример 19. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при скорости перемешивания 200 об/мин в течение 5 ч. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 88,6 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 18,3% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 240,2 мг $CaCO_3/г$ сухого цеолита, средний размер частиц - 14,6 мкм.

25 Пример 20. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят в течение 8 ч. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 88,6 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 18,5% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 240,5 мг $CaCO_3/г$ сухого цеолита, средний размер частиц - 8,1 мкм. В продукте присутствует незначительное количество содалита.

30 Пример 21. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят без перемешивания в течение 8 ч. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 86,0 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 18,0% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 233,3 мг $CaCO_3/г$ сухого цеолита, средний размер частиц - 12,3 мкм. В продукте присутствует незначительное количество содалита.

Пример 22. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при скорости перемешивания 500 об/мин. Увеличение скорости перемешивания не оказывает влияния на свойства продукта. Кроме того, в реакторе образуется воронка и уровень жидкости поднимается почти доверху.

40 Пример 23. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при температуре 100°C в течение 5 ч. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 78,5 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 17,2% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 212,9 мг $CaCO_3/г$ сухого цеолита, средний размер частиц - 9,3 мкм. В продукте присутствует содалит.

45 Пример 24. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при скорости перемешивания 200 об/мин при температуре 86,63°C в течение 5,79 ч при мольном соотношении $Na_2O/Al_2O_3 = 3,88$. Полученный продукт характеризуется следующими

параметрами: содержание цеолита 4А - 76,3 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 17,4% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 207,1 мг СаСО₃/г сухого цеолита, средний размер частиц - 12,8 мкм. В продукте присутствует содалит.

5 Пример 25. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при скорости перемешивания 200 об/мин при температуре 100°C в течение 2 ч. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 74,4 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 17,1% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 207,9 мг СаСО₃/г сухого цеолита, средний размер частиц - 32,5 мкм.

10 Пример 26. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят без перемешивания при температуре 100°C в течение 5 ч. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 73,6 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 16,9% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 199,6 мг СаСО₃/г сухого цеолита, средний размер частиц - 14,0 мкм. В продукте присутствует содалит.

15 Пример 27. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят в течение 5 ч при мольном соотношении Na₂O/Al₂O₃ = 5. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 71,7 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 16,8% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 194,5 мг СаСО₃/г сухого цеолита, средний размер частиц - 8,3 мкм. В продукте присутствует содалит.

25 Пример 28. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при 200 об/мин при температуре 85,95°C в течение 6,11 ч при мольном соотношении Na₂O/Al₂O₃ = 4,03, а продукт отмывают до рН промывной воды равного 8. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 71,7 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 16,6% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 194,5 мг СаСО₃/г сухого цеолита, средний размер частиц - 12,4 мкм. В продукте присутствует содалит. Продукт не содержит на себе значительного остатка щёлочи, но при отмывке требуется в три раза больший объём воды.

30 Пример 29. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при 200 об/мин при температуре 60°C в течение 5 ч при мольном соотношении Na₂O/Al₂O₃ = 5, а продукт отмывают до рН промывной воды равного 10. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 68,0 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 15,9% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 184,4 мг СаСО₃/г сухого цеолита, средний размер частиц - 6,8 мкм. Отмывка до рН = 10 приводит к значительным остаткам щёлочи на твёрдом продукте.

40 Пример 30. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при 200 об/мин в течение 2 ч при мольном соотношении Na₂O/Al₂O₃ = 5. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 66,9 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 16,6% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 181,4 мг СаСО₃/г сухого цеолита, средний размер частиц - 10,8 мкм.

45 Пример 31. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при 200 об/мин при температуре 105°C в течение 10 ч. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 25,6 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 11,2% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 72,1 мг СаСО₃/г сухого цеолита, средний размер частиц - 29,1 мкм. В продукте присутствует содалит.

Пример 32. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят без

перемешивания в течение 5 ч при мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 63,2 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 16,7% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 171,5 мг $\text{CaCO}_3/\text{г}$ сухого цеолита, средний размер частиц - 8,9 мкм. В продукте присутствует содалит.

Пример 33. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при скорости перемешивания 200 об/мин в течение 8 ч при мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$.

Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 55,8 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 16,2% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 151,3 мг $\text{CaCO}_3/\text{г}$ сухого цеолита, средний размер частиц - 8,8 мкм. В продукте присутствует содалит.

Пример 34. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при скорости перемешивания 200 об/мин при температуре 105°C в течение 5 ч при мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 26,7 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 11,6% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 72,5 мг $\text{CaCO}_3/\text{г}$ сухого цеолита, средний размер частиц - 12,6 мкм. Продукт содержит преимущественно содалит.

Пример 35. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят в течение 1,5 ч. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 16,5 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 4,6% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 44,8 мг $\text{CaCO}_3/\text{г}$ сухого цеолита, средний размер частиц - 12,5 мкм.

Пример 36. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при 200 об/мин при температуре 100°C в течение 5 ч при мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 8,8 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 3,32% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 23,9 мг $\text{CaCO}_3/\text{г}$ сухого цеолита, средний размер частиц - 10,3 мкм.

Пример 37. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при 200 об/мин в течение 10 ч при мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,5$. Полученный продукт характеризуется следующими параметрами: содержание цеолита 4А - 15,6 мас.%, влагоёмкость по парам воды - 4,1% на влажную массу, связывающая способность по кальцию - 40,4 мг $\text{CaCO}_3/\text{г}$ сухого цеолита, средний размер частиц - 12,8 мкм. В продукте присутствует преимущественно содалит.

Пример 38. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят при температуре 55°C. Полученный продукт не содержит цеолит 4А.

Пример 39. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что синтез проводят в течение 1,5 ч при мольном соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5$. Полученный продукт не содержит цеолит 4А.

Пример 40. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что сушку проводили поэтапно, и после каждого этапа измеряли влажность полученного продукта. После 15 мин сушки продукт сохранил остаточную влажность, после 30 мин был абсолютно сухим, после 1 ч так же остался абсолютно сухим.

Пример 41. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что сушку проводили при температуре 150°C поэтапно, и после каждого этапа измеряли влажность полученного продукта. После 30 мин, а также после 1 ч сушки продукт сохранил остаточную

влажность, после 2 ч был абсолютно сухим, после 3 ч так же остался абсолютно сухим.

Пример 42. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что сушку проводили при температуре 100°C поэтапно, и после каждого этапа измеряли влажность полученного продукта. Продукт сохранил остаточную влажность после 12 ч сушки.

5 Примеры 1-12 иллюстрируют следующее. Прокаливание при температуре менее 700°C приводит к неполной конверсии каолинита в метакаолинит, вследствие чего наблюдается уменьшение массовой доли цеолита 4А в продукте реакции по сравнению с опытами при более высоких температурах прокаливания. В диапазоне температур от 750 до 800°C массовая доля цеолита 4А лишь незначительно увеличивается. Это
10 говорит о том, что достигается почти полная конверсия каолинита в метакаолинит, и исходное сырьё полностью реализует свой потенциал в качестве источника Al_2O_3 и SiO_2 . Дальнейшее увеличение температуры прокаливания не оказывает дополнительного положительного влияния на качество продукта, поэтому приведёт только к
15 нецелесообразным энергетическим затратам. Прокаливание в течение менее 1 ч приводит к неполной конверсии каолинита в метакаолинит, и как следствие, к снижению массовой доли цеолита 4А в сравнении с максимально возможной. Прокаливание в течение более 1 ч не оказывает значительного положительного влияния на качество продукта. Таким образом, прокаливание при температуре от 750 до 800°C в течение не менее 1 ч позволяет
20 полностью реализовать весь потенциал сырья при наименьших энергетических затратах.

20 Примеры 13 и 14 показывают, что массовая доля цеолита 4А прямо пропорциональна массовой доле каолинита в каолине. Это позволяет заключить, что способ применим для каолинов с любым содержанием каолинита. В таком случае, массовая доля цеолита 4А при использовании каолина отличного от примеров состава может быть рассчитана как произведение массовой доли цеолита 4А в примере и массовой доли каолинита в
25 используемом каолине, поделённое на массовую долю каолинита в примере. Предпочтительно использование очищенного каолина.

Примеры 1, 15-18 позволяют заключить, что диапазон мольных соотношений H_2O/Al_2O_3 необходимо принять равным от 95 до 105, поскольку во-первых, в нём
30 сохраняются все свойства продукта, указанные в примерах, во-вторых, дальнейшее уменьшение мольного соотношения H_2O/Al_2O_3 приводит к нежелательному сгущению суспензии и её разбрызгиванию, в-третьих, дальнейшее увеличение мольного соотношения H_2O/Al_2O_3 требует увеличения объёма реактора, то есть нецелесообразного
увеличения металлоёмкости.

35 Примеры 1, 19-39 иллюстрируют следующее. При температуре 100°C и/или мольном соотношении $Na_2O/Al_2O_3 = 5$ в продуктах уже присутствует примесь содалита. При увеличении этих значений продукт содержит преимущественно содалит. Поэтому для получения достаточно чистого цеолита 4А диапазоны температуры и мольного
40 соотношения Na_2O/Al_2O_3 необходимо ограничить сверху значениями 100°C и 5, соответственно. При температуре 60°C и/или мольном соотношении $Na_2O/Al_2O_3 = 1$ продукт содержит цеолит 4А в малых количествах. Уменьшение этих значений приводит к полному отсутствию цеолита 4А. Поэтому для получения продуктов, содержащих
45 цеолит 4А, диапазоны температуры и мольного соотношения Na_2O/Al_2O_3 необходимо ограничить снизу значениями 60°C и 1, соответственно. Таким образом, диапазон температур принят равным от 60 до 100°C, а диапазон мольных соотношений Na_2O/Al_2O_3 - от 1 до 5. За счёт повышения температуры в диапазоне от 60 до 100°C достигается

увеличение размера частиц цеолита 4А. За счёт повышения мольного соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне от 1 до 5 достигается уменьшение размера частиц цеолита 4А. При времени синтеза от 2 до 8 ч в указанных диапазонах возможно получение цеолита 4А, однако, при 2 ч зачастую реакция проходит не полностью, а при 8 ч в продукте присутствует значительная доля содалита. При времени менее 2 ч цеолит 4А не получается, а при времени более 8 ч продукт почти полностью состоит из содалита. Исходя из этого диапазон времени составляет от 2 до 8 ч. За счёт увеличения времени кристаллизации в диапазоне от 2 до 8 ч достигается увеличение размера частиц цеолита 4А. Скорость перемешивания влияет только на размер частиц, а её повышение до значений более 400 об/мин технологически нецелесообразно из-за образования высокой воронки. Таким образом, скорость перемешивания принята равной не более 400 об/мин. За счёт увеличения скорости перемешивания до 400 об/мин достигается уменьшение размера частиц цеолита 4А.

Анализ маточных растворов после кристаллизации в примерах 1-42 показал, что примеси, входящие в состав исходного каолина преимущественно переходят в твёрдый продукт, поэтому способ позволяет наладить оборотное использование маточного раствора для приготовления реакционных смесей.

Примеры 1, 28, 29 показывают, что промывку продукта необходимо осуществлять до достижения рН промывной воды не более 9. При рН равном 9 и менее твёрдого продукт хорошо очищен от содержащейся на нём щёлочи. Достижение рН меньше 9 требует больших объёмов воды, однако применимо в случае жёстких требований к очистке продукта. При рН больше 9 продукт содержит недопустимые количества щёлочи.

Примеры 40-42 показывают, что температура сушки 100°C недостаточна для получения абсолютно сухого продукта. При температуре 150°C для получения абсолютно сухого продукта требуется 2 ч. При температуре 300°C для получения абсолютно сухого продукта требуется 0,5 ч. Температуры сушки выше 300°C применять нецелесообразно, поскольку в данном случае требуется изменить оборудование с сушильного аппарата на печь. Таким образом, сушку необходимо и достаточно проводить при температуре от 150 до 300°C в течение времени от 0,5 до 2 ч.

Способ получения цеолита 4А с заранее известным средним размером частиц достигается за счёт прокаливания каолина, проведения гидротермальной кристаллизации и сушки твёрдого продукта.

(57) Формула изобретения

Способ получения цеолита 4А из каолина, включающий прокаливание каолина для перехода в метакаолин, смешение метакаолина с раствором гидроксида натрия, выдержку, фильтрацию, промывку и сушку, отличающийся тем, что каолин прокаливают при температуре от 750 до 800°C в течение не менее 1 ч, далее смешивают метакаолин и раствор гидроксида натрия с получением суспензии с мольными соотношениями $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 1 до 5 и $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 95 до 105, после этого проводят гидротермальную кристаллизацию при температуре от 60 до 100°C в течение от 2 до 8 ч при скорости перемешивания не более 400 об/мин, с получением суспензии, которую отфильтровывают с получением маточного раствора, который направляют для оборотного использования, и твёрдого продукта, который сушат при температуре от 150 до 300°C в течение от 0,5 до 2 ч, с получением цеолита 4А.