

Reaktor do syntezy zeolitów, zwłaszcza z popiołów lotnych

Przedmiotem wynalazku jest reaktor do syntezy zeolitów, zwłaszcza z popiołów lotnych, w którym w procesie reakcji zastosowano nadciśnienie.

5 Dotychczas z opisu patentowego PL224734 znany jest wytwarzania zeolitów z popiołów lotnych w reaktorze, obejmujący następujące kroki:

- a) wprowadzenie do reaktora wody,
- b) wprowadzenie do reaktora NaOH, korzystnie w formie granulek,
- c) wprowadzenie do reaktora popiołu lotnego,
- 10 d) podgrzanie mieszaniny wody, NaOH i popiołu lotnego w reaktorze do temperatury od 60°C do 90°C, korzystnie od 75°C do 80°C,
- e) prowadzenie reakcji syntezy zeolitów w reaktorze przez czas od 12 do 72 h, korzystnie od 24 do 36 h,
- f) usunięcie produktu kroku
- 15 g) z reaktora i oddzielenie materiału zeolitowego od roztworu wodnego NaOH.

Mieszaninę reakcyjną w reaktorze naprzemiennie miesza się za pomocą mieszadła oraz wypompowuje się z reaktora i ponownie do niego wprowadza za pomocą pompy i stosuje się następującą sekwencję mieszania mieszaniny reakcyjnej w reaktorze na przemian pompuje się przez 10 minut przy użyciu pompy
20 z wydajnością 100 l/min, oraz miesza się za pomocą mieszadła przez 10 minut, przy obrotach około 450 obr. /min.

W opisie zgłoszenia patentowego US20020106322 (A1) ujawniono proces otrzymywania zeolitów w wyniku kilkustopniowego naprzemiennego ogrzewania/mieszania mieszaniny reakcyjnej i odparowywania nadmiaru wody
25 z tejże mieszaniny. Proces otrzymywania zeolitów prowadzi się w kolejnych reaktorach, zaś proces odparowania wody w destylatorach znajdujących się w ciągu produkcyjnym na wyjściu jednego i wejściu kolejnego reaktora. Składniki: woda, NaOH oraz popiół wprowadzone do pierwszego reaktora miesza się w warunkach temperatury przekraczającej 100°C, korzystnie 150°C i przy ciśnieniu wynoszącym
30 5 atm. Mieszaninę reakcyjną następnie kieruje się do destylatora, po czym pozostała ilość zagęszczonej mieszanki przepompowywana jest do następnego reaktora i proces powtarza się kilkakrotnie, aż do etapu otrzymania w ostatnim reaktorze wyjściowego produktu, który poddaje się końcowej obróbce.

W dokumencie patentowym WO9802384 (A1) ujawniono proces syntezy zeolitu z medium zawierającego zwłaszcza źródło czterowartościowego krzemu, co najmniej kation metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych w postaci wodorotlenku oraz wodę. Reakcja prowadzona jest w reaktorze (lub w kilku reaktorach 5 połączonych szeregowo) zawierającym jedną lub więcej rur przewodzących, gdzie każda z rur zawiera wirnik śrubowy w postaci śruby Archimedes, przy czym oś wirnika śrubowego pokrywa się z osią rury prowadzącej oraz z osią korpusu reaktora. Taka konstrukcja reaktora wprowadziła dwa rodzaje mieszania w obrębie jednego reaktora, mając na celu łatwiejszą stabilizację faz zeolitowych, polepszenie 10 wydajności, w tym obniżenie temperatury prowadzenia procesu do 100°C

Z opisu patentowego PL420936 (A1) znany jest sposób syntezy zeolitów z popiołów powstałych ze spalarni i współspalania biomasy polegający na alkalicznej i hydrotermalnej aktywacji w warunkach podwyższonego ciśnienia charakteryzujący się tym, że do ciśnieniowego reaktora wprowadza się kompozycję popiołu lotnego 15 zawierającego w swym składzie chemicznym składniki tlenkowe w ilości SiO₂ w ilości 20 - 60% wagowych, Al₂O₃ w ilości 2,1 - 13% wagowych, która to kompozycja zawiera popioły powstałe ze spalania i/lub współspalania biomasy, dodaje się czynnik alkaliczny w ilości od 1 do 20 ml na 1 g kompozycji popiołu lotnego, opcjonalnie wprowadza się czynniki modyfikujące, tak otrzymaną mieszaninę miesza 20 się, wstępnie podnosi ciśnienie w układzie reakcyjnym do poziomu 0,1 - 0,6 MPa, utrzymuje układ reakcyjny w tym stanie przez okres od 2 do 10 minut, następnie układ reakcyjny podgrzewa się do temperatury powyżej 70°C ze stałą prędkością przy jednoczesnym wzroście ciśnienia w układzie reakcyjnym do poziomu powyżej 1 MPa, korzystnie do poziomu 1,1 - 1,8 MPa i utrzymuje układ reakcyjny w tym 25 stanie przez okres od 1 - 6 h. Następnie układ reakcyjny chłodzi się ze stałą prędkością, usuwa z układu reakcyjnego nadmiar czynnika alkalicznego, a otrzymany produkt przemywa się wodą o podwyższonej temperaturze, myje do zadanej wartości pH w wodzie popłucznej. W dalszej kolejności suszy się go, przy czym do sporządzenia kompozycji popiołów lotnych do syntezy zeolitów używa się 30 materiałów takich jak: popioły lotne pochodzące ze spalania biomasy w kotłach rusztowych i fluidalnych; popioły lotne pochodzące ze współspalania biomasy w kotłach rusztowych i fluidalnych z węglem, w proporcjach węgla do biomasy od 100:1 do 1:100, mieszanki popiołów lotnych powstałe poprzez zmieszanie popiołów

ze spalania lub współspalania biomasy oraz popiołów ze spalania węgla w odpowiednich proporcjach.

Z opisu zgłoszenia patentowego PL419629 (A1) znany jest sposób przetwarzania odpadów podprocesowych ze spalarni odpadów poprzez syntezę zeolitów w procesie hydrotermalnej obróbki w środowisku alkalicznym. System ten 5
charakteryzuje się tym, że kompozycję odpadów pochodzących z termicznej utylizacji odpadów o wielkości frakcji poniżej 0,2 mm, w której zawartość SiO_2 wynosi od 10 do 40% wagowych, a zawartość Al_2O_3 wynosi od 5 do 25% wagowych, kontaktuje się z czynnikiem alkalicznym w reaktorze ciśnieniowym. Następnie 10
podnosi się ciśnienie wewnątrz reaktora od 0,1 ÷ 1,0 MPa jednocześnie podnosząc temperaturę środowiska reakcji do temperatury nie wyższej niż 200°C. W dalszej kolejności utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w tych warunkach przez okres czasu niezbędny do przereagowania przy jednoczesnym wzroście ciśnienia w środowisku reakcji od 1,0 do 2,0 MPa. W dalszej procedurze mieszaninę reakcyjną chłodzi się, 15
usuwa nadmiar nieprzereagowanego czynnika alkalicznego, otrzymany produkt płucze się wodą i suszy.

Z opisu zgłoszenia patentowego MX2009014260 (A) znany jest hydrotermalny sposób bezpośredniej zeolityzacji popiołu lotnego uzyskanego z przemysłu termoelektrycznego jako produktu ubocznego węgla mineralnego. Sposób według 20
niniejszego wynalazku obejmuje reakcję popiołów lotnych w warunkach hydrotermalnych z wodorotlenkiem metalu w określonym stosunku; mieszanina odczynników jest bezpośrednio poddawana procesowi hydrotermalnemu z mieszaniem lub bez mieszania w temperaturze od około 175 °C i przez okres do 24 h. Tak otrzymane zeolity przemywa się wodą dejonizowaną, suszy i pakuje 25
w szczelnie zamkniętym pojemniku.

Z dokumentu RU2580723 (C1) znany jest sposób wytwarzania syntetycznego typu strukturalnego zeolitu Rho. Proces syntezy obejmuje przygotowanie mieszaniny reakcyjnej: najpierw zmieszanie wody, eteru koronowego, wodorotlenku cezu i wodorotlenku sodu, następnie dodanie glinianu sodu i mieszanie do jednorodnego 30
stanu, dodanie do otrzymanej mieszaniny dwutlenku krzemu SiO_2 w postaci 40% zol i mieszanie do uzyskania jednorodnej żelowej konsystencji. Żel poddaje się starzeniu, a następnie obróbce hydrotermalnej przez 24-48 h z mieszaniem za

pomocą mieszadła łopatkowego z szybkością $N = 200$ obr/min w temperaturze $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ i ciśnieniu autogenicznym 1,4-4 bar.

Z opisu zgłoszenia patentowego US2014056805 (A1) znany jest sposób wytwarzania mezoporowatego zeolitu. Metoda ta obejmuje następujące etapy:

- 5 1) tworzenie syntetycznego żelu zeolitowego przez zmieszanie prekursora krzemionki, prekursora glinu i wody i starzenie uzyskanej mieszaniny w temperaturze $20\text{-}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 1-24 h. Na tym etapie następuje dostosowanie pH do 11,0-12,0 przez dodanie kwasu, po zmieszanu prekursora krzemionki, prekursora glinu i wody przed starzeniem mieszaniny.
- 10 2) przeprowadzenie syntezy zeolitu przez poddanie syntetycznego żelu zeolitowego reakcji hydrotermalnej w zakresie temperatur $100\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez okres reakcji 1-7 h.
- 3) ochłodzenie zsyntetyzowanego zeolitu do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ lub mniej, dodając do niego zasadowy roztwór, mieszając razem i poddając go reakcji w $20\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}$. W ten sposób otrzymując mezoporowatą zawiesinę zeolitu;
- 15 4) przemywanie zawiesiny mezoporowatego zeolitu wodą, suszenie i wypalanie.

Celem wynalazku jest otrzymywanie dużych ilości zeolitów w jednym cyklu produkcyjnym przy obniżonym koszcie jednostkowym produkcji.

Istotą reaktora do syntezy zeolitów zwłaszcza z popiołów lotnych według
20 wynalazku jest to, że składa się z horyzontalnie umieszczonej komory roboczej, pochylonej w stosunku do podłoża pod kątem ostrym, która zamocowana jest poprzez elastyczne łączniki pochylone do podstawy pod kątem ostrym. Pomiędzy podstawą a komorą roboczą znajduje się napęd posuwisto-zwrotny. Wewnątrz komory roboczej znajduje się sito o niskiej retencji, ułożone poziomo w stosunku do
25 komory roboczej, pod którym znajduje się króciec napowietrzający. W górnej części komory roboczej znajduje się kolektor napowietrzający połączony z króćcem napowietrzającym. Na jednym z końców komory roboczej znajduje się wlot substratów reakcji, zaś po przeciwnej stronie znajduje się wylot zeolitów.

Korzystnym skutkiem zastosowania wynalazku jest otrzymywanie dużych
30 ilości zeolitów z popiołów lotnych w jednym cyklu produkcyjnym, poprzez równomierne rozprowadzanie wewnątrz reaktora substratów i możliwość jej opróżniania, co uzyskano poprzez zastosowanie ruchu posuwisto-zwrotnego. Horyzontalny układ reaktora umożliwi mieszanie substratów z wykorzystaniem

powietrza. Możliwe jest zastosowanie wynalazku w wersji o wymiarach umożliwiających jego przewożenie na ciężarówkach, co umożliwia jego transport i zastosowanie w mobilnych zakładach produkcyjnych.

Wynalazek w przykładzie wykonania został przedstawiony na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia reaktor w widoku z boku, zaś fig. 2 – reaktor w przekroju poprzecznym wzdłuż linii A-A.

Wynalazek w przykładzie wykonania składa się z horyzontalnie umieszczonej walcowej komory roboczej 1 o wymiarach $L = 7$ m i średnicy wewnętrznej $D = 1,2$ m. Komora pochylona jest w stosunku do podłoża pod kątem $\alpha = 0,5^\circ$, która zamocowana jest poprzez dwanaście elastycznych łączników 2 w postaci sprężyn. Są one pochylone do podstawy 3 pod kątem $\beta = 25^\circ$. Pomiędzy podstawą 3 a komorą roboczą 1 znajduje się napęd posuwisto-zwrotny 4 w postaci wału z mimośrodem przekazującym ruch na reaktor za pomocą elementu łożyskowanego na mimośrodku. Wewnątrz komory roboczej 1 znajduje się sito 5 o retencji $90 \mu\text{m}$, ułożone poziomo w stosunku do komory roboczej 1. Pod sitem 5 znajdują się króćce napowietrzające 6 w postaci prostych rur podłączonych poprzez kolektor napowietrzający 7 do wentylatora boczno-kanalowego 10. Kolektor napowietrzający 7 znajduje się w górnej części komory roboczej 1 i posiada postać cylindra. Pozwala on na równomiernie rozdzielenie powietrze na króćce napowietrzające 6. Na jednym z końców komory roboczej 1 od góry znajduje się wlot substratów reakcji 8, zaś po przeciwnej stronie od czoła komory roboczej 1 znajduje się wylot zeolitów 9.

Działanie reaktora do syntezy zeolitów z popiołów lotnych polega na tym, że przez wlot substratów reakcji podaje się partie popiołu lotnego. Następnie wprawia się komorę roboczą 1 w ruch posuwisto zwrotny w kierunku jego osi za pomocą napędu elektrycznego 4. Wskutek tego materiał jest transportowany wzdłuż sita 5, celem równomiernego rozprowadzenia go w reaktorze. Następnie mieszaninę substratów i popiołu zalewa się wodnym roztworem wodorotlenku sodu. Zachodzi reakcja chemiczna w wyniku której powstaje produkt. Zeolit jest odbierany poprzez wylot 9. Podczas trwania procesu syntezy okresowo zostaje podawane powietrze z wentylatora 10 za pomocą króćców 6 pod sito 5. Ma to na celu wymieszanie substratów i popiołu lotnego z wodnym roztworem wodorotlenku sodu.

Wykaz oznaczeń:

1. Komora robocza
2. Łącznik
3. Podstawa
4. Napęd posuwisto-zwrotny
5. Sito
6. Króciec napowietrzający
7. Kolektor napowietrzający
8. Wlot substratów
9. Wylot
10. Wentylator boczno-kanalowy