

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
P.R.I.

OPIS PATENTOWY

68 241

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12i,33/28

Zgłoszono: 06.VIII.1970 (P 142 698)

Pierwszeństwo: _____

MKP C01b 33/28

Opublikowano: 10.VI.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jerzy Chachulski, Ludwik Kornblit
Właściciel patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków /Polska/

Sposób dezaktywowania centrów katalitycznie aktywnych w syntetycznych zeolitach i sitach molekularnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób dezaktywowania centrów katalitycznie aktywnych w syntetycznych zeolitach i sitach molekularnych, zdolnych do selektywnej adsorpcji różnych związków chemicznych, szczególnie przydatnych do zastosowania w procesach rozdzielania i oczyszczania związków organicznych oraz w procesach rozdzielania związków organicznych od nieorganicznych.

Znane sposoby otrzymywania sit molekularnych (zeolitów różnych typów) polegają na hydrotermalnej krystalizacji wodnych roztworów i (lub) zawiesin różnych substancji będących źródłem SiO_2 , Al_2O_3 i tlenków metali alkalicznych lub ziem alkalicznych.

Krystalizacji poddawane są bądź bezpostaciowe żele, bądź też uformowane już wstępnie granulaty w postaci wałeczków, kulek itp. Syntetyczne zeolity otrzymuje się na tej drodze zwykle w postaci glinokrzemianów sodu i (lub) potasu.

W zależności od przewidywanego zastosowania poddaje się je następnie wymianie jonowej zastępując część jonów jednowartościowych, głównie sodu, innymi jonami jedno, lub dwu i trójwartościowymi - najczęściej jonami: potasu, wapnia, magnezu, manganu, srebra, miedzi, metali ziem rzadkich itp.

Otrzymane zeolity, o ile nie zostały uprzednio uformowane, miesza się z lepiszczem, które stanowią najczęściej gliny typu kaolinitów lub bentonitów, mieszaniny soli wytłaczające wodorotlenek glinu lub żel krzemionkowy, a następnie formuje się granulki o dowolnym kształcie, suszy i wypala. Wymianę jonową z roztworami odpowiednich soli można też prowadzić na uformowanych z odpowiednim lepi-

2

szcem zeolitach tak zwanych sitach molekularnych wszystkich typów. Tak otrzymane sita molekularne mają dobre właściwości sorpcyjne i dobrą wytrzymałość mechaniczną, ale wykazują właściwości katalityczne, niepożądane w procesach rozdzielania związków organicznych lub nieorganicznych od organicznych, w efekcie których następuje polimeryzacja, kraming lub dysproporcjonowanie, co doprowadza do pokrycia zewnętrznej i wewnętrznej powierzchni sit molekularnych warstwą nielotnych produktów polimerizacji lub koksopodobnych, które uniemożliwiają lub utrudniają adsorpcję i desorpcję, to jest zjawiska będące podstawą zastosowania sit molekularnych w procesach rozdzielania związków organicznych lub nieorganicznych od organicznych. Występowanie takiego działania przypisuje się obecności w sitach molekularnych centrów aktywnych.

Znane są sposoby dezaktywowania właściwości katalitycznych zeolitów przez zmniejszanie ilości centrów aktywnych w zeolitach typu 4A i 5A, a także w uformowanych sitach molekularnych typu 5A przez zastosowanie do przemiany wodnych roztworów wodorotlenku potasowca lub kontaktowanie otrzymanych w znany sposób sit molekularnych 5A z bezwodnym alkoholowym roztworem alkaliów lub alkoholów. Zabiegi te jednak komplikują technologię produkcji i zastosowania zeolitów oraz uformowanych sit molekularnych, a także nie doprowadzają do całkowitego zubożnienia centrów kwasowych z uwagi na ich różny charakter, niemożność stosowania w praktyce odpowiednio stężonych reagentów i konieczność usuwania nadmiaru reagentów z sit molekularnych przed ich zastosowaniem do roz-

działu związków organicznych i nieorganicznych od organicznych.

Sita molekularne pokryte polimerami lub koksem tracą swoje właściwości dyfuzyjne i sorpcyjne i wymagają reaktywacji przez wypalanie osadzonych na nich związków w obecności gazów zawierających tlen, powietrza lub tlenu w temperaturze 400–650°C. Zabieg ten wpływa niekorzystnie na żywotność sit molekularnych, wymaga ścisłej kontroli parametrów, komplikuje technologię procesów rozdzielu, zmniejsza przerobowość aparatury i podnosi koszty procesu.

Stwierdzono, że można otrzymać sita molekularne wszystkich typów nie katalizujące lub katalizujące tylko w minimalnym stopniu reakcje polimeryzacji, krakingu i desorpcjonowania, przez pozabawienie ich częściowo lub całkowicie centrów kwasowych na drodze odpowiednio prowadzonej dezaktywacji.

W sposobie według wynalazku sita molekularne dowolnego typu, niezależnie od sposobu ich wyprodukowania, poddaje się w podwyższonej temperaturze działaniu par metali alkalicznych lub ich lotnych związków, przy czym sita te muszą być wstępnie poddane obróbce w znany sposób dla usunięcia zaadsorbowanych związków, głównie wody. Obróbka taka polega na ogrzaniu sit molekularnych do temperatury 350–600°C w strumieniu osuszonego gazu obojętnego lub pod próżnią. Na tak przygotowane sita molekularne działa się w temperaturze 200–650°C, korzystnie 350–450°C, parami jednego z metali alkalicznych i (lub) ich lotnych związków, pod próżnią, lub w strumieniu gazów (par) obojętnych lub gazów (par) tworzących z wymienionymi metalami lotne związki. Korzystne jest stosowanie par metali alkalicznych i (lub) ich amidków i (lub) ich wodoroków. Na 1000 g zeolitu (sit molekularnych) stosuje się ilości naniesionego reagenta w przeliczeniu na metal, wynoszące 1–10 g, korzystnie 2,5–5 g metalu alkalicznego. Proces ten może być prowadzony zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym, jak i pod ciśnieniem zwiększonym lub pod próżnią. Proces może przebiegać w warunkach statycznych, lecz korzystniejsze jest prowadzenie go w warunkach dynamicznych. Dla warunków dynamicznych reagent winien być doprowadzony do zeolitu w okresie czasu nie mniejszym niż 0,1 godziny, korzystnie 1–12 godzin, może być jednak doprowadzony sukcesywnie również w czasie eksploatacji sit przez cały czas trwania procesu stosowania sit molekularnych do rozdzielu mieszanin związków, jednak w ilości nie większej niż 10 g metalu na 1000 g zeolitu (sit molekularnych) w ciągu 1000 godzin pracy sit molekularnych.

Przykład I. Zeolit 4A aktywuje się w znany sposób w celu usunięcia zaadsorbowanych związków, a następnie poddaje się działaniu par sodu pod próżnią 3 mm Hg w temperaturze 450°C przez 0,2 godziny, stosując sód w ilości 1,5 g na 1000 g aktywowanego zeolitu.

Przykład II. Zeolit 3A aktywuje się w znany sposób w celu usunięcia zaadsorbowanych związków, a następnie poddaje działaniu par potasu w strumieniu wodoru w temperaturze 550°C przez 1,0 godzinę, stosując potas w ilości 1,5 g na 1000 g aktywowanego zeolitu.

Przykład III. Sita molekularne 5A aktywuje się w znany sposób w celu usunięcia zaadsorbowanych związków, a następnie poddaje działaniu par amidku sodowego przez 12 godzin w temperaturze 450°C w strumieniu azotu,

stosując amidek sodowy w ilości 5 g na 1000 g sit molekularnych.

Przykład IV. Sita molekularne 13X aktywuje się w znany sposób w celu usunięcia zaadsorbowanych związków, a następnie poddaje działaniu mieszaniny par amidku sodu i amidku potasu w stosunku wagowym jak 1 : 1 przez 5 godzin w temperaturze 250°C w strumieniu amoniaku, stosując mieszaninę amidku w ilości 10 g na 1000 g sit molekularnych.

Przykład V. Sita molekularne 5A po wypaleniu osadzonych na nich polimerów lub związków koksopodobnych poddaje się działaniu par sodu i potasu w strumieniu wodoru przez dalszy okres ich eksploatacji w temperaturze prowadzonego procesu, stosując sód i potas w stosunku wagowym jak 9 : 1 i dozując pary metali w ilości 10 g na 1000 g sit molekularnych w ciągu 1000 godzin eksploatacji.

Zeolity lub sita molekularne dowolnego typu poddane dezaktywacji centrów katalitycznie aktywnych według przykładów I–V zachowują swoją zdolność selektywnego sorbowania związków organicznych i nieorganicznych w stopniu nie zmienionym w stosunku do zeolitów lub sit molekularnych nie poddanych usunięciu centrów katalitycznie aktywnych. Zeolity lub sita molekularne poddane dezaktywacji sposobem według przykładów I–V zachowują swoją zdolność selektywnego sorbowania związków organicznych i nieorganicznych przez czas dłuższy niż sita nie poddane takiej obróbce, co wynika z dezaktywacji centrów kwasowych.

Centra te obecne w zeolitach i sitach molekularnych nie poddanych obróbce według wynalazku powodują występowanie reakcji krakingu, polimeryzacji i innych reakcji skręcających czas efektywnej pracy sit molekularnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób dezaktywowania centrów katalitycznie aktywnych w syntetycznych zeolitach i sitach molekularnych dowolnych typów, szczególnie przydatnych w procesach rozdzielu związków organicznych lub nieorganicznych od organicznych w temperaturze 30–450°C, **znamienny tym**, że na otrzymanym w znany sposób zeolitu lub formowane sita molekularne dowolnego typu, po zaktywowaniu ich w znany sposób przez desorpcję zaadsorbowanych związków organicznych lub nieorganicznych, lub po wypaleniu osadzonych na nich związków, działa się parami metali alkalicznych, lub związków tych metali, stosowanymi pojedynczo lub w mieszaninie w temperaturze 200–650°C, korzystnie 350–450°C, przy czym na 1000 g zeolitu nanosi się 1–10 g, korzystnie 2,5–5 g metalu.

2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że nanoszenie metalu na zeolity lub sita molekularne prowadzi się w atmosferze gazów lub par nie tworzących z nanoszonymi metalami związków chemicznych.

3. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w atmosferze gazów i (lub) par tworzących z metalami alkalicznymi związki lotne.

4. Sposób według zastr. 1–3, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w trakcie rozdzielu na sitach molekularnych związków organicznych lub związków nieorganicznych od organicznych.