



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

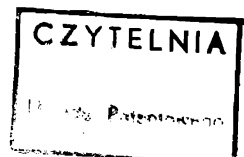
Int. Cl.³ C01B 33/26

Zgłoszono: 10.12.79 (P. 220284)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 06.10.80

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982



Twórca wynalazku: Jadwiga Parasiewicz-Kaczmarek

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Jagielloński,
Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania preparatów mordenitowych o poszerzonych porach

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania preparatów mordenitowych o poszerzonych porach na drodze wymiany jonowej i dealuminacji.

Mordenit należy do zeolitów bardzo interesujących nowoczesną chemię znajdując zastosowanie jako adsorbent, katalizator względnie nośnik katalizatora. Jego wysoka termostabilność i kwasoodporność związana jest z charakterystyczną dlań budową krystaliczną i najwyższą wśród zeolitów zawartością krzemionki. Zastosowanie ma tak naturalny jak i syntetyczny mordenit.

Wzór syntetycznego mordenitu w formie sodowej jest następujący: $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 10 \text{SiO}_2 \times 6.7 \text{H}_2\text{O}$.

Mordenit zalicza się do układu rombowego o długości parametrów sieciowych wynoszących w Å $a = 18,13$; $b = 20,49$; $c = 7,52$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Glinokrzemianowa krystaliczna sieć przestrzenna mordenitu zbudowana jest z tetraedrów krzemo- i glinotlenowych, a ładunek zubożony przez kationy, np. sodowe. Tetraedry glino- i krzemotlenowe łączą się z sobą poprzez wspólne atomy tlenu tworząc pierścienie 12-, 8-, 5-, i 4-członowe. Układ pierścieni tworzy kanały. Kanały utworzone przez pierścienie 12- i 8-członowe mają w przybliżeniu kształt eliptyczny o długościach osi odpowiednio $a = 6,95 \text{ Å}$ i $b = 5,81 \text{ Å}$ oraz $a = 4,72 \text{ Å}$ i $b = 3,87 \text{ Å}$.

Kanał sieciowy zbudowany z 12-członowych pierścieni (kanał główny) tworzy prosty eliptyczny cylinder równoległy do osi c i jest połączony z bocznymi kanałami, w których skład wchodzi ośmioczłonowe pierścienie równoległe do osi b . Układ ten tworzy system kanałów i nisz.

W zależności od warunków syntezy otrzymuje się dwie formy mordenitu, różniące się własnościami sorpcyjnymi a nierozróżnialne metodami rentgenograficznymi. Nazwano je mordenitem „wąsko”- i „szeroko”-porowatym.

Wąskoporowaty mordenit, wymyty gorącą wodą, przypuszczalnie od resztek ługu macierzystego pochodzącego z syntezy, staje się szerokoporowatym. Taka operacja jest jednym ze sposobów otrzymywania preparatów mordenitowych „szerokoporowatych”.

Drugim ze sposobów jest przeprowadzenie operacji wymiany jonowej na kationy o mniejszych rozmiarach. Kationy o dużym promieniu jonowym blokują wejście do wnętrza kanału. Wymianę jonową stosuje się dlatego, że obecność kationów metalicznych jednowartościowych czyni na ogół mordenit nieaktywnym katalitycznie. Zamiana tych kationów, zwykle sodowych, na inne, szczególnie na wodorowe lub amonowe a następnie wodorowe, zwiększa dostępność i pojemność sorpcyjną a także dostarcza aktywny w wielu procesach, bardzo selektywny katalizator.

Innym sposobem poszerzania kanałów mordenitu czyli zwiększenia jego pojemności sorpcyjnej jest przeprowadzenie procesu dealuminacji. Właściwie przeprowadzony taki proces pozwala na zachowanie sieci krystalicznej a równocześnie dostarcza cały szereg preparatów bardzo aktywnych katalitycznie w wielu procesach, o różnym stopniu dealuminacji wyrażonym jako stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ powyżej 10, i o różnej pojemności sorpcyjnej i wielkości kanałów.

Sposobem będącym przedmiotem wynalazku, otrzymywania preparatów mordenitowych o poszerzonych kanałach i zwiększonej pojemności sorpcyjnej, jest metoda polegająca na wprowadzeniu jonów wodorowych drogą wymiany jonowej i zarazem na przeprowadzeniu lekkiej dealuminacji, oraz, w następnym etapie, na usunięciu niewielkiej ilości krzemionki. Stwierdzono, że otrzymuje się preparaty mordenitowe o poszerzonych porach i zachowanej strukturze krystalicznej, jeżeli po przeprowadzeniu wymiany jonowej na jony wodorowe i dealuminacji preparatów aż do stosunku molowego $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 < 20$, tak otrzymany produkt podda się następnie działaniu roztworu NaOH dla wprowadzenia kationów Na i odkrzemowaniu dla obniżenia stosunku molowego $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ do wartości mniejszej niż wartość wodorowego i dealuminowanego preparatu mordenitowego. Końcowy ten produkt o zachowanej strukturze krystalicznej może być następnie dalej modyfikowany na przykład drogą wymiany jonowej. Przeprowadzenie do formy wodorowej z zachowaniem otrzymanego stosunku molowego $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ dogodnie dokonuje się drogą wymiany na jony NH_4 i wygrzewaniem preparatu w około 550°C .

Przykład d. 54,56 g mordenitu klimatyzowanego NaM-II- umieszczono w kolbie trójszyjnej o pojemności 750 ml. Dodano 69,59 ml 2n kwasu solnego i dopełniono wodą destylowaną do 1/3 objętości kolby dla swobodnego mieszania. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej $20-25^\circ\text{C}$ przez okres 3 godzin. Całość mieszano mieszadłem mechanicznym z regulowaną ilością obrotów. Następnie natychmiast osad odsączono i przemyto wodą destylowaną aż do ujemnej próby na obecność jonów Cl^- w przesączu. Otrzymany preparat suszono w powietrzu. Wyjściowym reagentem był handlowy sodowy mordenit NaM-II-101 produkcji radzieckiej. W skład, w % wagowych, użytej szarży produkcyjnej wchodziły następujące składniki wyrażone jako tlenki:

Al_2O_3	11,56;
Na_2O	8,50;
K_2O	0,05;
CaO	0,28;
Fe_2O_3	0,07;

a stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ wynosił 11,67.

W wyniku przeprowadzonej operacji otrzymano formę wodorową dealuminowanego mordenitu o stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,52$ i dla celów roboczych oznaczono ją symbolem HM/I/. 21,79 g preparatu HM/I/ klimatyzowanego i otrzymanego w wyżej opisany sposób wprowadzono do kolby trójszyjnej o pojemności 750 ml, którą umieszczono na łaźni wodnej. Preparat zalano 436 ml 0,1994 N NaOH. Całość mieszano mieszadłem mechanicznym z regulowaną szybkością obrotów. Temperaturę reagentów utrzymywano w granicach $40-50^\circ\text{C}$. Proces prowadzono 2 godziny. Po reakcji mieszaninę reagentów rozdzielono na lejku ze spiskiem szklanym. Osad natychmiast przemyto wodą destylowaną aż do obojętnego odczynu przesączu. Produkt suszono na powietrzu, oznaczono go tu jako NaM/II/.

Produkt NaM/II/ posiada charakteryzujące następujące stosunki molowe: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 14,42$ i $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,86$. Otrzymaną formę sodową mordenitu NaM/II/ około 10 g zalano 250 ml 2 N NH_4OH w temperaturze pokojowej i po zamieszaniu odstawiono na przeciąg 3-4 godz. po czym ciecz zlewano i zalewano nową porcją roztworu NH_4Cl . Powyższą czynność powtórzono jedenaście razy. Następnie mieszaninę reagentów rozdzielono na lejku ze spiekim szklanym i dokładnie wymyto wodą destylowaną do zaniku odczynu na Cl^- w przesączu. Otrzymany produkt wygrzewano w piecu muflowym w cienkiej warstwie w 550°C około 6 godzin. Produkt oznaczono jako HM/II/.

Metodą dynamiczną w temperaturze 20°C oznaczono pojemność sorpcyjną wody i benzenu omawianych preparatów. Próbkę przed sorpcją aktywowano wygrzewaniem w 350°C przez 4 godziny w piecu muflowym w naczynkach adsorpcyjnych. (Tabela I).

Tabela I

próbka	mol. $\text{SiO}_2 /$ Al_2O_3	sorpcja, w cm^3/g					
		wody dla p/ps =			benzenu dla p/ps		
		0,05	0,4	$\approx 1,0$	0,05	0,4	0,8
NaM/I/	11,69	0,0875	0,1025	0,1317	0,0446	0,0576	0,0674
HM/II/	15,52	0,1006	0,1384	0,1878	0,1162	0,1318	0,1461
NaM/II/	14,42	0,0893	0,1189	0,1832	0,0469	0,0737	0,1045
HM/II/	14,42	0,0778	0,1378	0,2371	0,0915	0,1230	0,1752

Otrzymane dane przeliczono na lg wyjściowego mordenitu sodowego tj. oznaczonego symbolem NaM/I/, wygrzanego uprzednio w 350°C przez 4 godziny. Dane przytoczono w tabeli II.

Otrzymane wyniki świadczą wyraźnie o wzroście promieni kanałów porowatych i objętości porów, tak dla formy wodorowej (HM-II), jak i sodowej NaM(II) mordenitu.

Tabela II

próbka	mol. SiO ₂ / Al ₂ O ₃	sorpccja, w cm ³ /g					
		wody dla p/ps =			benzenu dla p/ps		
		0,05	0,4	~ 1,0	0,05	0,4	0,8
NaM/I/	11,69	0,0875	0,1025	0,1317	0,0446	0,0576	0,0674
HM/II/	15,52	0,0894	0,1230	0,1670	0,1033	0,1172	0,1299
NaM/II/	14,42	0,0818	0,1089	0,1678	0,0430	0,0675	0,0957
HM/II/	14,42	0,0677	0,1199	0,2063	0,0796	0,1070	0,1524

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania preparatów mordenitowych o poszerzonych porach na drodze wymiany jonowej, dealuminacji i odkrzemowania, **znamienny tym**, że mordenit zamienia się w formę wodorową i dealuminowaną o stosunku molowym SiO₂:Al₂O₃<20, a następnie otrzymany tak produkt poddaje się działaniu roztworu NaOH dla wprowadzenia jonów Na i obniżenia stosunku molowego SiO₂:Al₂O₃ do wartości mniejszej niż wartość wodorowego i dealuminowanego preparatu mordenitowego.