



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.09.73 (P. 165314)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 1.04.1977

MKP C01b 33/28

Int. Cl.² C01B 33/28

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
1 11 11 11 11 11 11 11 11 11

Twórcy wynalazku: Ludwik Kornblit, Jerzy Chachulski, Edward Tomeczko, Kazimierz Lewandowski

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania kationowych modyfikacji sit molekularnych typu fojazytu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kationowych modyfikacji sit molekularnych typu fojazytu przeznaczonych do rozdzielu związków organicznych.

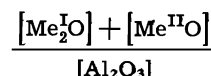
Znane są sposoby otrzymywania kationowych modyfikacji syntetycznych fojazytów np. zeolitu X przez działanie roztworami odpowiednich soli na zeolity sodowe. Otrzymane zeolity, w których część jonów sodowych została zastąpiona innymi jonami miesza się z lepiszczem, które stanowią najczęściej glinki typu kaolinitów lub bentonitów, a następnie formuje w granulki o dowolnym kształcie, suszy i wypala. Tak otrzymane sita molekularne mają dobre własności sorpcyjne i mechaniczne, ale użyte do rozdzielu węglowodorów katalizują reakcje polimeryzacji, odwodornienia, krakowania i dealkilacji co doprowadza stopniowo do zakokszowania adsorbenta i utraty jego specyficznych własności sorpcyjnych. Występowanie takiego działania katalitycznego przypisuje się obecności w sitach kwasowych centrów aktywnych. Dużą aktywność katalityczną mogą wykazywać występujące w lepiszczu i zeolicie zanieczyszczenia metaliczne, głównie żelazo, a także zanieczyszczenia tego typu wprowadzane w trakcie obróbki.

Sita molekularne typu fojazytu pokryte koksem tracą swoją aktywność i wymagają reaktywacji przez wypalanie w temperaturze 360—600°C w obecności tlenu. Zabieg ten nie wpływa korzystnie na żywotność złoża sit, komplikuje technologię rozdzie-

2

lu i podnosi koszt procesu. Okazało się, że można uzyskać jonowo zmodyfikowane sita typu fojazytu w taki sposób by wykazywały one jedynie minimalne oddziaływania katalityczne.

W sposobie według wynalazku poddaje się wymianie jonowej wyselekcjonowany zeolit o strukturze fojazytu (typy X oraz Y) nie zawierający zanieczyszczeń krystalicznych i większych ilości fazy bezpostaciowej. W zeolicie tym molowy stosunek



musi być zbliżony do jedności. Na tak dobrany zeolit działa się roztworem soli metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych lub roztworem soli Zn, Cd, Pd lub ich mieszaniną o stężeniu 0,2—20% wagowych korzystnie chlorku (chlorków) lub azotanu (azotanów) o stężeniu 1—10%. Roztwór ten przed użyciem go do konwersji zeolitu poddaje się specjalnej obróbce polegającej na dodaniu w razie potrzeby niewielkich ilości utleniacza i następnie dodaniu drobno-sproszkowanych tlenków i (lub) wodorotlenków metali alkalicznych i (lub) metali ziem alkalicznych i (lub) Zn, Cd, Pb. Po dobrym wymieszaniu uwalnia się roztwór od niewielkich ilości osadu. W ten sposób uzyskuje się alkaliczny roztwór soli metalu o pH w granicach 7,5—12, co zapobiega hydrolitycznemu rozkładowi zeolitu, tworzącemu centra kwaśne katalitycznie aktywne w czasie prowadzenia wymiany jonowej.

Operację tą prowadzi się w temperaturze 10–95°C korzystnie 20–80°C dobierając ilości i skład reagentów oraz ilość stopni obróbki w ten sposób, aby otrzymać wymaganą selektywność adsorbenta w konkretnym procesie rozdzielu.

Otrzymane w powyższy sposób jonowo modyfikowane zeolity o strukturze fojazytu można zgranulować przy użyciu lepiszcza, przy czym lepiszcze to winno zawierać jedynie nieznaczne ilości metali VIII grupy, Cr, V, Mn, Cu, Mo. Woda dla procesu formowania jest przygotowywana przez zadanie jej wodorotlenkami lub tlenkami podanych metali dla otrzymania pH 7,5–12.

Otrzymane w powyższy sposób i uformowane zmodyfikowane sita molekularne o strukturze fojazytu mogą być zastosowane w procesach rozdzielu substancji organicznych, szczególnie korzystnie w procesach prowadzonych w temperaturach wyższych od temperatury otoczenia w fazie ciekłej, parowej i (lub) gazowej.

Sposób według wynalazku można stosować niezależnie lub łącznie z innymi metodami dezaktywacji centrów katalitycznie aktywnych w sitach molekularnych typu fojazytu.

Przykład I. W 3 m³ wody rozpuszcza się 150 kg technicznego chlorku wapnia, dodaje 2,5 dm³ H₂O, a następnie wprowadza 2 kg sproszkowanego CaO. Miesza się powstałą zawiesinę przez 2 godziny, a następnie uwalnia od niewielkiej ilości osadu. Do tak przygotowanego roztworu wysypuje się 100 kg zeolitu typu 13X, który zawiera 20% wody. Przy ciągłym mieszaniu zawiesinę ogrzewa się do temperatury 80°C i utrzymuje w niej nadal mieszając przez 4 godziny. Po upływie tego czasu odsąca się osad otrzymanego zmodyfikowanego zeolitu, będącego wapniowo-sodową odmianą fojazytu typu X znaną pod nazwą 10X lub CaX, przemycia wodą zdemineralizowaną, suszy i formuje z 20% lepiszcza zawierającego mniej niż 2% metali ciężkich. Uformowane granulki suszy się, a następnie kalcynuje w temperaturze 550°C przez 8 godzin. Otrzymany adsorbent posiada minimalne własności katalityczne i może być użyty np. do oddzielenia 1,3, 5 trójetylobenzenu od jego izomerów.

Przykład II. W 600 ml wody destylowanej rozpuszcza się 17 g czystego BaCl₂ i 13 g czystego KCl i przez dodatek niewielkich ilości KOH do-

prowadza się pH do poziomu 9,5–10,5. Po dobrym wymieszaniu uwalnia się roztwór od niewielkich ilości osadu i do tak przygotowanego roztworu wysypuje 100 g uwodnionego zeolitu Y o stosunku

5 molowym $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5,0$. Przy ciągłym mieszaniu za-

wiesinę ogrzewa się do temperatury 70°C i utrzymuje w niej, nadal mieszając, przez 3,5 godziny. Po upływie tego czasu odsąca się osad zmodyfikowanego zeolitu będącego barowo-potasowo-sodową odmianą fojazytu typu Y, przemycia wodą destylowaną, suszy i formuje oraz kalcynuje w sposób podany w przykładzie I.

Otrzymany adsorbent posiada minimalne własności katalityczne i może być użyty np. do rozdzielu związków aromatycznych o 8 atomach węgla.

Zastrzeżenia patentowe

20 1. Sposób wytwarzania kationowych modyfikacji sit molekularnych typu fojazytu przez poddanie wymianie jonowej zeolitu o strukturze fojazytu typu X lub Y, następnie formowanie granulek, suszenie ich i kalcynowanie, **znamienny tym**, że poddaje się wymianie jonowej zeolit nie zawierający zanieczyszczeń krystalicznych i większych ilości fazy bezpostaciowej, w którym stosunek molowy:

$$\frac{[\text{Me}^{\text{I}}\text{O}] + [\text{Me}^{\text{II}}\text{O}]}{[\text{Al}_2\text{O}_3]} \approx 1$$

30 przy czym na zeolit działa się roztworem soli metalu alkalicznego i (lub) ziem alkalicznych i (lub) Zn, Cd i Pb o stężeniu 0,2–20% wagowych, korzystnie chlorków i (lub) azotanów o stężeniu 1–10%, który to roztwór przed użyciem traktuje się drobno sproszkowanymi tlenkami i (lub) wodorotlenkami metali alkalicznych i (lub) ziem alkalicznych i (lub) Zn, Cd, Pb i filtruje.

40 2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że roztwór do traktowania zeolitu przez obróbkę tlenkami i (lub) wodorotlenkami poddaje się działaniu środka utleniającego.

45 3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w celu otrzymania wapniowo-sodowej odmiany zeolitu X i Y stosuje się takie ilości reagentów żeby w produkcie gotowym otrzymać stosunek molowy:

$$\frac{[\text{CaO}]}{[\text{CaO}] + [\text{Na}_2\text{O}]} = 0.75 - 0.95$$