



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.06.73 (P. 163466)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1977

MKP C01b 33/28

Int. Cl.²
C01B 33/28

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Ludwik Kornblit, Jerzy Chachulski, Edward Tomeczko

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

Sposób wytwarzania sit molekularnych typu 5A lub 3A

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sit molekularnych typu 5A lub 3A szczególnie przydatnych do stosowania w procesach rozdzielania i oczyszczania związków organicznych.

Znane są sposoby otrzymywania tych typów sit molekularnych przez działanie na zeolity typu 4A roztworami: chlorku wapnia (dla sit 5A) i chlorku potasu (dla sit 3A). Otrzymane zeolity sodowo-wapniowe (typ 5A) lub sodowo-potasowe (typ 3A) 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 rozdzielania lub oczyszczania (np. suszenia) węglowodorów katalizują reakcje polimeryzacji, odwodornienia krakowania i dealkilacji co doprowadza do zakoksovania adsorbenta i utraty przez niego pierwotnych własności sorpcyjnych. Występowanie takiego działania katalitycznego przypisuje się obecności w sitach kwasowych centrów aktywnych. Dużą aktywność katalityczną mogą mieć także występujące w lepiszczu i w zeolicie zanieczyszczenia metaliczne, głównie żelazo, a także zanieczyszczenia tego typu wprowadzane w trakcie obróbki. Sita molekularne pokryte koksem tracą swoją aktywność i wymagają reaktywacji przez wypalenie w temperaturze 360—600°C w obecności tlenu. Zabieg ten nie wpływa korzystnie na żywotność złoża sit. komplikuje technologię oczyszczania

2

lub rozdzielu, zmniejsza przerobowość aparatury i podnosi koszty procesu.

Znane są metody zmniejszania katalitycznych właściwości sit molekularnych opisane w patentach 53708 i 68241 lecz okazało się, że można uzyskać wstępnie zdecydowane zmniejszenie katalitycznych oddziaływań sit molekularnych w prostszy sposób.

Sposobem według wynalazku poddaje się wymianie jonowej wyselekcjonowany zeolit sodowy typu 4A praktycznie nie zawierający zanieczyszczeń kryształicznych i większych ilości fazy bezpostaciowej. Zeolit ten w sposób umiarkowany przemycza się po ługu pokrystalicznym. Na zeolit ten działa się w celu otrzymania zeolitu typu 5A roztworem soli metalu ziem alkalicznych lub ich mieszaniny o stężeniu 0,2—20% wagowych, korzystnie chlorku lub azotanu. Roztwór ten przed użyciem go do konwersji zeolitu poddaje się specjalnej obróbce przez wprowadzenie niewielkich ilości utleniacza na przykład H_2O_2 i następnie dodanie drobno sproszkowanych tlenków i (lub) wodorotlenków Mg i (lub) Ca. Po dobrym wymieszaniu uwalnia się roztwór od niewielkich ilości osadu zawierającego głównie wodorotlenki żelaza. W ten sposób uzyskuje się alkaliczny roztwór soli metalu z grupy ziem alkalicznych o pH = 8—12 co zapobiega hydrolizie zeolitu w czasie prowadzenia wymiany jonowej. Z tego roztworu usunięto w powyższy sposób znaczne ilości zanieczyszczeń jonami metali ciężkich, przede

3

wszystkim żelaza. Operację konwersji prowadzi się w temperaturze 10–95°C biorąc takie ilości reagentów aby w gotowym zeolicie stosunek molowy

$$\frac{[\text{Me}^{2+} \text{ O}]}{[\text{Me}^{2+} \text{ O}] + [\text{Me} + 2 \text{ O}]}$$

wynosił 0,58 — 0,75.

Roztwory dla otrzymania zeolitu typu 3A przygotowuje się w sposób następujący:

Sporządza się roztwór soli potasowej, korzystnie chlorku lub azotanu, o stężeniu 0,2–20% wagowych i do roztworu tego dodaje nieznaczna ilość utleniacza na przykład H_2O_2 oraz drobno sproszkowane tlenki magnezu lub wapnia i lub wodorotlenki metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Po dobrzym wymieszaniu uwalnia się roztwór od niewielkiej ilości osadu i bezpośrednio używa do konwersji. Operację konwersji prowadzi się w temperaturze 10–90°C biorąc takie stosunki reagentów aby w gotowym zeolicie stosunek molowy

$$\frac{[\text{K}_2\text{O}]}{[\text{K}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}]}$$

$$\frac{[\text{K}_2\text{O}]}{[\text{K}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}]}$$

wynosił 0,5 — 0,70

Otrzymane w wyżej podany sposób proszki zeolitowe typu 3A i 5A granulują się przy użyciu lepiszcza przy czym lepiszcze to winno zawierać jedynie małe ilości metali VIII grupy, Cr, V, Mn, Cu, Zn, Mo.

Otrzymane w powyższy sposób sita molekularne typów 3A i 5A w minimalny sposób katalizują przemiany węglowodorów i mogą być zastosowane w procesach oczyszczania i rozdzielu substancji organicznych, szczególnie korzystnie w procesach prowadzonych w temperaturach wyższych od temperatury otoczenia.

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

Przykład I. W 1 m³ wody rozpuszcza się 44 g technicznego chlorku wapnia dodaje 1 dcm³ 30% H_2O_2 , a następnie do tego roztworu wprowadza 1,5 kg sproszkowanego tlenku wapnia. Miesza się powstałą zawiesinę 2 godziny, a następnie uwalnia roztwór od niewielkiej ilości osadu. Do tak przygotowanego roztworu CaCl_2 wysypuje się 100 kg zeolitu 4A, który zawiera 20% wody. Przy ciągłym mieszaniu zawiesinę ogrzewa się do temperatury 90°C i utrzymuje w niej, nadal mieszając przez 2,5 godziny. Po upływie tego czasu odsącza się osad otrzymanego zeolitu 5A od ługu macierzystego, przemywa wodą odmineralizowaną, suszy i formuje z 20% lepiszcza zawierającego mniej niż 2% metali ciężkich.

Uformowane granulki suszy się, a następnie kal-

4

cynuje w temperaturze 550–650°C w ciągu 8 godzin. Otrzymany adsorbent posiada dobre własności sorpcyjne i mechaniczne i w minimalnym tylko stopniu katalizuje rozkład węglowodorów.

Przykład II. W 2 m³ wody rozpuszcza się 84 kg chlorku potasu dodaje się do tego roztworu 2 dcm³ 30% wody utlenionej a następnie przez dodatek stałego KOH doprowadza pH roztworu do 10–11. Po uwolnieniu roztworu od niewielkich ilości osadu wprowadza się do niego 100 kg zeolitu 4A, który zawiera 20% wody.

Przy ciągłym mieszaniu zawiesinę ogrzewa się do temperatury 60°C i utrzymuje się przez 3,5 godziny.

Po upływie tego czasu osad odsącza się od ługu macierzystego i przemywa wodą odmineralizowaną. Dalej postępuje się jak w przykładzie I.

Otrzymany zeolit sodowo-potasowy 3A wykazuje minimalne oddziaływanie katalityczne i szczególnie dobrze nadaje się do osuszania gazów zawierających węglowodory nienasycone.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sit molekularnych typu 5A lub 3A przez poddanie sit typu 4A wymianie jonowej, następnie formowanie granulek, suszenie ich i kalcynowanie, **znamienny tym**, że w celu otrzymania sit 5A zeolit sodowy nie zawierający zanieczyszczeń krystalicznych i większych ilości bezpostaciowych glinokrzemianów poddaje się działaniu roztworu soli metalu ziem alkalicznych, korzystnie chlorku lub azotanu o stężeniu 0,2–20% wagowych i pH = 8–12, przy czym roztwór ten uzyskuje się przez wprowadzenie do roztworu pierwotnego niewielkich ilości utleniacza, korzystnie H_2O_2 , następnie dodanie drobno sproszkowanych tlenków i (lub) wodorotlenków magnezu i (lub) wapnia i odsączenie, a w celu otrzymania sit 3A zeolit sodowy traktuje się utlenionym roztworem soli potasowej, korzystnie chlorku, lub azotanu potasu, o tym samym zakresie stężeń jak dla otrzymania sit 5A, zalkalizowanym do pH = 8–12, korzystnie za pomocą wodorotlenku potasu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do konwersji zeolitu sodowego stosuje się takie ilości reagentów, aby w przypadku sit 5A otrzymać w produkcie gotowy stosunek molowy

$$\frac{[\text{Me}^{2+} \text{ O}]}{[\text{Me}^{2+} \text{ O}] + [\text{Me} + 2 \text{ O}]}$$

w granicach 0,58 — 0,75, a w przypadku sit 3A stosunek molowy

$$\frac{[\text{K}_2\text{O}]}{[\text{K}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}]}$$

w granicach 0,5–0,70, przy czym w obu przypadkach konwersję prowadzi się w temp. 10–95°C.