



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 09.XI.1965 (P 111 681)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.VIII.1967

Kl. 12 i, 33/26

MKP C 01 b

33/26

UKD 661.862.65

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jerzy Chachulski, mgr inż. Ludwik Kornblit

Właściciel patentu: Instytut Technologii Nafty, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania sit molekularnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania sit molekularnych typu 5A przydatnych do zastosowania w przemyśle rafineryjnym, do rozdziału węglowodorów.

Znany jest sposób otrzymywania sit molekularnych typu 5A przez działanie na sita typu 4A roztworem wodnym chlorku wapnia w celu wymiany części jonów sodowych na wapniowe. Otrzymany zeolit wapniowy typu 5A miesza się z lepiszczem, które stanowią najczęściej glinki typu kaolinitów lub bentonitów, a następnie formuje się granulki o dowolnym kształcie, suszy i wypala. Tak otrzymane sita molekularne mają dobre właściwości sorpcyjne i dobrą wytrzymałość mechaniczną, ale użyte do rozdziału węglowodorów naftowych w temperaturze 200–400°C katalizują polimeryzację i krakowanie węglowodorów, co doprowadza do pokrycia zewnętrznej i wewnętrznej powierzchni sit warstwą koksu.

Występowanie takiego działania katalitycznego przypisuje się obecności w sitach kwasowych centrów aktywnych. Sita molekularne pokryte koksem tracą swoje właściwości sorpcyjne i wymagają reaktywacji przez wypalanie w temperaturze około 500°C, w obecności powietrza lub tlenu. Zabieg ten wpływa niekorzystnie na żywotność złoża sit, komplikuje technologię rozdziału węglowodorów, zmniejsza przerobowość aparatury i podnosi koszty procesu.

Stwierdzono, że można otrzymać sita molekularne

2

typu 5A nie katalizujące reakcji polimeryzacji i rozszczepiania węglowodorów o ile pozbawi się je częściowo lub całkowicie centrów kwasowych.

Według wynalazku powyższy cel osiąga się w ten sposób, że w czasie wszystkich operacji po wykrystalizowaniu zeolitu 4A, a więc przy sączeniu, przemywaniu, traktowaniu go chlorkiem wapnia i następnym przemywaniu sita 5A utrzymuje się pH w granicach 10–12 za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku potasowca, lub otrzymane w znany sposób sita molekularne 5A kontaktuje się z bezwodnym alkoholowym roztworem alkaliów, lub roztworem alkoholów. Korzystne stężenie alkaliów w tych roztworach wynosi 0,1–10,0% wagowych.

Przykład I. Zeolit 4A przemywa się przez dekantację wodą zalkalizowaną dodatkiem NaOH do pH=11, zużywając 30 kg roztworu na 1 kg zeolitu. Przemyty zeolit formuje się w granulki i kontaktuje w temperaturze 90° z 5%-owym roztworem CaCl₂ zalkalizowanym dodatkiem NaOH do pH=11. Po około 1–2 godzinach dekantuje się, przemywa wodą zalkalizowaną do pH=11 i suszy. Tak przygotowany sorbent aktywowany w temperaturze 380°C sorbuje z fazy ciekłej w temperaturze 20°C 0,160 g/g etanolu i 0,103 g/g n-heptanu.

Przykład II. Odwodnione sito molekularne 5A, otrzymane w znany sposób zalewa się 1%-

owym roztworem alkoholanu sodu w etanolu na okres 2-ch godzin, biorąc 2 l roztworu na 1 kg zeolitu. Po tym czasie zeolit przemywa się bezwodnym etanolem w ilości 2 l na 1 kg zeolitu i suszy. Tak przygotowany sorbent aktywowany w temperaturze 380°C sorbuje z fazy ciekłej w temperaturze 20°C 0,157 g/g etanolu i 0,108 g/g n-heptanu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania sit molekularnych typu 5A przydatnych w przemyśle rafineryjnym do

rozdziłu węglowodorów przez traktowanie sit typu 4A chlorkiem wapnia **znamienny tym**, że sita typu 4A przemywa się wodnym roztworem wodorotlenku potasowca, następnie po uformowaniu kontaktuje z zalkalizowanym roztworem CaCl_2 , po czym otrzymane sito 5A przemywa ponownie wodnym roztworem wodorotlenku potasowca zachowując we wszystkich operacjach pH roztworu w granicach 10—12, lub otrzymane w znany sposób sito 5A przemywa się alkoholowym roztworem wodorotlenku lub alkoholanu potasowca korzystnie o stężeniu 0,1—10% wagowych.