

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 961071 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 961071

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B 39/24

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **06.09.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.03.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **07.05.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **06.09.1994 PCT/US1994/009991**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

07.09.1993	US	116635	08.09.1993	US	117776
30.08.1994	US	298158			

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •PQ Corporation, P.O. Box 840 Valley Forge, Pennsylvania, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Cooper, David A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Hastings, Thomas W., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Hertzenberg, Elliot P., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Papula Oy, Mechelininkatu 1 a, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä zeoliitin valmistamiseksi

Förfarande för framställning av zeolit

MENETELMÄ ZEOLIITTI Y:N, JOLLA ON SUURENTUNUT MESOHUOKOSTILAVUUS, VALMISTAMISEKSI - FÖRFARANDE FÖR FRAMSTÄLLNING AV ZEOLIT Y MED ÖKAD MESOPORVOLYM

Keksintö koskee zeoliitteja, jotka ovat käyt-
 5 tökelpoisia katalyytin alustoina. Erityisesti keksintö koskee zeoliitti Y tuotetta, jolla on suurentunut mesohuokostilavuus ja menetelmää sellaisen zeoliitin valmistamiseksi.

Öljytuotannossa toteutetaan monia konversio-
 10 menetelmiä käyttämällä katalyyttejä, joissa pääkomponenttina on zeoliitti Y:n rakenteen omaavia zeoliitteja. Monessa tapauksessa zeoliitti Y on valmistuksensa aikana altistettu tietyille stabilointi- ja/tai dealuminointimenetelmille, joiden tuloksena saadaan zeo-
 15 liitti, jossa yksikkösoluvakio (a_0) on pienentynyt ja piidioksidin suhde alumiiniin on suurentunut. Yleensä näitä stabiloituja zeoliitti Y:itä esiintyy kolmea luokkaa; ultrastabiili zeoliitti Y ("USY"), hyvin ultrastabiili zeoliitti Y ("VUSY"), ja superdealumi-
 20 noitu ultrastabiili zeoliitti Y ("SDUSY"). Näissä stabiloiduissa zeoliiteissa samoin kuin as-syntetisoiduissa zeoliitti Y:ssä ei ole suuria määriä huokosia, joiden halkaisijat ovat suurempia kuin noin 2 nanometriä (nm), sellaisilla "mesohuukosilla" hal-
 25 kaisijat ovat tyypillisesti 2 - 60 nm. Rajoitettua mesohuokostilavuutta huokoshalkaisija-alueella 2 - 60 nm voidaan pitää epäedullisena käytettäessä tällaisia katalyytteja menetelmiä, jotka pyrkivät koksittamaan katalyytteja, varten. Esimerkkejä sellaisista menetel-
 30 mistä ovat raskaiden raakaöljyjen krakkaus tai hydrokrakkaus.

As-syntetisoiduilla zeoliitti Y:llä (joita tässä nimitetään yksinkertaisesti "Y":nä) on yksikkösoluvakio, joka on suurempi kuin 24,6 - 24,85 Ångströmiä (Å). Näillä as-syntetisoiduilla aineilla on
 35 mesohuokostilavuus, joka on pienempi kuin n. 0,05 cm³/g. Ultrastabiili Y zeoliitilla (USY) on pienenty-

nyt yksikkösoluvakio, joka on 24,5 - 24,6 Å. Näillä
 USY tyyppisillä aineilla on mesohuokostilavuus, joka
 on pienempi kuin n. 0,17 cm³/g. Hyvin ultrastabiili
 zeoliitti Y:llä (VUSY) on pienentynyt yksikkösoluvakio,
 5 kio, joka on suurempi kuin n. 24,27 (suunnilleen 24,3)
 - pienempi kuin 24,5 Å. VUSY tyyppisillä aineilla on
 mesohuokostilavuus, joka on pienempi kuin 0,22 cm³/g.
 Superdealuminoidulla ultrastabiili zeoliitti Y:llä
 (SDUSY) on pienentynyt yksikkösoluvakio, joka on n.
 10 24,27 Å tai pienempi. Näillä SDUSY tyyppisillä aineil-
 la on mesohuokostilavuus, joka on pienempi kuin n.
 0,25 cm³/g.

Patenttijulkaisuissa US 5,069,890 ja
 5,087,348 on esitetty menetelmä Y rakenteen omaavan
 15 zeoliitin, jolla on sekundaarinen huokostilavuus, joka
 on niinkin suuri kuin 0,20 cm³/g, valmistamiseksi.
 Näissä patenteissa on esitetty, että sekundaaristen
 huokosten halkaisijat ovat 10 - 60 nm. Menetelmään
 kuuluu aikaisemmin dealuminoidun zeoliitti Y:n höyry-
 20 kalsinointi korkeissa lämpötiloissa pitkän ajan, tyy-
 pillisesti 16 - 24 tuntia. Koska dealuminoitu zeoliit-
 ti Y lähtöaine tulee valmistaa yhdellä tai useammalla
 höyrykalsinoinnilla tarvitaan tuotteen, jolla on pieni
 sekundaarinen huokostilavuus lisäys, saamiseksi aina-
 25 kin kaksi höyrykalsinointia. Näiden patenttijulkaisu-
 jen esimerkeissä esitettyjen tuotteiden valmistuksessa
 zeoliitin SiO₂/Al₂O₃ suhde on menetelmän seurauksena
 suurentunut.

Patenttijulkaisussa US 5,112,473 on esitetty
 30 samanlainen pieni lisäys n.s. sekundaariseen huokosti-
 lavuuteen menetelmällä, johon kuuluu dealuminoidun
 zeoliitti Y:n, jonka a₀ mitat on 24,3 - 24,5 Å, happo-
 käsittely.

Esillä olevan keksinnön tarkoitus on valmis-
 35 taa zeoliitteja, joiden zeoliitti Y rakenteella on
 suurentunut mesohuokostilavuus huokosissa, joiden
 halkaisija on 2 - 60 nm, kun niitä verrataan samanlai-

siin tavanomaisilla menetelmillä valmistettuihin zeoliitteihin. Esillä olevan keksinnön tarkoitus on myös tuoda esiin sellainen suurentunut mesohuokostilavuus menetelmällä, johon ei sisälly kalsinointia höyryn avulla.

On havaittu, että zeoliitti Y:n rakenteen omaavien zeoliittien hydrotermaalinen vesiliuoskäsittely voi lisätä huokosten, jotka ovat suurempia kuin 2 nm, määrää niin, että mesohuokostilavuus voimakkaasti suurenee. Olennaisesti zeoliitti saatetaan kosketukseen liuotettujen liuotteiden vesiliuoksen kanssa korkeissa lämpötiloissa, liuoksen ilmakehässä olevan kiehumispisteen yläpuolella, ja riittävän paineen alaisena, liuoksen ainakin osittain nestemäisessä tilassa ylläpitämiseksi ajan, joka on välttämätön toivotun modifikaation antamiseksi.

Tuote eroaa tunnetun tekniikan tuotteista niin, että mesohuokostilavuudet, joita on saatu aikaan ovat suurempia kuin nolla, n. $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ tai suurempia as-syntetisoidulla ja ei-stabiloidulla ja/tai ei-dealuminoidulla zeoliitti Y:llä; suurempia kuin n. $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$ ultrastabiileilla zeoliitti Y:illä (USY); suurempia kuin $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ hyvin ultrastabiileilla zeoliitti Y:illä (VUSY); ja suurempia kuin $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ superdealuminoiduilla ultrastabiileilla zeoliitti Y:llä (SDUSY).

Menetelmä eroaa tunnetun tekniikan menetelmistä niin, että mesohuokostilavuudet saadaan aikaan muulla menetelmällä kuin höyryttämällä. Menetelmä sallii, että $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde pidetään yllä tai säädetään. Tärkeimmät muuttuvat suureet lisääntyneen mesohuokostilavuuden tuottamiseksi vaikuttavat olevan aika/lämpötila ja pH.

Termi "hydrotermaalinen käsittely tai menetelmä" niin kuin sitä tässä käytetään, tarkoittaa käsittelyä tai menetelmää, johon kuuluu kosketukseen saattaminen vesiliuoksen kanssa, jossa ainakin osa

liuoksesta pidetään nestemäisessä tilassa. "Nestemäinen hydrotermaali" käytetään tässä synonyymina "hydrotermaalisen" kanssa.

Termi "mesohuokostilavuus" niin kuin sitä
 5 tässä käytetään tarkoittaa huokosilla, joiden huokoshalkaisijat ovat alueella 2 - 60 nm, saatua huokostilavuutta.

Keksinnön mukaiset suuren mesohuokostilavuuden omaavat tuotteet on valmistettu zeoliitti Y:n
 10 rakenteen omaavista zeoliiteista, jotka ovat synteettisiä faujasite aineita. Keksinnön esittämistä varten Y rakenteen omaavat zeoliitit on jaettu neljään laajaan luokkaan: (a) as-syntetisoitu zeoliitti Y ennen stabilointia ja/tai dealuminointia (nimetään tässä
 15 "Y"); (b) ultrastabiilit zeoliitit Y (nimetään tässä "USY"); (c) hyvin ultrastabiilit zeoliitit Y (nimetään tässä "VUSY"); ja (d) superdealuminoidut ultrastabiilit zeoliitti Y (nimetään tässä "SDUSY").

Menetelmän sovellutuksessa zeoliitti yhdestä
 20 neljästä zeoliitti Y:n rakenteen omaavasta zeoliittiluokasta saatetaan kosketukseen hydrotermaalisesti vesiliuoksen, johon on liuotettu yksi tai useampia suoloja, happoja, emäksiä ja/tai vesiliukoisia orgaanisia yhdisteitä, kanssa lämpötilassa, joka on
 25 liuoksen kiehumispisteen ilmanpaineessa (nimetään tässä "ilmakehän kiehumispiste") yläpuolella ajan, joka on riittävä antamaan mainittu zeoliitti, jolla on suurentunut mesohuokostilavuus mesohuokosissa, joiden halkaisijat ovat n. 2 - 60 nm, jonka jälkeen tuote
 30 erotetaan, pestään ja otetaan talteen. Tuotteella on tavallisesti yksikkösolukoot ja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteet samalla yleisellä alueella kuin lähtöaineilla, vaikkakin voi olla olemassa pieniä eroja. Esimerkiksi hydrotermaalisilla käsittelyillä matalissa pH arvoissa
 35 voidaan lisätä $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhdetta ja aiheuttaa pieni lasku yksikkösolun kokoon. Menetelmän mukainen tuote voidaan lisäksi altistaa stabiloinnille, dealuminaa-

tiolle ja/tai muille vaiheille, jotka saattavat muuttaa yksikkösolun kokoa ja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhdetta.

Hydrotermaalisen käsittelyn lämpötilan tulee olla hydrotermaalisen käsittelyliuoksen kiehumispisteen ilmakehässä yläpuolella. Tyypillisesti tämän lämpötilan tulee olla n. 110 °C tai korkeampi, edullisesti n. 115 °C tai korkeampi. Vieläkin korkeammat lämpötilat niin kuin n. 125 °C ja korkeammat ja n. 135 °C ja korkeammat, kuten esim. n. 135 - 250 °C ovat myös sopivia. Ylälämpötilaa rajoittaa käytetyt laitteet, mutta lämpötilat yli 250 °C vaikuttavat olevan käytökelpoisia. Koska nämä hydrotermaaliset kosketukset toteutetaan kiehumispisteen yläpuolella tarvitaan painelaitteita. Ultrakorkessa painetilassa käsittelyt saattavat antaa sopivia tuloksia lämpötiloissa, jotka ovat korkeampia kuin 200 °C aina 400 °C saakka. Siis lämpötilakäsittelyt, jotka ovat alueella 110 - 400 °C saattavat antaa sopivia aineita. Kun taas optimikäsittelylämpötila on riippuvainen tuotettavasta erityisestä zeoliitti Y luokasta, käsittely tai kosketuskäsittely on yleensä alueella hydrotermaalisen käsittelyliuoksen kiehumispisteen yläpuolella ilmakehässä lämpötilaan n. 250 °C saakka, edullisesti n. 115 - 250 °C. Hyviä tuloksia saadaan lämpötilassa n. 140 - 200 °C.

Käsittelyajalla on käänteinen suhde käsittelylämpötilaan, korkeammat lämpötilat vaativat lyhyemmän ajan vaikuttaakseen saman asteisesti mesohuokostilavuuden kasvuun. Matalissa lämpötiloissa, kuten esim. 110 °C, vaaditaan niinkin pitkiä käsittelyaikoja kuin 72 tuntia vähän lisääntyneen mesohuokostilavuuden, verrattuna tunnetun tekniikan menetelmien mukaisesti valmistettuihin tuotteisiin, aikaansaamiseksi. Kaikista korkeimmissa lämpötiloissa voidaan käyttää niinkin lyhyttä käsittelyaikaa kuin 5 minuuttia. Yleensä käytetään käsittelyaikoja, jotka ovat n. 5 minuuttia - 24 tuntia, edullisemmin 2 tuntia tai enemmän, edullisimmin 2 tunnista noin 10 - 20 tuntiin.

Käsittelyn aikana käytetty aika-lämpötila on yleensä sellainen, että se lopullinen tuote saa mesohuokostilavuuden, joka on ainakin viisi prosenttia (5%) ja edullisesti ainakin kymmenen prosenttia (10%) suurempi kuin lähtöaineen mesohuokostilavuus.

Hydrotermaalinen kosketusliuos sisältää yleensä vesiliuoksen, johon on liuotettu yksi tai useampia suoloja, happoja, emäksiä ja/tai vesiliukoisia orgaanisia yhdisteitä. Suoloihin kuuluu mm. vesiliukoisia suoloja, kuten esim. ammonium-, mukaan lukien kvaternääriset ammonium-, vahvojen ja heikkojen happojen, sekä orgaanisten että epäorgaanisten happojen, alkali- ja maa-alkalisuoloja. Ei rajoitettuihin esimerkkeihin toivotuista suoloista kuuluu ammoniakkinitraatti, kloridi ja sulfaattisuoloja, sekä alkalimetallisuoloja, kuten esim. natrium- ja kaliumsuoloja. Ei rajoitettuihin esimerkkeihin hapoista kuuluu epäorgaaniset hapot, kuten esim. vahvat hapot, typpihappo, rikkihappo ja suolahappo, samoin kuin orgaaniset hapot, kuten esim. etikka- ja muurahaishappo. Emäksien ei rajoitettuihin esimerkkeihin kuuluu epäorgaanisia emäksiä, kuten esim. ammonium-, alkali- ja maa-alkalihydroksideja, samoin kuin orgaanisia emäksiä, kuten esim. kvaternäärisiä ammoniumhydroksideja, amiinikomplekseja, pyridiinisuoloja ja sen tapaisia. Ei rajoitettuihin esimerkkeihin vesiliukoisista orgaanisista aineista kuuluu alemmat alkoholit, eetterit ja sen tapaiset. Edullisia suoloja ovat ammonium- ja alkalimetallisuolat, erityisesti vahvojen epäorgaanisten happojen, kuten esim. edullisesti typpihapon, suolat. Edullisia happoja ovat epäorgaaniset hapot, kuten esim. typpi-, rikki- ja suolahappo, edullisesti typpihappo. Liuoksen, joka on kosketuksessa stabiloidun zeoliitti Y:n kanssa, pitoisuutta ja määrää säädetään antamaan ainakin 0,1 paino-osaa ("pbw") liuotettua liuotetta jokaista vedetöntä zeoliitti paino-osaa kohden.

Liuoksen pitoisuus voi olla aina n. 10 normaalin.

Keksinnön mukainen menetelmä tuottaa zeoliittituotteita, joilla on suurentunut mesohuokostilavuus ja uniikki huokosjakautuma mesohuokosten, joiden halkaisijat ovat alueella 2 - 60 nm, alueella. Edullisessa tapauksessa zeoliitti Y tuotteilla on mesohuokosiin, joilla on n. 2 - 60 nm halkaisijat, sisällytetty mesohuokostilavuus, jossa suhde yksikkösoluvakion a_0 ja mesohuokostilavuuden välillä on määritetty seuraavan taulukon mukaisesti

Taulukko 1

15	Zeoliitti tyyppi	Yksikkösolu- vakio (Å)	Mesohuokostilavuus (cm ³ /g)
	Y	$24,85 \geq a_0 > 24,6$	n. 0,05 tai suurempi
	USY	$24,6 \geq a_0 \geq 24,5$	n. 0,18 tai suurempi
	VUSY	$24,5 > a_0 > 24,27$	n. 0,23 tai suurempi
20	SDUSY	$24,27 \geq a_0$	n. 0,26 tai suurempi.

Zeoliitti Y:n eri tyypeillä on eri optimikäsittelyolosuhteet. Joitakin näistä käsittelyistä, jotka ovat edullisia on esitetty seuraavassa, vaikka on ymmärrettävä, että yhdelle zeoliittiluokalle edullisia käsittelyjä voidaan soveltaa muihin luokkiin.

As-syntetisoitu zeoliitti Y ("Y")

As-syntetisoidulla zeoliitti Y:llä on tyypillisesti yksikkösolu, joka on alueella 24,6 Å - teoreettiseen 24,85 Å, ja SiO₂/Al₂O₃ suhde, joka on alueella 3 - 6, ja tuoteaineilla on samanlaiset parametrit. Nämä aineet syntetisoituna (ilman lisämenetelmiä) ovat hyvin kiteisiä, olennaisesti ilman mesohuokostilavuutta, sanotaan pienempi kuin 0,05 cm³/g. Välitön menetelmä käsittelee näitä aineita tuotteen, jolla on mesohuokostilavuuksia 0,05 cm³/g tai suurempia, antamiseksi. Tyypillisesti mesohuokostilavuudet ovat alu-

eella n. 0,05 - 0,5 tai 0,6 cm³/g, edullisesti n. 0,1 - 0,5 tai 0,6 cm³/g, ja edullisimmin n. 0,2 tai 0,3 - 0,5 tai 0,6 cm³/g. Keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti Y:stä valmistetuilla zeoliittituotteilla on zeoliitti Y:n rakenne ja yksikkösoluvakio (a_0), joka on suurempi kuin 24,6 - 24,85 Å, joka muistuttaa lähtöaineen Y vakiota a_0 . Näillä zeoliiteilla on SiO₂/Al₂O₃ moolisuhde 3 - n. 6 ja Na₂O pitoisuus, joka on alueella n. 12 - 18 p-%.

Olosuhteet mesohuokostilavuuden suurentamiseksi vaikuttavat olevan lievemmat as-syntetisoitua zeoliittia kuin muita zeoliittityyppejä varten, ja muiden alla olevien zeoliittityyppien tekniikka on myös käyttökelpoinen käytettynä Y:hyn. Edullisesti lämpötila on alueella n. 115 - 250 °C yhdessä aikojen kanssa, jotka ovat alueella 5 minuuttia - 24 tuntia. Tuoteainetta voidaan käyttää katalyyttisissä reaktioissa, joissa ei vaadita muiden zeoliittityyppien lisätyä stabiliteettia. Vaihtoehtoisesti tuoteainetta voidaan käyttää lähtöaineena, johon käytetään lisästabilointi- ja/tai dealuminoitivaihteita. Zeoliitti Y:n synteesi on esitetty esim. julkaisussa Zeolite Molecular Sieves-Structure, Chemistry and Use, Donald W. Breck (John Wiley & Sons Inc., 1974), ja patenttijulkaisuissa US 3,671,191; US 3,808,326 ja US 3,957,689. Ekvivalentteja zeoliitteja, joita on syntetisoitu muilla menetelmillä voidaan myös käyttää.

Ultrastabiili zeoliitti Y ("USY")

USY aineella on tyypillisesti yksikkösolu, joka on alueella n. 24,5 - 24,6 Å ja SiO₂/Al₂O₃ suhde, joka on alueella n. 5 - 12 ja tuoteaineella on samat parametrit. Lähtözeoliittien (tunnetun tekniikan aineiden) mesohuokostilavuus on tyypillisesti pienempi kuin n. 0,17 cm³/g. Välitön menetelmä suurentaa näiden lähtöaineiden mesohuokostilavuutta ainakin viidellä prosentilla (5%). Siten lähtözeoliitin, jonka mesohuokostilavuus on n. 0,17 cm³/g, käsittely antaa tuot-

teen, jonka mesohuokonen on n. 0,18 tai suurempi. Tyypillisesti mesohuokostilavuudet ovat alueella n. 0,2 - 0,5 cm³/g.

As-syntetisoidut zeoliitti Y:t dealuminoidaan ja stabiloidaan USY:n tuottamiseksi. Sellaiset stabiloidut zeoliitti on ammoniumvaihdehdettu ja kalsinoitu höyryn läsnäollessa. Optimaalinen vaihe on ammoniumvaihtaa höyrytetty zeoliitti. Sellaiset zeoliittit tunnetaan vetyzeoliitti Y:na (HY) tai vast. ultrastabiileina zeoliitti Y:nä (USY). Näillä aineilla on SiO₂/Al₂O₃ suhteet n. 5 - 12, vaikka suhteet n. 5 - 10, 5 - 6,5 ja 6 - 10 voivat olla läsnä riippuen käytetystä valmistustekniikasta. Näissä aineissa on myös Na₂O pitoisuuksia, jotka ovat pienempiä kuin 3,5 %, yksikösoluvakioita (a₀), jotka ovat n. 24,5 - 24,6 Å, ja mesohuokostilavuuksia, jotka ovat huomattavasti pienempiä kuin n. 0,17, tavallisesti n. 0,1 cm³/g huokosissa, joiden halkaisijat ovat 2 - 60 nm. Sellaisten ultrastabiilien zeoliittien valmistus ja ominaisuudet on esitetty useissa patenttijulkaisuissa mukaan lukien patenttijulkaisut US 3,506,400, Eberly, ja US 3,929,672, Ward. Ekvivalentteja zeoliitteja, joita on dealuminoitu muilla menetelmillä voidaan myös käyttää.

Lähtözeoliitti saatetaan kosketukseen hydrotermaalisen liuoksen, joka yleisesti on esitetty edellä, edullisesti yhden tai useamman suolan liuoksen ja mahdollisesti pH:ta muuttavan yhdisteen, kanssa. Seosta kuumennetaan tämän jälkeen ajan ja lämpötilan yhdistelmään, joka on riittävä antamaan toivottu suuren tunut mesohuokostilavuus. Lämpötila on edullisesti ainakin yli 115 °C. On havaittu, että kaksi tai useampia tunteja on sopiva aika tätä käsittelyaikaa varten, ja joskus käytetään 10 - 24 tuntia. Suspension pH arvon tulee olla n. 10 tai pienempi. Korkeammat pH arvot eivät anna toivottuja ominaisuuksia.

Yksi tai useampia suuresta määrästä epäorgaanisia suoloja käytetään edullisesti käsittelyliuok-

sisä. Alkaimetallinitraatit tai ammoniumnitraatit ovat erityisen edullisia. Liuoksien, jotka saatetaan kosketukseen stabilisoidun zeoliitti Y:n kanssa, pitoisuudet ja määrät säädetään antamaan ainakin 0,1
 5 paino-osaa liuotettua liuotetta jokaista vedetöntä zeoliitti paino-osaa kohden. Liuoksen pitoisuus voi olla aina 10 normaalin.

Zeoliitin ja liuoksen suspension pH-arvo on hyvin tärkeä saadulle mesohuokostilavuudelle ja sisäl-
 10 lään pitämälleen ylimääräisen runko alumiinioksidin tarkkailulle zeoliitissa, joka vaikuttaa $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteeseen. Jos liuoksen pH pidetään tai säädetään arvoon, joka on välillä 4,5 - 8 ennen zeoliitin kanssa kosketukseen saattamista, mesohuokostilavuus voi olla
 15 n. 0,12 - 0,45 cm^3/g tai enemmän, riippuen lämpötilasta. pH arvoissa n. 8 - 10 mesohuokostilavuus on välillä 0,13 - 0,22 cm^3/g . $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde ei lisäännä olennaisesti näissä pH arvoissa 4,5 - 10. Jos pH on pienempi kuin 4,5 mesohuokostilavuus on taas välillä
 20 0,13 - 0,25 cm^3/g tai enemmän riippuen hydrotermaalisen käsittelyn lämpötilasta ja ajasta. Nämä alhaiset pH arvot saadaan aikaan käyttämällä jotain happoa, edullisesti typpihappoa, ja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde suurenee kun ylimääräinen runko alumiinioksidi poistetaan.

25 Ajan ja lämpötilan säätäminen on erityisen tärkeä säädetyn ja merkityksellisen lisäyksen saamiseksi välittömään tuotteen huokostilavuuteen. Matalissa lämpötiloissa, kuten esim. 110 °C, vaaditaan niinkin pitkiä käsittelyaika-
 30 jaksia kuin 72 tuntia antamaan mesohuokostilavuus, joka on n. 0,12 cm^3/g , yhtä suuri tai jonkin verran suurempi kuin tunnetun tekniikan menetelmät. Kun hydrotermaalinen käsittely toteutetaan lämpötilassa 125 °C tai korkeammassa tarvitaan paljon
 35 lyhyempiä aikoja mesohuokostilavuuden, joka on enemmän kuin 0,12 cm^3/g , antamiseksi. Edullisia ovat lämpötilat 135 - 250 °C ja käsittelyajat 1 - 5 minuutista 24 tuntiin. Edullisimpia ovat lämpötilat 140 - 200 °C ja

käsittelyajat 1 - 16 tuntia.

Zeoliittituotteilla, joita valmistetaan keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti USY:stä (HY:stä) on zeoliitti Y:n rakenne mutta niillä on kutistunut soluvakio (a_0), joka on 24,5 - 24,6 Å, samantapainen kuin lähtö-HY:n tai -USY:n a_0 . Näillä zeoliiteilla on $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteet 5 - 10 tai jopa 12 tai enemmän ja Na_2O pitoisuus, joka on pienempi kuin 0,15 cm³/g.

Kun mesohuokostilavuus suurenee, zeoliitin pinta-ala pienenee ja jossain tapauksissa zeoliitin kiderakenne myös pienenee. Kiteisyys voidaan pienentää n. 50 % tuotteilla, joiden mesohuokostilavuus lähenee 0,4 cm³/g.

USY-zeoliittituote, joka on muodostettu HY:stä ja USY:stä ovat käyttökelpoisia katalyyttialustoina erilaisissa hiilivetykonversioissa. Ne ovat erityisen käyttökelpoisia sellaisissa menetelmissä, joihin sisältyy raskasaita raakaöljyjä, koska suuret hiilivety-molekyylit voivat helpommin sekoittua vaikuttaviin katalyyttipaikkoihin suurien mesohuokosten kautta.

Hyvin ultrastabiili zeoliitti Y ("VUSY")

VUSY-aineella on tyypillisesti yksikkösolu, joka on alueella suurempi kuin n. 24,27 Å (lähes 24,3 Å) - pienempi kuin n. 24,5 Å ja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde, joka on alueella n. 5 - 25 tai 30 tai suurempi, ja tuotteen aineilla on samanlaiset parametrit. Lähtözeoliittien (tunnetun tekniikan aineita) mesohuokostilavuudet ovat tyypillisesti pienempiä kuin n. 0,22 cm³/g. Välitön prosessi suurentaa näiden lähtöaineiden mesohuokostilavuutta noin viisi prosenttia (5%). Siten lähtözeoliittien, joiden mesohuokostilavuus on n. 0,22 cm³/g, käsittely antaa tuotteen, jolla on mesohuokonen, joka on n. 0,23 tai suurempi. Tyypillisesti mesohuokostilavuudet ovat alueella n. 0,3 - 0,6 cm³/g.

Suuren mesohuokostilavuuden omaavia VUSY tuotteita valmistetaan aikaisemmin dealuminoidusta ja

stabiloidusta zeoliitti Y:stä. Sellaisia lähtözeoliitteja ovat faujasite aineita, jotka koostuvat $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:sta, joissa moolisuhteet ovat 3 - 6 (tavallisesti 5 tai enemmän), joita on ammoniumvaih-

5 dettu ja kalsinoitu ainakin kaksi kertaa höyryn läsnäollessa. Höyrykalsinointivaiheet kestävät tavallisesti kaksi tuntia tai lyhyemmän ajan. Nämä aineet ovat hyvin tai super ultrastabiileja zeoliitteja Y, joilla on $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteet 5 - 25 tai 30 tai enemmän, vaikka

10 suhteet n 5 - 15, 5 - 10, 5 - 9 ja 7,5 - 14 voivat olla läsnä riippuen käytetystä valmistustekniikasta. Näillä aineilla on myös NaO_2 pitoisuuksia, jotka ovat pienempiä kuin 0,4 %, yksikkösoluvakioita (a_0), jotka ovat suurempia kuin n. 24,3 (24,27) - pienempiä kuin

15 24,5 Å, ja mesohuokostilavuuksia, jotka ovat huomattavasti pienempiä kuin 0,22 cm³/g huokosissa, joilla on halkaisijat 2 - 60 nm. Tällaisten hyvin ultrastabiilien zeoliitti Y:iden valmistusta ja ominaisuuksia on monien muiden patenttien ohella esitetty patenttijulkaisussa US 3,506,400, Eberly. Ekvivalentteja zeoliitteja, joita on dealuminoitu muilla menetelmillä voidaan myös käyttää.

Lähtözeoliitti saatetaan kosketukseen hydrotermalisen liuoksen, joka on yleisesti esitetty edellä, kanssa, edullisesti liuos, jossa on yksi tai use-

25 ampia suoloja ja mahdollisesti pH:ta muuttava yhdiste. Seos kuumennetaan tämän jälkeen ajan ja lämpötila yhdistelmään, joka on riittävä antamaan toivottu suurentunut mesohuokostilavuus. Lämpötila on edullisesti

30 ainakin 115 °C. On havaittu, että kaksi tai useampia tunteja ovat sopivia käsittelyaikoja ja joskus käytetään 1 - 5 min - 24 tuntia. Suspension pH tulee olla n. 8 tai pienempi. Korkeammat pH arvot eivät anna toivottuja ominaisuuksia.

35 Yksi tai useampia suuresta määrästä epäorgaanisia suoloja on käytetty käsittelyliuoksissa. Alkalimetallinitraatit tai ammoniumnitraatit ovat

edullisia, viimeksi mainitun ollessa erityisen edullinen. Liuoksen pitoisuus ja määrä, joka saatetaan kosketukseen hyvin ultrastabiilin zeoliitti Y kanssa säädetään antamaan ainakin 0,1 paino-osaa suolaa jokaista paino-osaa vedetöntä zeoliittia kohden. Liuoksen pitoisuus voi olla aina 10 normaalin.

Zeoliitin ja liuoksen suspension pH on hyvin tärkeä saadulle mesohuokostilavuudelle ja sen sisällään pitämälleen ylimääräiselle runko alumiinioksidin tarkkailulle zeoliitissa, joka vaikuttaa $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteeseen. Jos liuoksen pH pidetään tai säädetään arvoon, joka on välillä 3 - 8 ennen zeoliitin kanssa kosketukseen saattamista, mesohuokostilavuus on välillä 0,23 - 0,45 tai suurempi, riippuen lämpötilasta. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde ei lisäännä näissä pH arvoissa. Jos pH on pienempi kuin 3 mesohuokostilavuus on välillä 0,23 - 0,3 cm^3/g tai suurempi riippuen hydrotermaalisen käsittelyn lämpötilasta ja ajasta. Nämä pH arvot saadaan käyttämällä happoa, edullisesti typpihappoa, ja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde suurenee kun jonkinverran ylimääräistä alumiinioksidirunkoa poistetaan.

Ajan ja lämpötilan säätäminen on erityisen tärkeä säädetyn ja merkityksellisen suurentumisen saamiseksi välittömän tuotteen huokostilavuuteen. Matalissa lämpötiloissa, kuten esim. 110 °C vaaditaan niinkin pitkiä käsittelyaikoja kun 72 tuntia mesohuokostilavuuden joka on hiukan suurentunut verrattuna tunnetun tekniikan menetelmiin, kun hydrotermaalinen käsittely toteutetaan lämpötilassa 125 °C ja korkeamassa, paljon lyhempiä aikoja tarvitaan antamaan mesohuokostilavuuksia, jotka ovat suurempia kuin 0,22 cm^3/g . Edullisesti käytetään lämpötiloja 135 - 250 °C ja käsittelyaikoja 1 - 5 minuuttia - 24 tuntiin.

Zeoliittituotteilla, joita valmistetaan keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti VUSY:stä on zeoliitti Y:n rakenne mutta niillä on kutistunut soluvakio (a_0), joka on pienempi kuin 24,27 Å, samanlainen

kuin lähtö-VUSY:n a_0 . Näillä zeoliiteilla on $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteet 5 - 10 tai 25 - 30 tai enemmän ja Na_2O pitoisuus, joka on pienempi kuin 0,08 %. Tuotteiden mesohuokostilavuudet ovat suurempia kuin $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ ja tavallisesti huomattavasti suurempia kuin $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$. Zeoliitit, joita käsitellään hydrotermaalisesti suolaliuoksella, mutta jossa ei ole yhtään happoa läsnä ovat taipuvaisia mesohuokostilavuuksiin, jotka ovat n. $0,23 - 0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$ ja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteisiin, jotka ovat n. 5 - 9. Jos zeoliitti/suolaliuos suspension pH ennen kuumentamista säädetään välille n. 6,5 - 7,5, mesohuokostilavuus on välillä n. $0,35 - 0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$. Jos happoa lisätään liuokseen/suspensioon pH:n laskemiseksi tuotteella on mesohuokostilavuus, joka on n. $0,23 - 0,32 \text{ cm}^3/\text{g}$ ja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde, joka on n. 7,5 - 15 tai jopa 25, mahdollisesti aina jopa 30 tai enemmän.

Kun mesohuokostilavuus suurenee, zeoliitin pinta-ala pienenee ja jossain tapauksissa zeoliitin kiderakenne myös pienenee. Kiteisyyttä voidaan pienentää n. 50 % tuotteita varten, joiden mesohuokostilavuus lähenee $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Zeoliittituotteet, joita muodostetaan VSUY:sta ovat käyttökelpoisia katalyyttialustoina erilaisissa hiilivetykonversioissa. Ne ovat erityisen käyttökelpoisia sellaisissa menetelmissä, joihin sisältyy raskasaita raakaöljyjä, koska suuret hiilivety-molekyylit voivat sekoittua vaikuttaviin katalyytti-paikkoihin helpommin suurien mesohuokosten kautta.

Superdealuminoitu ultrastabiili zeoliitti Y ("SDUSY")

SDUSY-aine määrittelee aineen, jolla on kaikista pienin yksikkösolukoko kaikista zeoliitti Y luokista, ja jolla tyypillisesti on yksikkösolukoko, joka on n. $24,27 \text{ Å}$ tai pienempi, tyypillisemmin $24,27 \text{ Å}$:istä aina alas matalampaan rajaan, joka voidaan saada zeoliitti Y:llä, tyypillisesti n. $24,09 \text{ Å}$, ja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde, joka on n. 20 tai suurempi, edullisemmin alueella n. 20 - 100 tai jopa 300 tai suurempi.

Lähtözeoliittien (tunnetun tekniikan aineita) mesohuokostilavuudet ovat tyypillisesti pienempiä kuin n. $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$. Välitön prosessi suurentaa näiden lähtöaineiden mesohuokostilavuutta noin viisi prosenttia (5%). Siten lähtözeoliittien, joiden mesohuokostilavuus on n. $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, käsittely antaa tuotteen, jolla on mesohuokonen, joka on n. $0,26$ tai suurempi. Tyypillisesti mesohuokostilavuudet ovat alueella n. $0,3 - 0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Suuren mesohuokostilavuuden omaavia SDUSY tuotteita valmistetaan aikaisemmin dealuminoidusta ja stabiloidusta zeoliitti Y:stä. Sellaisia lähtözeoliitteja ovat faujasite aineita, joita on ammoniumvaihdettu ja kalsinoitu ainakin höyryn läsnäollessa useita kertoja samoin kuin altistettu happokäsittelylle dealuminaation aikaan saamiseksi. Nämä aineet ovat superdealuminoituja ultrastabiileja zeoliitti Y:itä, joilla on $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteita, jotka ovat 20 tai enemmän, ja voivat olla jopa 200 tai jopa 300 tai enemmän ja edullisesti aina 80 tai enemmän. Näillä aineilla on myös NaO_2 pitoisuuksia, jotka ovat pienempiä kuin 0,1 %, yksikkösoluvakioita (a_0), jotka ovat pienempiä kuin n. 24,27 Å alas aina SDUSY-aineen alempaan rajaan n. 24,09 Å, ja mesohuokostilavuuksia, jotka ovat huomattavasti pienempiä kuin $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ huokosissa, joilla on halkaisijat 2 - 60 nm. Tällaisten hyvin ultrastabiilien zeoliitti Y:iden valmistusta ja ominaisuuksia on esitetty julkaisussa Journal of Catalysis, 54, 285 (1978), ja patenttijulkaisuissa US 4,477,366 ja US 5,242,677. Ekvivalentteja zeoliitteja, joita on dealuminoitu muilla menetelmillä voidaan myös käyttää.

Lähtözeoliitti saatetaan kosketukseen hydrotermalisen liuoksen, joka on yleisesti esitetty edellä, kanssa, edullisesti liuos, jossa on yksi tai useampia suoloja ja mahdollisesti pH:ta muuttava yhdiste. Seos kuumennetaan tämän jälkeen ajan ja lämpötila

yhdistelmään, joka on riittävä antamaan toivottu suurentunut mesohuokostilavuus. Lämpötila on edullisesti ainakin 115°C. On havaittu, että kaksi tai useampia tunteja ovat sopivia käsittelyaikoja ja joskus käytetään 1 - 5 min - 24 tuntia. Suspension pH tulee olla n. 7 tai pienempi. Korkeammat pH arvot eivät anna toivottuja ominaisuuksia.

Yksi tai useampia suuresta määrästä epäorgaanisia suoloja on käytetty käsittelyliuoksissa. Alkalimetallinitraatit tai ammoniumnitraatit ovat edullisia, viimeksi mainitun ollessa erityisen edullinen. Liuoksen pitoisuus ja määrä, joka saatetaan kosketukseen hyvin ultrastabiilin zeoliitti Y kanssa säädetään antamaan ainakin 0,1 paino-osaa suolaa jokaista paino-osaa vedetöntä zeoliittia kohden. Liuoksen pitoisuus voi olla aina 10 normaalin.

Zeoliitin ja liuoksen suspension pH on hyvin tärkeä saadulle mesohuokostilavuudelle ja sen sisällään pitämälleen ylimääräisen runko alumiinioksidin tarkkailulle zeoliitissa, joka vaikuttaa $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteeseen. Jos liuoksen pH pidetään tai säädetään arvoon, joka on välillä 3 - 7 ennen zeoliitin kanssa kosketukseen saattamista, mesohuokostilavuus voi olla suurempi kuin 0,25 - 0,6 cm^3/g tai suurempi, riippuen lämpötilasta. Nämä pH arvot saadaan käyttämällä happoa, edullisesti typpihappoa, ja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhdetta voidaan lisätä jonkin verran kun jonkin verran ylimääräistä alumiinioksidirunkoa poistetaan.

Ajan ja lämpötilan säätäminen on erityisen tärkeä säädetyn ja merkityksellisen suurentumisen saamiseksi välittömän tuotteen huokostilavuuteen. Matalissa lämpötiloissa, kuten esim. 110 °C vaaditaan niinkin pitkiä käsittelyaikoja kuin 72 tuntia antamaan mesohuokostilavuus, joka on hiukan suurentunut verrattuna tunnetun tekniikan menetelmiin. Kun hydrotermallinen käsittely toteutetaan lämpötilassa 125 °C tai korkeammassa tarvitaan paljon lyhyempiä aikoja meso-

huokostilavuuden, joka on enemmän kuin $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ antamiseksi. Edullisia ovat lämpötilat $135 - 250^\circ\text{C}$ ja käsittelyajat 1 - 5 minuutista 24 tuntiin. SDUSY-aineet vaativat ankarampia olosuhteita, korkeampia lämpötiloja ja/tai pidempiä aikoja kuin mitä muut zeoliittiluokat tarvitsevat ekvivalenttisesti lisäantyneen mesohuokosuuden saamiseksi. Zeoliittituotteilla, joita valmistetaan keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti SDUSY:stä on zeoliitti Y:n rakenne mutta niillä on kutistunut soluvakio (a_0), joka on pienempi kuin n. $24,27 \text{ \AA}$:sta alas SDUSY-aineen alarajalle saakka n. $24,09 \text{ \AA}$, samantapainen kuin lähtö-SDUSY:n a_0 . Näillä zeoliiteilla on $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteet 20 - 100 tai enemmän, vaikka 300 tai enemmän, ja Na_2O pitoisuus, joka on pienempi kuin 0,05 % ja mesohuokosuus, joka tavallisesti on suurempi kuin $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Zeoliittituotteet, joita muodostetaan SDUSY:sta ovat käyttökelpoisia katalyyttialustoina erilaisissa hiilivetykonversioissa. Ne ovat erityisen käyttökelpoisia sellaisissa menetelmissä, joihin sisältyy raskasaita raakaöljyjä, koska suuret hiilivety-molekyylit voivat sekoittua vaikuttaviin katalyytti-paikkoihin helpommin suurien mesohuokosten kautta.

25 Esimerkkejä

Seuraavissa esimerkeissä kuvataan yksityiskohtaisesti eräiltä keksinnön mukaisia sovellutus-esimerkkejä. Näitä esimerkkejä ei esitetä keksinnön rajojen esittämiseksi, joita esitetään selityksessä ja patenttivaatimuksissa. Suhteet on esitetty paino-osina (pbw), painoprosentteina (p-%) tai miljoonasosia (ppm) jos ei muuta sanota.

Yksikkösoluvakio (a_0) määritetään niin kuin ASTM-menetelmässä D 3942-80, "Determination of Unit Cell Dimension of A Faujasite-type Zeolite" on esitetty. Kiteisyys % määritetään vertaamalla modifioitujen zeoliittien röntgensäde tietoja tunnetun tekniikan

standardi zeoliittien samoihin tietoihin. Pintaominaisuudet (pinta-ala, huokostilavuus ja huokoskokojakautuma) määritettiin käyttämällä N_2 sorptiota lämpötilassa 77 °K.

5 Esimerkki 1: Vertailuesimerkki

Zeoliitti HY (9,0 g) lisättiin 62,5 ml 4 N NH_4NO_3 -liuokseen antamaan 2,2 paino-osaa suolaa paino-osaa vedetöntä zeoliittia kohden. Suspensio laitettiin paineastiaan ja lämmitettiin lämpötilassa 82 °C 2, 16 ja 72 tuntia. Valmistus täydennettiin suodattamalla ja pesemällä 200 ml deionisoitua vettä lämpötilassa 66 °C. Lähtözeoliitilla ja tuotteilla on seuraavat ominaisuudet.

Taulukko 2				
	Lähtözeoliitti	2 tuntia	16 tuntia	72 tuntia
Kiteisyys (%)	96	97	96	91
A_0 (Å)	24,51	24,55	24,55	24,54
Pinta-ala (m^2/g)	714	758	739	807
Mesohuokostilavuus (cm^3/g)	0,09	0,10	0,11	0,12
SiO_2/Al_2O_3	5,1	6,2	6,5	--

15

Nämä tulokset osoittavat että käsittely alhaisissa lämpötiloissa eivät anna toivottua suurenmista mesohuokostilavuuteen ei vaikka niitä käsitellään pitkän ajan.

20 Esimerkit 2 - 6 : Lämpötilan tärkeys

Toteutettiin esimerkin 1 mukainen menetelmäpaitsi, että zeoliitti käsiteltiin erilaisissa lämpötiloissa paineastiassa. Käsittelyaika oli 16 tuntia. Käsittelyolosuhteet ja tuloksena saadut ominaisuudet on koottu taulukkoon 3.

25

Taulukko 3						
	Lähtö- zeo- liitti	Esim. 2	Esim. 3	Esim. 4	Esim. 5	Esim. 6
Käsittelyolosuhteet						
Lämpö-tila (°C)	--	120	149	170	180	200
Ominaisuudet						
a_0 (Å)	24,51	24,57	24,55	24,53	24,52	24,52
Kiteisyys (%)	96	89	93	85	53	50
Pinta-ala (m ² /g)	714	775	729	685	552	370
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,1	6,5	6,5	5,4	5,3	5,6
Na ₂ O (%)	2,2	0,22	0,22	0,12	0,07	0,08
Mesohuokos- tilavuus (cm ³ /g)	0,087	0,150	0,202	0,263	0,344	0,443
Mikrohuokos- tilavuus (cm ³ /g)	0,246	0,250	0,227	0,189	0,150	0,102
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm ³ /g)						
2-10 nm	0,053	0,112	0,139	0,199	0,254	0,314
10-60 nm	0,034	0,038	0,065	0,064	0,090	0,129

Nämä tulokset esittävät, että kun lämpötilaa nostetaan mesohuokos- ja kokonaishuokostilavuus suurenee ja piidioksidin moolisuhde alumiiniin (SiO₂/Al₂O₃) ei suuremmin muutu.

5

Esimerkit 7 - 9: NH₄NO₃ korvataan NaNO₃:lla

Esimerkin 2 mukainen menetelmä suoritettiin paitsi, että NH₄NO₃-liuos korvattiin NaNO₃-liuoksella. Käsittelylämpötila ja tuloksena saadut ominaisuudet on esitetty taulukossa 4.

10

Taulukko 4				
	Lähtözeo- liitti	Esim. 7	Esim. 8	Esim. 9
Käsittelyolosuhteet				
Lämpötila (°C)	--	149	170	200
Ominaisuuksia				
a_0 (Å)	24,51	24,54	24,54	24,52
Kiteisyys (%)	96	68	65	56
Pinta-ala (m ² /g)	714	675	593	462
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,1	5,4	5,5	5,4
Na ₂ O	2,2	3,5	3,1	3,0
Mesohuokos- tilavuus (cm ³ /g)	0,087	0,146	0,261	0,333
Mikrohuokos- tilavuus (cm ³ /g)	0,246	0,202	0,162	0,122
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm ³ /g)				
2-10 nm	0,053	0,097	0,190	0,240
10-60 nm	0,034	0,049	0,071	0,093

Nämä tulokset esittävät, että hydrotermaalisen käsittely NaNO₃-liuoksella on tehokas mesohuokostilavuuden suurentaja, mutta että tarvitaan suhteellisen suuri natriumpitoisuus.

Esimerkit 10 - 12: NH₄NO₃ tai NaNO₃ korvataan (NH₄)₂SO₄:lla

Esimerkeissä 7, 8 ja 9 käytetyt käsittelyt uusittiin paitsi, että NaNO₃-liuoksen sijasta käytettiin (NH₄)₂SO₄-liuosta. Olosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5				
	Lähtö- zeoliitti	Esim. 10	Esim. 11	Esim. 12
Käsittelyolosuhteet				
Lämpötila (°C)	--	149	170	180
Ominaisuuksia				
a_0 (Å)	24,51	24,56	24,55	24,55
Kiteisyys (%)	96	72	70	65
Pinta-ala (m ² /g)	714	605	520	546
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,1	5,4	5,6	5,3
Na ₂ O	2,2	0,56	0,57	0,53
Mesohuokosti- lavuus (cm ³ /g)	0,087	0,114	0,158	0,157
Mikrohuokosti- lavuus (cm ³ /g)	0,246	0,212	0,179	0,158
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm ³ /g)				
2-10 nm	0,053	0,058	0,105	0,056
10-60 nm	0,034	0,056	0,053	0,141

Nämä tulokset esittävät, että käsittely sulfaattilla näyttää vaativan jonkin verran korkeampia lämpötiloja toivotun mesohuokostilavuuden saavuttamiseksi.

Esimerkit 13 ja 14: suolan ynnä hapon käyttö

Esimerkissä 3 esitetty menetelmä uusittiin, paitsi että lisättiin happoa (4 N HNO₃) zeoliittisuolaliuos suspensioon kahden eri tason happokäsittelyn aikaansaamiseksi. Taulukossa 6 on esitetty käsittelyolosuhteet ja tulokset.

Taulukko 6				
	Lähtö- zeoliitti	Esim. 3	Esim. 13	Esim. 14
Käsittelyolosuhteet				
Lämpötila (°C)	--	149	149	149
Meq H ⁺ /g zeoliitti vedetön		0	3,3	4,0
Ominaisuuksia				
a ₀ (Å)	24,51	24,55	24,52	24,50
Kiteisyys (%)	96	93	86	83
Pinta-ala (m ² /g)	714	729	653	632
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,1	6,5	7,6	8,5
Na ₂ O	2,2	0,22	0,09	0,09
Mesohuokos- tilavuus (cm ³ /g)	0,087	0,202	0,198	0,175
Mikrohuokos- tilavuus (cm ³ /g)	0,246	0,227	0,209	0,206
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm ³ /g)				
2-10 nm	0,053	0,137	0,124	0,096
10-60 nm	0,034	0,065	0,070	0,079

Nämä tulokset osoittavat, että hapon lisääminen zeoliitti-suolaliuokseen antaa lisäyksen SiO₂/Al₂O₃-suhteeseen samalla kun mesohuokostilavuus 5 muuttuu vähän kun verrataan tuloksiin, joita on saatu menetelmistä ilman happoa.

Esimerkit 15 ja 16: Ajan vaikutus hapon läsnäollessa

Menetelmä esimerkistä 13 uusittiin paitsi,

että aikaa muutettiin kolmen eri käsittelyajan saamiseksi. Taulukossa 7 on esitetty käsittelyolosuhteet ja tulokset.

Taulukko 7			
	Esim. 13	Esim. 14	Esim. 15
Käsittelyolosuhteet			
Lämpötila (°C)	149	149	149
Aika (h)	16	3	1
Meq H ⁺ /g zeoliitti vedetön	3,3	3,3	3,3
Ominaisuuksia			
a ₀ (Å)	24,52	24,54	24,53
Kiteisyys (%)	86	86	90
Pinta-ala (m ² /g)	653	731	706
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	7,6	7,8	7,7
Na ₂ O (%)	0,09	0,22	0,15
Mesohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,198	0,133	0,127
Mikrohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,209	0,243	0,236
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm ³ /g)			
2-10 nm	0,126	0,093	0,080
10-60 nm	0,072	0,045	0,047

5

Nämä tulokset osoittavat, että mesohuokostilavuus lisääntyy kun käsittelyaika lisääntyy.

Esimerkit 17, 18 ja 19: Ajan vaikutus

10

Esimerkin 2 menetelmä uusittiin, paitsi että käsittelyaika oli 2, 6 ja vast. 18 tuntia. Taulukossa 8 on esitetty käsittelyolosuhteet ja tulokset.

Taulukko 8				
	Lähtö- zeo- liitti	Esim. 17	Esim. 18	Esim. 19
Käsittelyolosuhteet				
Lämpötila (°C)	--	120	120	120
Aika (h)	--	2	6	18
Ominaisuuksia				
a_0 (Å)	24,51	24,58	24,61	24,57
Kiteisyys (%)	96	85	91	84
Pinta-ala (m ² /g)	714	770	775	797
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,1	6,3	6,3	6,5
Na ₂ O	2,2	0,26	0,27	0,22
Mesohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,087	0,119	0,137	0,151
Mikrohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,246	0,260	0,261	0,250
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm ³ /g)				
2-10 nm	0,053	0,083	0,094	0,108
10-60 nm	0,034	0,030	0,043	0,043

Nämä esimerkit osoittavat, että kun käsitte-
lyaika lisääntyy niin mesohuokostilavuus myös lisään-
tyy.

5

Esimerkit 20 - 24: pH:n vaikutus

Esimerkin 3 menetelmä uusittiin paitsi, että
suolaliuoksen pH arvoa muutettiin. Riittävästi ammo-
niumhydroksidia lisättiin antamaan toivottu pH arvo.
10 Käsittelyolosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa
9.

Taulukko 9							
	Lähtö-zeoliitti	Esim. 3	Esim. 20	Esim. 21	Esim. 22	Esim. 23	Esim. 24
Käsittelyolosuhteet							
Lämpötila (°C)	--	149	149	149	149	149	149
Suspension pH, alku	--	4,5	7,0	8,1	9,0	10	12
Suspension pH, loppu	--	--	3,8	7,3	9,1	--	--
Ominaisuudet							
a_0 (Å)	24,51	24,55	24,55	24,58	24,60	24,59	24,60
Kiteisyys (%)	96	93	82	82	84	77	78
Pinta-ala (m ² /g)	714	729	688	628	572	572	510
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,1	6,5	--	--	--	--	--
Na ₂ O (%)	2,2	0,22	--	--	--	--	--
Mesohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,087	0,202	0,192	0,192	0,163	0,125	0,048
Mikrohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,246	0,227	0,236	0,216	0,198	0,201	0,185
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm ³ /g)							
2 - 10 nm	0,052	0,137	0,064	0,054	0,040	0,041	0,020
10 - 60 nm	0,034	0,065	0,128	0,138	0,120	0,084	0,030

Nämä tulokset osoittavat, että suurennus mesohuokostilavuudessa on suurin pH arvoissa 8 tai pienempi. Ne osoittavat myös, että pH arvoissa 8 - 10 voidaan saada mesohuokostilavuuksia, jotka ovat suurempia kuin tunnetun tekniikan mesohuokostilavudet.

Esimerkit 25 - 30: pH vaikutus korkeammassa lämpötiloissa

Esimerkin 5 menetelmää uusittiin paitsi, että suolaliuoksen pH arvoa muutettiin lisäämällä riittävästi ammoniumhydroksidia antamaan toivottu pH arvo. Käsittelyolosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10									
	Lähtö- zeo- liitti	Esim. 5	Esim. 25	Esim. 26	Esim. 27	Esim. 28	Esim. 29	Esim. 30	
Käsittelyolosuhteet									
Lämpötila (°C)	--	180	180	180	180	180	180	180	
Aika (h)	--	16	16	16	16	16	16	16	
pH, alku	--	4,5	7,0	8,0	9,0	9,4	10	12	
pH, loppu	--	3,5	--	7,5	9,1	9,6	--	--	
Ominaisuudet									
a_0 (Å)	24,51	24,52	24,54	24,56	24,58	24,59	--	--	
Kiteisyys (%)	96	53	70	70	64	60	--	--	
Pinta-ala (m^2/g)	714	552	681	491	415	331	427	343	
SiO_2/Al_2O_3	5,1	5,3	--	--	--	--	--	--	
Na_2O (%)	2,2	0,07	--	--	--	--	--	--	
Mesohuokostilavuus (cm^3/g)	0,087	0,344	0,378	0,223	0,140	0,090	0,115	0,036	
Mikrohuokostilavuus (cm^3/g)	0,246	0,150	0,211	0,168	0,145	0,117	0,153	0,124	
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm^3/g)									
2 - 10 nm	0,053	0,254	0,029	0,036	0,030	0,021	0,031	0,016	
10 - 60 nm	0,034	0,090	0,349	0,187	0,110	0,069	0,084	0,020	

Nämä tulokset osoittavat myös, että kun pH arvoa lisätään 10 tai 12 ei saada toivottua suurta mesohuokostilavuutta vaikkakin käsittelylämpötila on 180 °C. Nämä tulokset osoittavat myös huomattavan
 5 lisäyksen mesohuokostilavuudessa 10 - 60 nm kun käytetään pH arvoa 7 ja lämpötilaa 180 °C. Vertaa esimerkkien 25 ja 20 10 - 60 nm tilavuudet.

Esimerkit 31 ja 32: Hydrotermaalinen käsittely ainoastaan hapon kanssa

10 Zeoliitti HY (3 g) suspendoitiin 30 ml deionisoidun veden kanssa, jonka jälkeen lisättiin riittävästi 4 N HNO₃ antamaan 1 ja vast. 4 Meq H⁺ grammaa zeoliittia kohden. Suspensioita lämmitettiin lämpötilassa 149 °C tunnin ajan. Tulokset on esitetty taulu-
 15 kossa 11. Vertailuesimerkki, jota on lämmitetty kaksi tuntia matalammassa lämpötilassa liitetään mukaan.

Taulukko 11				
	Lähtö- zeoliitti	Esim. 31	Esim. 32	Vertailuesim.
Käsittelyominaisuudet				
Lämpötila (°C)	--	149	149	82
Meq H ⁺ /g zeoliittia vedetön	--	1,0	4,0	2,3
Ominaisuudet				
a ₀ (Å)	24,51	24,51	24,48	24,51
Kiteisyys (%)	96	103	103	93
Pinta-ala (m ² /g)	714	702	706	713
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,1	7,6	8,5	5,8
Na ₂ O (%)	2,2	--	--	1,1
Mesohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,087	0,104	0,142	0,087
Mikrohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,246	0,236	0,235	0,247
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm ³ /g)				
2 - 10 nm	0,053	0,063	0,092	0,049
10 - 60 nm	0,034	0,041	0,050	0,038

Nämä tulokset osoittavat, että mesohuokostilavuutta voidaan lisätä hydrotermaalisella käsittelyllä hapolla jos lämpötilaa nostetaan yli 115 °C ja käytetään n. 4 Meq H⁺/g zeoliittia.

5

Esimerkit 33 - 36: NH₄NO₃ korvataan NH₄Cl-- pH vaikutus

Esimerkin 3 menetelmä uusittiin paitsi, että NH₄NO₃ sijasta käytettiin NH₄Cl ja pH arvoa muutettiin lisäämällä happoa tai NH₄OH. Olosuhteet ja tulokset on

10

esitetty taulukossa 12.

Taulukko 12						
	Lähtö- zeoliitti	Esim. 33	Esim. 34	Esim. 34	Esim. 35	Esim. 3
Käsittelyolosuhteet						
Lämpötila (°C)	--	149	149	149	149	149
Meq H ⁺ /g zeo- liittia vedetön	--	1,0	0	--	--	0
pH, alku	--	1,0	4,5	7,0	8,5	4,5
pH, loppu	--	3,5	3,5	4,0	--	--
Ominaisuudet						
a ₀ (Å)	24,51	24,52	24,53	24,56	24,57	24,55
Kiteisyys (%)	96	54	58	80	82	93
Pinta-ala (m ² /g)	714	636	653	700	659	729
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,1	--	--	--	--	6,5
Na ₂ O (%)	2,2	--	--	--	--	0,22
Mesohuokostila- vuus (cm ³ /g)	0,087	0,264	0,266	0,194	0,214	0,202
Mikrohuokosti- lavuus (cm ³ /g)	0,034	0,084	0,099	0,109	0,163	0,065
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm ³ /g)						
2 - 10 nm	0,053	0,180	0,167	0,084	0,051	0,139
10 - 60 nm	0,034	0,084	0,099	0,109	0,163	0,065

Nämä tulokset osoittavat, että mesohuokostilavuus lisääntyy kun NH_4NO_3 korvataan NH_4Cl :lla. Vertaa esimerkkien 34 ja 3 tuloksia.

Esimerkki 37: Vertailuesimerkki

- 5 Esimerkin 25 menetelmä uusittiin paitsi, että pH säädettiin arvoon 7,2, lämpötila oli 82 °C ja käsittelyaika 72 tuntia. Zeoliittituotteen mesohuokostilavuus oli 0,101 cm^3/g . Tämä tulos osoittaa, että lämpötila, joka on alhaisempi kuin 115 °C ei anna
- 10 toivottua lisäystä mesohuokostilavuuteen vaikka käytetään parhaimpia pH olosuhteita ja pitkää lämmitysaikaa.

Esimerkit 38 - 41: Lämpötilan vaikutus

- 15 Dealuminoitu zeoliitti Y, jolla on huomattavasti lyhentynyt a_0 (24,33 Å) saatettiin kosketukseen 3 N NH_4NO_3 kanssa 48 tunnin ajan. Suhteet olivat 1 paino-osa NH_4NO_3 yhtä paino-osaa vedetöntä zeoliittia kohden. Muuttuvat menetelmäolosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13					
	Lähtözeoliitti	Esim. 38	Esim. 39	Esim. 40	Esim. 41
Käsittelyolosuhteet					
Lämpötila (°C)	--	93	110	130	149
Ominaisuudet					
a_0 (Å)	24,33	--	34,34	--	--
Kiteisyys (%)	100	99	91	82	70
Pinta-ala (m^2/g)	671	714	712	737	591
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	8,2	9,1	8,8	8,3	8,2
Na_2O (%)	0,16	0,05	0,04	0,03	0,02
Mesohuokostilavuus (cm^3/g)	0,190	0,194	0,200	0,283	0,377
Mikrohuokostilavuus (cm^3/g)	0,224	0,229	0,219	0,209	0,158
Mesohuokostilavuusjakautuma					
2 - 10 nm	0,082	0,091	0,126	0,179	0,139
10 - 60 nm	0,108	0,103	0,074	0,104	0,238

- 5 lämpötilat antavat suurempia mesohuokostilavuuksia, koska $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde on suhteellisen muuttumaton. Tulokset osoittavat myös, että lämpötilan tulisi olla korkeampi kuin 110 °C toivotun mesohuokostilavuuden antamiseksi.

Esimerkit 42, 43 ja 44: Lämpötilan vaikutus

- 10 Dealuminoitu zeoliitti, jolla on a_0 , joka on 24,33 Å saatettiin kosketukseen 6 N NH_4NO_3 kanssa 18 tunnin ajan eri lämpötiloissa. Suhteet olivat sellaisia, että kutakin pwb vedetöntä zeoliittia kohden oli 2,1 paino-osaa NH_4NO_3 . Käsittelyolosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 14.

Taulukko 14				
	Lähtözeo- liitti	Esim. 42	Esim. 43	Esim. 44
Käsittelyolosuhteet				
Lämpötila (°C)	--	102	168	185
Ominaisuuksia				
a_0 (Å)	24,33	24,34	24,32	24,30
Kiteisyys (%)	95	92	85	73
Pinta-ala (m^2/g)	643	705	661	558
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5,9	7,6	6,7	7,0
Na_2O	0,18	0,03	0,01	0,01
Mesohuokosti- lavuus (cm^3/g)	0,172	0,217	0,366	0,519
Mikrohuokosti- lavuus (cm^3/g)	0,216	0,215	0,184	0,153
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm^3/g)				
2-10 nm	0,074	0,135	0,216	0,189
10-60 nm	0,098	0,082	0,150	0,331

- 15 Nämä tulokset osoittavat, että korkeammat lämpötilat antavat suuremman mesohuokostilavuuden. Lisäksi tulokset osoittavat, että noin 100 °C ei anna

toivottua mesohuokostilavuutta vaikka käytetty 1 paino-osa NH_4NO_3 korvattiinkin 2 paino-osalla NH_4NO_3 taulukossa 13 esitetyissä esimerkeissä.

Esimerkit 45, 46 ja 47: Lämpötilan vaikutus

- 5 Dealuminoitu zeoliitti, jolla on a_0 24,37 Å saatettiin kosketukseen 6 N NH_4NO_3 kanssa eri lämpötiloissa. Suhteet oli 2,1 paino-osaa NH_4NO_3 jokaista paino-osaa vedetöntä zeoliittia kohden. Käsittelyolosuhteet ja tuloksena saadut ominaisuudet on esitetty
- 10 taulukossa 15.

Taulukko 15				
	Lähtö-zeoliitti	Esim. 45	Esim. 46	Esim. 47
Käsittelyolosuhteet				
Lämpötila (°C)	--	93	150	180
Ominaisuuksia				
a_0 (Å)	24,37	24,39	24,38	24,39
Kiteisyys (%)	100	108	98	97
Pinta-ala (m^2/g)	641	658	711	793
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	7,6	9,4	8,8	7,1
Na_2O	0,16	0,05	0,02	0,01
Mesohuokostilavuus (cm^3/g)	0,169	0,222	0,212	0,313
Mikrohuokostilavuus (cm^3/g)	0,213	0,279	0,215	0,210
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm^3/g)				
2-10 nm	0,075	0,090	0,112	0,220
10-60 nm	0,094	0,133	0,101	0,094

Nämä tulokset osoittavat, että korkeammat

lämpötilat antavat suuremmat mesohuokostilavuudet.

Esimerkit 48 - 52: Ajan vaikutus mesohuokosuuteen

Dealuminoitu zeoliitti Y, jolla on huomatta-
 5 vasti pienentynyt a_0 (24,33,Å) saatettiin kosketukseen
 3 N NH_4NO_3 kanssa lämpötilassa 149 °C eri pitkiä aiko-
 ja. Zeoliitin ja liuoksen suhteet antavat 1 paino-osa
 NH_4NO_3 zeoliitti paino-osaa kohden. Taulukossa 16 on
 esitetty kokonaislämmitysaika, aika lämpötilassa 149
 10 °C ja lähtözeoliitin ja tuotteiden karakteristiset
 tiedot.

Taulukko 16						
	Lähtözeo- liitti	Esim 48	Esim 49	Esim 50	Esim 51	Esim 52
Käsittelyolosuhteet						
Lämpötila (°C)	--	149	149	149	149	149
Lämmitysaika (h)	--	1	4	6	24	48
Aika 149°C (h)	--	0	3	5	23	47
Ominaisuudet						
a_0	24,33	--	24,34	24,34	--	--
Kiteisyys (%)	100	105	92	96	82	70
Pinta-ala (m^2/g)	671	700	703	672	670	605
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	8,2	8,7	8,7	8,7	8,5	8,2
Na_2O (%)	0,16	0,06	0,04	0,03	0,02	0,02
Mesohuukos- tilavuus (cm^3/g)	0,190	0,197	0,238	0,248	0,314	0,377
Mikrohuukos- tilavuus (cm^3/g)	0,224	0,230	0,216	0,200	0,184	0,158
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm^3/g)						
2-10 nm	0,082	0,100	0,137	0,145	0,201	0,238
10-60 nm	0,108	0,097	0,101	0,103	0,113	0,139

- Nämä tulokset osoittavat, että kun hydrotermaalinen käsittelyaika lisääntyy myös mesohuokostilavuus. Lisäksi tulokset osoittavat, että mesohuokostilavuutta voidaan lisätä ilman olennaista muutosta $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhteessa. Tulokset osoittavat myös, että kun mesohuokostilavuus lisääntyy on mikrohuokostilavuus taipuvainen pienentymään.

Esimerkit 53 ja 54: Ajan vaikutus

- Dealuminoitu zeoliitti Y, jolla on a_0 24,37 Å saatettiin kosketukseen 6 N NH_4NO_3 kanssa lämpötilassa 150 °C eri pitkiä aikoja. Suhteet olivat 2,1 paino-osaa NH_4NO_3 jokaista paino-osaa zeoliittia kohden. Taulukossa 17 on esitetty kokonaislämmitys aika ja zeoliittien tunnusomaiset tiedot.

Taulukko 17			
	Lähtözeoliitti	Esim. 53	Esim. 54
Käsittelyolosuhteet			
Aika (h)	--	3	18
Ominaisuudet			
a_0 (Å)	24,37	24,39	24,38
Kiteisyys (%)	100	101	78*
Pinta-ala (m^2/g)	641	722	678
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	7,6	ND	ND
Na_2O (%)	0,16	ND	0,02
Mesohuokostilavuus (cm^3/g)	0,169	0,202	0,279
Mikrohuokostilavuus (cm^3/g)	0,213	0,224	0,165
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm^3/g)			
2 - 10 nm	0,075	0,102	0,163
10 - 60 nm	0,094	0,100	0,116
* sisältää ei tunnistettuja saastutettuja muotoja			
ND = ei määritetty			

- Nämä esimerkit osoittavat myös, että mesohuokostilavuus lisääntyy kun käsittelyaika pitenee.

Esimerkit 55 - 60: Suola-anionin vaikutus

- Dealuminoitu zeoliitti Y, jolla on a_0 , joka on 24,35 Å saatettiin lämpötilassa 120 °C tai 150 °C kosketukseen joko 6 N NH_4NO_3 - tai $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -liuoksen kanssa. Kokonaislämmitysaika oli 3 tuntia. Suhteet olivat 2,1 paino-osaa NH_4NO_3 tai 1,7 paino-osaa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 paino-osaa zeoliittia kohden. Taulukossa 18 on esitetty suola-anioni ja lämpötilaolosuhteet ja tuotteena saatujen zeoliittien tunnusomaiset tiedot.
- 10 Nämä tulokset osoittavat, että sulfaatti ei ole yhtä tehokas mesohuokostilavuuden lisääjä kuin nitraatti. Kiteisyyden mittaukset röntgensäteillä osoittavat, että muodostuu kiteistä emäksistä alumiinisulfaattia kun $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ käytetään suolana, ja tämä
- 15 aine todennäköisesti vie tilaa zeoliittikiteiden sisäisestä tilasta.

Esimerkit 61 - 63: Suola-anionin vaikutus

- Dealuminoitu zeoliitti Y, jolla on a_0 , joka on 24,37 Å saatettiin lämpötilassa 150 °C kosketukseen 6 N NH_4NO_3 -, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - tai NH_4Cl -liuoksen kanssa. Ennen zeoliitin kanssa kosketukseen saattamista ammoniumsulfaattiliuokset tehtiin lievästi happamaksi. Kokonaislämmitysaika oli 6 tuntia. Vastaavat suolan kosketussuhteet zeoliittipitoisuuteen paino-osina oli 2,1, 1,7 ja 1,4 nitraatti, sulfaatti ja kloridivalmisteita kohden. Nämä kosketussuhteet antavat saman ekvivalentti NH_4 /zeoliitti kosketussuhteen. Taulukossa 19 on esitetty suola-anioni ja zeoliitin tunnusomaiset tiedot.
- 25 Tulokset osoittavat, että mesotilavuus lisääntyy nitraattisysteemissä, mutta ei kloridi- tai sulfaattisysteemissä. Viimeksi mainitussa muodostuu kiteinen emäksinen aluminiumsulfaatti, joka todennäköisesti jää zeoliitin sisäisiin huokosiin, siten
- 30 antaen alemman huokostilavuuden ja kiteisyyden. Tämä emäksinen alumiiniumsulfaatti muodostuu myös heikosti happamaksi tehtyjen olosuhteiden läsnäollessa.

Taulukko 19				
	Lähtözeo- liitti	Esim. 61	Esim. 62	Esim. 63
Käsittelyolosuhteet				
Aika (h)	--	6	6	6
Lämpötila (°C)	--	150	150	150
Anioni	--	NO ₃	SO ₄	Cl
Meq H ⁺ /g zeoliitti vedetön	--	0,8	0,8	0,8
pH, alku	--	ND	ND	2,1
pH, loppu	--	ND	ND	2,4
Ominaisuudet				
a ₀ (Å)	24,37	24,38	24,39	24,36
Kiteisyys (%)	100	101	82*	98
Pinta-ala (m ² /g)	641	716	652	638
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	7,6	10,6	7,1	7,2
Na ₂ O (%)	0,16	0,02	0,04	0,05
Mesohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,169	0,238	0,184	0,185
Mikrohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,094	0,131	0,122	0,075
Mesohuokostilavuusjakautuma				
2 - 10 nm	0,075	0,105	0,062	0,110
10 - 60 nm	0,094	0,131	0,122	0,075
* + AlOH ₂ SO ₄				
ND = ei määritetty				

Esimerkit 64 - 69: Happamaksi tekemisen vaikutus, nitraattianionisysteemi

Dealuminoitu zeoliitti Y, jolla on a₀, joka
5 on 24,33 Å saatettiin kosketukseen 4 N NH₄NO₃ kanssa
lämpötilassa 130 °C kokonaislämmitysajan 4 tuntia.
Kukin useammasta kokeesta NH₄NO₃ tehtiin heikosti
happamaksi eri asteisesti HNO₃ ennen zeoliitin kanssa
kosketukseen saattamista. NH₄NO₃ kosketussuhde zeoliit-
10 tiinpaino-osina oli 2,1 kaikissa tapauksissa. Taulu-
kossa 20 on esitetty happamaksi tekemisen aste ja
zeoliittien tunnusomaiset tiedot.

Taulukko 20									
Lähtö-zeoliitti	Esim. 64	Esim. 65	Esim. 66	Esim. 67	Esim. 68	Esim. 69			
Käsittelyolosuhteet									
Aika (h)	--	4	4	4	4	6			
Lämpötila (°C)	--	130	130	130	130	93			
Meq H ⁺ /g zeoliittia vedetön	--	0	0,2	0,4	0,6	0,2			
Ominaisuudet									
a ₀ (Å)	24,33	24,34	24,34	24,33	24,34	24,33	24,34	24,34	24,34
Kiteisyys (%)	95	97	95	107	101	94	86		
Pinta-ala (m ² /g)	643	706	731	763	794	726	654		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6,9	6,8	7,8	11,9	13,7	8,6	7,2		
Na ₂ O (%)	0,18	0,04	0,04	0,04	0,04	0,08	0,7		
Mesohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,172	0,218	0,214	0,226	0,255	0,193	0,172		
Mikrohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,216	0,211	0,228	0,240	0,248	0,228	0,209		
Mesohuokostilavuusjakautuma									
2 - 10 nm	0,074	0,134	0,123	0,100	0,091	0,088	0,091		
10 - 60 nm	0,098	0,084	0,091	0,126	0,164	0,105	0,081		

Nämä tulokset osoittavat, että lämpötilassa 130 °C mesohuokostilavuus ja SiO₂/Al₂O₃ suhde kummatkin lisääntyy kun happamaksi tekemisen aste lisääntyy. Nämä lisäykset ovat suurempia kuin ne, jotka saatiin aikaan kun samanlainen käsittely tehtiin lämpötilassa 93 °C.

Esimerkit 70 - 73: Happamaksi tekemisen ja lämpötilan vaikutus

Dealuminoitu zeoliitti Y, joka käytettiin raaka-aineena esimerkeissä 38 - 41 saatettiin kosketukseen 3 N NH_4NO_3 kanssa lämpötilassa 130 °C 4 tunnin ajan (kokonaislämmitysaika). Suhteet olivat 1 paino-osaa NH_4NO_3 1 paino-osaa zeoliittia kohden. Yhdessä kokeessa NH_4NO_3 tehtiin heikosti happamaksi HNO_3 :lla. Happamaksi teko olosuhteet ja tunnusomaiset tiedot on esitetty taulukossa 21.

Taulukko 21					
	Lähtözeoliitti	Esim. 70	Esim. 71	Esim. 72	Esim. 73
Käsittelyolosuhteet					
Pitoisuus NH_4NO_3	--	3	3	4	4
Aika (h)	--	4	4	2	2
Lämpötila (°C)	--	130	130	93	93
Meq H^+ /g zeoliittia vedetön	--	0	0,9	0	0,9
Ominaisuudet					
a_0 (Å)	24,33	ND	ND	24,34	24,34
Kiteisyys (%)	100	107	115	102	96
Pinta-ala (m^2/g)	671	716	769	687	742
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	8,2	8,4	13,0	8,5	12,2
Na_2O (%)	0,16	0,03	0,03	0,07	0,05
Mesohuokostilavuus (cm^3/g)	0,190	0,196	0,251	0,200	0,221
Mikrohuokostilavuus (cm^3/g)	0,224	0,225	0,247	0,231	0,249
Mesohuokostilavuusjakautuma					
2 - 10 nm	0,082	0,133	0,089	0,071	0,066
10 - 60 nm	0,108	0,083	0,162	0,129	0,155
ND = ei määritetty					

Nämä tukokset osoittavat, että lämpötilassa 130 °C mesohuokostilavuus ja $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde on suu-

rempi happamaksi tehdyn systeemin tuotteilla kuin ei happamaksi tehdyllä systeemillä.

Esimerkit 74 ja 75: Happamaksi tekemisen vaikutus -- nitraattianionisysteemi

- 5 Dealuminoitu zeoliitti, jolla on a_0 , joka on 24,37 Å saatettiin kosketukseen 6 N NH_4NO_3 kanssa lämpötilassa 180 °C 6 tunnin ajan (kokonaislämmitysaika). NH_4NO_3 kosketussuhde zeoliittiin painosina oli 2 : 1. Yhdessä kokeessa NH_4NO_3 -liuos tehtiin
- 10 happamaksi HNO_3 :lla. Happamaksi tekemisolosuhteet ja tunnusomaiset tiedot on esitetty taulukossa 22.

Taulukko 22			
	Lähtö-zeoliitti	Esim. 74	Esim. 75
Käsittelyolosuhteet			
Lämpötila (°C)	--	180	180
Meq H ⁺ /g zeoliittia vedetön	--	0	0,8
Ominaisuudet			
a_0 (Å)	24,37	24,39	24,37
Kiteisyys (%)	100	97	100
Pinta-ala (m ² /g)	641	793	691
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	7,6	7,1	7,7
Na_2O (%)	0,16	0,01	0,01
Mesohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,169	0,313	0,258
Mikrohuokostilavuus (cm ³ /g)	0,213	0,210	0,190
Mesohuokostilavuusjakautuma (cm ³ /g)			
2 - 10 nm	0,075	0,220	0,166
10 - 60 nm	0,094	0,094	0,092

- 15 Nämä tulokset osoittavat, että näiden lämpötilassa 180 °C käsittelyjen jälkeen, mesohuokostilavuus lisääntyy huomattavasti mutta on matalampi happamaksi tehdyssä systeemissä kuin ei-happamaksi tehdyssä systeemissä. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ei merkittävästi muutu niin

kuin se muuttuu verrattavissa olevissa käsittelyissä lämpötilassa 130 °C.

Esimerkit 76 - 79: pH:n vaikutus

- Dealuminoitu zeoliitti, jolla on a_0 , joka on
 5 24,37 Å saatettiin kosketukseen 6 N NH_4NO_3 kanssa
 suhteessa, jossa oli 2,1 paino-osaa NH_4NO_3 1 paino-osaa
 zeoliittia kohden. Eri esimerkeissä pH arvoa muutet-
 tiin lisäämällä ammoniumhydroksidia tai HNO_3 toivotun
 pH saamiseksi. Käsittelyolosuhteet olivat lämpötila
 10 150 °C kokonaislämmitysaika 6 tuntia. Tunnusomaiset
 tiedot on esitetty taulukossa 23.

Taulukko 23					
	Lähtözeo- liitti	Esim. 76	Esim. 77	Esim. 78	Esim. 79
Käsittelyolosuhteet					
Lämpötila (°C)	--	150	150	150	150
MeQ H^+ /g zeoliittia vedetön	--	1,5	0	alka- loitu	alka- loitu
pH, alku	--	3,2	3,6	7,2	8,5
pH, loppu	--	3,0	3,0	6,4	6,0
Ominaisuudet					
a_0 (Å)	24,37	24,38	24,38	24,39	24,38
Kiteisyys (%)	100	100	98	91	72
Pinta-ala (m^2/g)	641	773	711	667	541
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	7,6	10,6	8,8	7,2	7,1
Na_2O (%)	0,16	0,04	0,02	0,04	0,05
Mesohuokostil avuus (cm^3/g)	0,169	0,233	0,212	0,367	0,234
Mikrohuokosti lavuus (cm^3/g)	0,213	0,234	0,215	0,219	0,181
Mesohuokostilavuusjakautuma					
2 - 10 nm	0,075	0,119	0,112	0,042	0,038
10 - 60 nm	0,094	0,115	0,101	0,325	0,195

- Nämä tulokset osoittavat, että suurin meso-huokostilavuus saadaan pH arvossa n. 7. pH arvon 8 yläpuolella kristallisuus, pinta-ala ja huokostilavuus pienenevät huomattavasti maksimiarvoista, joita saadaan pH 7 käsittelyssä. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde tuotteilla, joita saadaan ammoniumhydroksidi käsittelyesimerkeistä eivät dramaattisesti muutu lähtözeoliitti Y suhteesta.
- Esimerkit 80 - 84: pH:n vaikutus, kloridianionisysteemi
- 10 Esimerkkien 76 - 79 menetelmiä uusittiin paitsi, että NH_4Cl -suolaa käytettiin NH_4NO_3 sijasta. Käsittelyolosuhteet ja tulokset on esitetty taulukossa 24.

Nämä tulokset osoittavat myös, että pH n. 7 antaa suurimman mesohuokostilavuuden. pH arvon 8 yläpuolella kiteisyys, pinta-ala ja huokostilavuus laskee huomattavasti maksimiarvosta, joka on nähty pH 7 käsittelyssä.

Esimerkit 85 ja 86: Suolakationin vaikutus

Esimerkkien 46 ja 47 menetelmiä seurattiin paitsi, että 6 N NH_4NO_3 -liuos korvattiin NaNO_3 -liuoksella. Käytettiin kahta käsittelylämpötilaa 150 ja 180°C kokonaislämmitysaika oli 6 tuntia. Olosuhteet ja ominaisuudet on taulukossa 25 esitetty yhdessä niihin verrattavilla NH_4NO_3 valmistetuilla tuotteilla.

Taulukko 25					
	Lähtö-zeoliitti	Esim. 85	Esim. 46	Esim. 86	Esim. 47
Käsittelyominaisuudet					
Lämpötila (°C)	--	150	150	180	180
Suola	--	NaNO_3	NH_4NO_3	NaNO_3	NH_4NO_3
pH, alku	--	ND	3,6	ND	ND
pH, loppu	--	ND	3,0	ND	ND
Ominaisuudet					
a_0 (Å)	24,37	24,39	24,38	24,39	24,39
Kiteisyys (%)	100	ND	98	ND	97
Pinta-ala (m^2/g)	641	692	711	486	793
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	7,6	ND	8,8	ND	7,7
Na_2O (%)	0,16	ND	0,02	ND	0,01
Mesohuokostilavuus (cm^3/g)	0,169	0,199	0,212	0,075	0,313
Mikrohuokostilavuus (cm^3/g)	0,213	0,198	0,215	0,157	0,210
Mesohuokostilavuusjakautuma					
2 - 10 nm	0,075	0,141	0,112	0,047	0,220
10 - 60 nm	0,094	0,058	0,101	0,028	0,094
ND = ei määritetty					

Nämä tulokset osoittavat, että NH_4NO_3 on tehokkaampi kuin NaNO_3 muodostettaessa suuri mesohuokostilavuus.

5 Esimerkki 87

Dealuminoitu zeoliitti Y, SDUSY, jolla on huomattavasti pienennetty a_0 (24,26 Å) saatettiin kosketukseen 4 N NH_4NO_3 kanssa 6 tunnin ajan lämpötilassa 200 °C. Käytetyt suhteet olivat 1,5 paino-osaa NH_4NO_3 1 paino-osaa vedetöntä zeoliittia kohden. Tulokset on esitetty taulukossa 26.

Taulukko 26		
	Lähtözeoliitti i	Esimerkki 87
Käsittelyolosuhteet		
Lämpötila (°C)	--	200
Ominaisuudet		
a_0 (Å)	24,26	24,25
Kiteisyys (%)	105	40
Pinta-ala (m^2/g)	801	375
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	73	80
Na_2O (%)	0,16	<0,01
Mesohuokostilavuus (cm^3/g)	0,096	0,348
Mikrohuokostilavuus (cm^3/g)	0,161	0,155
Mesohuokostilavuusjakautuma		
2 - 10 nm	0,096	0,193
10 - 60 nm	0,161	0,155

Nämä tulokset osoittavat, että korkea lämpötila (200 °C) antaa suurennettun mesohuokostilavuuden, koska $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ suhde on suhteellisen muuttumaton.

Esimerkki 88

Zeoliittia NaY (3,5) lisättiin 80 ml 2 N NH_4NO_3 -liuosta antamaan 3,6 paino-osaa suolaa paino-osaa vedetöntä zeoliittia kohden. Suspensio laitettiin
 5 paineastiaan ja lämmitettiin lämpötilaan 200 °C 16 tunnin ajan. Valmistus suoritettiin loppuun suodattamalla ja pesemällä 200 ml deionisoitua vettä lämpötilassa 66 °C. Lähtözeoliitin ja lopullisen tuotteen ominaisuudet on esitetty taulukossa 27.

10

Taulukko 27		
	Lähtözeoliitti	Esimerkki 88
Käsittelyolosuhteet		
Lämpötila (°C)	--	200
Ominaisuudet		
a_0 (Å)	24,66	24,57
Kiteisyys (%)	100	82
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	5,3	5,1
Na_2O (%)	12,5	3,1
Pinta-ala (m^2/g)	868	611
Mesohuokostilavuus (cm^3/g)	0,038	0,075
Mikrohuokostilavuus (cm^3/g)	0,320	0,221
Mesohuokostilavuusjakautuma		
2 - 10 nm	0,028	0,029
10 - 60 nm	0,010	0,046

Nämä tulokset osoittavat, että zeoliitti Y:n käsittely korotetussa lämpötilassa saa aikaan halutun
 15 lisäyksen mesohuokostilavuuteen myös vaikka lähtösyötettävää raaka-ainetta ei ole altistettu höyrystabiili-sointivaiheelle.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Zeoliitti, jolla on zeoliitti Y:n rakenne ja mesohuokostilavuus sisältää mesohuokosija, joiden halkaisija on noin 2 - 60 nm, t u n n e t t u siitä, että suhde yksikkösoluvakion, a_0 , ja mesohuokostilavuuden välillä määritetään seuraavalla taulukolla

	<u>Zeoliitti</u> <u>tyyppi</u>	<u>Yksikkösolu</u> <u>vakio (Å)</u>	<u>Mesohuokostilavuus</u> <u>(cm³/g)</u>
10	Y	$24,85 \geq a_0 > 24,6$	n. 0,05 tai suurempi
	USY	$24,6 \geq a_0 \geq 24,5$	n. 0,18 tai suurempi
	VUSY	$24,5 > a_0 > 24,27$	n. 0,23 tai suurempi
	SDUSY	$24,27 \geq a_0$	n. 0,26 tai suurempi.

- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen zeoliitti, t u n n e t t u siitä, että zeoliittityyppi on Y.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen zeoliitti, t u n n e t t u siitä, että mesohuokostilavuus on noin 0,05 - noin 0,6 cm³/g.

- 20 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen zeoliitti, t u n n e t t u siitä, että zeoliittityyppi on USY.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen zeoliitti, t u n n e t t u siitä, että mesohuokostilavuus on noin 0,2 - 0,6 cm³/g.

- 25 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen zeoliitti, t u n n e t t u siitä, että zeoliittityyppi on VUSY.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen zeoliitti, t u n n e t t u siitä, että mesohuokostilavuus on noin 0,3 - 0,6 cm³/g.

- 30 8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen zeoliitti, t u n n e t t u siitä, että zeoliittityyppi on SDUSY.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen zeoliitti, t u n n e t t u siitä, että mesohuokostilavuus on
35 noin 0,3 - 0,6 cm³/g.

10. Menetelmä mesohuokostilavuuden suurenta-

miseksi mesohuokosissa, joiden halkaisija on noin 2 - 60 nm zeoliitti Y:n rakenteen omaavissa zeoliiteissa, t u n n e t t u siitä, että menetelmään kuuluu zeoliitin saattaminen hydrotermaaliseen kosketukseen
 5 vesipitoisen liuoksen kanssa, johon on liuotettu yksi tai useampia suoloja, happoja, emäksiä ja/tai vesiliuoksia orgaanisia yhdisteitä, sellaisen kosketuksen saattamisen tapahtuessa lämpötilassa liuoksen atmosfäärin kiehumispuolella ajan, joka on
 10 riittävä antamaan mainittu zeoliitti, jolla on suurennettu mesohuokostilavuus mesohuokosilla, joiden halkaisija on 2 nm tai suurempi, jonka jälkeen erotetaan, pestään ja otetaan takaisin tuote zeoliitti.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä. t u n n e t t u siitä, että pH arvo on 10 tai pienempi.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH arvo on 8 tai pienempi.

20 13. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH arvo on 7 tai pienempi.

14. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH arvo on 8 - 10.

25 15. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH on 4,5 - 8.

16 Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH arvo on pienempi kuin 4,5.

30 17. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suola on alkalimetalli- tai ammoniumsuola.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suola on nitraatti,
 35 kloridi tai sulfaatti.

19. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo on vahva epä-

orgaaninen happo.

20. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo on typpihappo.

21. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suola on alkalimetalli- tai ammoniumsuola ja happo on typpihappo.

22. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että zeoliittituote, suhde yksikkösoluvakion a_0 ja mesohuokostilavuuden välillä määritetään seuraavalla taulukolla:

Zeoliitti- tyyppi	Yksikkösolu vakio (Å)	Mesohuokostilavuus (cm ³ /g)
Y	$24,85 \geq a_0 > 24,6$	n. 0,05 tai suurempi
15 USY	$24,6 \geq a_0 \geq 24,5$	n. 0,18 tai suurempi
VUSY	$24,5 > a_0 > 24,27$	n. 0,23 tai suurempi
SDUSY	$24,27 \geq a_0$	n. 0,26 tai suurempi.

23. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aika on noin 1 minuutti - noin 24 tuntia.

24. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aika on riittävä antamaan zeoliittituote, jolla on mesohuokostilavuus, joka on ainakin 5 % suurempi kuin lähtözeoliitin mesohuokostilavuus.

25. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aika on riittävä antamaan zeoliittituote, jolla on mesohuokostilavuus, joka on ainakin 10 % suurempi kuin lähtözeoliitin mesohuokostilavuus.

26. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on 115 °C tai korkeampi.

27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila on alueella 115 - 250 °C.

28. Zeoliittituotteita, t u n n e t t u
siitä, että tuotteet valmistetaan patenttivaatimusten
10 - 27 mukaisesti.