(19) DANMARK

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **162598 B**

PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5368/84

(22) Indleveringsdag: 12 nov 1984

(41) Alm. tilgængelig: 15 maj 1985

(44) Fremlagt: 18 nov 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 14 nov 1983 US 550840

(51) Int.Cl.[5] C 01 B 33/34
B 01 J 29/04
B 01 J 20/18

(71) Ansøger: *CHEVRON RESEARCH COMPANY; 525 Market Street; San Francisco; California, US

(72) Opfinder: Stacey I. *Zones; US

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af molekylsigter, specielt zeolitter med mellemstor porestørrelse, under anvendelse af imidazolderivater som skabelon

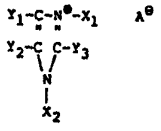
(56) Fremdragne publikationer

---

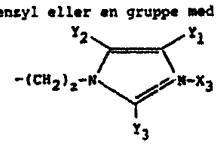
(57) Sammendrag:

5368-84

Ved fremgangsmåden anvendes imidazolderivater som skabelon for den ønskede molekylsigte ved en i vandig blanding af to oxidkilder i et molforhold på over 2 at inkorporere et imidazolsalt med den almene formel



hvori X_1 og X_2 er eventuelt substitueret alkyl med fra 1 til 10 carbonatomer, eventuelt substitueret cycloalkyl med fra 5 til 10 carbonatomer, eventuelt substitueret phenyl eller benzyl eller en gruppe med formlen



hvor z er et heltal fra 1 til 20, X_3 uafhængigt har samme betydning som X_1, og X_2, og Y_1, Y_2 og Y_3 er hydrogen, halogen, hydroxy eller lavere alkyl med fra 1 til 4 carbonatomer, eller Y_1 og Y_2 alternativt kan være forbundet gennem den brodannende gruppe C_4H_4 til dannelse af en benzimidazol sammen med imidazolringen. $A^{\ominus}$ er en anion, der ikke er skadelig for dannelsen af den ønskede zeolit, og i hvilken vandig blanding molforhold mellem hydroxylion og kilden for det ene af oxiderne ligger inden for området fra ca. 0,2 til ca. 0,6, hvorefter den vandige blandings temperatur holdes på mindst 100°C, indtil molekylsigtekrystallerne dannes og udvindes.

Ved fremgangsmåden er det muligt at opnå en lang række molekylsigter i stort udbytte og med stor renhed, især molekylsigter med mellemstor porestørrelse.

DK 162598 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en molekylsigte med et molforhold mellem et første oxid valgt blandt siliciumdioxid, germaniumoxid samt blandinger deraf, og et andet oxid valgt blandt aluminiumoxid, galliumoxid, boroxid og blandinger deraf over 15.

Naturlige og syntetiske aluminosilicater er vigtige og anvendelige præparater. Mange af disse aluminosilicater er porøse og har bestemte klare krystalstrukturer, fastlagt ved røntgendiffraktion. Inden i krystallerne findes et stort antal hulrum og porer, hvis dimensioner og former varierer fra zeolit til zeolit. Variationer i poredimensioner og -former frembringer variationer i zeolitternes adsorptive og katalytiske egenskaber. Kun molekyler med visse dimensioner og former er i stand til at passe ind i porerne på en bestemt zeolit, medens andre molekyler med større dimensioner eller andre former ikke er i stand til at trænge ind i zeolitkrystallerne.

På grund af deres enestående molekylsigtningsegenskaber samt deres potentielt sure natur er zeolitter særligt anvendelige som adsorbenter ved carbonhydridoparbejdning og som katalysatorer til krakning, reformning og andre carbonhydridomdannelsesreaktioner. Skønt mange forskellige krystallinske aluminosilicater er blevet fremstillet og afprøvet, fortsætter forskningen efter nye zeolitter, der kan anvendes ved oparbejdning af carbonhydrider og kemikalier.

I de seneste år er der blevet fremstillet mange krystallinske aluminosilicater med ønskelige adsorptions- og katalysatoregenskaber. Typisk fremstilles zeolitter ud fra reaktionsblandinger med kilder for alkali- eller jordalkalimetaloxider, siliciumoxid og aluminiumoxid. På det seneste er der blevet fremstillet "nitrogenholdige zeolitter" ud fra reaktionsblandinger, indeholdende et organisk stof, i almindelighed en ni-

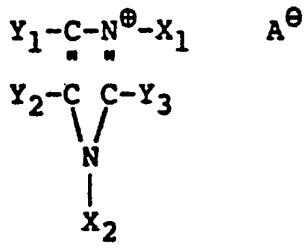
trogenforbindelse. Afhængigt af reaktionsbetingelserne og reaktionsblandingens sammensætning kan der dannes forskellige zeolitter, selv når der anvendes det samme organiske stof. For eksempel er zeolitterne ZK-4, ZSM-4, faujasit og PHI alle blevet fremstillet ud fra tetramethylammoniumopløsninger.

Skønt de fleste beskrevne undersøgelser til fremstilling af nitrogenholdige zeolitter har anvendt temmelig enkle, organiske stoffer, såsom tetra-(n-alkyl)ammoniumkationer eller alkylendiaminer, er der beskrevet adskillige undersøgelser, hvor der anvendes andre organiske stoffer. US patent nr. 3.692.470, Ciric, 19. september 1972, beskriver fremstilling af ZSM-10 ud fra 1-4-dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2.]octan. US pa-tent nr. 3.783.124, Rubin et al., 1. januar 1974, be-skriver fremstilling af en zeolit ud fra benzyl-trimethylammoniumforbindelser. US patent nr. 3.832.449, Rosinski et al., 27. august 1974, beskriver fremstilling af ZSM-12 ud fra reaktionsprodukterne mellem alkylendihalogenider og komplekse aminer eller heterocykliske nitrogenforbindelser. US patent nr. 3.950.496, Ciric, 13. april 1976, beskriver fremstilling af ZSM-18 ud fra "tris" ammoniumhydroxid (1,3,4,6,7,9-hexahydro-2,2,5,5,-8,8-hexamethyl-2H-benzoe[1,2-C:3,4-C':5,6-C"]-tripyroli-um-trihydroxid). US patent 4.000.248, Martin, 28. december 1976, beskriver fremstilling af ferrierit under anvendelse af N-methylpyridin. US patent nr. 4.018.870, Whittam, 19. april 1977, beskriver fremstilling af AG5 og AG6 under anvendelse af nitrogenholdige, basiske farvestoffer. US patent nr. 4.251.499, Nanne, 17. februar 1981, beskriver fremstilling af ferrierit under anvendelse af piperidin eller alkylsubstitueret piperidin. Og US patent nr. 4.285.922, Audeh, 25. august 1981, beskriver fremstilling af ZSM-5 under anvendelse af 1-alkyl, 4 aza, 1-azaonia-bicyclo[2.2.2.]octan, 4-oxidhalogenider.

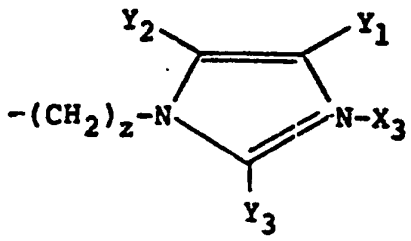
θ-1 er en zeolit med mellemstor porestørrelse, der beskrives i EP offentliggørelsesskrift nr. 57 049. Skønt denne zeolit har vist god aktivitet ved visse carbonhydridomdannelser, har en fremgangsmåde til fremstilling af relativt rene krystaller økonomisk ikke været til rådighed. Opfindelsen er særlig anvendelig til fremstilling af zeolitter med mellemstor porestørrelse og med røntdiffraktionsmønstre, der svarer til mønstrene for θ-1.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af molekylsigter, især sådanne molekylsigter, der klassificeres som zeolitter med mellemstor porestørrelse. Fremgangsmåden er særligt anvendelig til fremstilling af zeolitter med et stort siliciumoxid : aluminiumoxid-forhold. Derudover gør fremgangsmåden det muligt at fremstille den ønskede molekylsigte ved en lavere temperatur og med forbedret selektivitet. I sit bredeste aspekt udgør opfindelsen en fremgangsmåde til fremstilling af en molekylsigte med et molforhold mellem et første oxid, valgt blandt siliciumoxid, germaniumoxid samt blandinger deraf, og et andet oxid, valgt blandt aluminiumoxid, galliumoxid, boroxid samt blandinger deraf, der er større end 15, hvilken fremgangsmåde er ejen-dommelig ved, at man:

(a) fremstiller en vandig blanding indeholdende en kilde for et første oxid, valgt blandt siliciumoxid, germaniumoxid samt blandinger deraf, og en kilde for et andet oxid, valgt blandt aluminiumoxid, galliumoxid, boroxid samt blandinger deraf, med et molforhold større end 2, hvilken blanding også indeholder kilder for et imidazolsalt med den almene strukturformel:



hvori X_1 og X_2 uafhængigt er forgrenet eller ligekædet, substitueret eller ikke-substitueret alkyl med fra 1 til ca. 10 carbonatomer, substitueret eller ikke-substitueret cycloalkyl med fra ca. 5 til ca. 10 carbonatomer i ringen, hvori de eventuelle substituenter i cycloalkylringen er ligekædet eller forgrenet lavere alkyl med fra 1 til ca. 4 carbonatomer, phenyl, benzyl, substitueret phenyl, substitueret benzyl eller en gruppe med formlen:



hvori

z er et heltal fra 1 til ca. 20, X_3 uafhængigt er de samme grupper, som angivet ved X_1 og X_2, og Y_1, Y_2 og Y_3 er som defineret nedenfor,

Y_1, Y_2 og Y_3 i de almene formler ovenfor er uafhængigt hydrogen, halogen, hydroxy og ligekædet eller forgrenet lavere alkyl med fra 1 til ca. 4 carbonatomer, eller alternativt kan Y_1 og Y_2 være forbundet med den brodannende gruppe C_4H_4 til dannelse af en benzimidazol med imidazolringen.

A^- er en anion, der ikke er skadelig for dannel-

sen af den ønskede molekylsigte, og

hvori den vandige blanding yderligere har et molforhold mellem hydroxylion og kilden for det første oxid i området fra ca. 0,2 til ca. 0,6,

(b) opretholder den vandige blanding ved en temperatur på mindst 100°C, indtil krystallerne af den ønskede molekylsigte dannes, og

(c) udvinder molekylsigtekrystallerne.

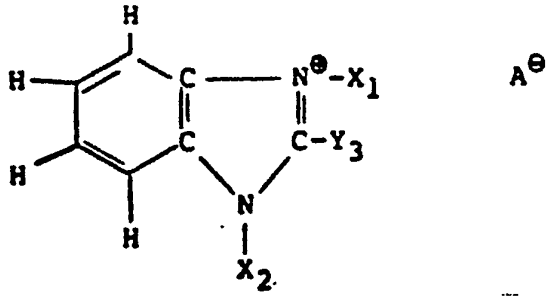
Udtrykket "molekylsigte" angiver et materiale, der er fremstillet efter den omhandlede opfindelse med en fikseret, åben netværksstruktur, i almindelighed krystallinsk, som kan anvendes til at separere carbonhydrider eller andre blandinger ved selektiv udelukkelse af et eller flere af indholdsstofferne.

Som angivet her betyder udtrykket "zeolit med mellemstor porestørrelse" en zeolit med en gennemsnitlig porediameter, der ligger indenfor området fra ca. 4,5 til ca. 6,0 Å.

Alkylsubstituenterne på nitrogenatomerne i imidazolringen kan være en vilkårlig ligekædet eller forgrenet alkylgruppe med fra 1 til ca. 10 carbonatomer. Denne gruppe inkluderer således methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, t-butyl, s-butyl samt derivater af pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl osv. Udtrykket "substitueret alkyl" angiver en alkylgruppe, hvori et eller flere hydrogenatomer er substitueret med hydroxy, brom, chlor eller iod. Såfremt gruppen er en cycloalkylgruppe, kan også cycloalkylringen være substitueret med lavere alkyl, dvs. alkyl med ikke over ca. 4 carbonatomer. Således inkluderer cycloalkylerne cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclooctyl, cyclononyl og cyc-lodecyl samt alkylsubstituerede grupper, såsom 4-methylcyclohexyl osv. Udtrykkene "substitueret phenyl" og "substitueret benzyl" angiver en umættet ring indeholdende en eller flere lavere alkylsubstituenter (1-4 carbonatomer) på carbonatomerne i ringen.

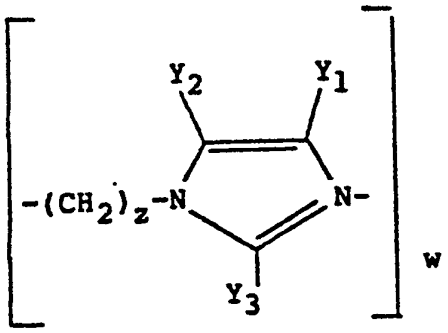
Som angivet her betegner "halogen" et ikke-metallisk grundstof fra gruppe syv i det periodiske system, f. eks. chlor, brom, iod.

Derudover kan substituenterne i Y_1 og Y_2-stillingerne danne den brodannende gruppe C_4H_4, der i forbindelse med imidazolringen danner en benzimidazol med den almene formel:



hvori X_1, X_2, Y_3 og A^- angiver de samme grupper som defineret ovenfor.

Det har også vist sig, at et polymert derivat med den almene formel:



kan anvendes til at udøve den omhandlede fremgangsmåde til fremstilling af molekylsigter, i hvilken formel "w" angiver antallet af gentagne enheder i polymerkæden, og Y_1, Y_2 og Y_3 er som ovenfor.

Anionen i saltet kan være en vilkårlig anion, der ikke er skadelig for dannelsen af molekylsigten el-

ler zeolitten. Især foretrækkes iod- og bromidsalte af imidazolen. Ved udøvelse af den omhandlede fremgangsmåde er det korrekte forhold mellem hydroxylioner og siliciumoxid og/eller germanium væsentlig. Typisk anvendes et alkalimetalhydroxid såsom hydroxidet af natrium, kalium, lithium, cæsium og rubidium i reaktionsblandingen. Denne komponent kan imidlertid udelades, når blot den tilsvarende basicitet opretholdes. Under visse omstændigheder kan imidazolen give hydroxidion.

Reaktionsblandingen fremstilles under anvendelse af standard zeolitfremstillingsteknikker. Typiske kilder for aluminiumoxid til reaktionsblandingen inkluderer aluminater, alumina og aluminiumforbindelser såsom $AlCl_3$ og $Al_2(SO_4)_3$. Typiske kilder for siliciumoxid inkluderer silicater, silicahydrogel, kiselsyre, kolloidt silica, tetra-alkylorthosilicater og silicahydroxider. Gallium, germanium og bor kan tilsættes i former, der svarer til deres aluminium- og siliciummodparter. Salte, især alkalimetalhalogenider såsom natriumchlorid, kan tilsættes eller blive dannet i reaktionsblandingen. De beskrives i litteraturen som hjælpende med ved udkrystallisation af zeolitter under forebyggelse af indeslutning af siliciumoxid i gitteret.

Den omhandlede fremgangsmåde er egnet til fremstilling af "i det væsentlige aluminiumoxidfrie" zeolitter, dvs. et produkt med et siliciumoxid:aluminiumoxidmolforhold på over 200:1, bedre 1000:1. Udtrykket "i det væsentlige aluminiumoxidfri" anvendes eftersom det er vanskeligt at fremstille fuldstændigt aluminiumfri reaktionsblandinger til syntetisering af disse materialer. Især er aluminium næsten altid til stede i større eller mindre grad, når der anvendes kommercielle siliciumoxidkilder. De hydrotermiske reaktionsblandinger, hvoraf de i det væsentlige aluminiumoxidfrie, krystallinske siliciumholdige molekylsigter kan fremstilles, kan angives som værende i det væsentlige alumini-

umoxidfrie. Herved menes, at aluminium ikke med fortsæt sættes til reaktionsblandingen, f.eks. som et aluminiumoxid- eller aluminatreagens, og at aluminium i den grad, det er til stede, kun forekommer som en forurening i reagenserne. En yderligere metode til at forøge molforholdet mellem siliciumoxid og aluminiumoxid er anvendelse af standardsur vasknings- eller chelateringsbehandling.

Ved fremstilling af en molekylsigte, især en zeolit, ifølge opfindelsen virker imidazolderivatet som en skabelon under krystallisering. Nogle af imidazolderivaterne er kommercielt tilgængelige, men i andre tilfæl-de skal imidazolen fremstilles. En bekvem fremgangsmåde til fremstilling af den ønskede imidazol er anvendelse af et let tilgængeligt udgangsmateriale, såsom N-methyl-imidazol eller imidazol. For eksempel kan en imidazol, hvori substituenterne på nitrogenet er forskellige, let fremstilles ved at omsætte N-methylimidazol med et alkylhalogenid (fortrinsvis bromid eller iodid) såsom ethylbromid i et organisk opløsningsmiddel, såsom ethylacetat.

N,N'-dialkylimidazolskabeloner kan fremstilles ved at opløse et imidazolsalt i et passende opløsningsmiddel såsom dimethylformamid og tilsætte et passende alkylhalogenid. Det resulterende produkt vil indeholde de samme alkylgrupper på begge nitrogenatomer. Ved anvendelse af de her skitserede almene syntesemetoder kan fagmanden fremstille imidazolderivater, der ligger indenfor det område, der er angivet ved de ovenfor anførte almene strukturformler.

Ved fremstilling af molekylsigten ifølge opfindelsen holdes reaktionsblandingen på en hævet temperatur indtil molekylsigtens krystaller dannes. Temperaturerne under det hydrotermiske krystalliseringstrin opretholdes typisk fra ca. 100°C til ca. 235°C, fortrinsvis fra ca. 120 til ca. 165°C. Krystallisations-

tiden er typisk mere end en dag og fortrinsvis fra ca. 3 dage til ca. 50 dage.

Den hydrotermiske krystallisation udføres i almindelighed under tryk og sædvanligvis i en autoklav, således at reaktionsblandingen er underkastet autogent tryk. Reaktionsblandingen kan omrøres under krystallisationen.

Når molekylsigtekrystallerne er dannet, adskilles det faste produkt fra reaktionsblandingen efter standard mekaniske adskillelsesteknikker, såsom filtrering. Krystallerne vaskes med vand og tørres derefter, f.eks. ved 90 til 150°C i fra 8 til 24 timer, til opnåelse af de syntetiserede zeolitkrystaller. Tørretrinnet kan ud-føres ved atmosfære- eller subatmosfæretryk.

Under det hydrotermiske krystallisationstrin kan man lade krystallerne nukleere spontant i reaktionsblandingen. Reaktionsblandingen kan også podes med krystaller til både at føre og accelerere krystallisationen, samt til at minimicere dannelsen af uønskede aluminosilicatforureninger. Såfremt reaktionsblandingen podes med krystaller, kan imidazolkoncentrationen reduceres i en vis grad.

Den syntetiske molekylsigte eller zeolit kan anvendes som den er syntetiseret, eller den kan behandles termisk (calcineres). I almindelighed er det ønskeligt at fjerne alkalimetalkationen ved ionbytning og erstatte den med hydrogen, ammonium eller en vilkårlig ønsket metalion. Zeolitten kan vaskes med cheleringsmidler, f.eks. EDTA eller fortyndede syreopløsninger for at forøge silica:alumina-molforholdet. Zeolitten kan også dampes, idet dampning hjælper med til at stabilisere krystalgitteret mod angreb fra syrer. Zeolitten kan anvendes i intim kombination med hydrogeneringskomponenter såsom wolfram, vanadium, molybdæn, rhenium, nikkel, kobalt, chrom, mangan eller et ædelmetal, såsom

palladium eller platin, til sådanne anvendelser, hvor der ønskes en hydrogenering-dehydrogeneringsfunktion. Typiske erstatningskationer kan inkludere metalkationer, f.eks. sjældne jordarter, gruppe IIA- og gruppe VIII-metaller samt blandinger deraf. Blandt de metalliske erstatningskationer foretrækkes især kationer af metaller såsom sjældne jordarter, Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Al, Sn og Fe.

Hydrogen-, ammonium- og metalkomponenterne kan udbyttes ind i zeolitten. Zeolitten kan også imprægneres med metallerne, eller metallerne kan fysisk blandes intimt med zeolitten under anvendelse af inden for teknikken kendte standardmetoder. Og metallerne kan okkluderes i krystalgitteret ved at have de ønskede metaller som ioner i den reaktionsblanding, hvoraf zeolitten fremstilles.

Typiske ionbytningsteknikker involverer, at den syntetiske zeolit bringes i kontakt med en opløsning, der indeholder et salt af den ønskede erstatningskation eller -kationer. Skønt der kan anvendes en lang række salte, foretrækkes især chlorider og andre halogenider, nitrater og sulfater. Repræsentative ionbytningsteknikker er beskrevet i en lang række patenter, inkl. US patenterne nr. 3.140.249, 3.140.251 og 3.140.253. Ionbytning kan finde sted enten inden eller efter, at zeolitten er calcineret.

Efter kontakt med saltopløsningen af den ønskede erstatningskation, vaskes zeolitten typisk med vand og tørres ved temperaturer fra 65°C til ca. 315°C. Efter vask kan zeolitten calcineres i luft eller en inert gas ved temperaturer fra ca. 200°C til 820°C i tidsrum fra 1 til 48 timer eller mere, til fremstilling af et katalytisk aktivt produkt, der især er anvendeligt ved carbonhydridomdannelseprocesser.

Uanset hvilke kationer der er til stede i den syntetiserede form for zeolitten, forbliver det rumlige

arrangement af de atomer, der udgør det grundlæggende krystalgitter i zeolitten, i det væsentlige uændret. Udbytningen af kationer har ringe, om nogen, virkning på zeolitgitterstrukturerne.

Aluminosilicatet kan formes til en lang række fysiske former. Alment kan zeolitten være i form af et pulver, et granulat eller et formet produkt, såsom et ekstrudat med en partikkelstørrelse, der er tilstrækkelig til at passere gennem en maske-2 sigte (Tyler) og tilbageholdes på en maske-400 sigte (Tyler). I tilfælde, hvor katalysatoren formes, såsom ved ekstrudering med et organisk bindemiddel, kan aluminosilicatet ekstruderes inden tørring, eller tørres, eventuel delvis, og derefter ekstruderes.

Zeolitten kan være sammensat med andre materialer, der er resistente overfor de temperaturer og andre betingelser, der anvendes ved organiske omdannelsesprocesser. Sådanne matrixmaterialer inkluderer aktive og inaktive materialer og syntetiske eller naturligt forekommende zeolitter, samt uorganiske materialer, såsom lerarter, silica og metaloxider. De sidstnævnte kan være naturligt forekommende eller kan være i form af gelatineagtige precipitater, soler eller geler, inkl. blandinger af siliciumoxid og metaloxider. Anvendelse af et aktivt materiale i forbindelse med den syntetiske zeolit, kombineret med den, kan forbedre omdannelsen og selektiviteten for katalysatoren ved visse organiske omdannelsesprocesser. Inaktive materialer kan tjene som fortyndingsmidler til at regulere omdannelsesgraden i en given proces, således at der økonomisk kan opnås produkter, uden anvendelse af andre midler til at regulere reaktionshastigheden. Zeolitmaterialer er ofte blevet inkorporeret i naturligt forekommende lerarter, f.eks. bentonit og kaolin. Disse materialer, dvs. lerarter, oxider osv., fungerer delvis som bindemidler for katalysatoren. Det er ønskeligt at frembringe en kata-

lysator med god knusningsstyrke og gnidningsresistans, eftersom katalysatoren ved olieraffinering ofte udsættes for grov behandling. Dette har tendens til at nedbryde katalysatoren til pulver, hvilket forårsager problemer ved oparbejdningen.

Naturligt forekommende lerarter, der kan sammensættes med de omhandlede syntetiske zeolitter, inkluderer montmorillonit- og kaolinfamilierne, hvilke familier inkluderer de sub-bentoniter og kaoliner, der er almindeligt kendte som Dixie-, McNamee-, Georgia- og Floridaler eller andre, hvori den væsentlige mineralske ingrediens er halloysit, kaolinit, dickit, nacrit eller anauxit. Fibrøse lerarter, såsom sepiolit og attapulgit, kan også anvendes som bæremidler. Sådanne lerarter kan anvendes i rå tilstand, som oprindeligt brudt, eller kan være calcinerede, syrebehandlede eller kemisk modi-ficerede.

Ud over de ovennævnte materialer kan zeolitten sammensættes med porøse matrixmaterialer samt blandinger af matrixmaterialer såsom siliciumdioxid, aluminiumoxid, titandioxid, magnesiumoxid, siliciumdioxid-aluminiumoxid, siliciumdioxid-magnesiumoxid, siliciumdioxid-zirconiumoxid, siliciumdioxid-thoriumoxid, siliciumdioxid-berylliumoxid, siliciumdioxid-titandioxid, titandioxid-zirconiumoxid samt ternære kompositioner, såsom siliciumdioxid-aluminiumoxid-zirconiumoxid, siliciumdioxid-aluminiumoxid-magnesiumoxid og siliciumdioxid-magnesiumoxid-zirconiumoxid. Matrixen kan være i form af en cogel.

Zeolitten kan også sammensættes med andre zeolitter såsom syntetiske og naturlige faujasitter (f. eks. X og Y), erioniter og mordeniter. De kan også sammensæt-med rent syntetiske zeolitter. Zeolitkombinationen kan også være sammensat i en porøs, uorganisk matrix.

Der fremstilledes et antal imidazolskabeloner, der er egnede til syntetisering af molekylsigter, især

zeolitter. Skabelonfremstillingen udførtes under anvendelse af én af de tre fremgangsmåder, der er skitseret i Eksemplerne 1 - 3 nedenfor.

Eksempel 1

Halvtreds (50) mmol N-methylimidazol opløses i 50 ml ethylacetat og afkøles til 0°C i et isbad. Halvtreds (50) mmol alkylhalogenid (fortrinsvis bromid eller iodid) tilsættes dråbevis. Efter omrørring i adskillige timer dannes et bundfald. Det udfældede stof vaskes med diethylether, og saltproduktet tørres derefter i vakuum. Mikroanalyse af procentdelen af C, H og N samt proton-NMR anvendes til at bekræfte den korrekte struktur af produktet. Denne fremgangsmåde til fremstilling af skabelonen vil herefter blive benævnt fremgangsmåde A.

Eksempel 2

Halvtreds (50) mmol imidazol-natriumderivat opslæmmes i 150 cm^3 tør dimethylformamid (DMF). Under en kontinuerlig tør nitrogenstrøm afkøles opslæmningen til -30°C i et isopropanol/CO_2-bad. Under god omrøring tilsættes 100 mmol af det passende alkylhalogenid, medens reaktionsblandingen holdes under -30°C i adskillige timer, og blandingen henstilles til opnåelse af stuetemperatur natten over. Natriumhalogenidet filtreres, og filtratet koncentreres for at fjerne andet natriumhalogenid. Tilsætning af ether og/eller acetone frembringer udkrystallisationen af det ønskede salt, der udvindes.

En alternativ metode, især til alkylbromider, er kun at tilsætte én ækvivalent halogenid ved lavere tem-

peratur, fjerne det dannede natriumhalogenid og derefter tilsætte en andet ækvivalent af det samme (eller et andet) halogenid ved 0°C og gradvis bringe temperaturen op til 50-60°C. Analysen af det færdige produkt er som ovenfor ved Eksempel 1. Denne syntesemåde benævnes herefter fremgangsmåde B.

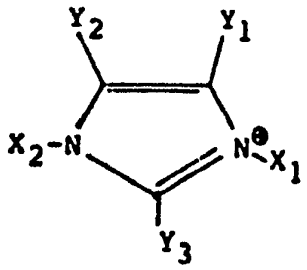
Eksempel 3

Halvtreds (50) mmol imidazol opløses i 50 cm^3 DMF. Halvtreds mmol tributylamin tilsættes, og blandingen omrøres under afkøling i et isbad. Et hundrede (100) mmol alkylhalogenid tilsættes, idet den resulterende reaktionsblanding holdes ved 0°C i adskillige timer og derefter bringes til stuetemperatur natten over. Der tilsættes tilstrækkelig diethylether til at frembringe en faseadskillelse, og derefter under kraftig omrøring netop nok acetone til at frembringe en tåget enkelt fase. Krystallisation vil fremkomme enten på dette punkt eller ved afkøling. Oparbejdning og analyse svarer til de andre to metoder. Denne metode benævnes herefter metode C.

Under anvendelse af de almene procedurer, der er skitseret i Eksemplerne 1, 2 og 3, fremstilles forskellige imidazolskabeloner. Eksempler på de, der faktisk fremstilledes, er vist i den følgende Tabel 1.

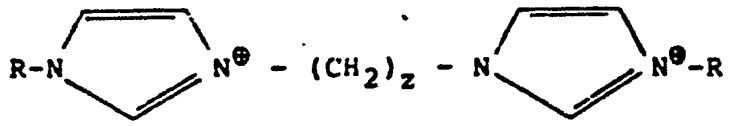
TABEL 1

De følgende imidazoler har den følgende almene struktur:



Skabelon						Fremstillingsmetode
Eks.	X_1=	X_2=	Y_1=	Y_2=	Y_3=	
4	methyl	methyl	H	H	H	A
5	methyl	ethyl	H	H	H	A
6	ethyl	ethyl	H	H	H	C
7	i-propyl	methyl	H	H	H	A
8	i-propyl	i-propyl	H	H	H	C
9	n-butyl	n-butyl	H	H	H	A
10	cyclopentyl	methyl	H	H	H	B
11	cyclopentyl	cyclopentyl	H	H	H	B
12	neo-pentyl	neo-pentyl	H	H	H	B
13	benzyl	methyl	H	H	H	A
14	benzyl	benzyl	H	H	H	A
15	2-hydroxyethyl	ethyl	H	H	H	B
16	methyl	methyl	H	H	methyl	C
17	methyl	methyl	H	H	ethyl	C
18	ethyl	ethyl	H	H	methyl	C
19	ethyl	ethyl	H	H	ethyl	C
20	methyl	neo-pentyl	H	H	H	B
21	ethyl	ethyl	H	methyl	ethyl	C
22	methyl	methyl	H	methyl	H	C
23	methyl	methyl	$-C_4H_4-$		H	C
24	methyl	methyl	$-C_4H_4-$		ethyl	A
25	ethyl	ethyl	$-C_4H_4-$		methyl	A
26	ethyl	ethyl	$-C_4H_4-$		H	C
27	i-propyl	i-propyl	H	H	methyl	C

Eksemplerne 28 til 30 har den følgende almene struktur:



Eks.	R=	Z=	Fremstillingsmetode
28	methyl	6	B
29	methyl	12	B
30	polymer	6	B

Under anvendelse af de ovenfor beskrevne imidazolskabeloner kan der fremstilles forskellige zeolitter med mellemstor porestørrelse. For eksempel zeolitter med typiske røntgendiffraktionsmønstre, der svarer til ZSM-5 (US patent nr. 3.702.886), ZSM-12 (US patent nr. 3.832.449), ZSM-23 (US patent nr. 4.076.842), θ-1 EP-A1-57 049, og KZ-2 (Zeolites, 3:1, side 8, 1983) under anvendelse af den hér beskrevne syntesemetode. En typisk synteseprocedure for zeolitten er beskrevet nedenfor i det følgende Eksempel.

Eksempel 31

En første opløsning fremstilles i et teflonfor til en Paar-reaktor ved at opløse ca. 8 mmol af det passende imidazolsalt i ca. 6 ml vand efterfulgt af 25 mmol natriumsilicatopløsning (38,3% tørstof, SiO_2/Na_2O = 3,22). En anden opløsning fremstilledes, indeholdende 0,25 mmol $Al_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ og 3,8 mmol H_2SO_4 (koncentreret reagens) i 7,7 ml vand. Den anden opløsning sattes til den første opløsning til opnåelse af en gelfase. Syre eller base tilsattes for at indstille pH på ca. 10,5. Reaktoren lukkedes og opvarmedes i seks dage ved 150°C.

Under anvendelse af den almene procedure, der er

skitseret ovenfor, fremstilledes zeolitkrystaller med røntgendiffraktionsmønstre svarende til ZSM-12 under anvendelse af imidazolskabelonerne fra eksemplerne 16 og 27. Der fremstilledes zeolitkrystaller med røntgendiffraktionsmønstre svarende til ZSM-5 under anvendelse af den samme fremgangsmåde ved brug af skabelonerne fra Eksemplerne 9, 13, 17 og 30. Skabelonerne fra Eksemplerne 7, 8, 12 og 20 anvendtes til at fremstille zeolitter med røntgendiffraktionsmønstre svarende til ZSM-23. På tilsvarende måde fremstilledes zeolitter med røntgendiffraktionsmønstre svarende til θ-1 og KZ-2 under anvendelse af imidazolskabelonerne fra Eksemplerne 4, 5, 6 og 28. I almindelighed er den hér beskrevne fremgangsmåde yderst selektiv for den ønskede zeolit. Således kan den ønskede zeolitstruktur opnås med relativ stor renhed.

Skabelonen fra Eksempel 4 er særligt anvendelig til fremstilling af zeolitkrystaller med et røntgendiffraktionsmønster svarende til θ-1 og KZ2. Zeolitter svarende til θ-1 og KZ-2 fremstilledes i godt udbytte og stor renhed ved relativt milde reaktionsbetingelser (100 og 130°C) under anvendelse af denne imidazol. Ligeledes har det vist sig, at imidazolerne fra Eksemplerne 7 og 8 er særligt anvendelige til fremstilling af zeolitter med røntgendiffraktionsmønstre svarende til ZSM-23. Der er blevet fremstillet molekylsigter ud fra alle de ovenfor eksemplifiserede skabeloner.

Eksempel 32

Fem (5) g natriumsilicatopløsning (Banco "N" silicat, Na_2O = 9,08%, SiO_2 = 29,22%), 5,6 ml vand og 1,93 g N,N'-dimethylimidazoliumiodid (iodidsalt fra Eksempel 4) blandedes i teflonskålen til en Parr-reaktor. En anden opløsning af 0,16 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

(hydratiseret aluminiumsulfat), 0,38 g koncentreret svovlsyre og 7,7 ml vand tilsattes under omrøring til dannelse af en gel. Blandingens pH justeredes til 10,5 med nogle få dråber 0,1 N natriumhydroxid. Reaktoren lukkedes og opvarmedes til 150°C i seks dage under tumbling med 30 opm. Ved af-køling filtreredes reaktorens indhold og vaskedes fem gange med vand. De beigefarvede faste stoffer lufttørredes.

Røntgenpulverdiffraktionsmønstrene for de tørrede faste stoffer fastlagdes under anvendelse af standardteknik. Strålingen var Kα-/dubletten fra kobber, og der anvendtes et scintillationstællerspektrometer med en strimmelskriver. Tophøjderne I og stillingerne, som funktion af 2θ, hvor θ er Bragg-vinklen, aflæstes fra spektrometerpapiret. Ud fra disse målte værdier kan de relative intensiteter, 100 I/I_0, hvor I_0 er intensiteten af den stærkeste linie eller top, og d afstanden mellem planerne i Å svarende til de registrerede linier, beregnes. Det opnåede røntgendiffraktionsmønster fra produktet svarede til det kendte mønster for θ-1 og KZ-2. Værdierne er anført nedenfor i Tabel 2.

TABEL 2

2 θ	Relativ intensitet	d/n
8,12	66	10,89
10,08	14	8,77
12,78	19	6,93
16,40	9	5,40
19,36	11	4,58
20,28	100	4,379
24,12	94	3,690
24,58	67	3,622
25,76	55	3,458
26,26	3	3,394
26,66	8	3,344
26,96	6	3,307
27,70	2	3,220
30,00	2	2,979
30,42	5	2,938
30,66	3	2,916

Eksempel 33

Zeolitten fra Eksempel 32 calcineredes med et trinvis temperaturprogram på 2 timer/93 °C op til 538 °C i ca. otte timer i en atmosfære af N_2/luft strømmende med 708 liter pr. time. Zeolitten ionbyttedes fire gange med overskud af NH_4NO_3 under tilbagesvaling i to timer ved hver udbytning. Gencalcinering under anvendelse af det samme program frembragte en hydrogen-udbyttet form for zeolitten. Røntgendiffraktionsmønstret af det calcinerede materiale optoges og sammenlignedes med det oprindelige mønster for at fastlægge den termiske stabilitet. Røntgendiffraktionsmønstret er vist nedenfor i Tabel 3 og fandtes i det væsentlige ikke at være skelneligt fra det tidligere mønster, hvilket

angiver, at der ikke forekom nogen strukturændringer i krystalgitteret. De tilsvarende offentliggjorte værdier for θ-1 er inkluderet i parenteser til sammenligning.

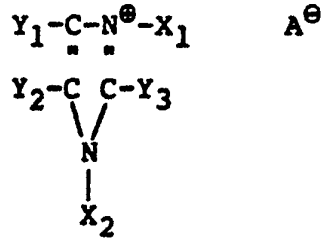
TABEL 3

2 θ	Relativ intensitet	d/n
8,13 (8,15)	100 (100)	10,87 (10,85)
10,13 (10,16)	23 (16)	8,73 (8,71)
12,78 (12,77)	28 (16)	6,93 (6,93)
16,32 (16,36)	11 (10)	5,43 (5,42)
16,54	4	5,36
19,39 (19,42)	9 (10)	4,58 (4,57)
20,32 (20,35)	83 (77)	4,37 (4,36)
24,12	64	3,690
24,20 (24,22)	68 (74)	3,678 (3,70)
24,60 (24,65)	57 (49)	3,619 (3,61)
25,71 (25,75)	42 (23)	3,465 (3,46)
26,34	2	3,384
26,63	5	3,347
27,02	2	3,300
27,72	2	3,218
30,41	2	2,939
30,74	3	2,908
32,12	2	2,787
32,70	4	2,739
33,00	3	2,714
35,60 (35,63)	15 (22)	2,522 (2,52)

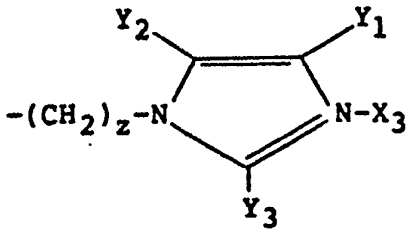
PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en molekylsigte med et molforhold mellem et første oxid valgt blandt siliciumdioxid, germaniumoxid samt blandinger deraf, og et andet oxid valgt blandt aluminiumoxid, galliumoxid, boroxid og blandinger deraf over 15, kendetegnet ved, at man

(a) fremstiller en vandig blanding indeholdende en kilde for et første oxid valgt blandt siliciumdioxid, germaniumoxid samt blandinger deraf, og en kilde for et andet oxid, valgt blandt aluminiumoxid, galliumoxid, boroxid samt blandinger deraf, i et molforhold på over 2, hvilken blanding også indeholder kilder for et imidazolsalt med den almene strukturformel:



hvori X_1 og X_2 uafhængigt af ligekædet eller forgrenet, substitueret eller ikke-substitueret alkyl med fra 1 til ca. 10 carbonatomer, substitueret eller ikke-substitueret cycloalkyl med fra ca. 5 til ca. 10 carbonatomer i ringen, idet de eventuelle substituenter i cycloalkylringen er ligekædet eller forgrenet lavere alkyl med fra 1 til ca. 4 carbonatomer, phenyl, benzyl, substitueret phenyl, substitueret benzyl eller en gruppe med formlen:



hvori

z er et heltal fra 1 til ca. 20, X_3 uafhængigt er de samme grupper, som angivet med X_1 og X_2 og Y_1, Y_2 og Y_3 er som defineret nedenfor,

Y_1, Y_2 og Y_3 uafhængigt er hydrogen, halogen, hydroxy og ligekædet eller forgrenet lavere alkyl med fra 1 til ca. 4 carbonatomer, eller Y_1 og Y_2 alternativt kan være forbundet med den brodannende gruppe C_4H_4 til dannelse af benzimidazol med imidazolringen,

$A^{\ominus}$ er en anion, der ikke er skadelig for dannelsen af den ønskede zeolit, og

hvori den vandige blanding yderligere har et molforhold mellem hydroxylion og kilden for det første oxid i området fra ca. 0,2 til ca. 0,6;

(b) opretholder den vandige blanding ved en temperatur på mindst 100°C, indtil krystallerne af den ønskede molekylsigte dannes, og

(c) udvinder molekylsigtekrystallerne.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at X_1 og X_2 er den samme gruppe, og Y_1, Y_2 og Y_3 er hydrogen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at X_1 og X_2 er methyl, ethyl, propyl eller isopropyl, og Y_1, Y_2 og Y_3 er hydrogen.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at X_1 og X_2 er methyl, og Y_1, Y_2 og Y_3 er hydrogen.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kendetegnet ved, at X_1 er isopropyl, X_2 methyl og Y_1, Y_2 og Y_3 er hydrogen.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, kende-

t e g n e t ved, at X_1 og X_2 begge er isopropyl, og Y_1, Y_2 og Y_3 er hydrogen.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e - t e g n e t ved, at temperaturen i den vandige blanding holdes mellem 120°C og 165°C.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e - t e g n e t ved, at ved fremstilling af den vandige blanding er kilden for det første oxid siliciumdioxid og kilden for det andet oxid aluminiumoxid.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e - t e g n e t ved, at molforholdet mellem siliciumdioxidkilden og aluminiumoxidkilden i den vandige blanding er større end 200:1.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e - t e g n e t ved, at molforholdet mellem siliciumdioxidkilden og aluminiumoxidkilden i den vandige blanding er større end 1000:1.