



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4506/86

(51) Int.Cl.5

C 01 B 33/34

(22) Indleveringsdag: 19 sep 1986

(41) Alm. tilgængelig: 21 mar 1987

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 05 jul 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 20 sep 1985 JP 206637/85

(73) Patenthaver: *Tosoh Corporation; 4560, Oaza Tonda; Shinnanyo-shi; Yamaguchi-ken, JP

(72) Opfinder: Masashi *Harada; JP, Hiroshi *Miyazaki; JP, Keiji *Itabashi; JP

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af mordenitemner

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

4506-86

Et støbt emne af syntetisk mordenit fremstilles ved, at en udgangsblanding, der som hovedkomponenter indeholder en siliciumdioxid-kilde, en aluminiumoxid-kilde, en alkalimetall-kilde og vand, støbes til opnåelse af et støbt udgangsemne, det støbte emne kalcineres, og det kalcinerede støbte emne opvarmes i en vandig opløsning af natriumsilicat.

I udgangsblandingen forekommer der et mordenit-kimkrystalpulver. Når det støbte emne kalcineres, hæves temperaturen ved opvarmning til en kalcineringsstemperatur på ikke under 400°C med en gennemsnitlig stigningstakt på mindst 10°C/min., og kalcineringsudførelse ved denne kalcineringsstemperatur inden for 2 timer. Når det kalcinerede støbte emne krystalliseres, anvendes der som vandig opløsning af natriumsilicat en vandig opløsning af natriumsilicat med en SiO₂-koncentration på 7-25 vægtprocent, en Na₂O-koncentration på 2-8 vægtprocent og et SiO₂/Na₂O-molforhold på 0,9-4,0.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af et støbt emne af syntetisk mordenit, ved hvilken fremgangsmåde et støbt emne først fremstilles ud fra en udgangsblanding, og det støbte emne kalcineres og derefter krystalliseres.

- 5 Mordenit-zeolit er en type naturligt forekommende zeolit, og der er foreslået forskellige fremgangsmåder til syntetisering af denne zeolit. De fleste af disse forslag angår fremstillingen af mordenit-krystalpulver.

- 10 Når syntetisk mordenit anvendes industrielt, er det ofte vanskeligt at anvende et mordenit-krystalpulver, og det anvendes normalt efter at være blevet støbt i kugleform, som extrudat eller i anden egnet form.

- Da et zeolit-krystalpulver imidlertid ikke har nogen egenbindings-
evne, anvendes der normalt, når der fremstilles et støbt emne, et
15 organisk eller uorganisk bindemiddel for at give passende plasticitet og styrke. Som uorganisk bindemiddel kan nævnes lermineraller såsom kaolin og montmorillonit samt silicasol og aluminiumoxidsol. Den mekaniske styrke i et således støbt emne af mordenit reduceres imidlertid drastisk ved kraftig behandling såsom syrebehandling eller
20 varmebehandling ved fremgangsmåden til dannelse af en katalysator. Selv om den mekaniske styrke opretholdes på et vist niveau, fortyndes zeolitkomponenten endvidere af det tilsatte bindemiddel og for at give en mekanisk styrke, der er tilstrækkelig til at modstå industri-
el anvendelse, bør mængden af bindemiddel forøges. Hvis der anvendes
25 et støbt emne af denne type, forårsager et kalcineringsprodukt af bindemiddel såsom et lermineral undertiden en uønsket bireaktion.

- Der er blevet foreslået adskillige fremgangsmåder, i hvilke der dannes et støbt emne af en udgangsblanding i stedet for et støbt emne sammensat af en blanding af et mordenitpulver og bindemidler, og det
30 støbte emne kalcineres og krystalliseres til dannelse af et støbt emne af syntetisk mordenit med i det væsentlige samme form som formen før krystallisationen.

I disse sædvanlige fremgangsmåder er der imidlertid ikke gjort nogen særlig foranstaltning ved trinnet med kalcinering af det støbte emne eller ved trinnet med at udtage det støbte emne af syntetisk mordenit fra en reaktionsbeholder eller vask af dette støbte emne efter kry-

5 stallisationen. Kalcineringstemperaturen og -tiden for det støbte emne er kun nævnt i de patenterbarhedsundersøgte japanske patentpublikationer nr. 40-18614 og 45-38975. I den i japansk patentpublikation nr. 40-18614 beskrevne fremgangsmåde dannes der en stor mængde pulverformet mordenit som biprodukt foruden et støbt emne af en syn-

10 tetisk mordenit, og dette pulver klæber stærkt til partikler i de støbte emner. De enkelte støbte emner agglomereres derfor til dannelsen af en stor masse, og udtagelse fra reaktionsbeholderen og vask bliver vanskelig.

Det er et primært formål med den foreliggende opfindelse at løse dette

15 te problem inden for den kendte teknik og tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af et støbt emne af syntetisk mordenit, ved hvilken fremgangsmåde der kan undgås uønsket vedhæftning mellem et ved hjælp af en vandig opløsning af natriumsilicat med høj viskositet støbt emne af krystalliseret mordenit og pulverformet mordenit dannet

20 som biprodukt, håndtering af det støbte emne af krystalliseret mordenit kan foretages meget let og sikkert, og der kan dannes et støbt emne af syntetisk mordenit med høj renhed og høj krystallinitet.

Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til fremstilling af et støbt emne af syntetisk mordenit, ved hvilken der

25 støbes en udgangsblanding, der som hovedkomponenter indeholder en siliciumdioxid-kilde, en aluminiumoxid-kilde, en alkalimetallkilde og vand (det vundne støbte emne kaldes "det støbte udgangsemne"), det støbte udgangsemne kalcineres (det vundne kalcinerede emne kaldes "det kalcinerede støbte emne"), og det kalcinerede støbte emne op-

30 varmes i en vandig opløsning af natriumsilicat (det vundne støbte emne kaldes "det krystalliserede støbte emne"), hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der tilvejebringes et mordenit-kimkrystalpulver i udgangsblandingen; når det støbte udgangsemne kalcineres, hæves temperaturen ved opvarmning til en kalcineringstemperatur på ikke

35 under 400°C ved en gennemsnitlig stigningstakt på mindst 10°C/minut, og kalcinering udføres ved denne kalcineringstemperatur inden for 2

timer; og når det kalcinerede støbte emne krystalliseres, anvendes der som vandig opløsning af natriumsilicat en vandig opløsning af natriumsilicat med en SiO_2 -koncentration på 7-25 vægtprocent, en Na_2O -koncentration på 2-8 vægtprocent og et $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -molforhold på 0,9-4,0.

Fig. 1 er et røtgendiffraktionsdiagram på pulvere af det støbte emne af syntetisk mordenit som fremstillet i eksempel 1.

I nærværende beskrivelse udtrykkes den gennemsnitlige stigningstakt for temperaturen ved nedenstående formel:

$$10 \quad (t' - t_0)/T$$

hvor t' angiver kalcineringstemperaturen (i $^{\circ}\text{C}$), t_0 angiver den temperatur (i $^{\circ}\text{C}$), ved hvilken temperaturstigningen starter, og T angiver den nødvendige tid (i min.) til at have kalcinerings-temperaturen fra det punkt, hvor temperaturstigningen starter.

15 Det ifølge den foreliggende opfindelse anvendte udgangsmateriale er ikke særlig kritisk, og i udgangsmaterialeblandingen ligger $\text{SiO}_2/-\text{Al}_2\text{O}_3$ -molforholdet mellem 9 og 30, fortrinsvis mellem 10 og 20, og $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -molforholdet ligger mellem 0,5 og 7,5, fortrinsvis på 0,5-2. Hvis sammensætningen af det støbte udgangsemne og sammensætningen af krystallisationsopløsningen vælges på passende måde, kan der fremstilles et støbt mordenitemne med højt siliciumindhold med et $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -forhold på 12-30.

Som siliciumdioxid-kilde kan anvendes amorft silica, silicasol, silicagel, natriumsilicat og naturligt forekommende diatoméjord og silicatminerale. Når der anvendes en naturlig silica-kilde, fjernes urenheder, der er uønskede til fremstilling af zeolit, fortrinsvis i forvejen. Som aluminiumoxid-kilde kan anvendes aluminiumhydroxid, aluminiumoxid, natriumaluminat, aluminiumsulfat, aluminiumnitrat og naturligt forekommende aluminosilicatminerale såsom kaolinit og montmorillonit. Når en naturlig siliciumdioxid- eller aluminiumoxid-kilde anvendes, må indholdet af aluminiumoxid eller siliciumdioxid i udgangsmaterialet tages i betragtning ved bestemmelse af den ovennævnte sammensætning. Natriumsilicat eller natriumaluminat kan også

tjene som alkalimetallkilde. Natriumhydroxid kan anvendes som alkalimetallkilde.

Ved at have et mordenit-kimkrystalpulver i udgangsmaterialet kan mængden af pulverformet mordenit dannet som biprodukt reduceres til under 1/10 i sammenligning med det tilfælde, hvor der ikke forekommer mordenit-kimkrystalpulver. Således kan udbyttet af det støbte mordenitemne forbedres, og vedhæftning mellem støbte emner indbyrdes forårsaget af pulverformet mordenit kan reduceres i stor udstrækning.

Mængden af kimkrystalpulver, der forekommer i udgangsblandingen, ligger fortrinsvis på mellem 0,1 og 10 vægtprocent baseret på udgangsblandingen på tør basis. Hvis mængden af kimkrystaller er mindre end 0,1 vægtprocent, kan der ikke opnås en væsentlig virkning ved tilsætning af kimkrystaller, og hvis mængden af kimkrystaller overstiger 10 vægtprocent, kan der ikke opnås en yderligere forbedring af virkningen. Virkningen er mest udpræget, når mængden af kimkrystaller ligger på 0,5-5 vægtprocent.

Der opnås gode resultater, når kimkrystallernes partikeldiameter er fra ca. 1 μm til ca. 5 μm , men der kan anvendes et agglomerat af krystalpartikler med en størrelse på flere snese μm . I dette tilfælde pulveriseres agglomeratet fortrinsvis før anvendelse.

Kimkrystallerne kan være enten naturligt forekommende mordenit eller syntetisk mordenit. Når der anvendes syntetisk mordenit, kan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -molforholdet ligge mellem 10 og 30. Sædvanligvis justeres dette molforhold til en værdi i lighed med værdien for det tilsigtede støbte mordenitemne. Det frembyder naturligvis ingen specifikke problemer, når der anvendes syntetisk mordenit med et $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -molforhold forskelligt fra det tilsigtede støbte mordenitemnes molforhold.

Virkningen af kimkrystallerne er udpræget, når kimkrystallerne dispergeres jævnt i udgangsmaterialeblandingen. Kimkrystallerne kan tilsættes i form af pulver og blandes med udgangsmaterialepulveret, eller de kan dispergeres i vand før tilsætning til udgangsmaterialepulveret, eller i natriumsilicat. Den optimale mængde vand, der tilsættes, varierer med formen og størrelsen af det støbte udgangsemne

eller typen af støbemaskine, der anvendes til støbning af udgangsblandingen, men generelt ligger denne mængde i området mellem 40 og 120 vægtprocent baseret på udgangsblandingen på tør basis. Hvis mængden af vand er for lille og ligger under dette område, er støbning meget vanskelig, og hvis mængden af vand er for stor og overstiger det ovenfor nævnte område, bliver det støbte emne let deformt, eller der optræder indbyrdes vedhæftning mellem de støbte emner.

Den ensartede udgangsmaterialeblanding støbes til en ønsket form. Når der tilsigtes absorberende stoffer eller katalysatorer, er det støbte emne i reglen kugler eller extrudater, men i andre specielle anvendelser er det støbte emnes form cylindrisk, søjleformet, tallerkenformet eller vaffelmønstret. Dette støbte emne kan vindes, når udgangsmaterialerne kombineres inden for det ovenfor nævnte sammensætningsområde.

For at forøge udgangsblandingsens viskositet og elasticitet og reducere friktionen med støbemaskinen med henblik på forbedring af støbeevnen på støbetrinnet kan der til udgangsblandingen sættes carboxymethylcellulose, stearinsyre, alkoholer, overfladeaktive midler eller fibre som hjælpestof ved støbningen eller smøremiddel.

Der anvendes efter formen af det støbte emne som støbemaskine en ekstruderingsmaskine, en tabletteringsmaskine eller en roterende støbemaskine.

Udgangsblandingen støbt i den ønskede form, dvs. det støbte udgangsemne, underkastes derefter kalcineringsbehandling. Når der anvendes et organisk materiale som hjælpestof ved støbningen eller et naturligt udgangsmateriale, indeholder det støbte udgangsemne også denne organiske bestanddel. Især når der anvendes diatoméjord som silicakilde, er mængden af den organiske bestanddel indeholdt i det støbte udgangsemne stor.

Hvis temperaturstigningstakten er lav på kalcineringsstrinnet, koncentrerer den organiske bestanddel i det støbte udgangsemne på overfladen af det støbte emne og carboniseres på overfladen. Hvis der udfældes kul på overfladen af det kalcinerede støbte emne, fremkalder det

overfladeafskalning på det støbte emne på krystallisationstrinnet, og det krystalliserede støbte emne kan ikke bibeholde det kalcinerede støbte emnes form, hvilket resulterer i, at der ikke kan opnås et krystalliseret støbt emne med ønsket form. Hvis kalcinering foretages ved en høj temperatur i lang tid til fuldstændig fjernelse af den organiske bestanddel i det støbte udgangsemne, forøges derimod det støbte emnes sintring, og det kalcinerede støbte emnes porevolumen reduceres i takt med udviklingen i sintringen.

- I betragtning af forholdet mellem temperaturstigningstakten og kalcineringstemperaturen på tidspunktet for kalcineringen og carboniseringen af den organiske bestanddel i det støbte udgangsemne hæves temperaturen til kalcineringstemperaturen med en gennemsnitlig hastighed på mindst 10°C/minut, og kalcineringen udføres ved en temperatur, der ikke er lavere end 400°C, inden for 2 timer.
- Hvis temperaturen forøges med en gennemsnitlig hastighed på mindst 10°C/minut, sønderdeles den organiske bestanddel i det støbte udgangsemne ensartet uden koncentration på overfladen eller carbonisering på overfladen. Den øvre grænseværdi for temperaturstigningstakten er ikke specielt begrænset, men er normalt ca. 200°C/minut.
- For at opnå en fuldstændig og ensartet sønderdeling af den organiske bestanddel i det støbte udgangsemne og bibringe det krystalliserede støbte emne en stort set tilstrækkelig mekanisk styrke må kalcineringen udføres ved en temperatur, der ikke er lavere end 400°C. Men udføres kalcineringen ved en for høj temperatur, reduceres reaktiviteten på grund af sintring i det støbte udgangsemne, og porevolumenet reduceres. Kalcineringen udføres derfor fortrinsvis ved en temperatur på mellem 500 og 800°C. Når således temperaturstigningstakten og kalcineringstemperaturen og -tiden er tilfredstillende, kan problemer på krystalliseringstrinnet for det kalcinerede støbte emne undgås; problemer såsom overfladeafskalning på det støbte emne, deformation af det kalcinerede støbte emne og reduktion i porevolumenet i det kalcinerede støbte emne på grund af udvikling af sintring i det støbte udgangsemne.

Når der fremstilles et kalcineret støbt emne ifølge ovenstående metoder, selv hvis krystallisation udføres i en vandig opløsning af

kommercielt tilgængeligt natriumsilicat nr. 3 ($\text{SiO}_2 = 29,3$ vægtprocent, $\text{Na}_2\text{O} = 9,36$ vægtprocent), ved indvirkning af de tilsatte kinkrystaller, reduceres mængden af pulverformet mordenit dannet som biprodukt til mindre end $1/10$ af den mængde af pulverformet mordenit, der dannes, når der ikke tilsættes kinkrystaller, og partikelstørrelsen af mordenitkrystaller i det støbte emne af syntetisk mordenit er lille, og når det støbte emne formes til en katalysator, er virkningen af en dampbehandling eller lignende udpræget. Der kan yderligere ved virkningen af det ovenfor nævnte kalcineringsmetode opnås et støbt emne af syntetisk mordenit med en ensartet form og et tilstrækkeligt stort porevolumen.

Hvis der imidlertid anvendes en vandig opløsning af kommercielt tilgængeligt natriumsilicat nr. 3 direkte som krystallisationsopløsning, forøges krystallisationsopløsningens viskositet efter krystallisationen drastisk, og denne forøges yderligere ved afkøling af reaktionsbeholderen; denne tendens er særlig markant i nærheden af den ydre overflade af det støbte emne af syntetisk mordenit. Selv om dannelsen af pulverformet mordenit formindskes meget ved virkningen af kinkrystallerne i den øvre del af det krystalliserende "sammenpakkede" lag, er indbyrdes vedhæftning på det støbte emne stadig kraftig og håndtering meget vanskelig. På det efterfølgende vasketrin kræves der en stor mængde varmt vand og lang tid. Mere specifikt nedsænkes det krystalliserede støbte mordenitemne i en vandig opløsning af natriumsilicat med høj viskositet, og viskositeten i den vandige opløsning af natriumsilicat forøges yderligere, når reaktionsbeholderen afkøles. Således bliver det nødvendigt med en vanskelig operation til fjernelse af den vandige opløsning af natriumsilicat ved en høj temperatur under et højt tryk for effektivt at adskille det støbte emne af syntetisk mordenit fra den vandige opløsning af natriumsilicat.

Der er udført forsøg med henblik på at eliminere denne ulempe, og det har vist sig, at når SiO_2 -koncentrationen alene reduceres i den vandige opløsning af natriumsilicat, der anvendes som krystallisationsopløsning, er det vanskeligt at opretholde det kalcinerede støbte emnes form under krystallisationen, og i ekstreme tilfælde er det praktisk talt umuligt at opretholde det støbte emnes form. Det blev ligeledes erkendt, at når Na_2O -koncentrationen alene reduceres, kan

det kalcinerede støbte emnes form opretholdes, men krystallisationen forløber ikke i tilstrækkelig grad, og det er vanskeligt at opnå et krystalliseret støbt emne med høj krystallinitet, og når både SiO_2 - og Na_2O -koncentrationen reduceres, er også $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -molforholdet en
5 vigtig faktor. Det har nemlig vist sig, at når der anvendes en krystallisationsopløsning med en sammensætning som beskrevet nedenfor, forårsages der ikke indbyrdes vedhæftning på det støbte emnes partikler på grund af pulverformet mordenit og højviskøst natriumsilicat, og håndtering lettes i stor udstrækning.

- 10 Mere specifikt er SiO_2 -koncentrationen 7-25 vægtprocent, fortrinsvis 7-12 vægtprocent, og Na_2O -koncentrationen er 2-8 vægtprocent, fortrinsvis 2-6 vægtprocent, i den vandige opløsning af natriumsilicat, der anvendes som krystallisationsopløsning ifølge den foreliggende opfindelse. Det foretrækkes, at $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -molforholdet er 0,9-4,0.
- 15 Sammensætningen af krystallisationsopløsningen ligger fortrinsvis inden for det ovenfor nævnte område uden hensyn til det støbte udgangsemnes sammensætning. Mængden af den anvendte vandige opløsning af natriumsilicat er sådan, at det kalcinerede støbte emne anbragt i beholderen er fuldstændigt nedsænket heri.
- 20 Til udførelse af den foreliggende opfindelse kan ethvert materiale eller enhver blandingsmetode vælges til regulering af SiO_2 - og Na_2O -koncentrationerne og $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -molforholdet inden for de forudbestemte områder. Fx kan der nævnes en metode, hvor en vandig opløsning af natriumsilicat nr. 3 fortyndes med rent vand. I overensstemmelse
25 med denne metode kan en vandig opløsning af natriumsilicat med lave SiO_2 - og Na_2O -koncentrationer fremstilles relativt let og økonomisk fordelagtigt uden at ændre $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -molforholdet i den vandige opløsning af natriumsilicat.

- Krystallisation udføres ved fra 150 til 200°C under autogent tryk
30 fortrinsvis i 24-72 timer.

På krystallisationstrinnet kan omrøring udføres, hvis omdrejningshastigheden er således, at friktion blandt partikler af det støbte emne ved rotation af omrøringsbladet eller friktion mellem det støbte emne og omrøringsbladet ikke forårsager slid på det støbte emne.

Når krystallisationen er færdig, afkøles reaktionsbeholderen til stuetemperatur med kølevand, og det krystalliserede støbte emne adskilles fra krystallisationsopløsningen, hvorefter det krystalliserede støbte emne vaskes tilstrækkeligt med vand eller varmt vand og tørres, hvilket giver et støbt emne af syntetisk mordenit af natrium-type.

Som det fremgår af beskrivelsen ovenfor medfører den foreliggende opfindelse, at håndtering af det krystalliserede støbte emne er meget let, og selv ved stuetemperatur kan det krystalliserede støbte emne adskilles fra krystallisationsopløsningen, eftersom forøgelse i viskositeten i den vandige opløsning af natriumsilicat eller indbyrdes vedhæftning på det støbte emne på grund af dannelse af pulverformet mordenit ikke forekommer efter endt krystallisation. Desuden dannes der overhovedet ikke pulverformet mordenit som biprodukt, når SiO_2 - og Na_2O -koncentrationerne i krystallisationsopløsningerne er lave. Det antages, at dette skyldes, at dannelse af krystalkerner af mordenit i den indledende fase af krystallisationen mindskes på grund af lave SiO_2 - og Na_2O -koncentrationer i krystallisationsopløsningen. Således kan indbyrdes vedhæftning på det krystalliserede støbte emne på grund af pulverformet mordenit fuldstændigt undgås. Når der anvendes en fortyndet vandig opløsning af natriumsilicat som krystallisationsopløsning, kan mængden af vandig opløsning af natriumsilicat nr. 3 desuden reduceres, hvorved metoden bliver økonomisk fordelagtig, og der kræves ikke en stor mængde vand eller varmt vand til vask af det krystalliserede støbte emne.

Den foreliggende opfindelse frembyder desuden en fordel derved, at krystallisation af et støbt emne af syntetisk mordenit under omrørte betingelser muliggøres, selv om dette er umuligt med den konventionelle metode til fremstilling af et emne af syntetisk mordenit. Det antages, at dette skyldes, at overførslen af materiale mellem opløsningen og det støbte emne er reguleret. Dette er af stor vigtighed set fra et industrielt synspunkt. Når en zeolit syntetiseres under stationære betingelser, er det ikke tilladeligt at anvende en stor reaktionsbeholder, eftersom temperaturfordelingen er meget kraftig i reaktionsbeholderen, hvilket vanskeliggør dannelse af en zeolit med

en høj grad af krystallisation eller stor renhed. Som middel til at reducere temperaturfordelingen bør man tage en metode i betragtning, hvorved reaktionsbeholderens varmeovergangsareal forøges. Men hvis reaktionsbeholderens varmeovergangsareal forøges, bliver reaktions-
5 beholderens struktur kompliceret, og reaktionsbeholderen foretrakkes ikke som et apparatur til industriel fremstilling. Eftersom syntese under omrørte betingelser muliggøres ifølge den foreliggende opfindelse, kræves der ingen specielle foranstaltninger på reaktionsapparaturets struktur for at løse problemet med at tilføre varme for at
10 forøge udbyttet fra reaktionsapparatet.

Det støbte emne af syntetisk mordenit fremstillet ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse kan adsorbere en tilstrækkelig mængde benzen. Selv hvis dette støbte emne underkastes en ionbytter-
behandling, en syrebehandling, en varmebehandling eller lignende,
15 bibeholdes desuden formen, og det støbte emne har en mekanisk styrke, der er tilstrækkelig til at modstå industriel anvendelse.

Det støbte emne af syntetisk mordenit kan således anvendes som adsorberende stof i sig selv, og hvis det støbte emne underkastes ionbytning med ammonium og derefter kalcineres, kan der vindes et støbt
20 emne af syntetisk mordenit af H-typen. Et støbt emne af syntetisk mordenit af aluminium-fri H-type vundet ved gentagen mineralsyrebehandling og varmebehandling kan desuden anvendes som syrekatalysator i fast form til forskellige reaktioner.

Opfindelsen belyses nærmere i nedenstående eksempler:

25 EKSEMPEL 1, 2 OG 3

Sammensætning af Georgia-kaolin, diatoméjord, en vandig opløsning af natriumsilicat (nr. 3) og kimkrystaller anvendt som udgangsmaterialer er vist i tabel 1.

TABEL 1

Sammensætning (vægtprocent)

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O
5	Georgia-kaolin	46,26	38,46	0,22	13,76
	Diatoméjord	83,70	3,18	0,22	10,80
	Vandig opløsning af natriumsilicat nr.3	29,34	0,02	9,36	61,28
	Kimkrystaller af				
10	syntetisk mordenit	68,65	11,50	6,81	11,98

Disse udgangsmaterialer blev blandet i forhold som vist i tabel 2, og blandingen blev æltet tilstrækkeligt i en æltemaskine med vertikal omrøring. På dette trin tilsattes som granuleringshjelpestof 6 g calciumstearat og 45 g Avicel i eksempel 1 og 3, og 135 g Avicel (kry-

15 stallinsk cellulose) og 90 g carboxymethylcellulose i eksempel 2. Gennemsnitspartikelstørrelsen af det syntetiske mordenit tilsat som kimkrystal var 7 µm.

TABEL 2

20

Tilsat mængde (kg)

		Georgia- kaolin	Diatomé- jord	Vandig opløsn. af natrium- silicat	Kim- krys- taller Vand
25	Eksempel 1	1,40	2,64	4,06	0,26 0,20
	Eksempel 2	1,22	3,07	1,84	0,22 2,30
	Eksempel 3	1,40	2,64	4,06	0,26 0,20

Den således vundne udgangsblanding blev støbt som extrudater med en

30 ydre diameter på 1,8 mm i eksempel 1 og 3 eller til kugler med en diameter på 2-4 mm i eksempel 2. Det støbte udgangsemne blev tørret

ved 100°C i 2 timer og anbragt i en kalcineringsovn, der blev holdt ved 650°C. Det støbte emnes temperatur blev forøget fra omgivelsestemperatur til 650°C i løbet af 20 minutter. Det støbte emne blev holdt på denne temperatur i 1 time. 1 kg af det således vundne kalci-

5 nerede støbte emne blev derefter afkølet til stuetemperatur, og det støbte emne blev nedsænket i 1,5 liter vandig opløsning af natrium-silicat med en sammensætning som vist i tabel 3, opvarmet til 180°C og krystalliseret under autogent tryk.

TABEL 3

10		SiO ₂ -indhold (vægtprocent)	Na ₂ O-indhold (vægtprocent)	SiO ₂ /Na ₂ O (molforhold)
	Eksempel 1	8,80	2,81	3,24
	Eksempel 2	9,30	4,90	1,94
15	Eksempel 3	17,60	5,62	3,24

Da krystallisationen var færdig, blev reaktionsbeholderen afkølet til stuetemperatur. Efter at den ydre side af reaktionsbeholderen havde fået et let slag med en træhammer, kunne det krystalliserede støbte

20 emne i reaktionsbeholderen udtages fra reaktionsbeholderen ved hjælp af en vandstrøm. Det krystalliserede støbte emne havde den samme form som det støbte emne før krystallisationen, og formen blev ikke ødelagt, da det støbte emne blev udtaget fra reaktionsbeholderen. Mængden af pulverformet mordenit dannet som biprodukt på udtagningsstrin-

25 net var mindre end 1 g i eksempel 1 og 2, og mindre end 5 g i eksempel 3.

Hver af de støbte emner af syntetisk mordenit fremstillet ifølge eksempel 1, 2 og 3 blev pulveriseret og underkastet røtgendiffraktometri. Det viste sig, at hvert produkt var sammensat af mordenit, der

30 var fri for urenheder, og med en høj krystallinitet.

I fig. 1 er vist et røtgendiffraktionsdiagram på pulvere af det støbte emne af syntetisk mordenit fremstillet i eksempel 1.

EKSEMPEL 4

På samme måde som beskrevet i eksempel 1 blev 36 kg kalcineret støbt emne fremstillet. Dette støbte emne blev lagt i en reaktionsbeholder med en kapacitet på 100 liter, og 54 liter vandig opløsning af natriumsilicat ($\text{SiO}_2 = 8,80$ vægtprocent, $\text{Na}_2\text{O} = 2,81$ vægtprocent), der blev holdt på 60°C , blev hældt i reaktionsbeholderen. Temperaturen i reaktionsbeholderen blev hævet til 180°C i løbet af 3 timer. Krystallisation blev udført ved 180°C under autogent tryk. Omrøring af det kalcinerede støbte emne og krystallisationsopløsningen i reaktionsbeholderen blev påbegyndt samtidig med, at temperaturen blev hævet i krystallisationsopløsningen, og omrøringen blev standset efter 5 timers forløb.

Da krystallisationen var færdig, blev reaktionsbeholderen afkølet til stuetemperatur med kølevand, og krystallisationsopløsningen blev udtaget fra den nedre del af reaktionsbeholderen. Det krystalliserede støbte emne kunne udtages fra reaktionsbeholderen alene ved hjælp af en vandstrøm uden nogen form for slag på reaktionsbeholderen. Det således vundne krystalliserede støbte emne havde den samme form som før krystallisationen. Af resultaterne af røntgendiffraktometrien på pulvere kunne ses, at det krystalliserede støbte emne var sammensat af mordenit, som var fri for urenheder, og med en høj krystallinitet. Da andre fysiske egenskaber blev målt, viste det sig, som vist i tabel 4, at det krystalliserede støbte emne var et støbt emne af syntetisk mordenit, som kunne anvendes i praksis.

TABEL 4

Kemisk analyse (molforhold):		
5	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	11,6
	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	1,02
BET specifikt overfladeareal 349 m ² /g		
Benzen, adsorptionsmængde 7,3 vægtprocent (25°C, 50 mmHg)		
10	Porevolumen	0,23 cm ³ /g
	Trykstyrke	2,55 kg

SAMMENLIGNINGSFORSØG 1 OG 2

Et kalcineret støbt emne blev fremstillet på samme måde som beskrevet i eksempel 1, og 1 kg af det kalcinerede støbte emne blev nedsænket i 1,5 liter vandig opløsning af natriumsilicat og natriumhydroxid med en sammensætning som vist i tabel 5. Det kalcinerede støbte emne blev holdt på 175°C under autogent tryk i 48 timer.

TABEL 5

	SiO ₂ -indhold (vægtprocent)	Na ₂ O-indhold (vægtprocent)	SiO ₂ /Na ₂ O (molforhold)	
20	Sammenlignings-			
	eksempel 1	29,34	9,36	3,24
	Sammenlignings-			
25	eksempel 2	0	3,80	-

Da krystallisationen var færdig, blev reaktionsbeholderen afkølet til stuetemperatur.

I sammenligningseksempel 1 blev det krystalliserede støbte emne fremstillet nedsænket i den vandige opløsning af natriumsilicat med høj

viskositet, og det var umuligt at udtage det krystalliserede støbte emne fra reaktionsbeholderen på samme måde som beskrevet i eksempel 1. Det var nemlig umuligt at udtage det krystalliserede støbte emne uden deformation. Mængden af mordenit dannet som biprodukt var 26 g.

5 Af resultaterne af røntgendiffraktometrien på pulvere af det vundne krystalliserede støbte emne sås det, at det krystalliserede støbte emne var sammensat af mordenit, som var fri for urenheder.

I sammenligningseksempel 2 kunne det kalcinerede støbte emne ikke bibeholde sin form efter endt krystallisation, og det krystalliserede

10 produkt forelå som en opslemning.

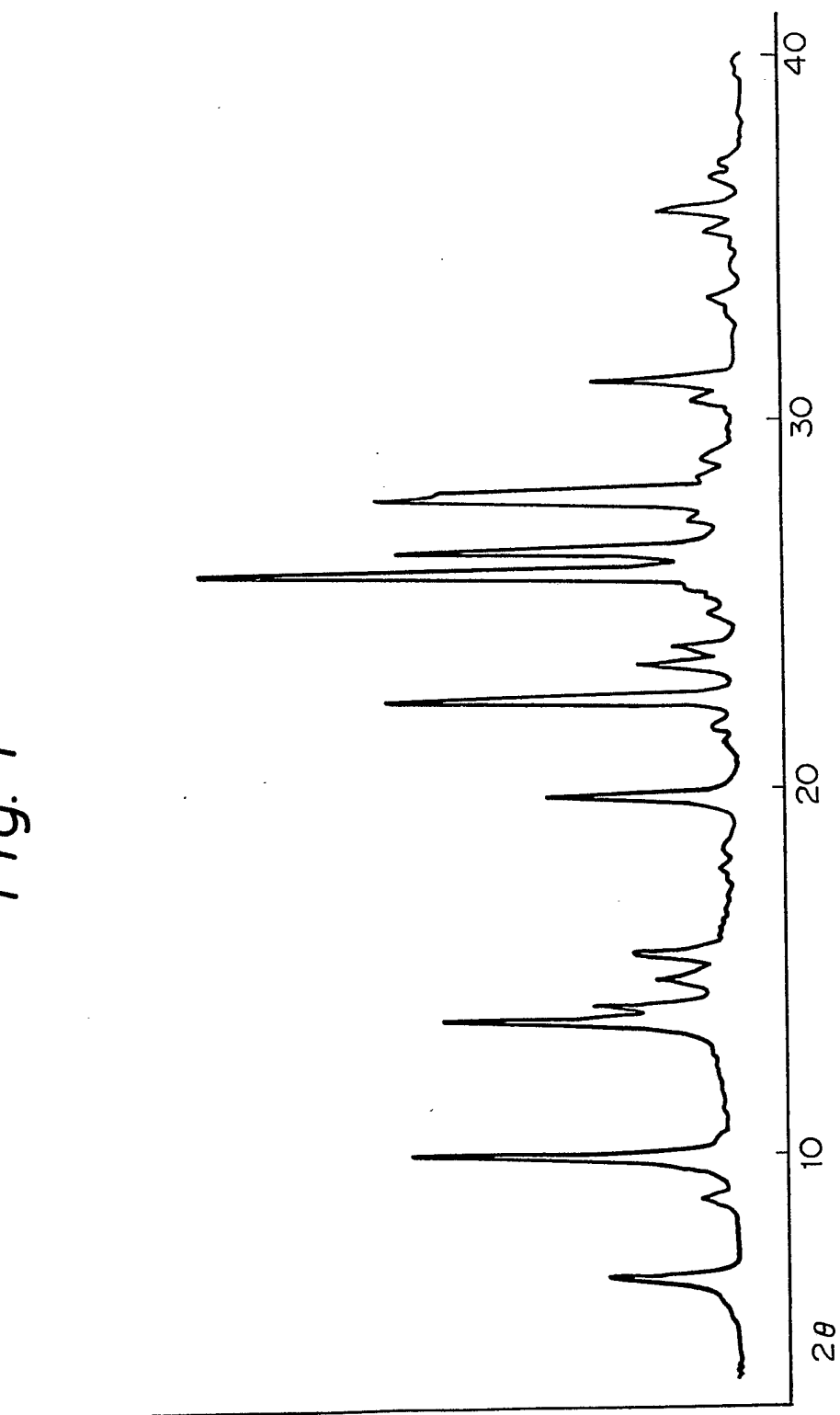
PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et af et støbt emne af syntetisk mordenit, ved hvilken fremgangsmåde en udgangsblanding, der som hovedkomponenter indeholder en siliciumdioxid-kilde, en aluminium-oxid-kilde, en alkalimetall-kilde og vand, støbes til dannelse af et støbt udgangsemne, det støbte emne kalcineres til dannelse af et kalcineret støbt emne, og det kalcinerede støbte emne opvarmes i en vandig opløsning af natriumsilicat,
- 15 k e n d e t e g n e t ved, at
 - 20 a) der tilvejebringes et mordenit-kimkrystalpulver i udgangsblandingen,
 - b) når det støbte udgangsemne kalcineres, hæves temperaturen ved opvarmning til en kalcineringsstemperatur på ikke under 400°C ved en gennemsnitlig stigningstakt på mindst 10°C/minut, og kalcinerings-
 - 25 udføres ved denne kalcineringsstemperatur inden for 2 timer, og
 - c) når det kalcinerede støbte emne krystalliseres, anvendes der som vandig opløsning af natriumsilicat en vandig opløsning af natriumsilicat med en SiO₂-koncentration på 7-25 vægtprocent, en Na₂O-koncentration på 2-8 vægtprocent og et SiO₂/Na₂O-molforhold på 0,9-4,0.
- 30 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1,

k e n d e t e g n e t ved, at udgangsblandingen har et SiO₂/Al₂O₃-molforhold på 9-30 og et Na₂O/Al₂O₃-molforhold på 0,5-7,5.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2,
k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumoxid-kilden er valgt blandt aluminiumhydroxid, aluminiumoxid, natriumaluminat, aluminiumsulfat, aluminiumnitrat, kaolinit og montmorillonit.
- 5 4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-3,
k e n d e t e g n e t ved, at siliciumdioxid-kilden er valgt blandt amorft silica, silicasol, silicagel, natriumsilicat, diatoméjord og silicatminerale.
5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4,
10 k e n d e t e g n e t ved, at alkalimetal-kilden er valgt blandt natriumhydroxid, natriumsilicat og natriumaluminat.
6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1-5,
k e n d e t e g n e t ved, at mængden af mordenit-kimkrystalpulver er 0,1-10 vægtprocent baseret på udgangsblandingen på tør basis.
- 15 7. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at mordenit-kimkrystalpulveret har en partikeldiameter på fra ca. 1 μm til ca. 5 μm .
8. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at mængden af vand i udgangsblandingen
20 ligger på 40-120 vægtprocent baseret på udgangsblandingen på tør basis.
9. Fremgangsmåde ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at krystallisationen udføres ved en temperatur på 150-200°C under autogent tryk.

Fig. 1

 $1/1$