

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 153460 B



(21) Patentansøgning nr.: 4380/76

(22) Indleveringsdag: 29 sep 1976

(41) Alm. tilgængelig: 04 apr 1977

(44) Fremlagt: 18 jul 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 okt 1975 GB 40631/75 09 feb 1976 GB 4957/76 29 jul 1976 GB 31641/76

17 sep 1976 GB 40631/75 17 sep 1976 GB 4957/76 17 sep 1976 GB 31641/76

(71) Ansøger: *IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED; Imperial Chemical House; Millbank; London SW1P 3 JF, GB

(72) Opfinder: Thomas Vincent *Whittam; GB, Barry *Youll; GB

(51) Int.Cl.⁴ C 01 B 33/28
B 01 J 29/06
C 07 C 5/22

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Zeolit, fremstilling af zeolitten og fremstilling af hydrocarboner katalyseret hermed

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3849463, 3702886

DK 153460 B

Den foreliggende opfindelse angår et zeolitagtigt materiale, der i det følgende omtales som zeolit V-1, d.v.s. ny-1, samt en fremgangsmåde til dets fremstilling og fremgangsmåder under anvendelse af det som katalysator.

Zeolit ny-1 kan fremstilles af en synteseblanding indeholdende en siliciumdioxidkilde, en aluminiumoxidkilde og en methyleret kvaternær ammoniumforbindelse og/eller kationisk nedbrydningsprodukt deraf og/eller blandinger, f.eks. af trimethylamin og methanol, som giver en methyleret kvaternær ammoniumforbindelse. Alternativt kan anvendes de tilsvarende phosphoniumforbindelser.

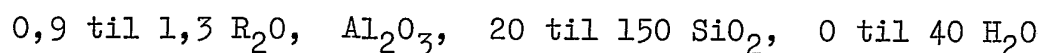
Der er allerede blevet beskrevet et betydeligt antal zeolitfremstillinger, som indebærer tetramethylammoniumkationen. En oversigt over disse findes i "Zeolite Molecular Sieves" af D.W. Breck (Wiley Interscience 1974), side 304-312 og 348-378. Det følgende er en liste over, hvad der antages at være de mest relevante eksempler samt referencer:

N-A, N-X, N-Y	US 3.306.922
ZK-4	UK 1.062.879
alfa	UK 1.074.130
omega	UK 1.178.186
TMA-O, TMA-E	Journal of the Chemical Society (London) 1970A, 1470-1475
N	US 3.414.602
ZSM-4	UK patenter 1.117.568, 1.227.294, 1.297.256, 1.321.460 og 1.365.318
TMA-offretit	UK 1.188.043.

Zeolit ny-1 er imidlertid ved røntgenstråleundersøgelse og andre karakteristiske opløsninger blevet påvist at være forskellig fra disse og alle andre syntetiske og naturlige zeoliter. Røntgenstråledata forelægges i det følgende som et registratorkort (eksempel 13), en tabel over intensiteter fremkommet af et registratorkort (eksempel 1), en tabel over intensiteter afledt direkte af diffraktionsmålinger (eksemplerne 8, 13 og 14) eller rapporten over en sammenligning med et standard ny-1 kort. Dataene blev bestemt ved anvendelse af kobber K alfa stråling.

Det antages, at den karakteristiske struktur og egenskaberne af ny-1 er et resultat af udforskning af syntese ved højere temperaturer og højere vandindhold, end man tidligere har anvendt, med høje forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid.

Opfindelsen angiver zeolit ny-1, der har en sammensætning i intervallet



hvor R er en eller flere af hydrogen, ammonium, phosphonium eller $\frac{1}{n}$

af en kation af et metal med en valens n , og som har et røntgenstrålediffraktionsmønster, når R er H , i hovedsagen som vist i tabel 1.

Denne definition indbefatter både frisk fremstillet zeolit ny-1 (frisk fremstillet betyder produktet fra syntese og vask og eventuel tørring) og også former deraf, som fremkommer ved dehydratisering og/eller calcinering og/eller ionbytning. I frisk fremstillet ny-1 er R eller indbefatter R ammonium eller phosphonium valgt blandt methyleret kvaternær ammonium og methyleret kvaternær phosphonium og kationiske nedbrydningsprodukter deraf (i det følgende omtalt som Q) og kan indbefatte et alkalimetal, især natrium. Det frisk fremstillede materiale kan også indeholde kvaternær forbindelse indfanget i zeolitstrukturen, men dette udgør ikke nogen del af sammensætningen til definitionsformål. Mængden af en sådan forbindelse er typisk 0,5 til 2,5 mol Q_2O pr. Al_2O_3 .

Forholdet mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid er fortrinsvis mindst 40.

Tabel 1

Zeolit ny-1 i hydrogenform

d (Å)	100 I/I_0	d (Å)	100 I/I_0
8,87	18	3,965	73
8,28	69	3,845	74
6,53	43	3,81	22
6,19	75	3,687	16
4,43	52	3,508	29
4,30	51	3,256	27
4,08	37	2,858	15
4,03	100		

H_2O -indholdet i frisk fremstillet ny-1 afhænger af betingelserne, hvorunder det er blevet tørret efter syntese.

I calcinerede former af ny-1 kan R være alkalimetal, men indbefatter mindre eller ingen ammonium eller phosphoniumforbindelse, da disse er

udbrændt i nærværelse af luft og har efterladt hydrogen som afbalancerende kation.

Blandt de ionbyttede former af ny-1 har ammonium (NH_4^+) betydning, fordi den let kan omdannes til hydrogenformen ved calcinering. Hydrogenformen og former indeholdende metaller indført ved ionbytning er beskrevet nedenfor.

Dataene, der er vist i tabel 1, indbefatter anslåede målefejl og repræsenterer variationsintervaller, som er almindelige indenfor zeoliter som følge af urenheder, af ændringer i de associerede kationer repræsenteret ved R og variationer i den detaljerede krystalstruktur indenfor rammerne af den væsentlige ny-1 struktur. Specielt kan d-mellemrummene i tabel 1 være op til 4% større eller 2% mindre, zeoliten kan indeholde en kombination af ny-1 former fra forskellige dele af d-mellemrumsintervallet, og i visse former kan 6,5-6,6 Å linien være spaltet i to. Den ledsagende tegning refererer til typen med højt d-mellemrum med spaltet top.

Det vil bemærkes, at dataene i tabel 1, som angår den fremstilling, som er beskrevet i eksempel 8, er forskellige fra de, der er nævnt i provisional specifications af 3. oktober 1975 og 9. februar 1976 ved ikke at indbefatte visse linier. Af disse linier er den ved d(A) 19,4 siden blevet identificeret med urenheden kenyanit og de ved 6,17 og 3,19 som sodalit.

Zeolit ny-1 er yderligere karakteriseret ved følgende farvestofabsorptionsegenskaber:

(a) kationiske farvestoffer

acriflavin	nil
phenosafranin	nil
carbocyanin	meget stærk, purpur eller purpur/blå
methylerødt	meget stærk
toluylenrødt	nil

(b) andre farvestoffer

alizarin	svag
aurin	nil
aluminon	nil uden TMA

Bestemmelsen af disse egenskaber sammenlignet med andre zeoliter er beskrevet i nedenstående eksempel 21.

Zeolit ny-1 er yderligere karakteriseret ved dens adsorptionsevne for molekyler af forskellige størrelser. De følgende procent w/w adsorptionsevner ved $p/p_0 = 0,5$ blev iagttaget for hydrogen ny-1 i eksempel 8, som antages at være typisk:

Tabel 2

Vand	25°C	6,8
n-hexan	25°C	2,7
isobutan	25°C	0,9
p-xylen	25°C	nil på 2 timer
		1,9 på 24 timer

Den langsomme adsorption af p-xylen antyder, at ny-1 har indre mellemrum, der er store nok til at optage p-xylenmolekylet, men at indgangsåbningerne til disse mellemrum er små, sandsynligvis ca. 6,0 Å.

Af tabel 2 er det klart, at zeolit ny-1 absorberer vand i større omfang end n-hexan med en faktor på 1,5 til 4,0 baseret på vægtprocenter. Zeolit ny-1 skal derfor anses for at falde indenfor klassen af såkaldte "hydrofile" zeoliter, selv om dens forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid kan være over 30 og således på et niveau, der tidligere er beskrevet at være karakteriseret ved hydrofob opførsel, d.v.s. absorption af mere n-hexan end vand.

Andre karakteriserende egenskaber ved ny-1 kan stadig findes, men den er især karakteriseret ved dens katalytiske egenskaber i hydrogenform med høj aktivitet for xylenisomerisering og ethylbenzenomdannelse, med selektivitet overfor xylenproportionering.

Opfindelsen angiver også en fremgangsmåde til fremstilling af zeolit ny-1 ved reaktion af en vandig blanding omfattende mindst én siliciumdioxidkilde, mindst én aluminiumoxidkilde og mindst én methyleret kvaternær ammonium eller methyleret kvaternær phosphoniumforbindelse, hvilken blanding har den molære sammensætning

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	mindst 10, fortrinsvis 20 til 200, især 40 til 100
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0 til 0,4, især 0,05 til 0,25
$(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0,1 til 6,0, fortrinsvis 0,1 til 5,0, især 0,2 til 0,3
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O})$	5 til 500, især 100 til 300
$\text{Q}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O})$	0,05 til 1,0, især 0,4 til 0,7

hvor Q er methyleret kvaternær ammonium eller methyleret kvaternær phosphonium, Na_2O og Q_2O refererer til kun fri Na_2O og Q_2O .

Udtrykkene "fri Na_2O " og "fri Q_2O " forstås i almindelighed indenfor zeolitteknikken som hydroxider eller salte af meget svage syrer, såsom aluminiumsyre eller kiseltsyre, således at disse Na_2O og Q_2O er effektive i zeolitsyntesereaktionen. Hvis vandglas anvendes som siliciumdioxidkilde, kan indholdet af fri Na_2O og/eller Q_2O nedsættes til indenfor det anførte interval ved tilsætning af syre eller tilsætning af aluminiumoxid og/eller Q i form af et salt af en stærk syre, f.eks. som sulfat, nitrat eller halogenid.

Siliciumdioxidkilden kan være enhver af de, der almindeligvis kommer i betragtning til anvendelse ved syntetisering af zeoliter, f.eks. pulveriseret fast siliciumdioxid, kiseltsyre, kolloid siliciumdioxid eller opløst siliciumdioxid. Blandt de pulveriserede siliciumdioxider, der er anvendelige, er fældede siliciumdioxider, især de der er fremstillet ved udfældning af en alkalimetalsilikatopløsning, såsom den type der kendes som "KS 300" fremstillet af AKZO, og lignende produkter, aerosilsiliciumdioxider, røgformede siliciumdioxider og silica-geler, hensigtsmæssigt i kvaliteter til brug som armeringspigmenter til kautsjuk eller siliconekautsjuk. Kolloide siliciumdioxider med forskellige partikelstørrelser kan anvendes, f.eks. 10-15 eller 40-50 mikron, således som de sælges under de registrerede varemærker "LUDOX", "NALCOAG" og "SYTON". De anvendelige opløste siliciumdioxider indbefatter industrielt tilgængelige vandglassilikater indeholdende 0,5 til 6,0, især 2,0 til 4,0 mol SiO_2 pr. mol alkalimetaloxid, "aktive" alkalimetalsilikater som defineret i britisk patent nr. 1.193.254, og silikater fremstillet ved at opløse siliciumdioxid i alkalimetal eller kvaternær hydroxid som indledende trin ved fremstilling af synteseblandingen.

Aluminiumoxiddkilden er mest hensigtsmæssigt natriumaluminat, men kan være eller indeholde et aluminiumsalt, f.eks. chloridet, nitrattet eller sulfatet eller aluminiumoxid selv, der fortrinsvis skal være i en hydratiseret eller hydratiserbar form, såsom kolloid aluminiumoxid, pseudoböhmit, böhmit, gammaaluminiumoxid eller alfa eller betatrihydratet.

I reaktionsblandingen til syntetisering af ny-1 kan i det mindste en del af aluminiumoxidet tilvejebringes i form af et eller flere aluminosilikater.

Aluminosilikatforbindelsen giver fortrinsvis mindst 20%, især 50-100% af aluminiumoxiddkilden. Hvis aluminosilikatforbindelsen indeholder tilstrækkelig meget siliciumdioxid, kan den levere hele siliciumdioxidkilden. Da forholdet mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid i zeolit ny-1 er meget højere end i let tilgængelige aluminosilikatforbindelser, vil reaktionsblandingen dog normalt indeholde en yderligere siliciumdioxidkilde.

Aluminosilikatforbindelsen kan være syntetisk eller naturligt forekommende. Hvis den er syntetisk, kan den f.eks. være en krystallinsk forbindelse, såsom en zeolit, eller en amorf forbindelse, såsom en gel, eller et zeolitforstadium eller en siliciumdioxid/aluminiumoxid krakningskatalysator. Hvis den er naturligt forekommende, kan den f.eks. være en lerart, såsom kaolin (især i den form der er kendt som meta-kaolin og fremstillet ved calcinering af kaolin ved 500-950°C, især 530-600°C), eller et eller flere af stofferne attapulgit, dickit, halloysit, illit eller montmorillonit. En naturligt forekommende zeolit kan anvendes, hvis det ønskes. Stoffer, såsom nephelin og kalsilit, der er tilgængelige naturligt eller syntetisk, kan anvendes. Ved samling af reaktionsblandingen skal der tages hensyn til andre reaktionsdeltagere indført som en del af aluminosilikatmaterialet, såsom vand og alkalimetallforbindelser, og fortrinsvis skal eventuelle generende bestanddele, såsom forbindelser af gruppe II grundstoffer, være i hovedsagen fraværende. Den anvendte aluminosilikatforbindelse kan være en, der er blevet fremstillet ved behandling med syre eller med ikke-generende kationer af den tilsvarende forbindelse indeholdende generende kationer. Hvis det ønskes, kan aluminosilikatet være blevet dealuminiseret med syre eller chromudludet.

Brugen af aluminosilikatudgangsmateriale muliggør en variant af fremgangsmåden, ved hvilken et sådant materiale indføres i formet partikelform (især som omtrentligt sfæriske korn 1-10 mm i diameter af cylindriske sammentrykte pellets eller udpressede 2-10 mm i diameter og 5-20 mm i længden), og siliciumdioxidindholdet, temperaturen og tiden vælges således, at der kun bevirkes omdannelse til zeolit ny-1 i de ydre dele af disse partikler. Ved denne måde kan zeolit ny-1 fås direkte som formede partikler, og agglomereringsmetoderne, der er nødvendige til fremstilling af sådanne partikler af pulver, er unødvendige. Typiske betingelser for en sådan variant af fremgangsmåden indbefatter

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	12-15
temperatur	150-200°C
tid	1,5 til 3,0 dage.

Vandindholdet i reaktionsblandingen er fortrinsvis over 500, især i intervallet 1000 til 4000 mol pr. mol Al_2O_3 .

De relative mængder af Q_2O og Na_2O kan vælges i forhold til det tilsigtede natriumindhold af zeolitproduktet, idet natriumindholdet og derfor behovet for ionbytning er mindre, jo lavere mængden af Na_2O er. Det foretrukne interval 0,4 til 0,7 er generelt anvendeligt til dannelsen af en zeolit, der kræver en moderat intens ionbytningsbehandling, men alligevel uden de høje omkostninger ved en stor mængde Q_2O .

Reaktionen skal fortsætte indtil fortrinsvis den tid, men ikke ud over den tid, hvor zeolitproduktet indeholder mindst 50% w/w af ny-1. Denne tid afhænger af temperaturen og de relative koncentrationer af reaktionsdeltagere og af, om reaktionsblandingen er rolig eller omrørt. Hvis reaktionstiden er for stor, omdannes zeolit ny-1 til andre produkter. Reaktionen følges fortrinsvis ved at udtage prøver af blandingen og undersøge den med mellemrum. En typisk reaktionstid er i intervallet 12 til 300 timer. Temperaturen er hensigtsmæssigt i intervallet 80-300°C, fortrinsvis 135-280°C og især i intervallet 150-250°C.

Foruden de allerede nævnte bestanddele kan reaktionsblandingen indeholde pødezeolit og/eller et mineraliseringsmiddel såsom et nitrat, halogenid eller sulfat af et alkalimetal. Et sådant middel kan til-

sættes som sådan eller dannes in situ ved reaktion af et alkalimetalhydroxid, aluminat eller silikat med den ønskede syre eller kvaternære salt eller aluminiumsalt.

Efter endt reaktion opsamles den faste fase på et filter og vaskes og er så parat til yderligere trin, såsom tørring, dehydratisering og ionbytning.

Hvis produktet fra reaktionen indeholder alkalimetalioner, må disse fjernes i det mindste delvis for at fremstille hydrogenformen af ny-1, og dette kan gøres ved ionbytning med en syre, især en stærk mineral-syre, såsom saltsyre, eller ved hjælp af ammoniumforbindelsen fremstillet ved ionbytning med en opløsning af et ammoniumsalt, såsom ammoniumchlorid. En sådan ionbytning kan udføres ved at opslæmme en eller flere gange med opløsningen. Zeoliten calcineres i reglen efter ionbytning og kan calcineres før eller mellem trinnene.

I almindelighed kan kationen eller kationerne i zeolit ny-1 erstattes med enhver kation eller kationer af metaller og især med de i grupperne IA, IB, IIA, IIB, III (indbefattende sjældne jordarter), VIIA (indbefattende mangan), VIII (indbefattende ædle metaller) og med bly og vismut. (Det periodiske system er som i "Abridgments of Specifications" udgivet af det engelske patentdirektorat).

For at fremstille en katalysator kan zeolit ny-1 inkorporeres i en uorganisk matrix sammen med andre materialer, som kan være enten indifferente eller katalytisk aktive. Matrixen kan være til stede blot som et bindemiddel for at sammenholde de små zeolitpartikler (0,005 til 10 mikron), eller den kan tilsættes som et fortyndingsmiddel for at regulere omfanget af omdannelsen ved processen, der ellers kan forløbe med for stor hastighed og føre til katalysatorforurening som følge af for voldsom koksdannelse. Typiske uorganiske fortyndingsmidler indbefatter katalysatorunderstøtningsmaterialer såsom aluminiumoxid, siliciumdioxid og kaolinlerarter, bentoniter, montmorilloniter, sepiolit, attapulgit, Fuller's jord, syntetiske porøse materialer såsom $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-BeO}$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ eller enhver kombination af disse oxider. En effektiv måde til blanding af zeolit ny-1 med sådanne fortyndingsmidler er at blande vandige opslæmninger i en blandedyse og derefter sprøjtetørre opslæmningen. Andre blandemåder kan anvendes.

Hvis zeolit ny-1 i en eller anden kationisk form eller som sammensat katalytisk materiale ionbyttes med eller imprægneres med hydrogenering/dehydrogeneringskomponenter, såsom Ni, Co, Pt, Pd, Re, Rh, kan der fremstilles hydrokrakningskatalysatorer og reforming katalysatorer, især hvis Na_2O -indholdet er mindre end 0,03% w/w.

En foretrukket kulbrinteomdannelsesproces ifølge opfindelsen består i at bringe et fødemateriale af en alkylbenzen eller en blanding af alkylbenzener under isomeriseringsbetingelser i dampfase eller væskefase i berøring med en katalysator omfattende zeolit ny-1, især i den foretrukne hydrogenform med et natriumoxidindhold mindre end 0,15% w/w.

I dampfasen består egnede isomeriseringsbetingelser af en temperatur i intervallet 100-600°C, fortrinsvis 200-450°C, og et tryk i intervallet 0,5 til 50, fortrinsvis 1 til 5 atmosfærer absolut (ata).

I væskefasen er egnede isomeriseringsbetingelser en temperatur i intervallet 0 til 350°C, et tryk i intervallet 1 til 200, fortrinsvis 5 til 70 ata, og i et strømmende system en rumhastighed i intervallet 1 til 100, fortrinsvis 1 til 30 w/w time, idet de højere strømningshastigheder anvendes ved de højere temperaturer. Eventuelt er et fortyndingsmiddel til stede, hensigtsmæssigt et eller flere af de der har en kritisk temperatur højere end den anvendte isomeriserings-temperatur og indbefattende toluen, ethylbenzen, trimethylbenzen, naphthener og paraffiner. Hvis et fortyndingsmiddel er til stede, andrager det fortrinsvis 1 til 90 vægt% af fødematerialet til isomeriseringsreaktionen. Ved ovennævnte processer indeholder katalysatoren fortrinsvis ingen hydrogenering/dehydrogeneringskomponent.

Eventuelt udføres isomeriseringsreaktionen i nærværelse af hydrogen. Et egnet molforhold mellem hydrogen og alkylbenzen ligger i intervallet 3 til 30:1. Hvis der anvendes hydrogen, foretrækkes det at katalysatoren omfatter et metal af gruppe VIII i det periodiske system sammen med zeoliten. Fortrinsvis er metallet af gruppe VIII platin. Den anvendte mængde metal ligger fortrinsvis i intervallet 0,1 til 2 vægt% metal beregnet på den samlede katalysatorvægt. Hvis det ønskes, kan katalysatoren indeholde et eller flere yderligere metaller, f.eks. rhenium, hensigtsmæssigt i intervallet 0,1 til 2 vægt% beregnet på den samlede katalysatorvægt.

Fortrinsvis er alkylbenzenen en xylen, f.eks. m-xylen til omdannelse af p-xylen, eller en blanding af xylener, eventuelt sammen med ethylbenzen. Den tilstedeværende mængde ethylbenzen afhænger i nogen grad af kilden til xylenblandingen, men vil i reglen ligge i intervallet 0 til 25 vægt% af fødematerialet. I nogle tidligere kendte xylenisomeriseringsprocesser er det nødvendigt at begrænse mængden af ethylbenzen i fødematerialet til en ret lille mængde, f.eks. mindre end 6%, da katalysatoren anvendt over dette niveau ikke kan nedbryde ethylbenzenen, som derfor er tilbøjelig til at opbygges i den recirkulerende strøm. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er i stand til at behandle fødematerialer indeholdende forholdsvis høje (f.eks. 6 til 25%) samt forholdsvis lave mængder ethylbenzen.

Isomeriseringen kan udføres i nærværelse af vanddamp i en koncentration på f.eks. 500 til 10.000 og fortrinsvis 1000 til 5000 dele pr. million vægtdele fødemateriale.

I de følgende eksempler har bestanddelene følgende egenskaber:

Silica AKZO KS 300 98,9% SiO_2 1,1% Na_2O

Natriumaluminatformel 1,25 Na_2O , Al_2O_3

"TMAOH" repræsenterer tetramethylammoniumhydroxid, og den anvendte opløsning indeholdt 25% w/w TMAOH.

Metakaolinformel Al_2O_3 , 2 SiO_2 , fremstillet ved at calcinere kaolin i luft i 17 timer ved 550°C .

Eksempel 1

Fremstilling af Na-Q form af zeolit ny-1

Til denne fremstilling havde synteseblandingen sammensætningen

Al_2O_3 , 59,3 SiO_2 , 12,65 Na_2O , 10,76 Q^+ , 36,06 OH^- , 3580,3 H_2O .

Fast siliciumdioxid (36 g AKZO kvalitet KS 300) blev suspenderet i en blanding af 39,2 g TMAOH opløsning og 500 g vand. Derefter blev 1,8 g fast natriumaluminat og 8,6 g fast natriumhydroxid opløst i 115 g vand og omrørt i siliciumdioxidsuspensionen (10 minutter). Den fremkomne opslæmning blev opvarmet i 8 dage til 170°C i en 1 liter Pyrex (R.T.M.) foring i en 5 liter autoklav uden omrøring. Efter afkøling til ca. 60°C blev opløsningen filtreret og vasket med 500 ml

varmt vand og tørret ved 120°C. Produktet, zeolit ny-1, havde de røntgendiffraktionsdata, der er vist i tabel 3, og sammensætningen 0,7 Na₂O, 0,3 Q₂O, Al₂O₃, 52 SiO₂, 6 H₂O, hvor Q er tetramethylammonium, og en krystallitstørrelse på ca. 5 mikron.

Dette produkt blev calcineret i luft natten over ved 550°C og viste sig at have i hovedsagen samme røntgendiffraktionsmønster som den hydratiserede tetramethylammoniumholdige zeolit ny-1.

Tabel 3

Røntgendiffraktionsdata = frisk fremstillet ny-1 (eksempel 1)

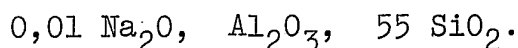
	d(Å)	100 I/I ₀		d(Å)	100 I/I ₀
K	19,4	2,5		3,95	38
	11,33	2,5		3,83	62
	8,80	8,0		3,51	35
	8,23	41		3,42	24
	6,94	2,5		3,24	11
	6,49	32	S	3,19	11
S-1	6,17	55		3,08	11
	5,61	11		2,98	11
	5,34	10		2,94	5
	4,41	46		2,85	8
	4,28	49		2,76	8
	4,01	100		2,73	4
				2,76	10

Noter: K betegner en linie identificeret som kenyanit
 S betegner linier identificeret som sodalit
 S-1 betegner en ny-1 linie forstærket af en nabosodalitlinie.

Eksempel 2

Fremstilling af hydrogenform af ny-1

Det calcinerede produkt fra eksempel 1 blev ionbyttet i opslæmning tre gange med sin egen vægt 10% ammoniumchloridopløsning ved 25°C i 1 time i hvert ombytningsstrin. Produktet blev calcineret i luft nat-ten over ved 550°C og viste sig at have i hovedsagen samme røntgen-diffraktionsmønster som den oprindeligt i eksempel 1 fremstillede zeolit ny-1, en krystallitstørrelse på ca. 5 μ og sammensætningen:



Denne hydrogen ny-1 zeolit havde en vandadsorptionsevne på 3,5% w/w (p/po = 0,7, 25°C) og adsorberede 3% w/w n-hexan (p/po = 0,6, 25°C). Den adsorberede ikke p-xylen kendeligt. Disse resultater antyder en vinduestørrelse på mindst 5A, men mindre end 6A.

Eksempel 3

Isomerisering af xylener

Hydrogenzeolit ny-1 fra eksempel 2 blev anvendt som katalysator til isomerisering af xylenblandinger indeholdende kun 7% p-xylen og 11% ethylbenzen. Det viste sig, at katalysatoren udviste meget lave henfaldshastigheder og gav praktisk taget fuldstændig og meget for-delagtig omdannelse af ethylbenzen til diethylbenzen. Den gav også meget lave xylentab. Hævelsen af p-xylen til ligevægtsniveauer på zeolit ny-1 fremkom ved en temperatur på 200°C lavere end på $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ xylenisomeriseringskatalysator.

Eksempel 4

Fremstilling under anvendelse af en blanding med lavere natriumindhold

0,9 g natriumaluminatpulver og 2,2 g natriumhydroxidpellets blev opløst i 300 ml vand. 29,4 g TMAOH opløsning blev sat til denne opløsning, og 18 g fint siliciumdioxid blev omrørt deri. Den fremkomne suspension blev omrørt i 1 time ved 60°C og derefter holdt ved 170°C i en autoklav i 6 1/2 dag. Reaktionsblandingen havde så en sammensætning med molære forhold som følger:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,11$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 0,25$,
 $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O}) = 250$, $\text{Q}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O}) = 0,57$, hvor Q er tetramethylammonium. Efter afkøling til stuetemperatur blev blandingen filtreret, vasket med vand og tørret i luft ved 120°C . Det fremkomne findelte faste stof blev i opslæmning ionbyttet med suspension i opløsning af 20 g ammoniumchlorid i 300 ml vand ved 50°C i 1/2 time. Den dannede zeolit blev frafiltreret og vasket med vand. På dette stadium var natriumindholdet i zeoliten 0,14% Na efter vægt. Materialet blev så calcineret ved 500°C i 16 timer. Tre yderligere behandlinger med ammoniumchloridopløsning reducerede natriumindholdet til 0,08% Na.

Eksempel 5

Xylenisomerisering

Der blev fremstillet pellets bestående af 67% zeolit i hydrogenform, fremstillet som beskrevet i eksempel 4, og 33% pseudoböhmitaluminiumoxid (25% vand). 7 g pellets blev anbragt i en reaktor af laboratoriestørrelse til xylenisomerisering. Et fødemateriale af blandede xylener (sammensætning som vist i tabel 4) blev ledet over katalysatoren i strømme varierende fra 10 cm^3 til 15 cm^3 pr. time. Tre processer på ialt 24 timer hver blev foretaget ved 450°C , og under hver proces viste katalysatoren ikke noget tab af aktivitet. Efter hver proces afslørede undersøgelse af katalysatoren kun meget svagt bevis på aflejring af kulstof på katalysatoren. Fødematerialets sammensætning og produktets sammensætning ved de tre processer er vist i tabel 4.

Tabel 4

	Sammensætning af fødemateriale (vægt%)	<u>Sammensætning af produkt</u>		
		<u>prøve 1</u>	<u>prøve 2</u>	<u>prøve 3</u>
Benzen	0,05	0,90	0,71	0,69
Toluen	0,27	0,74	0,58	0,60
Ethylbenzen	5,80	4,53	4,64	4,77
Paraxylen	8,38	18,92	17,94	17,57
Metaxylen	54,77	47,94	48,47	48,65
Orthoxylen	29,30	25,94	26,43	26,54
Aromatiske C ₉	0,3	-	0,53	-
Aromatiske C ₁₀	0,05	-	0,05	-
n-C ₉ paraffin	1,20	ubestemt	0,75	ubestemt

Tabet af xylener ved disproportionering ved hver proces var ca. 0,7% beregnet på dannet toluen. Ved sædvanlige isomeriseringsprocesser under anvendelse af katalysatorer af siliciumdioxid/aluminiumoxid sker der i reglen et tab på ca. 2%, og aktiviteten af disse katalysatorer aftager i reglen ved lignende forsøg.

Eksempel 6

Fremgangsmåden, der er beskrevet i eksempel 5, blev gentaget under anvendelse af samme katalysator og under samme betingelser med undtagelse af, at fødematerialet indeholdt en forholdsvis stor mængde ethylbenzen. Fødematerialets sammensætning og produktets sammensætning i to processer er vist i tabel 5.

Tabel 5

	Sammensætning af fødemateriale (vægt%)	Sammensætning af produkt	
		prøve 1	prøve 2
Benzen	-	1,31	1,42
Toluen	0,27	0,59	0,60
n-nonan	1,35	1,09	1,16
Ethylbenzen	12,20	9,46	9,42
Para-xylen	7,58	16,52	16,47
Meta-xylen	51,27	46,18	46,07
Ortho-xylen	27,34	24,18	24,86
Aromatiske C ₉	0,34		
Aromatiske C ₁₀	0,05		

Dette eksempel viser, at katalysatoren omfattende ny-1 zeolit er i stand til at behandle fødemateriale indeholdende forholdsvis store mængder ethylbenzen, idet dette krakkes til dannelse af benzen.

Aktiviteten og selektiviteten af hydrogenformen af zeolit ny-1 i eksempel 4 var bedre end af de af prøven fremstillet i eksempel 2. Grundene hertil er ikke helt klare, men det antages, at blandt de faktorer, som spiller en rolle, kan være følgende:

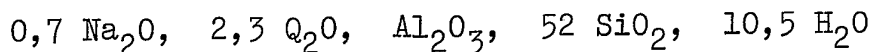
(a) den mindre krystallitstørrelse af zeoliten i eksempel 4, idet de fleste af krystallitterne er mindre end 1 μ i størrelse.

(b) Det relativt lave natriumindhold af zeoliten i eksempel 4.

(c) Den modificerede fremstillingsmetode. (i) Medens zeoliten i eksemplerne 1 og 2 blev vasket, tørret ved 120°C, calcineret ved 550°C, ionbyttet i opslæmning med ammoniumchloridopløsning og derefter igen calcineret, blev calcineringen i eksempel 4 udført kun efter ionbytning i opslæmning med ammoniumchlorid. (ii) I reaktionsblandingen blev anvendt et noget større forhold Q₂O/Na₂O end i eksempel 1.

Eksempel 7

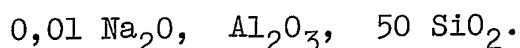
Eksempel 1 blev gentaget med den ændring, at syntesen blev udført under 20 ata tryk af nitrogen og uden omrøring, således at der sikredes rolige tilstande. Produktet havde sammensætningen



hvoraf ca. 2,0 molekyler Q_2O er ikke-strukturelle, og en krystallitstørrelse på 3-5 mikron. Dets røntgendiffraktionsmønster var typisk for zeolit ny-1.

Eksempel 8Fremstilling af hydrogenform af ny-1

Produktet fra eksempel 7 (1,3% w/w Na_2O) blev blandet med 2 ml 5% w/w saltsyre pr. gram produkt. Blandingen blev kogt under tilbagesvaling i 5 timer, derefter filtreret og vasket med demineraliseret vand. Det vaskede produkt (0,3% w/w Na_2O) blev genopslåmmet med 60 ml 0,365% w/w saltsyre pr. gram fast stof, holdt ved 50°C i 1 time, derefter filtreret, vasket med demineraliseret vand og tørret. Det tørrede produkt indeholdt 0,019% w/w Na_2O . Det blev så calcineret ved 450°C natten over for at bevirke reguleret afbrænding af dets indhold af tetramethylammonium uden for stor temperaturstigning. Det calcinerede produkt havde sammensætningen



Dets procent w/w adsorptionsevne for vand og n-hexan blev målt ved 25°C , $p/p_0 = 0,5$, med følgende resultater:

vand	6,8
isobutan	0,9
n-hexan	2,7
p-xylen	nil efter 2 timer, 1,9 efter 24 timer.

Disse adsorptionsdata antyder, at åbninger ind i zeolitstrukturen har en diameter ikke over 6,0 Å.

Røntgendiffraktionsdata for denne hydrogen ny-1 er anført i tabel 6.

Når denne zeolit blev afprøvet som i eksempel 5 og 6, var den mere aktiv og selektiv end den i eksempel 4.

Tabel 6

<u>d (Å)</u>	<u>Ansl. fejl</u>	<u>100 I/I₀</u>	<u>d (Å)</u>	<u>Ansl. fejl</u>	<u>100 I/I₀</u>	<u>d (Å)</u>	<u>Ansl. fejl</u>	<u>100 I/I₀</u>
11,45	0,04	4	3,76	0,01	~4	2,612	0,005	3 b
8,87	0,03	18	3,687	0,005	16	2,574	0,005	1 s
8,28	0,02	69	3,645	0,004	13 s	2,523	0,005	~1
6,53	0,02	43	3,508	0,004	29 b	2,503	0,004	4
6,31	0,03	~11 s	3,430	0,005	8	2,488	0,004	5
6,19	0,02	75	3,387	0,008	~1	2,471	0,003	6
5,74	0,02	3	3,256	0,004	27 b	2,448	0,003	~1
5,63	0,02	11 b	3,15	0,01	2 s	2,436	0,003	4
5,36	0,01	10	3,087	0,005	13 b	2,40	0,01	1 b
4,61	0,01	10	2,998	0,004	11 b	2,345	0,003	2
4,43	0,01	52	2,948	0,006	7	2,325	0,005	4 b
4,30	0,01	51	2,912	0,004	10	2,300	0,002	5
4,15	0,02	~2	2,876	0,005	11	2,253	0,002	1
4,08	0,02	~37	2,858	0,004	15			
4,03	0,01	100	2,823	0,004	7			
3,965	0,005	73	2,773	0,005	10 b			
3,94	0,01	skulder	2,748	0,003	12 b			
3,845	0,005	74	2,671	0,004	10 b			
3,81	0,01	~22	2,630	0,003	2			

~ = ca.

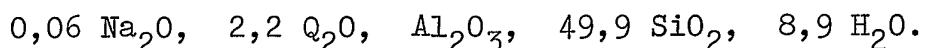
s = linier der skyldes urenhed af sodalittypen

b = bred linie

) = ufuldstændigt opløste linier.

Eksempel 9Fremstilling i større målestok

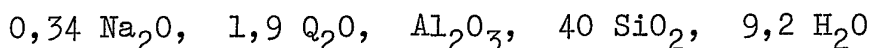
Eksempel 7 blev gentaget med den ændring, at skalaen var på basis af 46,4 g natriumaluminat ($0,26 \text{ mol Al}_2\text{O}_3$), og at syntesen blev udført ved 180°C i 3 dage i en med "Pyrex" (registreret varemærke) foret 25 liter autoklav. Produktet viste sig ved røntgendiffraktion at være meget lig det i eksempel 7. Dets sammensætning efter tørring ved 120°C var



Af de 2,2 Q_2O er ca. 1,1 molekyler løst bundet, hvilket giver 1,1 molekyler, som danner del af zeolitstrukturen.

Eksempel 10Fremstilling under anvendelse af mere koncentrerede synteseblandinger

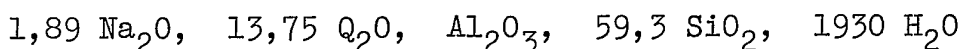
Eksempel 1 blev gentaget under anvendelse af 25% mindre vand og med en syntesetid på 6 dage ved 180°C i en autoklav med en 5 liter Pyrex foring uden omrøring og uden gas under tryk. Efter tørring ved 120°C havde produktet sammensætningen



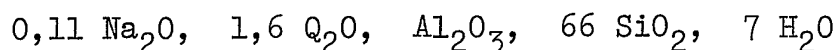
hvoraf 1,1 molekyler Q_2O ikke er strukturelle. Dets røntgendiffraktionsmønster var af en type med lave d-mellemrum lignende produktet i eksempel 7.

Eksempel 11Fremstilling med lavere natriumindhold og højere koncentration

En blanding med sammensætningen



blev i skalaen 3,3 g natriumaluminat ($0,018 \text{ mol Al}_2\text{O}_3$) bragt til at reagere roligt i en med Pyrex foret 5 liter autoklav under et nitrogentryk på 80 ata ved 170°C i 8 dage. Den faste fase blev opsamlet på et filter, vasket, tørret ved 120°C og havde så sammensætningen



hvoraf 0,6 molekyler Q_2O ikke er strukturelle.

Dets røntgendiffraktionsmønster var forskelligt fra det i tabel 1 ved at have dobbelte hovedtoppe, hvilket antyder, at det bestod af en blanding af materiale med lavt d og højt d.

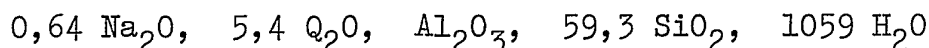
Eksempel 12

Eksempel 11 blev gentaget med den undtagelse, at syntesen blev udført i en 1 liter rustfri stålautoklav med omrøring ved 500 omdrejninger pr. minut. Der blev udtaget prøver med mellemrum og undersøgt ved røntgendiffraktion. Fra 17 timer til 89 timers reaktionstid, på hvilket tidspunkt syntesen blev standset frivilligt, indeholdt den faste fase zeolit ny-1 som eneste krystallinske bestanddel. Dens røntgendiffraktionsmønster var i hovedsagen det samme som det i eksempel 11 med undtagelse af, at toppen ved 6,6 Å var opspaltet.

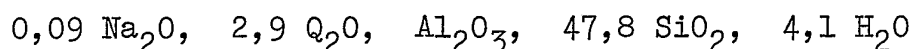
Eksempel 13

Synteseblandinger med meget lavt natriumindhold

(a) En reaktionsblanding med sammensætningen



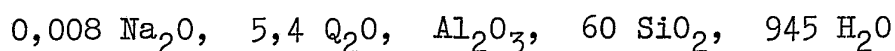
blev fremstillet under anvendelse som aluminiumoxidkilde af 6,2 g pseudoböhmit indeholdende 200 ppm Na_2O og indføring af det ved opløsning i TMAOH opløsning ved 60°C i 1 time. Den blev så bragt til at reagere i en 1 liter rustfri stålautoklav ved 180°C i 24 timer under omrøring. Efter vask og tørring ved 120°C natten over havde produktet sammensætningen



hvoraf 1,9 molekyler Q_2O ikke er strukturelle.

Dets røntgendiffraktionsmønster var som vist i tabel 7 og på tegningen. d-mellemrummene er ca. 1% større end i tabel 1, og der forekommer to toppe ved 6,5-6,6 Å.

(b) En reaktionsblanding med sammensætningen



blev fremstillet som i (a), men under anvendelse af bestanddele udvalgt til at indføre endnu mindre natrium. Efter en syntesetid på 48 timer, men ellers under betingelserne fra (a), havde produktet

en sammensætning og et røtgendiffraktionsmønster svarende til (a).

Det er således muligt at fremstille zeolit ny-1 direkte i hovedsagelig natriumfri form, som er omdannelig til hydrogenformen uden ionbytning.

Tabel 7

<u>d (Å)</u>	<u>Ansl. fejl</u>	<u>100 I/I₀</u>	<u>d (Å)</u>	<u>Ansl. fejl</u>	<u>100 I/I₀</u>	<u>d (Å)</u>	<u>Ansl. fejl</u>	<u>100 I/I₀</u>
11,56	0,06	2	3,906	0,005	86	2,893	0,003	7
8,97	0,03	26	3,842	0,005	34)	2,794	0,003	14
8,33	0,02	62	3,819	0,008	~9)	2,766	0,003	17
6,60	0,02	27	3,713	0,004	21	2,710	0,003	10)
6,54	0,02	27	3,562	0,004	43	2,693	0,003	4)
6,26	0,02	72	3,468	0,007	~1)	2,635	0,002	4
5,86	0,03	1	3,441	0,004	6)	2,552	0,005	1
5,765	0,02	3	3,305	0,004	17	2,532	0,002	3
5,675	0,02	9)	3,261	0,004	22	2,506	0,002	5
5,65	0,02	9)	3,209	0,006	1	2,487	0,002	7
5,39	0,01	11	3,147	0,004	~5)	2,449	0,002	5
4,642	0,007	11	3,125	0,003	21)	2,421	0,004	~1)
4,476	0,007	67	3,064	0,005	3	2,408	0,004	2)
4,324	0,006	62	3,021	0,004	8)	2,349	0,004	3)
4,161	0,008	~6	3,007	0,004	8)	2,339	0,004	5)
4,101	0,006	47	2,981	0,003	10	2,321	0,002	8
4,047	0,007	100	2,949	0,003	11	2,304	0,004	1
4,010	0,005	37	2,897	0,006	~5)	2,285	0,002	2
3,969	0,005	47	2,881	0,004	19)	2,269	0,002	1

~ = ca.

) = ufuldstændigt opløste linier

Eksempel 14

En reaktionsblanding svarende til den i eksempel 1 og med sammensætningen

11,7 Na₂O, 5,2 Q₂O, Al₂O₃, 60,5 SiO₂, 3783 H₂O

blev under rolige betingelser bragt til at reagere 1 dag ved 230°C under autogent tryk. Den faste fase indeholdt efter vask og tørring alfa-kvarts som urenhed og en ny-1 komponent med bl.a. følgende linier i røntgendiffraktionsmønsteret:

Tabel 8

<u>d Å</u>	<u>100 I/I₀</u>
8,98	17
8,39	55
6,60	39
6,27	57
4,48	53
4,34	48
4,13	41
4,07	100
4,01)	62
3,995)	
3,896	74
3,555	26
3,294	32

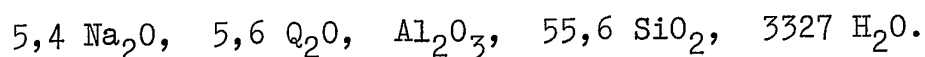
Sammenligning med mønstrene for eksempel 1 og 8 viser, at dette er et eksempel på zeolit ny-1 typen med store d-mellemrum.

Eksempel 15Syntese ved højere temperatur

Eksempel 7 blev gentaget med den ændring, at blandingen blev bragt til at reagere ved 250°C i 24 timer. Produktet var ny-1 af typen med store d-mellemrum svarende til det i eksempel 14.

Eksempel 16Syntese med og uden podning

Tre synteseforsøg blev udført under anvendelse af en reaktionsblanding med den molære sammensætning



I hvert forsøg blev natriumaluminat (2,4 g), natriumhydroxid (3,8 g) og TMAOH (54 g opløsning) opløst i 300 g vand, og den fremkomne opløsning blev omrørt i en suspension af silica KS 300 (45 g) i 458 g vand.

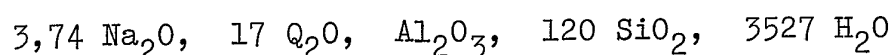
(a) Til den ene blanding blev der sat 4,5 g zeolit ny-1 af typen med lave d-mellemrum fremstillet i ovenstående eksempel 10. Den fremkomne podede blanding blev opvarmet til 180°C i 24 timer. Den faste fase blev samlet på et filter, vasket og tørret. Dens røntgendiffraktionsmønster var i hovedsagen det samme som af produktet i eksempel 14, d.v.s. en variant af zeolit ny-1 med store d-mellemrum og spaltet top.

(b) Den anden blanding blev opvarmet til 180°C uden nogen tilsætning af podezeolit. Omdannelsen til zeolit ny-1 tog 72 timer. Dens røntgendiffraktionsmønster var i hovedsagen det samme som af produktet i eksempel 14, d.v.s. en variant af zeolit ny-1 med spaltet top.

(c) Den tredje blanding blev podet med 2,5 g zeolit ny-1 af typen med spaltet top fremstillet i eksempel 13. Dens røntgendiffraktionsmønster var det samme som af den podede zeolit.

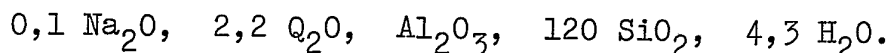
Eksempel 17Zeolit ny-1 med højere forhold mellem siliciumdioxid og aluminiumoxid

Der blev fremstillet en synteseblanding af sammensætningen



ved at opløse natriumaluminat (1,8 g), natriumhydroxid (2 g) og TMAOH (124 g opløsning) i 200 g vand og omrøre den fremkomne opløsning i en suspension af silica KS 300 (72 g) i 340 g vand. Blandingen blev bragt til at reagere i en 1 liter Pyrex foring i en 5 liter rysteautoklav under et nitrogentryk på 20 ata ved 170°C i 3 dage. Den faste

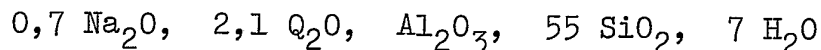
fase blev samlet på et filter, vasket og tørret. Den havde sammensætningen



Dens røntgendiffraktionsmønster var i hovedsagen det samme som af produktet i eksempel 12, d.v.s. en variant af zeolit ny-1 med mange toppe.

Eksempel 18

Reaktionsblandingen var som vist i tabel 9. Natriumhydroxidet blev opløst i blandingen af TMAOH opløsning og vand. Siliciumdioxidet og metakaolinen blev dispergeret i den fremkomne blanding under kraftig omrøring. Opslæmningen blev så bragt til at reagere under rolige betingelser i 8 dage ved 180°C i en Pyrex foret autoklav i nærværelse af luftformig nitrogen ved 20 ata tryk og derefter afspændt og afkølet til næsten 60°C . Den faste fase blev samlet på et filter, vasket med 1 liter varmt vand, tørret i 17 timer ved 80°C og undersøgt for kemisk sammensætning og ved røntgendiffraktion. Dens sammensætning var



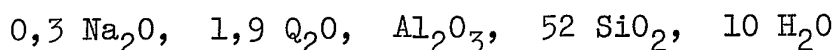
og dens røntgendiffraktionsmønster var i hovedsagen det samme som det af ny-1 zeoliten af typen med lave d-mellemrum.

Tabel 9

<u>Bestanddel</u>	<u>Molært bidrag</u>					
	<u>Al₂O₃</u>	<u>SiO₂</u>	<u>Na₂O</u>	<u>Q⁺</u>	<u>OH⁻</u>	<u>H₂O</u>
Silica KS 300 18 g		0,294	0,0032		0,0064	
TMAOH 19,6 g				0,0538	0,0538	0,816
Vand 306 g						17,0
Metakaolin 1,1 g	0,005	0,01				
Natriumhydroxid 4,8 g			0,06		0,12	
	<u>0,005</u>	<u>0,304</u>	<u>0,0632</u>	<u>0,0583</u>	<u>0,1802</u>	<u>17,816</u>
pr. Al ₂ O ₃	1,0	60,8	12,64	10,76	36,04	3563,2

Eksempel 19

Reaktionsblandingen var som vist i tabel 10. Fremgangsmåden var den samme som i eksempel 18 med undtagelse af, at reaktionstiden var 3 dage, og reaktionen blev udført i en rysteautoklav med glasforing. Under reaktionen blev perlerne af siliciumdioxid/aluminiumoxid nedbrudt til dannelse af en findelt fast fase. Den fremstillede zeolit havde sammensætningen



og dens røntgendiffraktionsmønster var i hovedsagen det samme som det for ny-1 zeoliten af typen med lave d-mellemrum.

Tabel 10

Bestanddel	Molært bidrag					
	<u>Al₂O</u>	<u>SiO₂</u>	<u>Na₂O</u>	<u>Q⁺</u>	<u>OH⁻</u>	<u>H₂O</u>
Silica sol 459 g		2,3				17,85
Natriumhydroxid 36,7 g			0,46		0,92	
TMA 25% w/w aq. 180,6 g				0,496	0,496	7,53
Siliciumdioxid/ aluminiumoxid 32,3 g	0,046	0,46				
krakningskatalysator (1 mm perler)						
Vand 60,8 g						3,67
	<u>0,046</u>	<u>2,76</u>	<u>0,46</u>	<u>0,496</u>	<u>1,416</u>	<u>29,05</u>
pr. Al ₂ O ₃	1,0	60	10	10,8	30,78	631,5

Eksempel 20

Reaktionsblandingen var som vist i tabel 11. Tiden var 2 dage, og der blev anvendt en rysteautoklav, og dens foring var fremstillet af Pyrex. Den faste fase, der fremkom ved reaktionen, var i perleform. Der var sket ufuldstændig dannelse af zeolit ny-1 som følge af det lave siliciumdioxidindhold og alkaliniteten af reaktionsblandingen og den korte reaktionstid. Zeolitproduktet havde den kemiske sammensætning

0,9 Na₂O, 1,5 Q₂O, Al₂O₃, 40 SiO₂, 15 H₂O
og et røntgendiffraktionsmønster karakteristisk for zeolit ny-1.

Tabel 11

<u>Bestanddel</u>	<u>Molært bidrag</u>					
	<u>Al₂O₃</u>	<u>SiO₂</u>	<u>Na₂O</u>	<u>Q⁺</u>	<u>OH⁻</u>	<u>H₂O</u>
Vandglas 59,3 g		0,27	0,135		0,27	1,93
TMAOH opløsning 59 g				0,16	0,16	2,46
Siliciumdioxid/ aluminiumoxid 37,9 g	0,054	0,54				
krakningskatalysator						
Vand 575 g						31,9
	<u>0,054</u>	<u>0,81</u>	<u>0,135</u>	<u>0,16</u>	<u>0,43</u>	<u>36,29</u>
pr. Al ₂ O ₃	1,0	15	2,5	2,96	7,96	672

Eksempel 21

Farvestofadsorptionsegenskaber

Farvestofadsorptionsegenskaberne af zeolit ny-1 i to former, A-hydrogenform indeholdende TMA og B-hydrogenform uden TMA, blev sammenlignet med egenskaberne af zeoliterne Y, ZSM 5 og mordenit, hver i hydrogenform, ved at sætte 0,2 g af zeoliten til 5 ml af en mættet vandig opløsning af farvestoffet, ryste i 5 minutter, henstille natten over, filtrere, vaske grundigt og iagttage omfanget af farvningen af zeoliten. Adsorptionen af farvestoffer indeholdende kationgrupper er vist i tabel 12.

Tabel 12

<u>Zeolit</u>	<u>Farvestof</u>				
	<u>Acriflavin</u>	<u>Carbo- cyanin</u>	<u>Methyl- rødt</u>	<u>Pheno- safranin</u>	<u>Toluylen- rødt</u>
ny-1 (TMA)	nil	meget stærk: purpur	meget stærk	NA	NA
ny-1 (intet TMA)	nil	meget stærk: purpur/ blå	meget stærk	nil	nil
Y	middel	nil	nil	nil	nil
ZSM 5	meget stærk	meget stærk: blå	meget stærk	meget stærk	meget stærk
mordenit	meget stærk	meget stærk: blå	nil	nil	nil

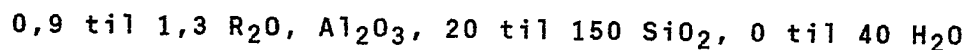
Adsorptionen af farvestoffer, der ikke indeholder kationgrupper, er vist i tabel 13.

Tabel 13

<u>Zeolit</u>	<u>Farvestof</u>		
	<u>Alizarin</u>	<u>Aurin</u>	<u>Aluminon C.I. 724</u>
ny-1 (TMA)	svag	nil	NA
ny-1 (intet TMA)	svag	middel	nil
Y	nil	nil	nil
ZSM 5	meget stærk	meget stærk	meget stærk
mordenit	svag	middel	meget stærk

P a t e n t k r a v .

1. Zeolit ny-1 med en sammensætning udtrykt ved formlen



5 hvor R er en eller flere af hydrogen, ammonium, phosphonium eller $\frac{1}{n}$ af en kation med en valens n, og som har et røntgen-diffraktionsmønster, når R er H, i hovedsagen som vist i tabel 1.

10 2. Zeolit ny-1 som frisk fremstillet, hvori R er valgt blandt methyleret kvaternær ammonium og methyleret kvaternær phosphonium og kationiske nedbrydningsprodukter deraf og eventuelt også indeholdende natrium.

15 3. Zeolit ny-1 ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at R er en tetramethylammonium.

20 4. Zeolit ny-1 ifølge krav 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at den også indeholder 0,5 til 2,5 mol kvaternær ammoniumoxid eller kvaternær phosphoniumoxid per mol Al_2O_3 .

5. Zeolit ny-1 ifølge et af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder mindre end 0,03% w/w natriumoxid.

25 6. Zeolit ny-1 ifølge krav 1 eller 5, k e n d e t e g n e t ved, at R_2O indbefatter en hydrogenering/dehydrogeneringskomponent.

30 7. Fremgangsmåde til fremstilling af zeolit ny-1 ifølge krav 1-6, k e n d e t e g n e t ved reaktion af en vandig blanding omfattende mindst én siliciumdioxidkilde, mindst én aluminiumoxidkilde og mindst én methyleret kvaternær ammonium- eller methyleret kvaternær phosphoniumforbindelse, hvilken blanding har den molære sammensætning

35	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	mindst 10
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0 til 0,4
	$(\text{Na}_2\text{O}+\text{Q}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0,1 til 6,0
	$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Q}_2\text{O})$	5 til 500
	$\text{Q}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Q}_2\text{O})$	0,05 til 1,0

hvor Q er methyleret kvaternær ammonium eller phosphonium, og Na_2O og Q_2O refererer kun til fri Na_2O og Q_2O .

5 8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ er 40 til 100.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 7 eller 8, k e n d e t e g n e t ved, at $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ er 0,05 til 0,25.

10 10. Fremgangsmåde ifølge krav 7-9, k e n d e t e g n e t ved, at $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Q}_2\text{O})$ er 100 til 300.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 7-10, k e n d e t e g n e t ved, at $\text{Q}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Q}_2\text{O})$ er 0,4 til 0,7.

15 12. Fremgangsmåde ifølge 7-11, k e n d e t e g n e t ved, at $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ er 1000 til 4000.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 7-12, k e n d e t e g n e t ved, at Q er tetramethylammonium.

20 14. Fremgangsmåde ifølge krav 7-13, k e n d e t e g n e t ved, at i det mindste en del af aluminiumoxidkilden er et aluminosilikat.

25 15. Fremgangsmåde ifølge krav 7-14, k e n d e t e g n e t ved, at temperaturen er i intervallet 150-250°C.

16. Fremgangsmåde til isomerisering af alkylbenzener under anvendelse af en katalysator omfattende zeolit ny-1 som defineret i krav 1, og hvori R i væsentligt omfang er hydrogen.

30 17. Fremgangsmåde ifølge krav 16, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionsdeltagerne findes i dampfase, tilsat fri hydrogen, er i hovedsagen fraværende, temperaturen er i intervallet 200-450°C, trykket i intervallet 1 til 5 ata, og katalysatoren ikke indeholder nogen hydrogenering/dehydrogeneringskomponent.

35 18. Fremgangsmåde ifølge krav 16, k e n d e t e g n e t ved, at alkylbenzenerne findes i væskefase, tilsat fri hydrogen, er i hovedsagen fraværende, temperaturen er i intervallet

0-350°C, trykket i intervallet 5 til 70 ata, og katalysatoren ikke indeholder nogen hydrogenering/dehydrogeneringskomponent.

5 19. Fremgangsmåde ifølge krav 16, k e n d e t e g n e t ved, at R omfatter et metal fra gruppe VIII i det periodiske system, og hydrogen er til stede.

10 20. Fremgangsmåde ifølge krav 16-19, k e n d e t e g n e t ved, at udgangsmaterialerne indbefatter xylener og ethylbenzen, og procesbetingelserne vælges således, at ethylbenzen omdannes.

15

20

25

30

35

DK 153460B

