

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 164100 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3080/85

(51) Int.Cl.5

C 04 B 35/14

(22) Indleveringsdag: 05 jul 1985

B 01 J 2/20

C 04 B 35/18

(41) Alm. tilgængelig: 07 jan 1986

(44) Fremlagt: 11 maj 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 06 jul 1984 US 628680

(71) Ansøger: *Mobil Oil Corporation; 150 East 42nd Street; New York; New York, US

(72) Opfinder: Emmerson *Bowes; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et silicaholdigt ekstrudat

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3287281, 4039474, 4052334, 4111843

(57) Sammendrag:

3080-85

Et silicaholdigt ekstrudat fremstilles ved en fremgangs-
måde ved hvilken man fremstiller en blanding med et to-
talt faststofindhold på fra 25 til 75 vægt-% ved blanding
af et partikelformet fast silicaholdigt materiale med
vand og en alkalimetallforbindelse, der tilsættes i en
mængde på fra 0,25 til 10 vægt-%, beregnet på tørvægt-
basis, baseret på blandingens samlede tørstofindhold og
beregnet som natriumhydroxidækvivalent, ekstruderer blan-
dingen og tørrer ekstrudatet.

DK 164100 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af et silicatholdigt ekstrudat.

5 Det er kendt, at man kan anvende ekstrudering til fremstilling af materialer med stor styrke til forskellige anvendelser, såvel katalytiske som ikke-katalytiske. Aluminosilicat-zeoliter har længe været anvendt som katalysatorer til en lang række organiske omdannelsesprocesser, og krystallinske aluminosilicat-zeoliter inkorporeres almindeligvis med en matrix eller et bindemiddelmateriale for at tilvejebringe en acceptabel styrke af materialet. De mest almindeligt anvendte matrixmaterialer har omfattet alumina og blandinger af et alumina med lerarter, fordi disse materialer er særdeles lette at ekstrudere til ekstrudater med den ønskede fysiske styrke.

Man har imidlertid også været opmærksom på, at silica er en ønskelig matrix, og at silica udviser fordele frem for alumina i forbindelse med visse katalytiske reaktioner. I 20 U.S. patent 4 013 732 omtales ZSM-5 med en silicamatrix, jvf. spalte 7. I U.S. patentskrift nr. 3 843 741 og nr. 3 702 886 omtales også anvendelse af ZSM-5 med en silica-matrix. Skønt tanken om at anvende et materiale, såsom ZSM-5, med en silicamatrix således ikke er ny, har man alligevel hidtil ikke kunnet fremstille et sådant materiale under anvendelse af ekstruderingsteknik, fordi silica og zeoliter ikke lader sig ekstrudere til rimeligt stærke produkter i gængse ekstrudere. Ifølge den kendte teknik kunne man kun fremstille blandinger af ZSM-5 og silica ved fyldning eller pelletisering, ved hvilken silica og den pågældende zeolit blandes og sammentrykkes til dannelse af et formlegeme med en minimal fysisk styrke.

35 Det er endvidere kendt at fremstille katalysatorer ud fra silicageler, jvf. f.eks. U.S. patentskrift nr. 3 969 274, hvori der findes omtale af fordelene ved anvendelse af

silica som bæremateriale for katalysatorer, men ifølge hvilket der anvendes en silicagel, der nødvendigvis skal underkastes dampbehandling for at tilvejebringe en passende forøgelse af trykstyrken.

5

Det er også kendt at efterbehandle silica-zeolit-produkter med forskellige materialer for at forøge disses styrke. I U.S. patentskrift nr. 3 846 337 omtales det for eksempel, at silicabundne silicatpartikler med forøget trykstyrke kan fremstilles ved en fremgangsmåde, ved hvilken man blander reaktive silicasoler med silicaholdige partikler, hvorefter blandingen bringes i kontakt med ammoniumphosphat og/eller sure phosphater.

15 I U.S. patentskrift nr. 4 111 843 beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af porøse silicapartikler, ved hvilken der tilsættes et overskud af base til en vandglasmasse, hvorefter der udfældes en hydrogel med syre. Den overskydende base angives at være ansvarligt for en
20 forøgelse af porediameteren.

Det har nu vist sig, at det er muligt at fremstille silicaholdige ekstrudater med exceptionel styrke på enkel måde, idet man samformaler enten ren silica eller en kry-

25 stallinsk aluminosilicat-zeolit, eller særligt foretrukket en blanding af silica med en krystallinsk aluminosilicat-zeolit med et vand-/faststofniveau på 25-75% i nærværelse af 0,25-10 vægt-% af en basisk forbindelse bestående af alkalimetahydroxid, basisk alkalimetalsalt

30 eller kvaternær ammoniumhydroxid, f.eks. natriumhydroxid, beregnet som fast natriumhydroxid og baseret på det samlede tørstofindhold.

En vellykket ekstrudering eller dannelse af formlegemer ved befugtning og sammentrykning af pulvere forudsætter formentlig, at partiklerne kan bringes i nær indbyrdes kontakt, således at van der Waals-kræfterne bliver virk-

35

somme og holder partiklerne sammen. For visse bindemid-
lers vedkommende kan der også foreligge kemisk binding
ved tværbinding, men også i dette tilfælde er en tæt pak-
ning nødvendig. Materialer med højt silica-indhold, såsom
5 silica og zeoliter med højt silica/alumina-forhold, er
hydrofobe. Det har vist sig, at substitution af hydrogen
i silanolgrupperne på silicaholdige materials ydre
overflader med alkalimetaller medfører, at disse bliver
lettere at ekstrudere, og at sådanne ekstruderede produk-
10 ter besidder trykstyrker, der langt overstiger trykstyr-
ken af de ovenfor omtalte silicabundne materialer.

På tale som alkalimetallforbindelser, der er velegnede til
anvendelse ved den her omhandlede ekstruderingsproces,
15 kommer hydroxider af metallerne i gruppe I i det pe-
riodiske system samt basiske salte, alkalimetallcarbona-
ter, -borater, -phosphater og silicater. Ammoniumhydroxid
er ikke virksom, men mere basiske kvaternære ammonium-
hydroxider kan anvendes, skønt de ikke foretrækkes på
20 grund af en tendens til dannelse af tixotrope masser, der
er vanskelige at ekstrudere. Desuden er de kvaternære am-
moniumhydroxider relativt kostbare forbindelser.

Egnede midler er almindeligvis forbindelser med en pH-
25 værdi større end 11 ved en koncentration på 0,1 N. Det
mest foretrukne materiale er natriumhydroxid. Zeolit-ind-
holdet kan variere fra 0 til 100%, og materialerne skal
have ringe tendens til støvdannelse og være hydrofobe,
især når der anvendes zeoliter med højt silicaindhold.

30 Fremgangsmåden gennemføres ved tilsætning af vand til et
fast materiale med højt silicaindhold, som kan være sili-
ca alene, en zeolit alene eller en blanding af silica og
zeolit. Som tidligere nævnt tilsættes vandet i en mængde,
35 således at det samlede faststofindhold er 25-75 vægt-%,
når der anvendes en blanding af en zeolit, f.eks. ZSM-5,
og silica. Et særligt foretrukket faststofindhold er 35-

60%.

Alkalimetallforbindelsen tilsættes sammen med vandet i en
mængde på 0,25-10 vægt-%, især 2-6% (beregnet som na-
5 triumhydroxid-ækvivalent på tørvægtsbasis, baseret på den
samlede mængde fast materiale), hvorefter blandingen for-
males.

Formalingstiden er ikke strengt kritisk, og man har op-
10 nået tilfredsstillende resultater ved en formalingstid på
5 minutter, medens en foretrukken formalingstid er fra 5
minutter til 50 minutter, idet 15-30 minutter er særligt
foretrukket. Et vilkårligt egnet kommercielt tilgængeligt
formalingsapparat kan anvendes, f.eks. en 30 cm S.S. Lan-
15 caster Muller mixer, markedsført af Posey Iron Works,
Inc. Efter færdigformaling ekstruderes silicamaterialet i
en vilkårlig gangs ekstruder, f.eks. en 2,5 cm ekstruder
med en cobaltlegeringcylinder og et sprøjtehode med fle-
re huller. En egnet ekstruder markedsføres af Killion
20 Extruders, Inc. Efter ekstrudering tørres det silicahol-
dige produkt, fortrinsvis natten over, sædvanligvis ved
100-200 °C. På dette trin er ekstrudaterne stærke, og de
kan underkastes vilkårlig håndtering og behandling,
blandt andet behandlingen med væsker, der sædvanligvis
25 kræver kalcinerede katalysatorer.

Det er ønskeligt at neutralisere den som ekstruderings-
hjælpemiddel anvendte base før kalcineringen, fordi det
har vist sig, at kalcinering kan føre til indeslutning af
30 alkalimetallet, måske ved indkapsling, således at påfølgende
fjernelse ved ionbytning kun sker med stor vanske-
lighed og sædvanligvis ufuldstændigt. Basen neutraliseres
med en ækvivalent mængde eller fortrinsvis et svagt
overskud af fortyndet salpetersyre i en 1 M ammonium-
35 nitratopløsning eller ved cirkulation af ammoniumsalt med
syretilsætning til opretholdelse af en konstant pH-værdi.
På dette trin er det også muligt at fjerne aluminium fra

zeolitens overflade, medens zeolitens indre beskyttes med en organisk forbindelse, som er for stor til at forlade zeoliten uden forudgående dekomponering. Hvis zeoliten ikke indeholder indesluttet organisk materiale kan yderligere ionbytning med ammonium eller sjældne jordarter eller andre metaller gennemføres øjeblikkeligt.

Som bekendt gennemføres baseionbytning af en zeolit ved kontakt af denne med en passende opløsning af den ønskede kation. Denne teknik er velkendt og nærmere beskrevet i U.S. patentskrift nr. 3 140 249, nr. 3 140 252 og nr. 3 140 253.

Efter ionbytningen kalcineres materialet ved opvarmning i luft eller en anden inert gas ved temperaturer fra 260 til 816 °C i 1 til 48 timer eller mere.

Hvis der er organiske forbindelser tilstede, kan katalysatoren om ønsket behandles med reagenser til fjernelse af alumina fra den udvendige overflade, eller den kan kalcineres i luft eller inert atmosfære til fjernelse af de organiske forbindelser, hvorefter den ionbyttes til ammoniumformen eller til en anden ønsket metaludbyttet form. Et særligt træk ved de ved den her omhandlede fremgangsmåde fremstillede ekstrudater består i, at disse har tilstrækkelig styrke til at modstå syrebehandling, således at det nu er muligt at ekstrudere en zeolit, såsom Y zeolit, og dampbehandle, syreekstrahere og/eller kalcinere denne til fremstilling af en stabil Y zeolit med højt silica/alumina-forhold i en let håndterbar form. Fremgangsmåder til dealuminisering af Y er velkendte, jvf. Zeolite Chemistry and Catalysis, Jule A. Rabo ACS Monograph 171 (1976) kapitel 4.

Indtil nu har det ikke været muligt at syrebehandle f.eks. en aluminabunden zeolit, fordi bindemidlet ikke var syrebestandigt, og behandling af den pulverformige

zeolit før ekstrudering var vanskelig og kostbar. Denne
behandling er ikke begrænset til en speciel zeolit, og
den kan anvendes til forøgelse af silica/alumina-forhol-
det i mere syrebestandige zeoliter med et silica/alumina-
forhold på mindst 3, såsom ZSM-5 og beslægtede zeoliter.
Behandlingen er imidlertid særlig nyttig i forbindelse
med fremstilling af hydrokrakningskatalysatorer indehol-
dende dealuminiseret Y eller andre zeoliter med store po-
rer.

Zeoliter, der er velegnede til anvendelse ved den her om-
handlede fremgangsmåde omfatter ZSM-4 (Omega), ZSM-5,
ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, zeolit-
beta, zeolit X, zeolit Y, zeolit L, samt ferrierit,
mordenit, dachiardit, clinoptolit, offretit, erionit,
gmelinit og chabazit.

De ved den her omhandlede fremgangsmåde fremstillede eks-
trudater har trykstyrker på fra 2,3 til 10,9 kg for et
prøvestykke med længden 0,3 cm og en diameter på 0,16 cm.
De silicabaserede og silicabundne ekstrudater (der ikke
indeholder 100% zeolit) er desuden også kendetegnet ved
en høj porøsitet, dvs. mellem 0,43 og ca. 1 ml/g, målt på
kviksølvporøsimeter, og en stor porestørrelse, idet mere
end 70% af porerne har poredimensioner mellem 200 og 600
Å.

Silicaekstrudaterne kan anvendes til en lang række for-
skellige processer, både katalytiske og ikke-katalytiske.
Materialerne kan naturligvis anvendes som sorbenter. Des-
uden kan de anvendes som katalysatorer til en lang række
organiske omdannelsesreaktioner. Som bekendt besidder si-
lica ikke selv nogen katalytisk aktivitet, således at in-
korporering af en zeolit i silicaen fører til usædvanlige
virkninger. Silicaen kan anvendes som bærer for et kata-
lytisk materiale, f.eks. en hydrogeneringskomponent, så-
som platin, palladium, cobalt, molybden, jern eller blan-

dinger af disse. De katalytiske metaller kan også tilsættes silicaen under formalingen i form af disses oxider eller salte. Desuden kan zeolit/silica-ekstrudaterne anvendes ved processer, såsom hydrokrakning, isomerisation, hydrogenering, dehydrogenering, polymerisation, reforming, katalytisk krakning og katalytisk hydrokrakning. Ekstrudaterne kan således anvendes med eller uden tilsætning af aktive metaller til katalytisk krakning, isomerisation, alkalering, reforming og hydrogenerende omdannelser, såsom hydrokrakning, hydrogenering og hydrofinering, såsom afsvovling og denitrering. Almindelige katalytiske krakningsbetingelser er temperaturer på mindst 316 °C, sædvanligvis 399 - 538 °C, og tryk mellem atmosfæretryk og 1480 kPa. Hydrogenerende omdannelser kan gennemføres under varierende betingelser afhængigt af udgangsmaterialets art og den ønskede omdannelsesgrad. Hydrogenering kan gennemføres ved tryk på ca. 3549 kPa og højere tryk samt temperaturer på 260 - 538 °C, sædvanligvis på 316 - 482 °C. Hydrogen tilsættes i mængder på mindst 89 Nm³/m³, sædvanligvis 178 - 3560 Nm³/m³, udgangsmaterialer til hydrofinering og hydrogenering koger over 204 °C, sædvanligvis mellem 260 og 649 °C.

Skønt den her beskrevne fremgangsmåde er særlig attraktiv ved fremstilling af silicabundne aggregater, kan den også med fordel anvendes med silica indeholdende en betydelig andel af andre ildfaste oxider, såsom alumina, zirconiumoxid, magnesiumoxid, titanoxid og lignende. De med tilvejebringelse af et stærkt produkt involverede problemer er ikke så akutte, når bindemidlet indeholder andre ildfaste oxider end silica. Ikke desto mindre optræder der stadig problemer knyttet til silicabinding, og egenskaberne af sådanne kombinerede produkter kan stadig forbedres under anvendelse af den her omhandlede fremgangsmåde. Det foretrækkes imidlertid at bevare silicas karakteristiske kemiske egenskaber, og derfor anvendes udtrykket fast materiale med højt silicaindhold til at betegne ma-

aterialer, som er zeolitiske eller ikke-zeolitiske, og hvori silicakonzentrationen fortrinsvis er mindst 50 vægt-%, fortrinsvis 75-100%.

- 5 Det ved den her omhandlede fremgangsmåde anvendte silica-materiale er ikke kritisk, og man kan anvende en hvilken som helst passende form for hydratiseret silica. En særlig egnet silica er Hi-Sil 233, som er en hydratiseret silica markedsført af PPG Industries, Inc.

10

I det følgende illustreres opfindelsen nærmere ved en række eksempler.

EKSEMPEL 1

15

Ekstrudering af ZSM-5/Silica (65/35 vægt-%)

- 296 g af en frisk fremstillet zeolit ZSM-5 (svarende til 260 g kalcineret zeolit) og 152 g amorf silica, Hi-Sil 20 233 (svarende til 140 g kalcineret silica) blev blandet i 15 minutter i en Lancaster mixer-muller (fra Posey Iron Works Inc.) med en grundflade på 30 cm. Derpå blev der tilsat vand indeholdende 12 g natriumhydroxid i løbet af 12,5 minutter under kontinuerlig formaling. Blandingen 25 indeholdt 49,4% fast materiale på tørkalcineret basis, og natriumhydroxidet udgjorde 3 vægt-% af det faste materiale. Formalingen blev fortsat i endnu 15 minutter. Derpå blev det formalede og blandede materiale overført til materialeindgangen på en 2,5 cm Killion-ekstruder (fra 30 Killion Extruders Inc.) og ekstruderet gennem et sprøjte-hoved med huller med en diameter på 0,16 cm. Det ekstruderede materiale blev tørret natten over og derpå befugtet i 1 time i en opløsning af 1 N ammoniumnitrat og 0,15 N salpetersyre. Forholdet mellem rumfanget af opløsningen 35 og vægten af ekstrudatet var 5 ml/g. Derpå blev ekstrudatet vasket og tørret ved 105 °C, hvorefter det blev varmet op i nitrogen til 538 °C til fjernelse af organisk

materiale fra zeoliten. Det nitrogen-kalcinerede ekstrudat blev derpå ionbyttet med ammoniumioner til fjernelse af natrium, idet det blev bragt i kontakt med en 1 N vandig ammoniumnitratopløsning tre gange ved stuetemperatur under anvendelse af 5 rumfang opløsningsmiddel per gram ekstrudat. Ekstrudatet blev endelig kalcineret i luft ved 538 °C til fjernelse af ammoniumionen, og som produkt fremkom den færdige sure katalysator.

Denne havde en gennemsnitstrykstyrke på 12,7 kg/cm, angivet som et gennemsnit for 20 materialeprøver, målt med en kraftmåler, ved knusning af et prøvestykke i form af et 0,3 cm langt ekstrudat mellem en flad metalplade og en 0,3 cm lang flad stang fastgjort til trykmåleren. Porøsiteten målt med kviksølvporøsimeter til 35 Å var 0,615 ml/g med porediametre koncentreret mellem 200 og 600 Å.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 1

En lignende blanding af ZSM-5 og silica (Hi-Sil 233) blev behandlet som beskrevet i eksempel 1, bortset fra at der ikke blev anvendt natriumhydroxid. Det var nødvendigt at tilsætte vand svarende til et faststofindhold på 44%, før blandingen kunne ekstruderes gennem et sprøjtehoved, og da måtte man først anvende et 0,3 cm sprøjtehoved efterfulgt af ekstrudering gennem et 0,16 cm sprøjtehoved. Ekstrudatet blev tørret, kalcineret under nitrogen, ionbyttet med ammoniumioner og kalcineret i luft som beskrevet i eksempel 1. En 0,3 cm lang materialeprøve af ekstrudatet kunne ikke bære 454 g, således at trykstyrken var mindre end 1,4 kg/cm.

EKSEMPEL 2 og 3

Når metoder udviklet på én ekstruder skal overføres til en anden, især af en anden størrelse, kan det være nødvendigt at ændre den ekstruderbare masses fugtighedsind-

hold. Ved den her omhandlede fremgangsmåde er det også muligt at variere mængden af natriumhydroxid. I en større ekstruder med blandetappe i cylinderen udøves arbejde på blandingen under ekstruderingen til supplement af det i
5 formalingsmøllen udførte arbejde. Sædvanligvis kræves der mindre vand til fremstilling af et stærkt ekstrudat, og det har vist sig, at der kan arbejdes med en mindre mængde natriumhydroxid. Indstillingen af det anvendte vand og natriumhydroxid behøver blot at blive foretaget
10 ved den første fastlæggelse af arbejdsbetingelserne for et givet produkt, og løsningen af denne opgave er en standardløsning inden for ekstruderingssteknikken. Faktisk tillader fleksibiliteten valg af produktporøsitet, der ikke kan tilvejebringes ved ekstrudering af mange katalysatorer med aluminabindemidler. I disse to eksempler
15 vises virkningen tilvejebragt ved arbejdet med en større ekstruder, idet faststofindholdet i eksempel 2 blev øget til 54% sammenlignet med de 49,4%, der blev arbejdet med i eksempel 1, hvorved der fremkom et særdeles stærkt produkt, medens natriumhydroxidindholdet i eksempel 3
20 blev reduceret til 1% på faststofbasis, hvorved der fremkom et svagere produkt, der dog stadig havde en acceptabel styrke.

25 EKSEMPEL 2

I dette eksempel behandledes en blanding af 65 vægtdele ZSM-5 og 35 vægtdele silica i en mængde svarende til 2000 g tørt kalcineret produkt (TKP) under anvendelse af den i
30 eksempel 1 beskrevne procedure, bortset fra at der blev anvendt en skrueekstruder med en diameter på 5,1 cm, fremstillet af Bonnot Company, og bortset fra at den ekstruderede masses faststofindhold var 54 vægt-%. Trykstyrken af det tørrede ekstrudat var 30 kg/cm, og det færdige ekstrudats trykstyrke var 21,4 kg/cm. Den store styrke af
35 det tørrede ekstrudat viser de overlegne egenskaber ved de ved den her omhandlede fremgangsmåde fremstillede si-

licaekstrudater sammenlignet med produkter fremstillet ved konventionel ekstrudering med alumina. Styrken af det friskt tørrede silicaekstrudat tillader vilkårlig håndtering og procesbehandling før kalcineringen, som normalt først kunne gennemføres efter kalcinering, f.eks. ved behandling af aluminabundne ekstrudater, der er for skrøbelige, når de først er tørret. Skønt slutstyrken er mindre end styrken efter tørring, er den mere end tilfredsstillende til kommerciel anvendelse. Porøsitet målt med kviksølvporøsimeter var 0,466 ml/g med porer i hovedsagen mellem 200 og 400 Å med et gennemsnit på 300 Å. Natriumindholdet var mindre end 100 ppm.

EKSEMPEL 3

En materialemængde på 2000 g tørt kalcineret produkt (TKP) blev behandlet som beskrevet i eksempel 2, bortset fra at natriumhydroxidmængden blev reduceret til 1% på basis af fast materiale, medens faststofindholdet var 54,3%. Trykstyrken af det færdige produkt i dettes sure form var 15,4 kg/cm. Porøsiteten målt som ovenfor beskrevet var 0,517 ml/g med porer med en diameter mellem 120 og 400 Å og et gennemsnit på 260 Å.

EKSEMPEL 4

Ekstrudering af bindemiddelfri ZSM-5

I dette eksempel vises, at man kan fremstille et ekstrudat af ren zeolit uden bindemiddel, hvorved der fås en katalysator med størst mulig koncentration af aktivt materiale, som ikke udviser de for den katalytiske selektivitets skadelige virkninger, der kan hidrøre fra bindemidler. Når zeoliten er praktisk taget aluminiumfri, er ekstrudatet særligt nyttigt til tilvejebringelse af en enkel fjernelse af organiske sporstoffer fra vand. Hidtil har man anset materialer med højt silicaindhold som sær-

deles velegnede til dette formål på grund af disses hydrofobe natur, men anvendelsen af disse materialer i pulverform er kostbar, fordi det er nødvendigt at frafiltre-
re pulveret efter brug. Nu kan ekstrudater og andre form-
legemer med fremragende styrke fremstilles på enkel måde,
og disse produkter kan pakkes i tårne, gennem hvilke man
kan pumpe væsker, som automatisk fraskilles det faste ma-
teriale.

800 g ZSM-5 tørt kalcineret produkt (TKP) blev formalet i
1 time i den i eksempel 1 beskrevne mølle, hvorefter der
blev tilsat 48 g af en 50 vægt-% natriumhydroxidopløsning
i 431 g vand i løbet af 12,5 minutter, hvorpå formalingen
blev fortsat i endnu 15 minutter. Derpå blev blandingen
ekstruderet gennem en 0,1 cm sprøjteplade, og ekstrudatet
blev tørret natten over ved 105 °C. Det tørrede ekstrudat
blev behandlet som i eksempel 1. Den færdige katalysator
havde en trykstyrke på 10,5 kg/cm.

EKSEMPEL 5

Det brede anvendelsesområde for den her omhandlede frem-
gangsmåde anvendt med forskellige zeoliter fremgår af ne-
denstående tabel.

<u>Zeolit</u>	<u>% (TKP)</u>	<u>Bindemiddel</u>	<u>Vægt-% (TKP)</u>	<u>% Alkali*</u>	<u>% Fast materiale</u>	<u>Trykstyrke (kg/cm³)</u>
ZSM-12	65	Hi-Sil	35	3	52	12,5
Mordenit	65	Hi-Sil	35	3	54	10,9
Y	50	Hi-Sil	50	3	54	17,0
5 Y	80	Hi-Sil	20	4,5	54	12,3
Beta	80	Hi-Sil	20	4	51	14,8

* som natriumhydroxid

I disse eksempler blev der optaget røntgendiffraktionsdata for de færdige ekstrudater. Disse data viste, at der ikke var sket skade på krystaliniteten af zeoliter, såsom mordenit, Y og beta eller zeoliter med højt silicaindhold.

Det, at man nu kan ekstrudere materialer med højt silicaindhold, åbner mulighed for billig fremstilling af stærke silicaekstrudater til katalysatorbærere. Fremstillingen af et silicaekstrudat beskrives i nedenstående eksempel. Der kan fremstilles en lang række forskellige silicabærere ud fra forskellige silicaudgangsmaterialer, således at man kan fremstille forskellige porestørrelser og ved tør-ring eller kalcinering ved forskellige temperaturer kan man kontrollere overfladeareal og overfladeaktivitet. Ved bevarelse af silanolgrupper ved lav-temperaturtørring dannes uventet stærke ekstrudater, der er egnede til anbringelse af enzymer anvendt som katalysatorer, til anbringelse af organometalliske katalytiske forbindelser samt til anvendelse som selektive adsorbenter til gennemførelse af separationsmetoder eller opkoncentrering af forbindelser fra opløsningsmidler, især fra vandige faser.

25 EKSEMPEL 6

Ekstrudering af 100% silica

434 g Hi-Sil 233 blev formalet i 21 minutter i den i eksempel 1 beskrevne mølle, hvorefter der i løbet af 11,5 minutter blev tilsat vand indeholdende 12 g natriumhydroxid, således at blandingen fik et faststofindhold på 39 vægt-%. Blandingen blev ekstruderet gennem et 0,16 cm sprøjtehoved i den ovenfor beskrevne Killion-ekstruder, tørret og derpå gennemvædet med en opløsning af 1 N ammoniumnitrat og 0,15 N salpetersyre. Efter kalcineringen ved 538 °C havde ekstrudatet en trykstyrke på 11 kg/cm,

en porøsitet, målt på et kviksølvporøsimeter til 35 Å på 1,02 ml/g, en praktisk taget ensartet porestørrelse på 300 Å og et natriumindhold på mindre end 100 ppm. Der blev fremstillet kugler ved rulning af det friskt ekstruderede materiale før tørring. Disse og andre former er særligt nyttige som katalysatorbærere for phosphorsyre, metaloxider og metaller.

EKSEMPEL 7

Der blev fremstillet et silicaekstrudat ved formaling af 217 g Hi-Sil 233 med en opløsning af 8 g vandfrit natriumcarbonat i 308 g vand i 25,5 minutter (inklusive tilsætningstiden for opløsningen, som udgjorde 10,5 minutter). Derpå ekstruderedes gennem et 0,16 cm sprøjtehoved på en 2,5 cm Killion-ekstruder. Efter tørring ved 105 °C natten over blev ekstrudatet behandlet med 1 N ammoniumnitrat/0,13 N salpetersyre, vasket, tørret og derpå kalcineret ved 538 °C. Trykstyrken var 7,9 kg/cm.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et silicaholdigt ekstrudat, k e n d e t e g n e t ved, at man fremstiller en blanding med et totalt faststofindhold på fra 25 til 75 vægt-% ved blanding af et partikelformet fast silicaholdigt materiale med vand og en basisk forbindelse bestående af alkalimetahydroxid, basisk alkalimetalsalt eller kvaternær ammoniumhydroxid, der tilsættes i en mængde på fra 0,25 til 10 vægt-%, beregnet på blandingens samlede tørstofindhold og beregnet som natriumhydroxid-ækvivalent, formaler og ekstruderer blandingen og tørrer ekstrudatet.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det faste silicaholdige materiale omfatter aluminosilicatzeolit.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at zeoliten omfatter ZSM-4, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, zeolit-beta, zeolit X, zeolit Y, zeolit L, ferrierit, mordenit, dachiardit, clinoptolit, offretit, erionit, gmelinit eller chabazit.
4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de forgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den basiske forbindelse er natriumhydroxid.
5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at blandingens totale faststofindhold er fra 35 til 60 vægt-%.
6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den basiske forbindelse tilsættes i en mængde på fra 2 til 6 vægt-%, beregnet på tørvægtsbasis, baseret på blandingens samlede tørstofind-

hold og beregnet som natriumhydroxidækvivalent.

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at man formaler blandingen i
5 fra 5 til 50 minutter.

8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at man neutraliserer den som
ekstruderingshjælpemiddel anvendte base før kalcinering
10 af ekstrudatet.

15

20

25

30

35