

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156473 B



(21) Patentansøgning nr.: 2028/81

(51) Int.Cl.⁴ C 01 B 33/28

(22) Indleveringsdag: 07 maj 1981

(41) Alm. tilgængelig: 14 nov 1981

(44) Fremlagt: 28 aug 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 maj 1980 GB 8015890

(71) Ansøger: *IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED; Thames House North; Millbank; London SW1P 4QG, GB

(72) Opfinder: Glyn David *Short; GB, Thomas Vincent *Whittam; GB

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Zeolit Nu-3 og fremgangsmåde til dens fremstilling

(56) Fremdragne publikationer

DE freml. skrift nr. 2548695, 2643928, 2748278

(57) Sammendrag:

2028-81

Hidtil ukendt zeolitmateriale, betegnet Nu-3, med en mol-sammensætning udtrykt ved formlen:

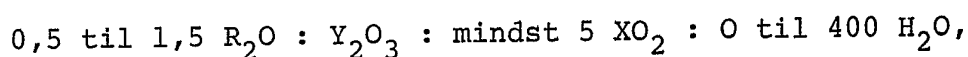
$0,5 - 1,5 R_2O : Y_2O_3 : \text{mindst } 5 XO_2 : 0 - 400 H_2O,$

hvor R er en monovalent kation eller $1/n$ af en kation med valensen n, hvor n er et helt tal på 2 eller mere, X er silicium og/eller germanium, Y er en eller flere af aluminium, jern eller gallium og H_2O er hydratiseringsvand foruden vand, der kan tænkes til stede, når R er H, og som har et bestemt røntgendiffraktionsmønster, fremstilles af en reaktionsblanding indeholdende XO_2 (fortrinsvis siliciumdioxid), Y_2O_3 (fortrinsvis aluminiumoxid) og en eventuelt substitueret quinuclidiniumion.

DK 156473 B

Den foreliggende opfindelse angår en hidtil ukendt zeolit, der i det følgende omtales som zeolit Nu-3, og en fremgangsmåde til dens fremstilling.

- 5 Ifølge opfindelsen angives zeolit Nu-3 med en molsammensætning udtrykt ved formlen



- 10 hvor R er en monovalent kation eller $\frac{1}{n}$ af en kation med valensen n, hvor n er et helt tal på 2 eller mere, X er silicium og/eller germanium, Y er en eller flere af aluminium, jern eller gallium, og H₂O er hydratiseringsvand foruden vand, der kan tænkes at være til stede, når R er H, og med et røntgendiffraktionsmønster i hovedsagen som vist i tabel 1 (bestemt ved standardteknik under anvendelse af
- 15 kobber K α -stråling). Røntgenstrålemønsteret påvirkes en smule af typen af den tilstedeværende kation, men der er større ændringer i relative intensiteter ved udbrænding af organiske kationer. Der sker ingen yderligere ændringer ved fremstilling af hydrogenformer af Nu-3.

TABEL 1.

Typiske røntgendata for zeolit Nu-3.

dA	11.3 ±0.2	10.1 ±0.2	8.0 ±0.14	7.65 ±0.14	6.56 ±0.14	5.71 ±0.12	5.54 ±0.10	5.09 ±0.10	4.97 ±0.09	4.75 ±0.08	4.66 ±0.08	4.61 ±0.08
I	W	W→m	m→VS	W→m	W→VS	W	W	m→VS	W	W	W	W→S

dA	4.42 ±0.08	4.32 ±0.08	4.21 ±0.08	4.02 ±0.07	3.95 ±0.07	3.80 ±0.07	3.77 ±0.06	3.66 ±0.06	3.54 ±0.06	3.42 ±0.06	3.28 ±0.05	3.18 ±0.05
I	W	W→m	S→VS	VS	W	m→S	W→m	W→m	W	W→m	W→m	W

dA	3.12 ±0.05	3.03 ±0.05	2.98 ±0.05	2.81 ±0.05	2.75 ±0.05	2.59 ±0.04	2.50 ±0.03	2.07 ±0.03	2.01 ±0.03	1.90 ±0.02	1.86 ±0.02
I	S	W	V→m	W	m→S	W	W	W	W	W	W

VS = 60 - 100.

S = 40 - 60.

m = 20 - 40.

W = 0 - 20.

Inden for foranstående definition af kemisk sammensætning er antallet af mol af XO_2 typisk i intervallet fra 5 til 1.000, og zeolit Nu-3 synes at dannes lettest i en tilstand af høj renhed, når antallet af mol af XO_2 er i intervallet fra 10 til 300, og antallet af mol af R_2O er i intervallet fra 0,8 til 1,5.

Denne definition indbefatter både frisk fremstillet zeolit Nu-3 ("frisk fremstillet" betyder produktet fra syntese og vask med eventuel tørring, som beskrevet i det følgende) og former af den, der fremkommer ved dehydratisering og/eller kalcinering og/eller ionbytning. I frisk fremstillet zeolit Nu-3 kan R indbefatte en alkalimetalkation, især natrium og/eller ammonium, og indbefatter i reglen nitrogenholdige organiske kationer såsom derivater af quinuclidin eller kationiske nedbrydningsprodukter deraf eller forstadier dertil eller blandinger af sådanne nitrogenholdige forbindelser. Disse nitrogenholdige kationer omtales i det følgende som Q.

Tabel 2 viser røntgendata for zeolit Nu-3 som frisk fremstillet i natrium-N-methylquinuclidiniumformen, og tabel 3 viser røntgendata for zeolit Nu-3 i kalcineret natriumhydrogenform.

Den frisk fremstillede zeolit Nu-3 kan også indeholde nitrogenholdige forbindelser, som overstiger de 1,5 mol, der er anført i foregående definition af sammensætningen af zeolit Nu-3, typisk i intervallet fra 0,1 til 20 mol pr. mol Y_2O_3 . Da Nu-3 er en zeolit, må overskudsbasen typisk være indfanget i krystalgitteret, fordi den er for stor til at undvige. Den kan fjernes f.eks. ved termisk eller oxidativ nedbrydning. Dette fysisk tilbageholdte basiske materiale udgør ikke en del af sammensætningen til definitionens formål. En zeolit Nu-3, således som den er fremstillet, har således typisk følgende molsammensætning:

0,3 til 1,2 M_2O : 0,4 til 20 Q : Y_2O_3 : 5 til 1.000 XO_2 :
0 til 400 H_2O ,

hvor M er et alkalimetal eller ammonium. Antallet af mol
af XO_2 er fortrinsvis i intervallet fra 10 til 300.

TABEL 2.

Zeolit Nu-3,
som frisk fremstillet i natrium-N-methylquinuclidiniumform.

d (Å)	100 I/I ₀
10.11	8
8.01	33
7.56	1
6.56	19
5.50	10
5.07	79
4.94	14
4.69	6
4.62	2
4.39	3.5
4.21	56
4.01	100
3.78	35
3.54	6
3.42	3
3.27	18
3.18	2
3.12	48
3.03	9
2.81	5
2.75	38

TABEL 3.

Zeolit Nu-3
i kalcineret Na-H-form.

d(A)	100 I/I ₀
10.10	21
8.03	100
7.55	8
6.58	75
5.51	3
5.07	40
4.94	2
4.62	1
4.21	49
4.01	85
3.78	22
3.54	11
3.42	6
3.28	22
3.12	51
3.03	11
2.81	8
2.75	42

H₂O-indholdet i frisk fremstillet zeolit Nu-3 afhænger af de betingelser, hvorunder den er blevet tørret efter syntese.

5 I kalcinerede former af zeolit Nu-3 kan R være alkalimetal, men indbefatter mindre eller ingen nitrogenholdige organiske forbindelser, da disse udbrændes i nærværelse af luft eller ammoniak og efterlader hydrogen som den anden afbalancerende kation.

10 Blandt de ionbyttede former af zeolit Nu-3 har ammonium (NH₄⁺) betydning, da den let kan omdannes til hydrogenformen ved kalcinering. Hydrogenformen kan også fremstilles direkte ved ombytning med en syre. Hydrogenformen og former indeholdende metaller indført ved ionbytning er beskrevet nærmere nedenfor.

15 Zeolit Nu-3 er en hidtil ukendt zeolit med meget karakteristiske molekularsigte-egenskaber, som vist ved typiske sorptionsresultater, som er anført i tabel 4. Disse resultater vedrører natriumhydrogen Nu-3 fra eksempel 2. Disse resultater viser, at selv med 30% af kationstederne fyldt med natrium er zeolit Nu-3 noget hydrofob, d.v.s.
20 den når ligevægt langsomt med vand (hydrofile zeoliter såsom zeolit A eller chabasit med p/po = 0,25 når 95% ligevægt i løbet af 10 minutter). Et usædvanligt træk er, at hele det tomrum, der er tilgængeligt for vand, også er tilgængeligt for n-hexan, hvilket antyder, at der ikke er nogen
25 hulrum inde i strukturen med adgang under 8 ringvinduer (d.v.s. 4,3 Å). Den langsomme optagelse af n-hexan antyder, at denne natriumhydrogen Nu-3 har en åbningsstørrelse, der er meget tæt ved 4,3 Å.

TABEL 4.

Sorption ved 25°C $P/p_o = 0,5$.

Adsorbat	Kinetisk diameter σ (Å) x)	Tid (minutter)	Vægt sorberet, g/100 g	Tilgængeligt tomrum, cm ³ /100 g
Vand ($P/p_o = 0,25$)	2,7	10	6,5	6,5
		60	9,3	9,3
		120	9,9	9,9
		1440	9,9	9,9
n-hexan	4,3	10	1,5	2,3
		60	4,9	7,4
		120	5,9	8,9
		1440	6,0	9,9
p-xylen	5,8	10	0,1	0,15
		1440	0,2	0,3

x) Lennard Jones, Kinetisk Diameter.
 (Se D.W.Breck, "Zeolite Molecular Sieves",
 Wiley Interscience 1974, side 636).

Zeolit Nu-3 i passende kationform kan anvendes til at adskille individuelle lineære paraffiner og olefiner på basis af kædelængde, og de adsorberede komponenter kan varieres ved enten at variere kationindholdet eller temperaturen eller begge dele. Zeolit Nu-3 kan også anvendes til at adskille lineære paraffiner og olefiner fra deres blandinger eller fra isoparaffiner og isoolefiner eller eventuelle forgrenede eller cykliske forbindelser.

Andre anvendelser indbefatter adskillelse af indifferente gasarter, eller oxygen fra nitrogen, og tørring af sure gasstrømme, f.eks. nitrogenoxider, svovloxider og sur naturlig gas.

I syreform omdanner zeolit Nu-3 kun lineære alkaner eller substituerede alkanoler med en størrelse tæt ved 4,5 Å, og de fremkomne produkter er altid lineære med kulstofantal fra 1 til 8, men hovedsagelig fra 2 til 6. Hydrogen Nu-3 kan således anvendes til at omdanne methanol til olefiner fra C_2 til C_8 , men overvejende fra C_2 til C_4 ved $450^{\circ}C$.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af zeolit Nu-3, hvilken fremgangsmåde omfatter reaktion af en vandig blanding indbefattende mindst ét oxid XO_2 , mindst ét oxid Y_2O_3 og mindst én eventuelt substitueret quinuclidiniumion.

Fortrinsvis har blandingen molsammensætningen

25 XO_2/Y_2O_3 : Mindst 5, fortrinsvis 10 - 300, især 15 - 70,
 M^+/Q^+ : 0 - 2,0, fortrinsvis 0,2 - 0,8,
 H_2O/QZ : 15 - 300, fortrinsvis 25 - 80,
 H_2O/XO_2 : 8 - 30, fortrinsvis 10 - 20,
 OH^-/XO_2 : 0,01 - 2,0, fortrinsvis 0,2 - 0,5,

hvor X er silicium og/eller germanium, Y er en eller flere af aluminium, jern eller gallium, M^+ er en alkalimetal=ion eller blandinger af sådanne ioner, der kan indbefatte ammonium, og refererer til fri alkali, Q^+ er den nævnte quinuclidiniumion eller et forstadium hertil, Z er hydroxid eller ethvert syreradikal, som er i stand til at danne salte med quinuclidiniumionen, f.eks. chlorid, bromid eller jodid, og OH^- er det totale frie alkali tilvejebragt med alkalimetal, ammonium eller eventuel kvaternær quinuclidiniumforbindelse eller enhver kombination af disse. Når Z er et syreradikal, skal der anvendes mindst ét ækvivalent frit alkali for at opretholde det ønskede niveau af neutralitet eller alkalinitet.

Egnede quinuclidiniumioner indbefatter quinuclidiniumionen selv og substituerede quinuclidiniumioner såsom N-substituerede derivater (f.eks. N-alkyl eller N-hydroxyalkyl, fortrinsvis indeholdende fra 1 til 6 kulstofatomer) og/eller ringsubstituerede derivater (indbefattende f.eks. en eller flere alkyl- og/eller hydroxyalkylgrupper, fortrinsvis indeholdende fra 1 til 6 kulstofatomer). Den foretrukne quinuclidiniumion er N-methylquinuclidiniumionen.

Egnede forstadier indbefatter quinuclidinderivater sammen med alkoholer eller alkyleringsmidler, f.eks. alkylhalogenider såsom methyljodid, der kan sættes til reaktionsblandingen. Alternativt kan sådanne forstadiumreagenser forvarmes sammen i et med vand blandbart opløsningsmiddel (f.eks. methylethylketon) før tilsætning til de andre reaktionsdeltagere, der kræves til Nu-3-syntesen.

Det foretrukne alkalimetal (M) er natrium. Det foretrukne oxid XO_2 er siliciumdioxid (SiO_2), og det foretrukne oxid Y_2O_3 er aluminiumoxid (Al_2O_3).

Siliciumdioxidkilden kan være enhver af dem, der almindeligvis kommer i betragtning til brug ved syntetisering af zeo=

liter, f.eks. pulveriseret fast siliciumdioxid, kiselsyre, kolloid siliciumdioxid eller opløst siliciumdioxid. Blandt de pulveriserede siliciumdioxider, der er anvendelige, er fældede siliciumdioxider, især de ved udfældning af en alkalimetalsilikatopløsning fremstillede, såsom den type, der er kendt som "KS 300", fremstillet af Akzo, og lignende produkter, aerosilsiliciumdioxider, røgformede siliciumdioxider og siliciumdioxidgeler, hensigtsmæssigt i kvaliteter til brug som armeringspigmenter til kautsjuk eller siliconekautsjuk. Kolloide siliciumdioxider af forskellig partikelstørrelse kan anvendes, f.eks. 10 - 15 eller 40 - 50 mikron, f.eks. som forhandlet under de registrerede varemærker "Ludox", "Nalcoag" og "Syton". De anvendelige opløste siliciumdioxider indbefatter industrielt tilgængelige vandglassilikater indeholdende 0,5 - 6,0, især 2,0 - 4,0 mol SiO_2 pr. mol alkalimetaloxyd, aktive alkalimetalsilikater, som defineret i britisk patent nr. 1.103.254, og silikater fremstillet ved at opløse siliciumdioxid i alkalimetallhydroxyd eller kvaternært hydroxyd eller en blanding deraf.

Aluminiumoxydkilden er mest hensigtsmæssigt natriumaluminat, men kan være aluminium, et aluminiumsalt, f.eks. chloridet, nitrattet eller sulfattet, et aluminiumalkoxyd eller aluminiumoxydet selv, der fortrinsvis skal være i en hydratiseret eller hydratiserbar form, såsom kolloid aluminiumoxyd, pseudoboehmit, boehmit, gamma-aluminiumoxyd, gamma-, alpha- eller betatrihydrattet.

Reaktionsblandingen bringes i reglen til at reagere under autogent tryk, eventuelt med tilsat gas, f.eks. nitrogen, ved en temperatur fra 85 til 250°C, fortrinsvis fra 95 til 180°C, indtil der dannes krystaller af zeolit Nu-3, hvilket kan være fra 1 time til mange måneder, afhængende af sammensætningen af reaktionsdeltagere og driftstemperaturen. Omrøring er valgfri, men er at foretrække, da det reducerer reaktionstiden.

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

5 Hvis reaktionsproduktet indeholder alkalimetallioner, må de fjernes, i det mindste delvis, for at fremstille hydrogen-
formen af Nu-3, og dette kan gøres ved ionbytning med en
syre, især en stærk mineralsyre såsom saltsyre, eller via
ammoniumforbindelsen fremstillet ved ionbytning med en op-
10 løsnings af et ammoniumsalt såsom ammoniumchlorid. Ion-
bytning kan udføres ved at opslemme en eller flere gange
med ionbytningsopløsningen. Zeoliten kalcineres i reglen
efter ionbytning, men det kan ske før ionbytning eller
under ionbytning, hvis sidstnævnte udføres i flere trin.

15 Generelt kan kationen eller kationerne i zeolit Nu-3 erstat-
tes med enhver kation eller kationer af metaller, især metal-
lerne i gruppe IA, IB, IIA, IIB, III (inklusive sjældne jord-
arter) og VIII (inklusive ædle metaller) samt med bly, tin
og vismut. (Det periodiske system er som i "Abridgements
of Specifications", udgivet af det britiske Patent Office).
20 Ombytning udføres ved anvendelse af vilkårlige vandopløseli-
ge salte indeholdende den ønskede kation.

Anvendt som katalysator kan zeolit Nu-3 være i forbindelse
med en uorganisk grundmasse, der kan være enten indifferent
eller katalytisk aktiv. Grundmassen kan forefindes blot
25 som et bindemiddel for at sammenholde de små zeolitpartik-
ler (0,005 - 10 mikron), eller den kan tilsættes som et
fortyndingsmiddel til regulering af omdannelsesgraden i en
proces, der ellers kan forløbe med for stor hastighed,
hvilket fører til katalysatorforurening som følge af for
30 voldsom koksdannelse. Typiske uorganiske fortyndingsmidler
indbefatter katalysatorunderstøtningsmaterialer såsom
aluminiumoxid, siliciumdioxid, kaolinlerarter, bentoniter,
montmorilloniter, sepiolit, attapulgit, Fuller-jord, synte-
tiske porøse materialer såsom $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-}$

ThO₂, SiO₂-BeO, SiO₂-TiO₂ eller enhver kombination af disse fortyndingsmidler. En effektiv måde til blanding af zeoliten Nu-3 med sådanne fortyndingsmidler er at blande passende vandige opslemninger i en blandedyse og derefter
 5 sprøjtetørre opslemningen. Andre blandingsmåder kan anvendes.

Hvis zeolit Nu-3 i enhvert kationisk form eller som katalytisk materiale ombyttes eller imprægneres med hydrogenering/dehydrogeneringskomponenter, såsom Ni, Co, Pt, Pd, Re, Rh,
 10 kan der fremstilles formselektive hydrokraknings- og reformeringskatalysatorer, især hvis Na₂O-indholdet er mindre end 0,1% w/w.

Mange forskellige formselektive hydrocarbonomdannelseskatalysatorer kan fremstilles af zeolit Nu-3 ved ionbytning
 15 eller imprægnering med kationer eller oxider valgt blandt følgende: Cu, Ag, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, ædle metaller.

I reglen vil Nu-3-katalysatoren være i syreform, således at støkiometri opretholdes med H⁺ eller H₃O⁺ som yderligere
 20 afbalancerende kation eller eneste kation. Disse katalysatorer kan finde anvendelse i følgende processer: Hydrodesulfurisering, hydrodenitrificering, katalytisk afvoксning, selektiv alkylering af alkaner, dehydratiseringsreaktioner og oxidation.

25 Opfindelsen illustreres af følgende eksempler.

EKSEMPEL 1.

Fremstilling af natrium-N-methylquinuclidinium Nu-3.

Synteseblandingen havde følgende molære sammensætning:
 11,5 Na₂O, 17,1 QI, Al₂O₃, 60 SiO₂, 600 H₂O. 111 g fast
 30 siliciumdioxid (Akzo KS 300 - 1,18 Na₂O, Al₂O₃, 695 SiO₂,

- 226 H₂O) blev dispergeret i 311,6 g af en vandig opløsning indeholdende 22 g natriumhydroxid og 5,6 g natriumaluminat (1,25 Na₂O, Al₂O₃, 3 H₂O). Den fremkomne opslemning blev opvarmet til 95°C under omrøring, og derefter blev 120 g
- 5 N-methylquinuclidiniumjodid tilsat under omrøring. Den fremkomne gel blev bragt til at reagere under omrøring i en 1 liter rustfri stål-autoklav i 3 dage ved 180°C. Opslemningsproduktet blev filtreret, vasket to gange med 1 liter destilleret vand ved 60°C og derpå tørret natten
- 10 over ved 120°C. Produktet var natrium-N-methylquinuclidinium Nu-3 med de røntgendiffraktionsdata, der er vist i tabel 2, og molsammensætningen:
- 0,3 Na₂O, 1,5 Q₂O, Al₂O₃, 45 SiO₂, 15 H₂O.

EKSEMPEL 2.

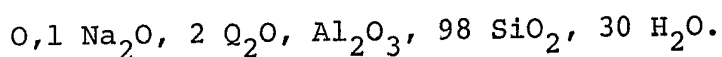
- 15 Produktet fra eksempel 1 blev kalcineret i luft (mættet med vand ved 25°C) i 48 timer ved 450°C. Den fremkomne natriumhydrogen Nu-3 havde de røntgendata, der er vist i tabel 3. Den kalcinerede Nu-3 blev i opslemning ombyttet med 5 ml N HCl pr. g zeolit i 1 time ved 25°C og blev så vasket to
- 20 gange med 10 ml destilleret vand pr. g zeolit. Til slut blev produktet tørret natten over ved 120°C og derefter kalcineret ved 150°C i luft i 3 timer. Denne hydrogen Nu-3 havde identiske røntgendata med natriumhydrogen Nu-3 og havde følgende molsammensætning (idet der ses bort fra hydrogen):
- 25 0,01 Na₂O, Al₂O₃, 46 SiO₂.

EKSEMPEL 3.

Fremstilling af natrium-N-methylquinuclidinium Nu-3 med et SiO₂/Al₂O₃-forhold på 98.

- 30 Synteseblandingen havde følgende molære sammensætning:
- 10 Na₂O, 20 QI, Al₂O₃, 100 SiO₂, 1200 H₂O.

163 g KS300 siliciumdioxid blev dispergeret i 352,4 g af en vandig opløsning indeholdende 15,4 g natriumhydroxid og 5 g natriumaluminat. Opslemningen blev opvarmet til 95°C under omrøring, og derefter blev 123 g N-methylquinuclidiniumjodid tilsat under omrøring. Den fremkomne gel blev bragt til at reagere under omrøring i en 1 liter rustfri stål-autoklav i 3 dage ved 180°C. Efter processen blev opslemningen behandlet på samme måde som i eksempel 1, og produktet viste sig at være natrium-N-methylquinuclidinium Nu-3 med molsammensætningen:



EKSEMPEL 4.

En prøve af H Nu-3 fra eksempel 2 blev afprøvet som sur katalysator ved dehydratisering af methanol. En katalysator af ca. 0,3 ml 3 mm kugler blev aktiveret ved 450°C i 3 timer i en nitrogenstrøm. Katalysatoren blev holdt på 450°C, og en methanolprøve (0,6 µl) blev indsprøjtet over katalysatorlejet. C₁-C₄ hydrocarbonanalyse af de fremkomne produkter er anført i tabel 5. Der var ingen kendelig produktion af aromatiske forbindelser.

TABEL 5.

	% v/v
Methan	19,8
Ethan	0,6
Ethen	22,7
Propan	9,0
Propen	38,6
i-butan	< 0,1
n-butan	0,4
Buten-2	2,4
Iso-buten	2,9
Trans-buten-2	2,7
Cis-buten-2	1,0

EKSEMPEL 5.

Synteseblandingen havde følgende molære sammensætning:

19,5 Na₂O, 29 QI, Al₂O₃, 100 SiO₂, 1050 H₂O.

5 Reaktionen blev udført som i eksempel 1 med undtagelse af, at der blev udtaget prøver efter 3 dage og 5 dage. Efter 3 dage var produktet zeolit Nu-3, men efter 5 dage var der sket væsentlig rekrySTALLISATION af Nu-3 til α-kvarts, således at slutproduktet indeholdt ca. 70 vægt% α-kvarts.

EKSEMPEL 6.

Synteseblandingen havde følgende molære sammensætning:

10 5,85 Na₂O, 8,7 QI, Al₂O₃, 30 SiO₂, 315 H₂O.

131 g KS300 siliciumdioxid blev dispergeret i 427,6 g af en vandig opløsning indeholdende 15 g natriumaluminat og 23,6 g natriumhydroxid. Opslemningen blev homogeniseret under omrøring ved 90°C i 15 minutter, og derefter blev 15 146 g N-methylquinuclidiniumjodid indrørt, og omrøringen blev fortsat i 15 minutter. Til slut blev gelen overført til en 1 liter omrørt rustfri stål-autoklav og blev bragt til at reagere i 5 dage ved 80°C. Opslemningsproduktet blev behandlet nøjagtigt som i eksempel 1. Det tørrede zeolit Nu-3-20 produkt havde molsammensætningen

0,96 Na₂O, 1,2 Q₂O, Al₂O₃, 20,8 SiO₂, 6,9 H₂O

og de røntgendata, der er vist i tabel 6.

TABEL 6.

Røntgendata for zeolit Nu-3 som fremstillet
(eksempel 6).

dA	10.16	8.10	6.58	5.54	5.42	5.10	4.983	4.720	4.671
100 ^I /I ₀	5	31	21	10	6	77	12	12	10

dA	4.418	4.230	4.031	3.952	3.794	3.685	3.597	3.555	3.290
100 ^I /I ₀	5	57	100	9	36	4	5	6	18

dA	3.187	3.132	3.038	2.818	2.755	2.589	2.060	2.008	1.894	1.863
100 ^I /I ₀	6	50	10	6	36	10	6	3	4	3

EKSEMPEL 7.

Synteseblandingen havde følgende molære sammensætning:

12 QI, 0,002 Na₂O, 9,8 K₂O, Al₂O₃, 50 SiO₂, 530 H₂O.

49 g kaliumhydroxid og 27,4 g kaliumaluminat (1,5 K₂O,
Al₂O₃, 16 H₂O) blev opløst i 468 g vand. Derefter blev
5 160 g Degussa Aerosil 300 (0,145 Na₂O, Al₂O₃, 3000 SiO₂,
101 H₂O) dispergeret i opløsningen. Opslemningen blev opvar-
met til 95°C under omrøring i 30 minutter, og derefter blev
160 g N-methylquinuclidiniumjodid indrørt. Reaktionen var
som i eksempel 1 med undtagelse af, at varigheden var 5 dage
10 ved 180°C. Produktet var kalium-N-methylquinuclidinium Nu-3
med de røntgendata, der er vist i tabel 7.

TABEL 7.

Røntgendata for kalium - Nu-3 (eksempel 7).

dA	11.3	10.1	8.00	7.69	6.56	6.417	6.281	6.067	5.906	5.488	5.389	5.068
100 ^I /I ₀	7	6	31	6	23	4	6	2	1	13	5	82
dA	4.955	4.796	4.720	4.683	4.611	4.564	4.473	4.396	4.322	4.211	4.086	4.013
100 ^I /I ₀	17	4	10	12	24	8	8	9	9	59	12	100
dA	3.952	3.883	3.786	3.655	3.59	3.534	3.453	3.414	3.351	3.273	3.187	3.110
100 ^I /I ₀	9	8	38	12	8	16	5	4	13	22	9	49
dA	3.028	2.959	2.931	2.810	2.747	2.582	2.501	2.132	2.094	2.002	1.886	1.855
100 ^I /I ₀	9	2	3	5	36	8	6	5	5	3	4	3

EKSEMPEL 8.

I dette eksempel blev 11 g af natriumhydroxidet anvendt i eksempel 1 erstattet med 41,3 g caesiumhydroxid. Reaktionen var nøjagtigt som i eksempel 1 med undtagelse af, at reaktionstiden var 7 dage ved 180°C. Produktet var natrium-caesium-N-methylquinuclidinium Nu-3.

EKSEMPEL 9.

I dette eksempel blev 22 g af natriumhydroxidet anvendt i eksempel 1 erstattet med 13,2 g lithiumhydroxid, men ellers var reaktionen som i eksempel 1. Produktet var efter 5 dage ved 180°C natrium-lithium-N-methylquinuclidinium Nu-3 med de røntgendiffraktionsdata, der er vist i tabel 8.

Røntgendata for natrium - lithium Nu-3.

dA	11.3	10.04	7.93	7.70	6.78	6.48	6.24	5.710	5.476	5.113	5.035
$100^I/I_0$	9	7	18	17	5	17	10	15	7	48	41

dA	4.805	4.689	4.595	4.458	4.318	4.197	4.005	3.841	3.767	3.645	3.562
$100^I/I_0$	21	42	52	27	20	42	100	38	34	30	8

dA	3.432	3.269	3.173	3.103	2.991	2.871	2.794	2.740	2.640	2.572	2.501
$100^I/I_0$	26	34	17	40	31	2	4	23	7	9	9

dA	2.473	2.425	2.357	2.292	2.255	2.162	2.126	2.091	1.989	1.973	1.945	1.874
$100^I/I_0$	5	4	5	4	3	2	3	4	3	3	2	7

EKSEMPEL 10.

En prøve af H-Nu-3 fra eksempel 2 blev afprøvet som sur katalysator ved omdannelse af methanol. I et apparat med kontinuerlig gennemstrømning blev et leje af ca. 1 ml H-Nu-3, partikelstørrelse 500-700 μ , aktiveret ved 450°C i luft i 16 timer, efterfulgt af 1 time i nitrogen ved 450°C. Katalysatoren blev holdt på 450°C, og methanoldamp (60% v/v methanol, 40% v/v nitrogen) blev ledet over katalysatoren. LHSV af methanol var 1,2 rumfang tilført materiale/rumfang katalysator-time. Analyse af C₁-C₄ hydrocarboner er anført i tabel 9. Methanolomdannelsen var > 95%. Der blev ikke iagttaget nogen flydende hydrocarboner.

TABEL 9.

Tid efter start (minutter)	3	33	64	95
% v/v methan	16,1	19,1	22,3	23,2
" ethan	3,2	3,5	3,2	2,8
" ethen	35,5	34,8	33,8	37,3
" propan	3,2	3,5	3,2	1,1
" propen	25,8	27,0	23,6	19,8
" butener	16,1	12,2	14,0	19,8
Total, C ₂ + C ₃ olefiner	61,3	61,8	57,4	57,1

EKSEMPEL 11.

Fremstilling af natrium-N-methylquinuclidinium Nu-3,
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 43$.

Denne prøve af Nu-3 fremstilledes som i eksempel 1 med undtagelse af, at reaktionen blev udført i 5 dage ved 180°C, og produktet indeholdt ca. 18 vægt% α -kvarts som urenhed. Hydrogen-Nu-3 blev fremstillet på samme måde som i eksempel 2 med undtagelse af, at ombytningen i opslemningen blev udført ved 60°C. Hydrogen-Nu-3 indeholdt 18 gange så meget natrium

som katalysatoren i eksempel 2 og havde følgende molære sammensætning (idet der ses bort fra hydrogen):

0,18 Na₂O, Al₂O₃, 43 SiO₂.

Omdannelse af methanol.

- 5 En prøve af H-Nu-3 fremstillet i dette eksempel blev afprøvet ved omdannelse af methanol. I en reaktor med kontinuerlig gennemstrømning blev et leje på ca. 1 ml H-Nu-3 med partikelstørrelse 500 - 700 μ aktiveret ved 450°C i luft i 16 timer, efterfulgt af 1 time i nitrogen ved 450°C. Katalysatoren blev holdt på 450°C, og 60% v/v methanol i nitrogen blev ledet over katalysatoren. LHSV af methanolen var 1,1 rumfang tilført materiale/rumfang katalysator/time. Analyse af C₁-C₄ hydrocarboner er anført i tabel 10. Ingen flydende hydrocarboner blev iagttaget. Methanolomdannelsen var > 95%.

15

TABEL 10.

20

Tid fra start (minutter)	33	64	95
% v/v methan	15,9	20,2	21,7
" ethan	3,2	4,7	3,1
" ethen	34,1	35,7	43,4
" propan	5,6	3,9	2,3
" propen	29,4	22,5	17,1
" buten	11,9	13,1	12,4
Total, C ₂ + C ₃ olefiner	63,5	58,2	60,5

EKSEMPEL 12.

- 25 En prøve af natrium-N-methylquinuclidinium Nu-3 fremstillet i eksempel 6 blev kalcineret i luft i 72 timer ved 450°C. Den kalcinerede Nu-3 blev i opslemning ombyttet med 10 ml ^N/l HCl pr. g zeolit i 1 time ved 60°C og blev så vasket med 50 ml destilleret vand pr. g zeolit. Til slut blev produktet tørret natten over ved 120°C. En prøve af H-Nu-3 blev afprøvet som

30

sur katalysator ved omdannelse af methanol. I en reaktor med kontinuerlig gennemstrømning blev ca. 1 ml af katalysatoren (partikelstørrelse 500 - 700 μ) aktiveret ved 450°C i 16 timer i luft, efterfulgt af 1 time i nitrogen ved 450°C.

- 5 Temperaturen blev holdt på 450°C, og 60% v/v methanol i nitrogen blev ledet over katalysatoren. LHSV var 1,2 rumfang tilført materiale/ rumfang katalysator/time. Analyse af C₁-C₄ hydrocarboner er anført i tabel 11. Ingen flydende hydrocarboner blev iagttaget. Methanolomdannelsen var > 90% i den første
- 10 time og ca. 50% i den anden time.

TABEL 11.

Tid efter start (minutter)	32	64	95
% v/v methan	18,2	13,1	15,0
" ethan	3,2	3,1	3,8
" ethen	15,3	19,3	51,3
" propan	5,6	2,5	1,3
" propen	34,1	21,7	15,0
" buten	23,6	31,1	13,8
Total, C ₂ + C ₃ olefiner	49,4	41,0	66,3

P a t e n t k r a v .

1. Zeolit Nu-3 med en molsammensætning udtrykt ved formlen
 $0,5 \text{ til } 1,5 \text{ R}_2\text{O} : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{mindst } 5 \text{ XO}_2 : 0 \text{ til } 400 \text{ H}_2\text{O}$,
 hvor R er en monovalent kation eller $1/n$ af en kation med
 valensen n, hvor n er et helt tal på 2 eller mere, X er
 silicium og/eller germanium, Y er en eller flere af alumi-
 nium, jern eller gallium, og H_2O er hydratiseringsvand
 foruden vand, der kan tænkes til stede, når R er H, og
 med et røntgendiffraktionsmønster i hovedsagen som følger:

d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
11.3 ± 0.2	w	4.42 ± 0.08	w	3.12 ± 0.05	s
10.1 ± 0.2	w→m	4.32 ± 0.08	w→m	3.03 ± 0.05	w
8.0 ± 0.14	m→vs	4.21 ± 0.08	s→vs	2.98 ± 0.05	w→m
7.65 ± 0.14	w→m	4.02 ± 0.07	vs	2.81 ± 0.05	w
6.56 ± 0.14	w→vs	3.95 ± 0.07	w	2.75 ± 0.05	m→s
5.71 ± 0.12	w	3.80 ± 0.07	m→s	2.59 ± 0.04	w
5.54 ± 0.10	w	3.77 ± 0.06	w→m	2.50 ± 0.03	w
5.09 ± 0.10	m→vs	3.66 ± 0.06	w→m	2.07 ± 0.03	w
4.97 ± 0.09	w	3.54 ± 0.06	w	2.01 ± 0.03	w
4.75 ± 0.08	w	3.42 ± 0.06	w→m	1.90 ± 0.02	w
4.66 ± 0.08	w	3.28 ± 0.05	w→m	1.86 ± 0.02	w
4.61 ± 0.08	w→s	3.18 ± 0.05	w		

hvor d(A) = planmelletrum i Angstrøm-enheder, I = relativ inten-
 sitet, w = 0 til 20, m = 20 til 40, s = 40 til 60, vs = 60 til
 100.

2. Zeolit Nu-3 ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den molære sammensætning er udtrykt ved formlen

0,5 til 1,5 R_2O : Y_2O_3 : 10 til 300 XO_2 : 0 til 400 H_2O .

5 3. Zeolit Nu-3 ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den molære sammensætning er således, at der er fra 0,8 til 1,5 mol R_2O pr. mol Y_2O_3 .

10 4. Zeolit Nu-3 ifølge et af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at R er eller indbefatter en alkalimetal-, ammonium-eller nitrogenholdig organisk kation.

15 5. Zeolit Nu-3 ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at den nitrogenholdige organiske kation er en eventuelt substitueret quinuclidiniumion, og røntgendiffraktionsmønsteret er som følger:

20

25

30

35

5

10

15

20

25

d(A)	100 I/I ₀
10,11	3
8,01	33
7,56	1
6,56	19
5,50	10
5,07	79
4,94	14
4,69	6
4,62	2
4,39	3,5
4,21	56
4,01	100
3,78	35
3,54	6
3,42	3
3,27	18
3,18	2
3,12	48
3,03	9
2,81	5
2,75	38

30

35

6. Zeolit Nu-3 ifølge krav 5, k e n d e t e g n æ t ved,
 at den er kalcineret, og røntgendiffraktionsmønsteret er
 som følger:

5

10

15

20

d(A)	100 I/I ₀
10,10	21
8,03	100
7,55	8
6,58	75
5,51	3
5,07	40
4,94	2
4,62	1
4,21	49
4,01	85
3,78	22
3,54	11
3,42	6
3,28	22
3,12	51
3,03	11
2,81	8
2,75	42

25

7. Zeolit Nu-3 ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den som frisk fremstillet har en molær sammensætning udtrykt ved formlen

30

0,3 til 1,2 M₂O : 0,4 til 20 Q : Y₂O₃ : 5 til 1000 XO₂ :
0 til 400 H₂O,

hvor M er et alkalimetal eller ammonium, og Q er en nitro=genholdig organisk kation.

35

8. Fremgangsmåde til fremstilling af zeolit Nu-3 ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved reaktion af en vandig blanding omfattende mindst ét oxid XO₂, mindst ét oxid Y₂O₃ og mindst én eventuelt substitueret quinuclidiniumion ved en temperatur i intervallet fra 85 til 250°C.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at den vandige blanding har den molære sammensætning

XO_2/Y_2O_3 : Mindst 5,

M^+/Q^+ : 0 - 2,0,

H_2O/QZ : 15 - 300,

H_2O/XO_2 : 8 - 30,

OH^-/XO_2 : 0,01 - 2,0,

hvor X er silicium og/eller germanium, Y er aluminium, jern eller gallium, M^+ er en alkalimetal- eller ammoniumion, Q^+ er en eventuelt substitueret quinuclidiniumion, Z er hydroxid eller en syre, der er i stand til at danne salte med quinuclidiniumionen, og OH^- er det totale alkali leveret af alkalimetal, ammonium og kvaternær quinuclidiniumforbindelse.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at Q^+ er en N-methylquinuclidiniumion.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 9 eller 10, k e n d e t e g n e t ved, at XO_2/Y_2O_3 er 10 - 300.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, k e n d e t e g n e t ved, at XO_2/Y_2O_3 er 15 - 70.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 9 - 12, k e n d e t e g n e t ved, at M^+/Q^+ er 0,2 - 0,8.

14. Fremgangsmåde ifølge krav 9 - 13, k e n d e t e g n e t ved, at H_2O/QZ er 25 - 80.

15. Fremgangsmåde ifølge krav 9 - 14, k e n d e t e g n e t ved, at H_2O/XO_2 er 10 - 20.

16. Fremgangsmåde ifølge krav 9 - 15, k e n d e t e g n e t ved, at OH^-/XO_2 er 0,2 - 0,5.

17. Fremgangsmåde ifølge krav 8 - 16, k e n d e t e g n e t
ved, at den udføres ved en temperatur i intervallet fra 95
til 180°C.

5

10

15

20

25

30

35