

19



Octroiraad
Nederland

11 193144

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 9300589

51 Int.Cl.⁶
C01B39/02

22 Ingediend: 02.04.93

30 Voorrang:
03.04.92 US 0000863125

73 Octrooihouder(s):
Intevep, S.A. te Caracas, Venezuela (VE).

43 Ter inzage gelegd:
01.11.93 I.E. 93/21

72 Uitvinder(s):
Nieves Alvarez te Caracas (VE)
Carmen Milena Lopez te San Antonio de Los
Altos (VE)
Juan Antonio Lujano te Los Teques (VE)
Francisco Machado te Caracas (VE)

44 Openbaargemaakt:
03.08.98 I.E. 98/08

47 Dagtekening:
04.12.98

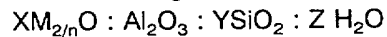
74 Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

45 Uitgegeven:
01.02.99 I.E. 99/02

54 Zeolitisch materiaal van het MFI-type, werkwijze voor het opladen van een verbruikte katalysator en werkwijze voor het bereiden van het zeolitische materiaal.

Zeolitisch materiaal van het MFI-type, werkwijze voor het opladen van een verbruikte katalysator en werkwijze voor het bereiden van het zeolitische materiaal

De uitvinding heeft betrekking op een zeolitisch materiaal van het MFI-type, met een samenstelling die in molverhoudingen van oxiden als volgt wordt uitgedrukt:



waarin

M ten minste één kation omvat dat wordt gekozen uit groep I van het periodiek systeem van de elementen, n de valentie van het metaal kation is,

10 X de molverhouding is van alkalimetaalkationoxide tot aluminiumoxide en tussen 0,9 en 1,2 ligt,

Y de molverhouding van siliciumdioxide tot aluminiumoxide is en tussen 16 en 26 ligt en

Z de molverhouding water tot aluminiumoxide is en tussen 0,4 en 2,0 ligt.

Een dergelijk zeolitisch materiaal is bekend uit EP-A-0 098 641. Dit document beschrijft een werkwijze voor het bereiden van poreuze kristallijne aluminosilicaten, waarbij, onder bepaalde voorwaarden, in een waterige omgeving natriumsilicaat in contact wordt gebracht met een aluminiumderivaat in aanwezigheid van een mineraliseermiddel. Met deze werkwijze wordt het hiervoor beschreven zeolitische materiaal verkregen.

In het algemeen omvat de basisstructuur van een zeoliet SiO_4 -tetraëders met 4 zuurstofatomen op de top en het siliciumatoom in het centrum en AlO_4 -tetraëders met 4 zuurstofatomen op de top en het aluminiumatoom in het centrum, waarbij deze SiO_4 -tetraëders en AlO_4 -tetraëders regelmatig en driedimensionaal met elkaar zijn verbonden waarbij ze gezamenlijk zuurstofatomen bezitten. Omdat aluminiumatomen vierwaardig zijn, is iedere AlO_4 negatief geladen. Deze negatieve lading wordt gecompenseerd door kationen M^{+n} voor het behouden van elektroneutraliteit. Een driedimensionale netwerkstructuur met poriën met verschillende grootte en vorm kan volgens de wijze van verbinden van de tetraëders worden verschaft. De aldus gevormde poriën hebben een grootte van 2 tot 10 Ångstrom of meer en de poriegrootte kan worden veranderd door het uitwisselen van metaalkationen die zijn verbonden met de AlO_4 -tetraëders met andere metaalkationen met een andere grootte.

Mordeniet Framework Inverted (MFI) type zeolieten zoals ZSM-5 en ZSM-11 worden veel gebruikt bij raffinageprocessen. Deze zeolieten vertonen een uitzonderlijke katalytische prestatie bij verschillende reacties, zoals de isomerisatie van xyleen, de alkylering van benzeen en de verwerking van methanol tot benzine en alkenen.

Gewoonlijk worden zeolieten bereid door gebruik van een alkalimetaalkation en een organische stikstof bevattende verbinding als een specifiek organisch alkylammoniumion. De synthese van bekende zeolieten zoals ZSM-5 en ZSM-11 is duur omdat deze bereiding grote hoeveelheden aminen of organische ammoniumzouten en speciale reactormaterialen voor het verdragen van de corrosieve effecten van deze materialen vereist, zowel als de verwijdering daarvan. Verder moet, voor de toepassing van deze zeolieten als katalysatoren of absorptiemiddelen, het organische materiaal in de poriën en de kanalen van het zeoliet worden verwijderd, wat een extra proces vereist voor het verwijderen van organische materialen.

Het is daarom wenselijk om zeolieten te bereiden zonder het gebruik van organische templatens of mineraliseermiddelen.

De bekende zeolietmaterialen hebben hoge verhoudingen siliciumoxide tot aluminiumoxide. Er is echter ontdekt dat een lage verhouding siliciumoxide tot aluminiumoxide wenselijk is. Zulk een lage verhouding geeft een hoge dichtheid van actieve plaatsen en dientengevolge een hoge omzetting. Deze lage verhouding van siliciumoxide tot aluminiumoxide resulteert in een verbeterd ionenuitwisselingsvermogen, wat ideaal is voor gebruik in een polair absorberend materiaal van het moleculaire zeeftype. Een lage verhouding siliciumoxide tot aluminiumoxide schijnt eveneens behulpzaam te zijn bij het verschaffen van een zeolietstructuur met wenselijke selectiviteitseigenschappen met betrekking tot de vorm.

De uitvinding verschaft nu een zeolitisch materiaal volgens de aanhef, gekenmerkt, doordat het een d-afstand heeft zoals weergegeven is in tabel A.

Dit zeolitische materiaal heeft als voordeel dat het een lage verhouding van siliciumoxide tot aluminiumoxide heeft. Voorts kan het worden vervaardigd zonder het gebruik van organische templatens, kiemen of homogene uitgangso oplossingen. Het gebruik van een mineraliseermiddel is eveneens overbodig.

De verkregen zeolitische katalysator heeft goede kraakeigenschappen en een verbeterde selectiviteit ten opzichte van alkenen. Hij heeft voorts een groot ionenuitwisselingsvermogen.

Over de verdere stand van de techniek wordt het volgende opgemerkt.

JP-A-59-73423 beschrijft de bereiding van een zeoliet van het ferrriettype waarbij een mengsel van Al_2O_3 en bronnen van alkalimetaal wordt geroerd met een bron van SiO_2 . Het verkregen materiaal behoort

tot de FER-groep, zoals gedefinieerd volgens de "Structure Commission of the International Zeolite Association". Het materiaal volgens de uitvinding behoort volgens deze definitie tot de MFI-groep, wat een kristallografisch verschillende structuur is.

5 EP-A-0 057 049 beschrijft voorts een werkwijze voor het bereiden van aluminosilicaten waarbij gebruik wordt gemaakt van een organische stikstof bevattende base zoals diethanolamine. Zoals hiervoor beschreven vormt het gebruik van extra materialen bij het bereiden van aluminosilicaten een groot nadeel.

Het röntgendiffractiepatroon van het materiaal volgens de uitvinding wordt hierna weergegeven in tabel A, welke de diffractiehoek, de roosterafstand (d-afstand) en de relatieve intensiteit als volgt toont:

10

TABEL A

	Diffractiehoek/2 θ	roosterafstand eenheden (Å)	relatieve intensiteit
15	7,93	11,15	37
	8,81	10,03	32
	11,89	7,44	3
	13,19	6,71	5
	14,81	5,98	9
20	15,57	5,69	11
	15,85	5,59	17
	16,57	5,35	3
	17,76	4,99	7
	19,30	4,60	4
25	20,40	4,35	9
	20,79	4,27	14
	22,05	4,03	14
	23,12	3,84	100
	23,74	3,75	59
30	24,30	3,66	32
	24,71	3,60	10
	25,70	3,46	22
	26,32	3,38	10
	26,85	3,32	15
35	27,31	3,26	8
	28,36	3,15	5
	29,19	2,99	16
	29,97	2,98	18
	30,86	2,90	2
40	32,69	2,73	3

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor het bereiden van een zeolitisch materiaal, omvattende kristallisatie van een mengsel van een bron van siliciumdioxide, bron van aluminiumoxide, bron van alkalimetaal en water, gekenmerkt door:

45 1. het vormen van een waterige oplossing van een alkalimetaalaluminaat in een oplossing van natriumhydroxide in water, waarbij de waterige oplossing een molaire concentratie alkalimetaalhydroxide van 0,7 tot 1,3 M heeft,

50 2. het mengen van de waterige oplossing met een colloïdaal siliciumoxide voor het vormen van een gelproduct met de volgende molverhoudingen van de verbindingen

SiO ₂ :Al ₂ O ₃	14–22;
OH : SiO ₂	0,05–0,08
Na ₂ O : SiO ₂	0,08–0,11
H ₂ O : SiO ₂	14–22

55 3. het hydrothermisch kristalliseren van het gelproduct gedurende ten minste 48 uur bij een temperatuur van 160–180°C onder autogene druk,

4. het filtreren van het gelproduct voor het verkrijgen van het kristallijn aluminiumsilicaat,
5. het drogen van het aluminosilicaat bij een temperatuur van 80–120°C en, eventueel,
6. het omzetten van het aluminosilicaat in de protonvorm door ionenuitwisseling.

De hiervoor beschreven werkwijze voor het bereiden van een zeolitisch materiaal vereist niet het gebruik van organische templatens, kiemwerkwijzen of homogene uitgangsmaterialen en verschaft een zeolitisch materiaal met een lage verhouding siliciumoxide tot aluminiumoxide en bezit een goede kraakactiviteit, een verbeterde selectiviteit voor alkenen en een groot ionenuitwisselingsvermogen.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm wordt bij de werkwijze volgens de uitvinding de hydrothermische kristallisatie gedurende 55–94 uur bij een temperatuur van 165–172°C uitgevoerd.

Voorts bedraagt volgens een voorkeursuitvoeringsvorm de molverhouding OH^- tot SiO_2 in een gelproduct 0,06.

Het zeolitische materiaal volgens de uitvinding kan worden aangeduid als ST-5 of ST-5-zeoliet.

De figuur is een grafiek die vergelijkende IR-spectra toont van het zeoliet van de onderhavige uitvinding (ST-5) en een in de handel verkrijgbaar zeoliet (H-ZSM-5).

De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze voor het opladen van een verbruikte katalysator voor een katalytisch kraakproces van vloeistoffen, waarbij een hydrothermisch gedesactiveerde katalysator wordt verschaft, een zeolitisch materiaal volgens de uitvinding wordt verschaft, een mechanisch mengsel wordt gevormd van de katalysator en het zeolitische materiaal met een gewichtsamenstelling van het zeolitische materiaal van 2,0%. De hiervoor beschreven samenstelling kan voordelig worden gebruikt bij katalytische kraakprocessen van vloeistoffen (FCC). Bij dergelijke processen is de samenstelling bruikbaar als toevoegsel aan een basiskatalysator zoals Sigma 400^R van Katalistik (samenstelling wordt uiteengezet in tabel F hierna). Het gebruik van het hiervoor beschreven zeolitische materiaal als een toevoegsel bij een dergelijke katalysator resulteert in verbeterde opbrengsten aan benzine en andere wenselijke fracties van de standaardvoeding. Een dergelijke toepassing wordt hierna in voorbeeld VII uiteengezet.

De verhouding OH^- tot SiO_2 in het gelproduct bij de werkwijze volgens de uitvinding voor het vervaardigen van het zeolitische materiaal van 0,05–0,08 is kritisch. Zoals wordt besproken in voorbeeld III hierna, werd gevonden dat hiermee een juiste kristalstructuur wordt verkregen. Verhoudingen lager dan 0,05 resulteren in amorfe stoffen en verhoudingen hoger dan 0,08 geven mordeniet.

Wanneer het onderhavige zeolitische materiaal wordt gebruikt als een octaanpromotor wordt tevens gevonden dat het materiaal een verbeterde weerstand bezit tegen hydrothermische desactivering die plaats vindt tijdens de regeneratiestap van de katalysator zoals volledig in voorbeeld V hierna wordt getoond.

Voordelen van de onderhavige uitvinding zullen duidelijk worden na een beschouwing van de volgende voorbeelden.

35

Voorbeeld I

Het MFI-type zeoliet van deze uitvinding dat zal worden aangeduid als ST-5, wordt als volgt bereid:

Een oplossing van een aluminaat in water werd gevormd door het toevoegen van 3,6 g natriumaluminaat (45,3 gew.% Al_2O_3 , 29,5 gew.% Na_2O , 25,6 gew.% H_2O) aan een oplossing van 0,68 g NaOH (97,6 gew.%) in 20 ml water. Vervolgens werd deze oplossing van aluminaat in water onder continu roeren aan een oplossing van 50 g colloïdaal siliciumdioxide LUDOX AS-40® van Dupont (40% SiO_2) in 49 ml water toegevoegd voor het verkrijgen van een gelproduct. Het gelproduct heeft de volgende molverhoudingen van de componenten:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 21; \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 17; \quad \frac{\text{OH}^-}{\text{SiO}_2} = 0,05; \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0,08$$

Het gelproduct werd vervolgens 66 uur bij 165°C onder autogene druk aan hydrothermische kristallisatie in een reactor van staal van 300 ml onderworpen. Vervolgens werd het verkregen product van de moederloog gescheiden, gewassen en een nacht bij 120°C gedroogd. Het uiteindelijke poedervormige materiaal werd gekarakteriseerd door het röntgendiffractiepatroon dat hiervoor weergegeven is in tabel A. De chemische samenstelling van de gesynthetiseerde ST-5-zeoliet werd als volgt met atoomabsorptie-analyse bepaald:

Si – 30,0 gew.%

Al – 3,3 gew.%

Na – 2,8 gew.%

Chemische analyse geeft een molverhouding van Si/Al van 8,8 en daardoor een verhouding van siliciumoxide tot aluminiumoxide van 17,6. De molverhouding van Si/Al van 8,8 is een zeer lage verhouding voor MFI-type zeolieten (in het algemeen het Si/Al-verhoudingen die variëren tussen 12–80).

- Het zeolitische materiaal ST-5 werd eveneens aan IR- en NMR-spectroscopie onderworpen. Voor de IR-spectroscopie-analyse werd het ST-5-materiaal omgezet in de protonvorm, zoals uiteen wordt gezet in voorbeeld II. Een KBr-tablet werd gevormd door mengen van zeoliet ST-5 in proton- of zuurvorm met KBr-poeder in een verhouding van 1:200 (gew/gew). Vervolgens werd de tablet verhit en 3 uur op een
- 5 temperatuur van 400°C onder een vacuümdruk van $0,133 \cdot 10^{-5}$ kPa gehouden. Een overeenkomstige tablet en thermische behandeling werd uitgevoerd met een in de handel verkrijgbare zeoliet HZSM-5 van INTERCAT met een verhouding van silicium tot aluminium van 23. De spectra werden bij kamertemperatuur opgenomen op een Perkin Elmer Model FTIR-1750. De begeleidende figuur toont de spectra van het zeoliet
- 10 ST-5-zuur vergeleken met het in de handel verkrijgbare HZSM-5 in het hydroxylgebied. Het spectrum van ST-5 komt overeen met dat van HZSM-5, waarbij echter wordt opgemerkt dat twee slecht gescheiden banden tussen $3550\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ worden waargenomen voor het ST-5-materiaal. Deze banden getuigen van een grote interactie met hydroxyl, wat voortkomt uit het hoge gehalte aan -Al-O-Si-O-fragmenten in het zeoliet skelet met brughydroxylgroepen zoals -Al-OH-Si-O in interactie met naburige silanolgroepen -Si-OH en dus het rijke aluminiumskelet van ST-5.
- 15 NMR-spectroscopie werd uitgevoerd op een gesynthetiseerd ST-5 zoals onlangs werd bereid in voorbeeld I om de verhouding silicium tot aluminium in het moleculaire skelet van het zeoliet te bepalen. Een NMR-MAS-spectrum werd bepaald op een Bruker MSL-300 met gebruik van 59,63 MHz voor een ^{29}Si -kern. Een monster werd in een rotor van zirkoniumoxide van 5 mm met een spinsnelheid tussen 3–4
- 20 KHz geplaatst. De molverhouding van silicium tot aluminium die werd gevonden volgens NMR-spectroscopie bedraagt 11,7. Dit resultaat toont nog steeds direct de lage verhouding van silicium tot aluminium voor ST-5. Vergeleken met de totale molverhouding van silicium tot aluminium die volgens gebruikelijke chemische analyse 8,8 bedraagt, is het duidelijk dat een gedeelte van de aluminium zich niet in het rooster bevindt wanneer het zeoliet volgens de uitvinding wordt bereid. Dit aluminium buiten het zeoliet skelet draagt bij aan de verbeterde activiteit van het zeoliet.

25

Voorbeeld II

- Een monster van het ST-5-zeoliet dat volgens voorbeeld I werd bereid, werd als volgt via ionuitwisselings-werkwijzen in de protonvorm omgezet. Het ST-5-zeolietmonster werd 4 uur bij 50°C twee keer met 0,1 M NH_4NO_3 -oplossing in een verhouding van vloeistof tot vaste stof van 18 ml/gr behandeld of uitgewisseld.
- 30 Daarna werd het uitgewisselde zeoliet gewassen, gefiltreerd en 4 uur bij 120°C gedroogd. Vervolgens werd het zeoliet een nacht bij 480°C bewaard, totdat alle ammonium was ontleed. Na calcineren werd de chemische samenstelling van het ST-5-zeoliet in zuurvorm door middel van atomaire absorptie-spectrometrie bepaald. De resultaten gaven een samenstelling aan van:
- 35 Si – 29,0 gew.%
Al – 2,8 gew.%
Na – 0,4 gew.%

Voorbeeld III

- Dit voorbeeld demonstreert de effecten van de molverhouding van OH^-/SiO_2 op de structuur van het zeolietproduct. De monsters werden bereid volgens voorbeeld I. De verhouding OH^-/SiO_2 wordt geregeld door het veranderen van het gehalte NaOH, terwijl de hoeveelheid SiO_2 , natriumaluminaat en water constant wordt gehouden. Vijf monsters met verschillende verhoudingen OH^-/SiO_2 werden bereid en de verkregen zeolieten werden geïdentificeerd aan de hand van röntgendiffractie. De structuurkenmerken die werden bepaald, worden in tabel B getoond.

45

TABEL B

	OH ⁻ /SiO ₂ (mol/mol)	Product
50	1. 0,04	Amorf
	2. 0,05	Kristallijn MFI-achtig materiaal
	3. 0,07	Kristallijn MFI-achtig materiaal
	4. 0,08	MFI-achtig materiaal + Mordeniet
	5. 0,10	Mordeniet

55

Zoals wordt getoond is de hierboven beschreven verhouding kritisch voor het verkrijgen van de gewenste

kristalstructuur van het zeolietproduct van de onderhavige uitvinding.

Voorbeeld IV

- 5 Dit voorbeeld illustreert het effect van de hydrothermische kristallisatietemperatuur op het zeolietproduct dat wordt verkregen. Een gelproduct met de volgende samenstelling werd bereid volgens de werkwijze die is beschreven in voorbeeld I:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = 16; \quad \frac{\text{OH}^-}{\text{SiO}_2} = 0,06; \quad \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 0,09 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 15;$$

- 10 en de kristallisatie werd 48 uur bij uitgekozen temperaturen uitgevoerd. De resultaten worden in tabel C getoond.

TABEL C

15	Temperatuur (°C)	Product
	130	Amorf
	165	Kristallijn MFI-achtig materiaal
	200	Mordeniet

20

Voorbeeld V

- Tevens wordt een voorbeeld verschaft om de n-paraffine-kraakcapaciteit van het ST-5-zeoliet volgens de uitvinding te demonstreren. Verschillende kraakreacties werden uitgevoerd met gebruik van een zeoliet-ST-5-monster dat is bereid volgens de werkwijzen van voorbeeld I en dat als in voorbeeld II in de protonvorm is omgezet. In de handel verkrijgbare ZSM-5-type octaan-promotoren zoals ZCAT® van Intercat, Z100® van Engelhardt en 0® van Davison werden eveneens getest. Twee verschillende voedingen, waarbij de een n-hexaan en de ander n-heptaan is, werden getest. De reactieomstandigheden waren: T = 380°C; P = 1 atm; gas-stroom (N₂) = 200 cm³/min; paraffinestroom = 0,67 cm³/min. Vervolgens werden metingen gedaan van de omgezette fractie, de totale alkeenproductie (C₃⁻ + iso-C₄ + C₄⁻, dat wil zeggen de alkylerings-potentiaal-lading (APL) en het gewichtspercentage cokes-nevenproduct. Deze resultaten zijn samengevat in tabel D.

TABEL D

35		n-hexaan Omzetting vol.%	APL vol.%	Cokes gew.%	n-heptaan Omzetting vol.%	APL vol.%	Cokes gew.%
40	ZCAT	46	10,48	0,33	65	24,36	0,58
	Z100	17	3,09	0,03	33	12,56	0,14
	"0"	29	14,79	0,07	65	15,21	1,00
	ST-5	45	11,22	0,08	63	13,50	0,09

45

- Uit tabel D wordt duidelijk dat de katalysator volgens de uitvinding een APL heeft die overeenkomt met andere in de handel verkrijgbare analogen voor het kraken van n-heptaan, maar tevens een zeer lage neiging tot het produceren van cokes bezit, wat een groot voordeel is bij katalytische kraakprocessen. Dit is een onverwachte eigenschap van ST-5-materiaal. Tevens heeft het ST-5-zeoliet geen behoefte aan een actieve drager voor het verkrijgen van een hoge kraakactiviteit vanwege de grote zuursterkte daarvan. Dit blijkt uit de hoge omzettingsswaarden van n-hexaan van het ST-5-zeoliet. ZCAT® toont, als gevolg van zijn actieve matrix, een overeenkomstige omzettingcapaciteit voor n-hexaan, maar heeft een neiging naar een grote productie van cokes. De andere in de handel verkrijgbare octaan-promotoren (Z100® en 0®) tonen een lage neiging voor de productie van cokes, maar hebben tevens lage omzettingpercentages wanneer deze worden gebruikt voor kraakwerkwijzen van n-hexaan.

55

Voorbeeld VI

Dit voorbeeld demonstreert de effecten van hydrothermische desactivering bij octaan-promotoren die zijn bereid met het ST-5-zeoliet (Si/Al = 9,5 mol/mol) vergeleken met octaan-promotoren die zijn bereid met bekende, silicium-bevattende zeolieten zoals HZSM-5 dat wordt geleverd door INTERCAT (Si/Al = 23 mol/mol). Hydrothermische desactivering vindt gewoonlijk plaats tijdens de regeneratiestap van de katalysator in een katalytisch kraakproces.

Een monster van het ST-5-zeoliet werd bereid volgens de werkwijze van voorbeeld I en, zoals in voorbeeld II is beschreven, in de protonvorm omgezet. Dit monster werd vervolgens één uur bij 680°C in een reactor met een gefixeerd bed van kwarts met een luchtstroom met 10% stoom behandeld. Een voeding van n-heptaan werd vervolgens met een stroomsnelheid van 0,67 cm³/min bij 300°C onder een stroomsnelheid van N₂ van 200 cm³/min aan dezelfde reactor toegevoerd. Een HZSM-5-zeoliet, geleverd door INTERCAT, werd onder dezelfde omstandigheden behandeld en op een overeenkomstige wijze getest. Daarna werden metingen gedaan met betrekking tot de omzetting, APL en cokes-productie. Deze resultaten worden samengevat in tabel E.

TABEL E

Katalysator	Omzetting (vol.%)	ALC (vol.%)	Cokes (gew.%)
ST-5	13	17	0,33
HZSM-5	6	1	0,32

ST-5-materiaal vertoont meer omzetting na doorvoeren van stoom en heeft een hoge opbrengst aan waardevolle APL-producten. Het is duidelijk dat het zeolietmateriaal volgens de onderhavige uitvinding een relatief hoge weerstand heeft tegen hydrothermische desactivering, vergeleken met bekende producten zoals HZSM-5.

Voorbeeld VII

Dit voorbeeld zal het gedrag van het ST-5-zeoliet demonstreren wanneer dit wordt gebruikt als een toevoegsel bij katalytische kraakprocedures van vloeistoffen.

Een monster van Sigma 400® van Katalistiks wordt gebruikt als een basiskatalysator. De samenstelling van deze katalysator wordt gegeven in tabel F.

TABEL F

Katalysator	Samenstelling	
Sigma 400	Al ₂ O ₃	40 gew.%
	SiO ₂	56 gew.%
	Re ₂ O ₃	2 gew.%
	Na ₂ O	0,4 gew.%

Deze katalysator werd 5 uur bij 760°C met 100% stoom hydrothermisch gedesactiveerd. Dit werd gedaan om evenwichtsomstandigheden voor de katalysator te simuleren.

Vervolgens werden twee mechanische mengsels bereid. Het eerste mengsel omvatte de gedesactiveerde katalysator en 2 gew.% van het in de handel verkrijgbare HZSM-5 (Si/Al molverhouding van 23). Het tweede mengsel bestaat uit dezelfde gedesactiveerde katalysator en 2 gew.% ST-5 in zuurvorm volgens de werkwijze die is beschreven bij voorbeeld II. Vervolgens werden testprocedures volgens ASTM D-3907-87, MAT uitgevoerd. De resultaten worden hierna in tabel G gegeven, waarin de kolom die de HZSM-5-samenstelling weergeeft is voorzien van het kenmerk "A" en de kolom die de resultaten van ST-5 bevat is voorzien van de kop "B".

TABEL G

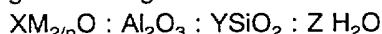
	(A)	(B)
5 Katalysator toevoegsel	HZSM-5	ST-5
H ₂ gew. %	–	–
C ₁ + C ₂ gew. %	0,70	0,55
C ₃ vol. %	2,32	3,40
C ₃ ⁺ vol. %	5,34	6,75
10 j C ₄	14,37	13,79
n C ₄	2,26	4,03
C ₄ ⁺ vol. %	4,62	5,61
j C ₅ vol. %	5,69	3,78
n C ₅ vol. %	0,61	0,41
15 C ₆ ⁺	0,54	0,35
Vloeistoffen:		
C ₅ - 22°C vol. %	51,73	53,53
220°C – 343°C vol. %	13,20	13,49
343 C ⁺ vol. %	7,92	8,52
20 Omzetting %	78,88	77,99
Cokes gew. %	9,72	8,09
Rest	98,3	99,6

25 Zoals wordt getoond in tabel G geeft ST-5 een superieure hoeveelheid C₅-220°C-traject (benzine) product. De ST-5-samenstelling geeft tevens een verbeterde hoeveelheid gasvormige alkeenproducten (C₃, C₄).

Conclusies

30

1. Zeolitisch materiaal van het MFI-type, met een samenstelling die in molverhoudingen van oxiden als volgt wordt uitgedrukt:



waarin

35

M ten minste één kation omvat dat wordt gekozen uit groep I van het periodiek systeem van de elementen,

n de valentie van het metaal kation is,

X de molverhouding is van alkalimetaalkationoxide tot aluminiumoxide en tussen 0,9 en 1,2 ligt,

Y de molverhouding van siliciumdioxide tot aluminiumoxide is en tussen 16 en 26 ligt en

40

Z de molverhouding water tot aluminiumoxide is en tussen 0,4 en 2,0 ligt, met het kenmerk, dat het een d-afstand heeft zoals weergegeven in tabel A.

2. Werkwijze voor het opladen van een verbruikte katalysator voor een katalytisch kraakproces van vloeistoffen, gekenmerkt door

45

– het verschaffen van een hydrothermisch gedesactiveerde katalysator,

– het verschaffen van een zeolitisch materiaal volgens conclusie 1,

– het vormen van een mechanisch mengsel van de katalysator en het zeolitische materiaal met een gewichtssamenstelling van het zeolitische materiaal van 2,0%.

3. Werkwijze voor het bereiden van een zeolitisch materiaal, omvattende kristallisatie van een mengsel van een bron van siliciumdioxide, bron van aluminiumoxide, bron van alkalimetaal en water, gekenmerkt door

50

1. het vormen van een waterige oplossing van een alkalimetaalaluminaat in een oplossing van natriumhydroxide in water, waarbij de waterige oplossing een molaire concentratie alkalimetaalhydroxide van 0,7 tot 1,3 M heeft,

2. het mengen van de waterige oplossing met een colloïdaal siliciumoxide voor het vormen van een gelproduct met de volgende molverhoudingen van de verbindingen

55

SiO₂:Al₂O₃ 14–22;

OH : SiO₂ 0,05–0,08;

Na₂O : SiO₂ 0,08–0,11;

H₂O : SiO₂ 14–22;

3. het hydrothermisch kristalliseren van het gelproduct gedurende ten minste 48 uur bij een temperatuur van 160–180°C onder autogene druk,
4. het filtreren van het gelproduct voor het verkrijgen van een kristallijn aluminiumsilicaat,
- 5 5. het drogen van het aluminosilicaat bij een temperatuur van 80–120°C en, eventueel,
6. het omzetten van het aluminosilicaat in de protonvorm door ionenuitwisseling.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de hydrothermische kristallisatie gedurende 55–94 uur bij een temperatuur van 165–172°C wordt uitgevoerd.
5. Werkwijze volgens conclusie 3 of 4, met het kenmerk, dat de molverhouding OH⁻ tot SiO₂ in het gelproduct 0,06 bedraagt.
- 10

Hierbij 1 blad tekening

