



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8300183**

⑲ NL

- ⑤④ **Werkwijze voor het direkt bereiden door synthese van zeolieten van het ZSM-5 type met een laag natriumgehalte.**
- ⑤① Int.Cl³: C01B 33/28.
- ⑦① Aanvrager: Montedison S.p.A. te Milaan, Italië.
- ⑦④ Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8300183.
- ②② Ingediend 18 januari 1983.
- ③② Voorrang vanaf 22 januari 1982.
- ③③ Land van voorrang: Italië (IT).
- ③① Nummer van de voorrangsaanvraag: 1923882 .
- ⑥② - -

-
- ④③ Ter inzage gelegd 16 augustus 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het direkt bereiden door synthese van zeolieten van het ZSM-5 type met een laag natriumgehalte.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het direkt bereiden door synthese van zeolieten van het ZSM-5 type door gebruik te maken van een ethanolamineverbinding, gedurende de vorming van de kristallisatiegel. Uit het Italiaanse octrooischrift 22639 A/79 is het bekend een ethanolamine te gebruiken, om een zeoliet van het ZSM-5 type te verkrijgen. Vanwege de gemakkelijke verkrijgbaarheid van de ethanolamines, die hierna zullen worden aangeduid als EA, blijkt de synthese van de meest nuttige zeolieten, zoals in het bijzonder ZSM-5 zeoliet, uitgaande van een ethanolamine, een interessante en aantrekkelijke mogelijkheid. Tot nog toe echter is de synthese uitgevoerd (zie het bovengenoemde Italiaanse octrooischrift) uitgaande van triethanolamine (TEA) waarbij bijzondere bewerkingsomstandigheden nodig zijn (hoge temperatuur van meer dan 190°C en buitengewone lange duren van 8-9 dagen). Verder is het natriumgehalte in het verkregen zeoliet te hoog, waardoor een langdurige en gecompliceerde ionuitwisseling altijd nodig is, wanneer de zure of H vorm van de zeolieten moet worden verkregen, welke zure vorm de meest nuttige is voor de meeste types katalyse.

Het is nu een doel van de uitvinding dergelijke nadelen te doen afnemen of weg te nemen. Verdere doeleinden zullen duidelijk worden uit de nu volgende beschrijving.

In zijn meest algemene vorm heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het direkt bereiden door synthese van zeolieten van het ZSM-5 type, die hoeveelheden Na_2O bevatten gelijk aan of minder dan 1,6 % en bij voorkeur minder dan 0,1 gew.%, bij welke werkwijze men een ethanolamineverbinding mengt met H_2O en met tenminste een natriumverbinding, een aluminiumverbinding en een siliciumverbinding, waarbij men als genoemde ethanolamineverbinding monoethanolamine kiest,

di-ethanolamine en de ethanolaminemengsels, die monoethanolamine bevatten in hoeveelheden gelijk aan of hoger dan 1 % en bij voorkeur hoger dan 2 gew.%, en triethanolamine in hoeveelheden gelijk aan of hoger dan 50 gew.%, waarbij de molverhoudingen tussen genoemde verbindingen, uitgedrukt als oxydes (uitgezonderd de ethanolamineverbinding) als volgt zijn:

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 - 15$$

$$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 20 - 100$$

$$\text{EA} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 20 - 140$$

$$\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 950 - 6000$$

waarbij de Na : (Na+EA) molverhouding verder 0,05-0,5 is.

Laatstgenoemde verhouding zal hier verder de SP verhouding worden genoemd. Het zal duidelijk zijn dat aluminium en silicium kunnen worden vervangen door gallium resp. germanium.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding vallen genoemde verhoudingen binnen de volgende trajekten:

$$\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 - 10$$

$$\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 20 - 60$$

$$\text{EA} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 25 - 60$$

$$\text{H}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 950 - 3000$$

$$\text{SP} = 0,10 - 0,30$$

Door gebruik te maken van diethanolamine (DEA) en in het bijzonder monoethanolamine (MEA) kan men direkt door synthese een zeoliet van het ZSM-5 type verkrijgen met een natriumgehalte lager dan die van het overeenkomstige produkt, verkregen uitgaande van TEA, in de volgorde MEA < DEA < TEA.

Ook werd gevonden, dat betrekkelijk lange syntheseseduren en hoge aanvangs Si/Al verhoudingen en nog beter het gebruik van mengsels, die MEA bevatten zelfs in kleine hoeveelheden (1 gew.%), hoewel de natriumconcentratie in het begingel hoog is, leiden tot het verkrijgen van een ZSM-5 zeoliet met een betrekkelijk laag natriumgehalte (zelfs minder dan 0,05 gew.%), waardoor lange en moeizame behandelingen met ammoniumchloride of zoutzuur, nodig om het zeoliet in de zuurvorm te verkrijgen, worden vermeden.

In het bijzonder oefent TEA samen met MEA een verrassend synergistisch effect uit, terwijl TEA alleen leidt tot onvoldoende resultaten. Een verder voordeel afgeleid van het gebruik van MEA, met betrekking tot het gebruik van TEA, is dat een betere verwijdering van het organische kation en van natrium mogelijk wordt hetzij door wassen of door uitwisseling, zodat calcineren voor de uitwisseling wordt vermeden (of de duur ervan wordt bekort) welke calcineren anders nodig is om de grote sterische hindering van de trigesubstitueerde verbindingen te vermijden. Wanneer monoethanolamine, en in het bijzonder diethanolamine wordt gebruikt, wordt een zeer effectieve gronderingswerking waargenomen, die voldoende nucleëring mogelijk maakt en kristallisatie van het zeoliet bij betrekkelijk lage temperaturen (van 100 - 180°C en bij voorkeur 140-160°C) in betrekkelijk korte duren, waarbij goed gekristalliseerde producten worden verkregen.

Wat betreft de andere uitgangsprodukten, kunnen de volgende bronnen worden gebruikt:

- Si : een siliciumoxydesol of een natriumsilicaat
- Al : natriumaluminaat, aluminiumsulfaat, Al_2O_3 of metallisch aluminium,
- Na : NaOH, natriumaluminaat of een natriumsilicaat.

De zeolieten volgens de uitvinding vertonen een kristallijne structuur, die goed gedefinieerd wordt door het diffractogram getoond in Amerikaans octrooischrift 3.702.886 (zie tabel 2). De gedetailleerde werkingsomstandigheden voor de bereiding van ZSM-5 zeoliet, geactiveerden eventueel uitgewisseld met verschillende kationen, worden breedvoerig beschreven (voor een ander type zeoliet) in de Italiaanse octrooiaanvraag 25320 A/81 van Aanvrager. De uitvinding bewijst dat de snelheid van het gehele proces voor de synthese van het zeoliet afhangt van het type van de organische component; in feite werd de volgende volgorde van doelmatigheid waargenomen: $DEA \gg MEA \gg TEA$. Onder de door aanvrager voorgestelde synthese-omstandigheden, leidt het gebruik van TEA, als nucleëerings-

gronderingscomponent, tot het verkrijgen, na 60-70 uur bij 150°C, van een amorf vaste stof af tot een partiële kristallisatie, hetgeen nog steeds niet volledig gekristalliseerde agglomeraten zijn samen met zeer fijne kristallen van diameter minder dan 1 μ . Omgekeerd worden, wanneer men MEA en in het bijzonder DEA gebruikt, volledig kristallijne produkten met deeltjes met diameters van enkele microns verkregen reeds na 48 uur. De kristallisatiesnelheid hangt verder af van de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ verhouding van het uitgangsmengsel; wanneer men verschuift naar molwaarden hoger dan 100, buiten het hierin gedefinieerde traject, dat wil zeggen naar de verhoudingen, die de vorming van silicalciet begunstigen, zijn hogere temperaturen en langere uren vereist.

De uitvinding heeft ook betrekking op het gebruik van ZSM-5 zeolieten bereid volgens de uitvinding, al of niet gevormd, voor de omzetting van koolwaterstoffen door met zuur gekatalyseerde reacties, zoals kraking, hydrokraking, reformering, aromatisering, dimerisatie, polymerisatie, alkyleringen, disproportioneringen, isomerisaties, dealkyleringen, transposities, veresteringen en dehydrateringen. Resultaten van aanzienlijk belang zijn verkregen bij de isomerisatie van de alkylbenzenen en in het bijzonder bij de omzetting van meta-xyleen in de ortho- en para-isomeren.

De isomerisatie van meta-xyleen, eventueel gemengd met ethylbenzeen en geringe hoeveelheden van de gewenste produkten (ortho- en para-xyleen) kan worden uitgevoerd in de dampfase in aanwezigheid van waterstof (waterstof/koolwaterstofmolverhouding van 3-10) bij 200-350°C en bij voorkeur 250 - 320°C bij 10-20 atmosfeer en bij ruimtesnelheden van 1 - 15 volumina vloeibare koolwaterstof per volume katalysator per uur ($\text{LHSV} = 1-15 \text{ u}^{-1}$). De zeolieten van het ZSM-5 type, die het onderwerp zijn van de uitvinding, blijken actief ook bij de disproportionering van toluen tot benzeen en tot xylenen. De toluen disproportionering kan voordelig worden uitgevoerd in de dampfase in aanwezigheid van waterstof (waterstof/toluën

molverhouding = 3-10) bij temperaturen van 300-500°C bij voorkeur 350-450°C en drukken van 30-40 atmosfeer bij ruimtesnelheden (LHSV) van 1-5 u⁻¹.

De ZSM-5 zeolieten bereid volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt in de zuurvorm, hetzijzoals verkregen of partieel uitgewisseld; verder kunnen actieve componenten worden toegevoegd volgens methodes anders dan ionuitwisseling, zoals bijvoorbeeld impregnering (in droge of natte omstandigheden), imbibitie, co-precipitatie en mechanische menging. De ZSM-5 zeolieten volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt in verschillende vormen, bijvoorbeeld in de vorm van korrels of extrudaten: in deze gevallen is het raadzaam het bij de synthese verkregen poeder te mengen met een bindmateriaal, zoals klei, SiO₂, Al₂O₃ of andere metaaloxides. Voor het gebruik moeten zeolieten worden gedehydrateerd, bijvoorbeeld door warmtebehandeling bij hoge temperaturen, al of niet in vacuo; het is raadzaam een aktivering uit te voeren in lucht bij een temperatuur van 500°C tot het begin van het samenklappen van de zeolietstructuur.

De uitvinding zal nu op niet beperkende wijze worden geïllustreerd met de volgende voorbeelden.

De zeolietkristallisatietemperatuur wordt op 150°C gehouden. Bij alle proeven worden de röntgenanalyses uitgevoerd door de methode te volgen gespecificeerd in het openbaar gemaakte Italiaanse octrooischrift 23978 A/79. Het gehalte aan Al₂O₃ en Na₂O wordt bepaald door atomische absorptiespectrometrie op de oplossing, verkregen door behandeling van de poedervormige monsters door aantasting met zuur. Het SiO₂ wordt berekend uit de calcineringswaarde bij 1200°C gecorrigeerd voor het Al₂O₃ en Na₂O gehalte.

De gegevens en de resultaten van de voorbeelden I-X zijn in detail weergegeven in tabel 1; voor het produkt van enkele voorbeelden wordt in tabel 2 het röntgendiffractogram weergegeven.

Voorbeeld I

Men voegt 111 g DEA (titer van meer dan 99 %) onder roeren en bij kamertemperatuur toe aan een oplossing van 3,9 g NaOH in druppels en 3,7 g natriumaluminaat (57,2 gew.% Al_2O_3 , 38,7 % Na_2O en 4,1 % H_2O) in 380 cm^3 water. Achtereenvolgens voegt men er 85,9 g van een waterige siliciumoxydesol (40 gew.% SiO_2 , in de handel verkrijgbaar onder het merk Ketjen Sol AS 40) aan toe onder grondig roeren, waarbij men dezelfde omstandigheden handhaaft gedurende 1 uur. De molverhoudingen van de componenten, ten opzichte van Al_2O_3 , en de andere karakteristieke parameters zijn weergegeven in tabel 1. De gel, die zich vormt, wordt overgebracht naar een Hastelloy C autoclaaf en verhit op 150°C gedurende 60 uur onder roeren (50 omwentelingen per minuut) onder een autogene druk. Na afkoeling wordt de suspensie afgevoerd en gefiltreerd; het vaste produkt wordt gewassen totdat er zich geen natriumionen meer in de wasvloeistof bevinden, waarna gedroogd wordt op 120°C gedurende 12 uur. Uit het röntgendiffraktiepatroon (zie tabel 2) blijkt ^{dat} het produkt nagenoeg bestaat uit zeoliet met een structuur van het ZSM-5 type, waarbij de samenstelling bij analyse als volgt is: $\text{SiO}_2 = 92,38$ gew.%; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,1$ gew.%; $\text{Na}_2\text{O} = 1,6$ gew.%. De $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molverhouding in zeoliet ZSM-5 is gelijk aan 25,7.

Voorbeeld II

Men voegt 43 g MEA toe onder roeren en bij kamertemperatuur aan een oplossing van 3,9 g NaOH en 3,7 g natriumaluminaat in 480 cm^3 water. Dan voegt men 85,9 g van de bovengenoemde siliciumoxydesol toe onder grondig roeren, waarna men te werk gaat als in voorbeeld I, maar langer (65 uur) verhit, waardoor een zeoliet van het ZSM-5 type wordt verkregen met een grotere kristalliniteitsgraad.

Voorbeeld III

Men herhaalt voorbeeld II, maar nu verhit men langer (75 uur) en verkrijgt een zeoliet van het ZSM-5 type (zie tabel 2) met een hoge kristalliniteitsgraad en een buitengewoon laag

natriumgehalte (zie tabel 1).

Voorbeeld IV

Men voegt 43 g MEA toe onder roeren en bij kamertemperatuur aan een oplossing van 3,9 g NaOH en 1,9 g natrium-
 5 aluminaat in 480 cm³ water. Vervolgens voegt men er onder
 roeren 85,9 g van genoemde siliciumoxydesol aan toe, en gaat
 te werk als in voorbeeld I, maar nu verhit men korter (48 uur).
 Men verkrijgt een zeoliet van het ZSM-5 type met een hoge
 kristalliniteitsgraad en een buitengewoon laag natriumgehalte
 10 (zie tabel 1).

Voorbeeld V

(Vergelijkingsproef)

Men voegt 43 g MEA onder roeren en bij kamertemperatuur
 toe aan een oplossing van 3,9 g NaOH en 0,95 g natriumaluminaat
 15 in 480 cm³ water. Vervolgens voegt men er 85,9 g van genoemde
 siliciumoxydesol aan toe onder grondig roeren en gaat dan
 verder te werk als in voorbeeld I, maar nu verhit men korter
 (48 uur). Zoals uit de in tabel 1 getoonde resultaten blijkt,
 doet de hoge SiO₂/Al₂O₃ verhouding de kristallisatiesnelheid
 20 afnemen, zodat een produkt verkregen wordt, bestaande uit kleine
 hoeveelheden zeoliet ZSM-5 overheerst door een amorf produkt.

Voorbeeld VI

(Vergelijkingsproef)

Men voegt 52,5 g van een ruw mengsel van EA, dat
 25 (bepaald door gaschromatografie) 78 gew.% TEA, 8 gew.% DEA,
 2 gew.% MEA en 12 gew.% zwaardere derivaten bevat, overwegend
 tetraethanolammoniumhydroxyde, onder roeren en bij kamertemperatuur toe aan een oplossing van 3,9 g NaOH en 3,7 g
 natriumaluminaat in 480 cm³ water. Men voegt vervolgens 85,9 g
 30 van genoemde siliciumoxydesol toe onder grondig roeren,
 waarna men te werk gaat als in voorbeeld I, uitgezonderd voor
 de kristallisatieduur. Na 65 uur is het produkt nog steeds
 volledig amorf en slechts na 75 uur neemt men een begin van
 kristallisatie waar.

Voorbeeld VII

Men voegt 163,5 g van genoemd ruw mengsel onder roeren en bij kamertemperatuur toe aan een oplossing van 3,9 g NaOH en 3,7 g natriumaluminaat in 300 cm³ water. Men voegt
 5 vervolgens 85,9 g van genoemde siliciumoxydesol toe onder grondig roeren, waarna men te werk gaat als in voorbeeld VI, en een ZSM-5 zeoliet verkrijgt (zie tabel 2) met een goede kristalliniteitsgraad en een buitengewoon laag natriumgehalte (zie tabel 1).

10 Voorbeeld VIII(Vergelijkingsproef)

Men voegt 52,5 g zuiver TEA (titer 99 %) toe onder roeren en bij kamertemperatuur aan een oplossing van 3,9 g NaOH en 3,7 g natriumaluminaat in 480 cm³ water. Dan voegt men
 15 85,9 g van genoemde siliciumoxydesol toe onder grondig roeren, waarna men te werk gaat als in voorbeeld I, uitgezonderd de kristallisatieduur. Na 65 uur is het verkregen produkt nog steeds volkomen amorf.

Voorbeeld IX20 (vergelijkingsproef)

Men voegt 52,5 g zuiver TEA toe onder roeren en bij kamertemperatuur aan een oplossing van 3,9 g NaOH en 3,7 g natriumaluminaat in 480 cm³ water. Men voegt dan 114,5 g van een waterige siliciumoxydesol toe, die 20 gew.% SiO₂ (Ludox AS)
 25 bevat, onder grondig roeren. Men gaat dan te werk als in voorbeeld I, behalve voor de kristallisatieduur. Na 65 uur is het produkt nog steeds volkomen amorf en slechts na 75 uur neemt men aanzienlijke hoeveelheden ZSM-5 waar.

Voorbeeld X30 (Vergelijkingsproef)

Men voegt 163,5 g zuiver TEA toe onder roeren en bij kamertemperatuur aan een oplossing van 3,9 g NaOH en 3,7 g natriumaluminaat in 300 cm³ water. Dan voegt men 85,9 g van hetzelfde siliciumoxydesol (40 gew.% SiO₂) als gebruikt in de
 35 voorbeelden I - VIII toe onder grondig roeren. Men gaat dan te

werk als in voorbeeld I, behalve voor de kristallisatieduur. Na 65 uur is het produkt nog steeds volkomen amorf en slechts na 75 uur neemt men aanzienlijke hoeveelheden ZSM-5 waar. (zie tabel 2).

5 Koolwaterstofomzettingsproeven

Voorbeeld A

(Uitwisseling en isomerisatie van xylenen)

De monsters verkregen in de voorbeelden I, II, V, VI, VIII, IX en X worden geactiveerd bij 540°C gedurende 10 uur in lucht en worden behandeld in een kolf, voorzien van een terugvloeiakoeler met een 5 gew.-%'s waterige oplossing van ammoniumchloride. De gewichtsverhouding tussen oplossing en zeoliet is gelijk aan 19. Onder matig roeren verwarmt men de kolf tot 70 - 80°C gedurende 1 uur en onderwerpt het gedecanteerde produkt nog viermaal aan dezelfde behandeling met een verse oplossing van NH_4Cl . Na de uitwisseling wast men het produkt met gedestilleerd water totdat geen chloride-ionen meer in de wasvloeistof zitten en droogt bij 120°C gedurende 12 uur. Door achtereenvolgens aktiveren van de verbinding in lucht bij 540°C gedurende 10 uur verkrijgt men de zuurvorm of H-zeoliet. Men mengt de aldus uitgewisselde produkten en de monsters als zodanig (dat wil zeggen niet uitgewisseld met ammoniumchloride en niet behandeld) verkregen in de voorbeelden III, IV en VII homogeen met 10 gew.-% aluminiumoxyde en kneedt met een geschikte hoeveelheid water om de verkregen massa te extruderen tot kleine cylindertjes van 1 mm diameter. De extrudaten worden 12 uur gedroogd bij 110-120°C en geactiveerd bij 540°C gedurende 2 uur. De verkregen katalysatoren worden beproefd bij de isomerisatie van m-xyleen (zie tabel 4). Hiertoe doet men 15 cm³ katalysator (schijnbaar volume) in een stalen reaktor met een diameter van 16 mm, die elektrisch wordt verwarmd, en daarna een mengsel bestaande uit meta-xyleen en waterstof in de molverhouding van 1:5 bij een druk van 15,0 atmosfeer en een ruimtesnelheid van 6 cm³/cm³/uur. De resultaten bij verschillende temperaturen worden getoond in tabel 4.

Voorbeeld B(Tolueen disproportionering)

Men beproeft het monster van voorbeeld III, gevormd als beschreven in voorbeeld A, als een katalysator voor de
5 dismutatiereactie van tolueen. Hiertoe voert men 30 cm^3 katalysator (schijnbaar volume) toe aan de reaktor van voorbeeld A de proefomstandigheden en resultaten zijn weergegeven in tabel 3.

Voorbeeld C

10 (Kraken van een n-hexaan +3-methylpentaanmengsel)

De monsters van de voorbeelden I- X, eventueel uitgewisseld en gevormd zoals beschreven in voorbeeld A, worden gemalen en gezeefd tot deeltjes van 15-80 mesh. Men giet
15 $3,8 \text{ cm}^3$ (schijnbaar volume) van de aldus verkregen katalysator in een stalen reaktor met een diameter van 10 mm, die elektrisch wordt verwarmd, waarna men een mengsel van n-hexaan, 3-methylpentaan en helium toevoert in een molverhouding van 1:1:8 bij atmosferische druk en een ruimtesnelheid van $1 \text{ cm}^3/\text{cm}^3/\text{uur}$. De resultaten bij verschillende temperaturen zijn weergegeven
20 in tabel 4.

Tabel 1

Parameters	Voor- beeld (DEA)	Voor- beeld II (MEA)	Voor- beeld III (MEA)	Voor- beeld IV (MEA)	Voor- beeld V ^{xxx} (MEA)	Voor- beeld VI ^{xxx} (mengsel)	Voor- beeld VII (mengsel)	Voor- beeld VIII ^{xxx} (TEA)	Voor- beeld IX ^{xxx} (TEA)	Voor- beeld X ^{xxx} (TEA)
1) begin molver- houdingen										
SiO ₂ : Al ₂ O ₃	27,6	27,6	27,6	55,1	107,3	27,6	27,6	27,6	27,6	27,6
Na ₂ O : Al ₂ O ₃	3,5	3,5	3,5	5,7	10,3	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
EA : Al ₂ O ₃	50,9	33,9	33,9	66,1	132,1	17,0 ^x	52,8 ^x	17,0	17,0	52,8
H ₂ O : Al ₂ O ₃	1150	1400	1400	2750	5500	1400	950	1400	1500	950
H ₂ O : SiO ₂	41,9	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	34,1	51,6	54,3	34,1
Na/(Na+EA)	0,12	0,17	0,17	0,15	0,13	0,29	0,12	0,29	0,29	0,12
H ₂ O : (Na+EA) ^{xxx}	20,0	34,8	34,8	35,8	36,3	59,6	15,8	59,6	62,8	15,8
2) kristallisa- tieduur in uur										
	60	65	75	48	48	75	75	65	75	75
3) Eindsamenstel- ling										
SiO ₂ (gew.%)	92,3	92,0	93,2	96,7	97,1	-	93,4	-	92,2	91,2
Al ₂ O ₃ "	6,1	6,7	6,8	3,3	1,8	-	6,5	-	5,6	6,5
Na ₂ O "	1,6	1,3	0,03	0,04	1,1	-	0,02	-	2,2	2,3
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (molvefh.) ² / ₃	25,7	23,3	23,3	49,8	91,7	-	24,4	-	28,0	23,9
4) structuur	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	amorf + begin van ZSM-5 kristalli- satie	amorf + begin van ZSM-5 kristalli- satie	ZSM-5	amorf	ZSM-5	ZSM-5
5) kristalliniteit										
	hoog	hoog	hoog	hoog	laag	laag	goed	-	voldoen- de	goed

* mengsel berekend als zuiver TEA
 *** vergelijkingsvoorbeeld
 ***** globale kationische verdunning

Tabel 2

ZSM-5 Amerikaans octrooi- schrift 3.702.886		ZSM-5 volgens voorbeeld I		ZSM-5 volgens voorbeeld III		ZSM-5 volgens voorbeeld VII		ZSM-5 volgens voorbeeld X	
d (Å)	1/10	d (Å)	1/10	d (Å)	1/10	d (Å)	1/10	d (Å)	1/10
11,1	S	11,13	S	11,13	S	11,13	S	11,08	S
10,0	S	10,01	S	9,97	S	9,98	S	9,95	S
7,4	W	7,45	W	7,42	W	7,43	W	7,43	W
7,1	W	7,11	W	7,07	W	7,08	W	7,06	W
6,3	W	6,35	W	7,36	W	6,35	W	6,35	W
6,04)	W	6,01)	W	- }	W	- }	W	6,01)	W
5,97)		5,97)		5,98)		5,98)		5,98)	
5,56	W	5,58	W	5,58	W	5,58	W	5,57	W
5,01	W	4,99	W	4,99	W	4,99	W	4,98	W
4,60	W	4,62	W	4,61	W	4,62	W	4,62	W
4,25	W	4,27	W	4,27	W	4,27	W	4,27	W
3,85	V.S.	3,84	V.S.	3,85	V.S.	3,85	V.S.	3,85	V.S.
3,72	S	3,73	S	3,73	S	3,73	S	3,73	S
3,64	M	3,65	M	3,65	M	3,65	M	3,65	M
3,04	W	3,06	W	3,05	W	3,05	W	3,05	W
2,99	W	2,99	W	2,98	W	2,98	W	2,98	W
2,94	W	2,96	W	2,96	W	2,95	W	2,95	W

W = zwak

M = middelmatig

S = sterk

V.S. = zeer sterk

Tabel 3

Temperatuur (°C)	350	400	450	500
druk (atm)	40	40	40	40
ruimtesnelheid (LHSV)	1,7 h ⁻¹	1,7 h ⁻¹	1,8 h ⁻¹	1,7 h ⁻¹
H ₂ /C ₇ H ₈ (molverh.)	6,6	6,5	6,4	6,8
omzetting (%)	11,3 %	31,0 %	49,2 %	59,7 %
Selectiviteit				
(mol per 100 mol C ₆ H ₆)	30,9 %	47,6 %	57,4 %	57,7 %
omgezet C ₇ H ₈ C ₈ H ₁₀	41,9 %	42,2 %	39,6 %	25,3 %
<u>Verdeling</u>				
(gew.% berekend op vloeistof)				
laagkokende stoffen	-	0,1 %	0,1 %	0,1 %
benzeen	3,1 %	12,9 %	24,4 %	32,8 %
tolueen	92,7 %	71,0 %	51,8 %	45,2 %
ethylbenzeen	-	0,1 %	0,6 %	1,1 %
para-xyleen	1,0 %	3,8 %	5,4 %	4,3 %
ortho-xyleen	1,0 %	3,1 %	4,7 %	4,3 %
meta-xyleen	2,0 %	8,5 %	12,2 %	9,8 %
hoog-kokende stoffen	-	0,5 %	0,8 %	2,4 %

Tabel 4

Voor- beeld	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	organi- sche compo- nent	structuur	tempera- tuur (°C)	meta- xyleen omzet- ting in %	gew.% in produkt %			tolueen in	zware produk- ten	omzet- ting van normaal mengsel + iso- hexaan	index **
						xyleen	ortho	para				
II	25,7	DEA	ZSM-5	275	44,1	55,9	19,0	24,6	0,2	0,3	23,7	5,1
				300	46,3	53,7	20,9	24,0	0,5	0,9	40,4	5,2
				325	48,0	52,0	21,3	23,4	1,4	1,9	60,2	4,7
II	23,3	MEA	ZSM-5	275	40,4	59,5	14,7	23,0	0,3	2,5	16,1	6,7
				300	43,0	56,9	18,1	23,8	0,4	0,8	31,2	5,2
				325	46,0	53,9	20,1	23,6	1,0	1,4	49,7	4,6
III	23,3	MEA	ZSM-5	275	41,7	58,2	16,9	24,1	0,3	0,5	15,6	6,5
				300	44,7	55,3	19,5	24,0	0,5	0,7	31,9	5,2
				325	47,0	52,9	20,7	23,6	1,2	1,6	48,0	5,0
IV	49,8	MEA	ZSM-5	275	17,7	82,3	4,7	12,4	0,2	0,5	28,2	6,1
				300	24,3	75,7	7,2	16,6	0,3	0,2	37,2	5,8
				325	31,7	68,3	10,6	19,6	0,7	0,9	48,7	4,3
V	94,7	MEA	amorf + ZSM-5	275	5,1	94,9	11,2	3,5	-	0,5	9,1	5,1
				300	8,3	91,7	1,5	6,2	-	0,6	12,9	5,3
				325	14,8	85,2	3,1	11,2	-	0,6	19,2	4,5
VI	-	mengsel	begin van kristalli- satie	275	13,7	86,3	3,0	10,0	-	0,7	4,7	1,9
				300	19,1	80,9	3,7	14,8	-	0,6	9,0	5,8
				325	28,1	71,9	7,0	20,9	-	0,2	17,7	3,5
VII	24,4	mengsel	ZSM-5	275	42,6	57,4	17,3	24,8	-	0,5	18,2	6,8
				300	46,0	54,1	20,5	24,1	0,5	0,8	34,2	4,8
				325	47,8	52,2	21,3	23,5	1,3	1,7	48,8	5,3
VIII	-	TEA	amorf	275	3,9	95,9	1,6	1,9	-	0,6	-	-
				300	3,0	96,8	1,1	1,2	-	0,9	-	-
				325	2,2	97,6	0,3	0,4	-	1,7	-	-

Tabel 4 (vervolg)

Voor- beeld	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	organi- sche compo- nent	structuur	tempe- ratuur (°C)	meta- xyleen omzet- ting in %	gew.% in produkt %			tolueen omzet- ting in %	zware produk- ten	omzet- ting van normaal mengsel + iso- hexaan	index **
						meta	ortho	para				
IX	28,0	TEA	ZSM-5	275 300 325	36,3 45,0 48,0	63,8 55,0 52,0	12,0 19,4 21,1	23,5 24,1 23,3	0,2 0,6 1,5	0,5 0,9 2,1	- - -	- - -
X	23,9	TEA	ZSM-5	275 300 325	43,5 46,3 48,3	56,6 53,7 51,7	18,4 20,9 21,1	24,4 23,9 23,2	0,3 0,6 1,6	0,3 0,9 2,4	23,6 42,9 61,2	6,4 4,6 4,7

* lichte produkten en ethylbenzeen zijn aanwezig in sporen

** index = $\frac{\text{in fraktie van onomgezet n-hexaan}}{\text{in fraktie van onomgezet 3-methylpentaan}}$

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor het direkt bereiden door synthese van zeolieten van het ZSM-5 type, die een natriumoxydegehalte hebben gelijk aan of lager dan 1,6 bij voorkeur 0,1 gew.%,
 5 waarbij men een ethanolamineverbinding mengt met H_2O en met tenminste één natriumverbinding, één aluminiumverbinding en een siliciumverbinding, met het kenmerk, dat men als genoemde ethanolamineverbinding monoethanolamine, diethanolamine en de ethanolaminemengsels gebruikt, die monoethanolamine bevatten in
 10 hoeveelheden gelijk aan of groter dan 1 gew.%, bepaald door gaschromatografie, en triethanolamine in hoeveelheden gelijk aan of groter dan 50 gew.%, waarbij de molverhoudingen tussen genoemde verbindingen, uitgedrukt (uitgezonderd voor de ethanolamineverbinding) als oxydes, als volgt is:

$$\begin{aligned} Na_2O : Al_2O_3 &= 1 - 15 \\ EA : Al_2O_3 &= 20 - 140 \\ SiO_2 : Al_2O_3 &= 20 - 100 \\ H_2O : Al_2O_3 &= 950 - 6000 \end{aligned}$$

waarbij verder de $Na : (Na+EA)$ molverhouding 0,05-0,5 bedraagt.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,
 20 dat genoemde verhoudingen binnen de volgende trajekten liggen:

$$\begin{aligned} Na_2O : Al_2O_3 &= 2 - 10 \\ EA : Al_2O_3 &= 25 - 60 \\ SiO_2 : Al_2O_3 &= 20 - 60 \\ H_2O : Al_2O_3 &= 950 - 3000, \end{aligned}$$

25 en waarbij genoemde $Na : (Na+EA)$ verhouding 0,10 - 0,30 bedraagt.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de siliciumverdunning, dat wil zeggen de $H_2O : SiO_2$ molverhouding 30 - 60 bedraagt.

30 4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de $H_2O : (Na+EA)$ molverhouding 15-60 bij voorkeur 15-40 bedraagt.

5. Werkwijze volgens conclusie 3 en 4, met het kenmerk, dat de verhouding tussen siliciumverdunning en globale

kationische verdunning 0,8-2,8 bedraagt.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemde mengsels een monoethanolaminegehalte hebben gelijk aan of groter dan 2 gew.%.

5 7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemde mengsels ook diethanolamine en/of tetraethanolammoniumhydroxyde of een zout ervan bevatten.

8. Werkwijze ter bereiding van een zeolitische katalysator, met het kenmerk, dat men het zeoliet synthesesmengsel, verkregen volgens een der conclusies 1-7 filtreert, droogt in een oven gedurende 10-12 uur bij 120°C en aktiveert in lucht gedurende 2-10 uur bij 400-600°C.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat men het zeoliet kneedt met 10-50 gew.% van een bindmiddel, zoals klei, siliciumoxyde, aluminiumoxyde of andere metaaloxides, en extrudeert in een te voren gekozen vorm, en het geextrudeerde mengsel verhit, droogt en aktiveert door thermische behandeling in lucht bij voorkeur bij een temperatuur tussen 500°C en het begin van de structurele ineenklapping.

10. Werkwijze voor het isomeriseren van meta-xyleen of aromatische mengsels, die het bevatten, met het kenmerk, dat men meta-xyleen in contact brengt met een zeoliet of met een katalysator, die bereid is volgens de werkwijze van een der conclusies 1-9.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat men meta-xyleen in contact brengt met genoemd zeoliet of met genoemde katalysator in de dampfase in aanwezigheid van waterstof (waterstof/koolwaterstof molverhouding = 3 - 10) bij een temperatuur van 200 - 350°C bij voorkeur 250 - 320°C en een druk van 10-20 atmosfeer bij een ruimtesnelheid LHSV van 1-15 uur⁻¹.

12. Werkwijze voor het disproportioneren van toluen, met het kenmerk, dat men toluen in de dampfase in contact brengt met een zeoliet of met een katalysator bereid volgens de werkwijze van een der conclusies 1 - 9 in aanwezigheid van

waterstof bij een waterstof/tolueenmolverhouding van 3-10 bij een temperatuur van 300-500 bij voorkeur 350 - 450°C, een druk van 30-40 atmosfeer en een ruimtesnelheid LHSV van 1-5 uur⁻¹.