

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163226 B

Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5312/83

(51) Int.Cl.5

C 01 B 33/34

(22) Indleveringsdag: 21 nov 1983

(41) Alm. tilgængelig: 23 maj 1984

(44) Fremlagt: 10 feb 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 22 nov 1982 US 443501

(71) Ansøger: *MOBIL OIL CORPORATION; 150 East 42nd Street; New York; N.Y., US

(72) Opfinder: Pochen *Chu; US, Edward Joseph *Rosinski; US

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

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af en zeolit

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag

5312-83

Syntetiske zeolitter fremstilles ud fra en forblanding af zeolitpodemateriale og kolloidalt siliciumoxid ved tilsetning af en alkalisk opløsning og opretholdelse af den dannede blanding ved hydrotermale betingelser.

Den dannede zeolit er af typen ZSM-5, og den har forøget aktivitet i sammenligning med ZSM-5, fremstillet på konventionel måde.

DK 163226 B

- Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af en zeolit med et tvangsindex i området 1-12, et molært forhold mellem siliciumoxid og/eller germaniumoxid og aluminiumoxid på mindst 12 og et nitrogenindhold på mindre end 0,2 vægt-% i den med vand vaskede, ikke-kalcinerede tilstand. Denne zeolit, der er benævnt ZSM-5, har i visse udførelsesformer en hidtil ukendt morfologi.
- 10 Fra USA patentskrift nr. 3 941 871 kendes en særlig form for ZSM-5, hvori aluminiumoxid-indholdet er forsvindende lille, nemlig svarende til eventuelle urenheder i de ved syntesen anvendte reagenser.
- 15 Det er endvidere kendt, at sådanne zeolitter som ZSM-5 og ZSM-11 kan dannes hydrotermisk ud fra reaktionsblandingen ved forhøjet pH-værdi og indeholdende kilder for siliciumoxid, aluminiumoxid og alkalimetaloxyd i fraværelse af organiske kationer. Resultatet opnås ved tilførsel af
- 20 podede krystaller af zeolitten til en blanding af de beskrevne komponenter, jævnfør beskrivelsen til USA patentskrift nr. 4 175 144.
- 25 Det er også velkendt, at zeolitter ikke nødvendigvis er aluminiumsilicater, der er andre grundstoffer kan tjene til erstatning for silicium og aluminium, idet man oprettholder gittergeometrien, som er karakteristisk for de individuelle zeolitiske strukturer. Germanium er for eksempel et velkendt substitut for silicium i krystalgitteret
- 30 for tetraeder-binding ved deling af oxygenatomer, medens gallium er en kendt erstatning for aluminium. Jern, phosphor og bor er også blevet omtalt som gitterelementer for zeolit. En fremgangsmåde til fremstilling af forskellige zeolitter herunder ZSM-5, som indeholder tetraeder koordineret overgangsmetaller i krystalgitteret er beskrevet
- 35 i USA 3 530 064 og 4 163 028.

- Ifølge den foreliggende opfindelse fremstilles en zeolit af den i indledningen til krav 1 angivne art derved, at der dannes en intim blanding af podekrystaller af nævnte zeolit, kolloidalt siliciumoxid og/eller germaniumoxid og vand, til hvilken blanding der ikke findes tilsat alkalier eller ikke-kolloidalt siliciumoxid, hvorved vægtforholdet mellem podekrystaller og siliciumoxid og/eller germaniumoxid ligger i området 1:200 til 1:10, at der tilsættes et vandigt alkalisk stof til blandingens dannelse af en vandig reaktionsmasse med en pH-værdi på 7,5 til 13, for at bidrage til dannelsen af zeolitten, og at den nævnte reaktionsblanding omsættes hydrotermisk under omrøring, indtil zeolitkrystallerne er dannet.
- Det foretrukne molforhold mellem $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O})$ i den nævnte reaktionsblanding ligger mellem 26 og 40, og hensigtsmæssigt indeholder reaktionsblandingen, baseret på podefrit materiale, ikke over 85 vægt-% vand. Formaling foretrækkes til at danne den intime blanding, der sædvanligvis ikke indeholder noget tilsat aluminiumoxid. Sædvanligvis indeholder reaktionsblandingen ikke organiske kationer, udover de, der allerede måtte findes i podematerialet.
- Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan føre til zeolitter med enestående morfologi og forbedret katalytisk aktivitet, som er et resultat af at reaktionsblandingen først fremstilles ved blanding af siliciumoxid med kolloidale dimensioner, nemlig mindre end ca. $0,1 \mu\text{m}$ med podemateriale af en krystallinsk zeolit med et røntgen-pulverdiffraktionsmønster, der fuldstændigt svarer til det for det ønskede zeolit-produkt karakteristiske. Den grundigt blandede masse af podemateriale og kolloidal siliciumoxid blandes derefter med en kaustisk opløsning til indstilling af forholdet mellem kaustisk oxid, siliciumoxid og vand til værdier, der egner sig til syntese af den ønskede zeolit som beskrevet i ovennævnte referencer. Reak-

tionsblandingen kan også indeholder kilder for aluminium-oxid, galliumoxid, oxider af bor eller overgangsmetaller etc., afhængig af den ønskede kemiske komposition af det krystallinske produkt. Det vil forstås, at opfindelsen
5 forudser substitution af germaniumoxid i stedet for siliciumoxid i overensstemmelse med kendt teknik, og at henvisning til kolloidal siliciumoxid også skal omfatte kolloidal germaniumoxid.

10 Reaktionsblandingen opretholdes ved hydrotermiske betingelser for krystallisation af den ønskede zeolit, indtil det krystallinske produkt er dannet, og produktet får hyppigt form af krystallinske plader, forbundet ved den ene kant til en fælles base eller kerne, hvilket giver et
15 ejendommeligt udseende af blade fra salatplanten. Den iagttagende høje katalytiske aktivitet af denne form for zeolit kan tilskrives den relativt korte vej gennem de pladeformede krystaller, hvilket forøger diffusionsevnen. I vedlagte tegning er angivet fotomikrografer fra elektronscanner, som sammenligner morfologien af zeolitter fremstillet ifølge den foreliggende opfindelse med zeolitter fremstillet på hidtil kendt måde. Figur 1 og 2 er
20 fotomikrografer af zeolit ZSM-5, fremstillet ifølge efterfølgende eksempler, fig. 3, 4 og 5 er zeolitter fremstillet på hidtil kendt måde.
25

Opfindelsen angiver en generel teknik for fremstilling af syntetiske zeolitter, som er anvendelige overfor alle syntetiske zeolitter med forskellig krystalstruktur og
30 forskellig kemisk sammensætning. Opfindelsen muliggør således fremstillingen af en lang række krystallinske aluminumsilicater og aluminiumgermanater til anvendelse som molekylsigter samt isomorphofe deraf, hvori aluminiumindholdet er reduceret til et minimum, der er bestemt af reagensernes ringhed eller er erstattet helt eller delvis
35 af andre grundstoffer. Blandt sådanne grundstoffer, som erstatter aluminium, skal især nævnes bor, phosphor, ti-

tan, vanadium, chrom, mangan, jern, cobalt, nikkel, kobber, gallium, molybden, technitium, ruthenium, rhodium, palladium, indium, lanthan, wolfram, rhenium, osmium, iridium, platin og de sjældne jordarters metaller.

5

Det væsentlige ved opfindelsen er rækkefølgen af tre reagenser, som tidligere har været benyttet til zeolitsyntese. Podemateriale af en zeolit med et røntgenstrålediffraktionsmønster, der i det væsentlige svarer til det for
10 det ønskede produkt, blandes omhyggeligt med kolloidale partikler (mindre end 0,1 μm i partikelstørrelse, baseret på vægtbasis) af siliciumoxid eller germaniumoxid, fortrinsvis amorph. Den omhyggeligt blandede blanding af podemateriale og kolloidalt siliciumoxid (og/eller germaniumoxid)
15 omrøres derefter med vand og et alkalisk middel, såsom kaustisk soda, ammoniak etc., til at give en reaktionsblanding, som har et forhold mellem reagenserne, der er egnet til at give den ønskede zeolit, og blandingen opretholdes ved hydrotermiske betingelser for det
20 ønskede produkt. Hvis der ønskes et aluminiumsilicat eller aluminiumgermanat, skal der yderligere iblandes en kilde for aluminiumoxid, f.eks. natriumaluminat. For fremstilling af zeolitterne indeholdende andre elementer i krystalstrukturen skal der tilføres forbindelser af
25 disse grundstoffer til reaktionsblandingen i form af en vilkårlig egnet forbindelse af det substituerende grundstof.

Skabelonmaterialer, såsom aminer og kvarternære forbindelser af grundstoffer fra gruppe Va i det periodiske system, kan anvendes i reaktionsblandingen ifølge opfindelsen, men undgås fortrinsvis, fordi de medfører en unødvendig udgift, og fordi de indfører unødvendige processer.
30 trin. Ved den foretrukne udførelsesform for opfindelsen er blandingen i det væsentlige fri for organiske forbindelser af nitrogen eller phosphor, især sådanne som danner kationer i vandig opløsning. Ved særligt foretrukne
35

metoder forudsætter opfindelsen reaktionsblandinger, der hovedsageligt består af uorganiske reagenser i den betydning, at eventuelt tilstedeværende organiske materialer er et supplement og/eller vil ikke indgå i eller styre krystallisationsprocessen.

Det ved de foretrukne udførelsesformer opnåede produkt er i hovedsagen fri for organiske kationer og har et lavt nitrogenindhold. Det er vanskeligt helt at undgå nitrogenforbindelser i teknisk målestok, og det kan lejlighedsvis være ønskeligt at benytte nitratsalte til at supplere nogle af de i krystalstrukturen ønskede grundstoffer. Den foretrukne zeolit vil ved analyse vise sig at indeholde mindre end 0,2 vægt-% nitrogen efter omhyggelig vask med vand og forud for kalcinering.

Grunden til opnåelse af produkternes særegne morfologi ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ikke helt opklaret. Overfloden af tynde bladformede vækster, der er klart synlige i fig. 1, kunne være opstået ved kimdannelse mange steder på en podet krystal i en moderlud, der er rig på siliciumoxid og opstået under den forudgående blanding. Det næsten totale fravær af andre krystalformer kan tilskrives fraværelsen af andre typer af kimdannelse i fravær af en organisk skabelon, såsom tetrapropylammoniumbromid. En sådan forklaring er dog spekulativ.

Som ovenfor angivet benyttes som udgangsmateriale for siliciumoxid ved den omhandlede fremgangsmåde fint fordelt fast siliciumoxid af kolloidale dimensioner, fortrinsvis amorph. Der findes adskillige kommercielle produkter af denne art under sådanne varemærker som Hi-Sil, Ludox, Cabosil, Degussa, Quso, etc. De fleste af disse leveres i form af fint pulver, medens andre, især Ludox, er stabiliseret ved vandige dispersioner indeholdende ca. 40 vægt-% SiO_2 . Selv om natriumsilicatopløsninger (vandglas) ofte anvendes som siliciumoxidskilde ved de kendte pro-

cesser til fremstilling af zeolitter, benyttes opløsninger af denne art ikke ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse. Det er muligt at anvende noget natriumsilicat til indstilling af pH-værdien og indføring af natriumioner og yderligere mængde siliciumoxid i syntesens sluttrin, men det foretrækkes som eneste kilde for siliciumoxid at benytte kolloidal fast siliciumoxid af den beskrevne art.

10 Sådant kolloidalt siliciumoxid blandes omhyggeligt med podekrystaller svarende til det ønskede zeolitprodukt. Podekrystallerne kan være en portion af det fugtige fraskilte produkt (eventuelt frafiltreret) fra en forudgående præparation eller kan være krystaller, som er blevet
15 ionbyttet og/eller kalcineret på enhver ønsket måde. Mængden af anvendt podemateriale kan variere inden for vide grænser, men der benyttes mindst 0,5 vægt-% podemateriale, baseret på vægten af kolloidals fast siliciumoxid, som skal blandes med podematerialet. Mængden af podematerialet kan have betydning for indstilling af produktets partikelstørrelse.

Det har i almindelighed vist sig, at lavere reaktionstemperaturer fremmer produktionen af zeolitter med en mindre
25 krystalstørrelse. Endnu en indstillingsmulighed har man ved at kontrollere mængden af podede krystaller. En forholdsvis ringe mængde podemateriale, mellem 1 og 5 vægt-% medfører under processen dannelse af et produkt med større partikelstørrelse end podematerialet. Ved større mængder podemateriale, f.eks. mellem 3 og 10%, er der tilbøjelighed til at få et produkt med omtrent samme kry-
30 stalstørrelse som podekrystallerne.

Når man anvender vandige suspensioner af siliciumoxid, såsom Ludox, sættes podematerialet til den vandige suspension under passende omrøring. En hensigtsmæssig metode
35 til at blande podematerialet med et tørt pulver af kol-

loidalt siliciumoxid består i at tilsætte tilstrækkeligt vand til at danne formalelig dej, f.eks. 5 til 15 vægt-%, fortrinsvis ca. 10 vægt-% vand baseret på total fast stof, hvorefter blandingen formales, indtil de to faste stoffer er omhyggeligt dispergeret i hele massen.

Det grundigt blandede materiale af podekrystaller og kolloidale siliciumoxidpartikler sættes derefter til en alkalisk vandig opløsning indeholdende tilstrækkelig alkalimetall- eller ammoniumhydroxid til opnåelse af en pH-værdi mellem 7,5 og 13 i blandingen. Ud over at fungere til indstilling af pH-værdien tjener det alkaliske stof til at levere de nødvendige kationer for at afbalancere en elektronegativ karakter som krystalstrukturen kan have. Andre grundstoffer end silicium eller germanium kan om ønsket indføres i krystalstrukturen ved hjælp af den vandige alkaliske opløsning, fortrinsvis før tilsætning til de blandede faste stoffer, i form af opløselige forbindelser, såsom sulfater, nitrater, halogenider eller andre salte. I nogle tilfælde har det vist sig mere hensigtsmæssigt at tilsætte de yderligere grundstoffer i form af en anion, f.eks. aluminater, borater eller chlorplatinater.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er det muligt at opnå høje udbytter af zeolitter ud fra reaktionsblandinger indeholdende en høj andel af reaktive komponenter. Det foretrækkes, at mængden af sådanne komponenter, siliciumoxid eller germaniumoxid plus alkalimetall- eller ammoniumhydroxid plus aluminiumoxid, hvis dette er tilstede eller eventuelt tilstedeværende erstatning for aluminiumoxid, udgør mindst 15 vægt-% af hele reaktionsblandingen.

Reaktionsblandingen omrøres til opnåelse af blanding, og temperaturen hæves til hydrotermale betingelser, der fører til dannelse af den ønskede zeolit, sædvanligvis i området 75 til 200 °C. Der gennemføres en tilstrækkelig

grundig omrøring til at holde dispersionen kontinuerlig, medens blandingen opretholdes under autogene tryk, indtil zeolitkrystallerne er fjernet, i en periode på fra få timer til flere dage, hvilket er i og for sig velkendt.

5

Ved foretrukne udførelsesformer for opfindelsen er reaktionsblandingen i hovedsagen fri for organiske reagenser, såsom aminer og kvaternære ammoniumforbindelser, der benyttes ved mange tidligere kendte præparationer. Ved disse udførelsesformer undgår man ved opfindelsen forbrug af kostbare organiske reagenser og samtidig undgår man procestrin, der er nødvendige til at fjerne organiske kationer fra produktet. Mere generelt forudser opfindelsen reaktionsblandinger indeholdende sådanne organiske reagenser, selv om der ikke er nogen kendt fordel ved at benytte organiske forbindelser. Hvis der benyttes organiske reagenser, kan de sættes til den vandige alkaliske opløsning forud for tilsætningen af blandingen af kolloidalt siliciumoxid og podemateriale.

20

Efter at det krystallinske produkt er dannet, overføres blandingen fra autoklaven eller en anden reaktionsbeholder, og de dannede krystaller skilles fra modervæsken ved filtrering til vask med vand, ionbytning, tørring og/eller kalcinering i afhængighed af den tilsigtede anvendelse af zeolitproduktet. Det er hensigtsmæssigt at sætte en del af produktet til side på dette trin for anvendelse som podemateriale i en efterfølgende portion med eller uden afslutningstrin som kort angivet ovenfor. Fortrinsvis bliver podematerialet for efterfølgende portioner kun vasket med vand til fjernelse af indesluttet modervæske. Zeolitten kan have det hermed associerede alkalimetal erstattet af en stor gruppe andre kationer i overensstemmelse med hidtil kendt teknik. Typiske kationer til erstatning omfatter hydrogen, ammonium og metalkationer herunder blandinger af de samme. Af de erstattede metalkationer er det særligt fordelagtigt at have kationer af

35

metaller, såsom sjældne jordarters metaller, mangan og calcium, samt metaller fra det periodiske system gruppe II og VIII, f.eks. zink eller platin.

5 Uden hensyn til kationer, der erstatter natrium i den syntetiserede form, vil den rummelige placering af silicium- og oxygenatomerne og eventuelt i stedet andre, der danner den krystallinske grundstruktur af zeolitten, forblive i hovedsagen uforandret ved den foreskrevne erstatning af natrium eller alkalimetal som bestemt ved at tage
10 røntgenstråle-pulverdiffraktionsmønster af de ionbyttede materialer.

Sådant røntgen-diffraktionsmønster af de ionbyttede produkter afslører et mønster af i det væsentlige samme art
15 som tidligere observeret ved ionbytning med nogle mindre forandringer eventuelt intensitet og/eller lignende positioner.

20 De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede zeolitter kan til anvendelse som katalysatorer have vidt forskellige partikelstørrelser. Sædvanligvis har de form af pulver, granulat eller formet produkt, såsom ekstrudat med en partikelstørrelse til at passere et 4 mesh (Tyler)
25 sigte og til at blive tilbageholdt på en 4 mesh (Tyler) sigte. I tilfælde af formede katalysatorer, såsom ved ekstrudering, kan aluminiumsilicatet ekstruderes før tørring eller tørres eller delvis tørres og derefter ekstruderes.

30 Til anvendelse som adsorbenter og katalysatorer er det hyppigt ønskeligt at sammensætte zeolitten med andre materialer, der er resistente overfor temperaturer og andre betingelser, der forekommer i forbindelse med gas og til
35 organiske omdannelsesprocesser. Sådanne materialer omfatter aktive og inaktive materialer og syntetiske eller naturligt forekommende zeolitter samt uorganiske materia-

ler, såsom ler, siliciumoxid og/eller metaloxider, således som det er nærmere beskrevet i EP-A-1695.

5 Katalysatorer, der består af de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede zeolitter, er velegnede til krakning og hydrokrakning og ved andre olieraffineringsprocesser, såsom isomerisering af n-paraffiner og naphtener, polymerisation af forbindelser indeholdende en olefinsk eller acylensk carbon til carbonbinding, såsom iso-
10 butylen og buten-1, reformering, alkylering, isomerisering og polyalkyl-substituerede aromatiske stoffer, f.eks. orthoxylen, og disproportionering af aromatiske forbindelser, såsom toluen, til opnåelse af en blanding af benzen, xylener og højere methylbenzener. Katalysatorer har exceptionel høj selektivitet og giver under be-
15 tingelser for omdannelse af carbonhydrider en høj procentmængde af de ønskede produkter i forhold til de totale produkter, sammenlignet med de kendte katalysatorer til omdannelse af carbonhydrid.

20 Zeolitterne kan anvendes enten i form af alkalimetal, f.eks. natrium-form, i ammonium-form, hydrogen-form eller i form af monovalent eller multivalent kationisk form. Fortrinsvis anvendes en af de andre af de sidste to former. De kan også anvendes i intim forbindelse med en hydrogeneringskomponent, såsom wolfram, vanadium, molybden, rhenium, nikkel, cobalt, chrom, mangan eller et ædelmetal, såsom platin eller palladium, hvor en hydrogenering/dehydrogenering-funktion skal udføres. En sådan kom-
25 ponent kan udvikles i blandingen, imprægneres deri eller blandes fysisk intimt dermed. En sådan komponent kan være imprægneret i eller på zeolitten, f.eks. i tilfælde af platin ved behandling af zeolitten med en platinholdig ion. Eksempler på egnede platinf forbindelser er chlorplatin-
30 tinsyre, platinochlorid og forskellige forbindelser indeholdende platinaminkompleks.

Når zeolitten anvendes enten som et adsorbent eller som en katalysator i en af de ovennævnte processer, bør den i det mindste delvis være dehydreret. Dette kan ske ved at opvarme til en temperatur mellem 200 og 600 °C i en atmosfære af luft eller nitrogen og ved et tryk ved eller under atmosfæretryk i et tidsrum mellem 1 minut og 48 timer. Dehydratisering kan også udføres ved lavere temperaturer ved blot at anbringe katalysatoren i et vakuum, men længere tid er påkrævet til at opnå en tilstrækkelig mængde dehydrering.

Zeolitter fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er karakteriseret af et højt siliciumoxidindhold (eller germaniumoxidindhold), idet molforholdet mellem siliciumoxid og andre grundstoffer af tetraedrisk koordination i krystalstrukturen udgør mindst 12 og op til 1000 eller adskillige tusinde. Som ovenfor anført har tilstedeværelsen af urenheder (især aluminiumoxid) i tilgængelige reagenser forhindret syntesen af rene siliciumoxidkrystaller, men zeolitter med et yderst lille indhold af aluminiumoxid er kendt. Typisk er sådanne zeolitter identificeret under betegnelserne ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 og ZSM-38. De tidligere fremstillinger af sådanne zeolitter med højt siliciumoxidindhold blev udført ved hjælp af kvaternære ammonium- og phosphoniumforbindelser, hvilket resulterer i krystallinske zeolitter med sådanne organiske kationer ved de kationiske sæder af zeolitten. Det har senere vist sig, at disse zeolitter med højt siliciumoxidindhold kan fremstilles i en ikke-organisk form, dvs. fri for organiske kationer i deres as-syntetiserede eller ikke-calcinerede tilstand.

Sådanne zeolitter med højt indhold af siliciumoxid har usædvanlige egenskaber for katalyse og adsorption. Zeolitterne er i stigende grad hydrophobe, efterhånden som indholdet af siliciumoxid forøges. Denne egenskab bliver vigtig ved selektiv adsorption, hvorved det er muligt at

skille urenheder fra vand. I katalytiske processer synes de hydrophobe egenskaber at fremme dannelsen af carbonhydrider ud fra forbindelser indeholdende oxygen under fraskillelse af vand.

5

Zeolitter med et tvangsindex på 1-12 er udmærkede katalysatorer til fjernelse af lige eller let forgrenede paraffiner og olefiner til forbedring af egenskaberne af petroleumfraktioner, såsom ved afvoksning af brændseldestillater og smøremidler eller til at hæve octantallet for naptha. De er også velegnede katalysatorer til reaktioner, hvori der indgår hydrogen i fri tilstand, kombineret med en hydrogeneringskomponent, såsom et metal fra gruppe VIII, f.eks. hydrokrakning, især ved lavt tryk, dvs. under 100 atmosfære ned til 45-75 atmosfære. Disse specifikke zeolitter er i sig selv effektive syrekatalysatorer i hydrogenformen eller efter ionbytningen med polyvalente metaller. Som sådan er de velegnede ved alle såkaldte carboniumionreaktioner, herunder krakning, isomerisation, alkylering, dialkylering og polymerisation.

10

15

20

Opfindelsen skal i det efterfølgende illustreres nærmere ved hjælp af nogle udførelseseksempler.

25

EKSEMPEL 1

30

35

Krystallinsk zeolit, der har samme krystalstruktur som ZSM-5, bestemt ved røntgenpulver-diffraktion, blev fremstillet ved anvendelsen af udfældede siliciumoxid fra PPG Industries Chemical Division under varemærket "Hi-Sil". På tør basis indeholder Hi-Sil 94 vægt-% siliciumoxid, 1,7 vægt-% natriumchlorid, 0,80 vægt-% calcium i form af oxid, 0,55 vægt-% aluminium i form af oxid (Al_2O_3) og mindre mængder af andre uorganiske urenheder. Typisk partikelstørrelse for Hi-Sil er 0,022 μm , mindre end 1 vægt-% tilbageholdt på en sigte U.S. standard 325-mesh (sigtestørrelse 0,099 mm), f.eks. 0,07 vægt-% på 325-mesh. Det-

te meget fint fordelte materiale udviser et stort overfladeareal, typisk $149 \text{ m}^2/\text{g}$. Til fremstilling af ZSM-5 af mediumstørrelsesområdet ($0,2\text{-}1,0 \text{ }\mu\text{m}$) ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen blev 100 g ZSM-5 krystaller med lavt
5 natriumindhold (siliciumoxid/aluminiumoxid på 70) i området $0,02$ til $0,05 \text{ }\mu\text{m}$ dispergeret i $6,3 \text{ kg}$ vand. "Pode"-krystallerne forekom i den umiddelbart syntetiserede tilstand efter vask af krystallerne, som var isoleret fra moderluden, hvori de var dannet. Podekrystallerne blev
10 ikke underkastet ionbytning (bortset fra den ved vask med vand involverede) eller kalcinering. $2,27 \text{ kg}$ Hi-Sil blev fremstillet ud fra $482 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ og 600 g NaOH i $4,54 \text{ kg}$ vand. Aluminatopløsningen blev sat til autoklaven under fortsat omrøring, og yderligere $2,5 \text{ kg}$ Hi-Sil blev
15 tilsat for at gøre blandingen tykkere. Derefter blev blandingen ældet ved stuetemperatur i 16 timer under omrøring ved 50 omdrejninger pr. minut og derpå opvarmet til $150 \text{ }^\circ\text{C}$, og omrøringen ved 90 omdrejninger pr. minut blev fortsat, indtil krystallisationen var afsluttet ef-
20 ter 24 timer.

Produktet blev udtaget af autoklaven, filtreret og vaskes med vand til opnåelse af 4060 g krystallinsk produkt, som blev undersøgt ved røntgenpulver-diffraktion og viste sig
25 at være 100% ZSM-5. En undersøgelse ved scanning med et elektronmikroskop afslørede bladformede krystaller med $0,2$ til $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ som maksimal dimension, arrangeret i klyn-ger af sådanne blade, forbundet ved en af deres kanter. Fig. 1 viser en sådan elektronscannermikrograf for pro-
30 duktet ved en forstørrelse på 5000 gange.

Det krystallinske produkt ifølge dette eksempel blev om-dannet til hydrogenform ved ionbytning med ammoniumnitrat efterfulgt af kalcinering. Denne prøve af ZSM-5 er fri
35 for organiske kationer, i modsætning til konventionelt ZSM-5, der er fremstillet ved hjælp af sådanne organiske stoffer som tetraalkylammoniumforbindelser. Sådant "ikke-

organiske" ZSM-5 kan let ionbyttes fuldstændig uden mellemliggende kalcinering for at ødelægge de organiske kationer, hvilket har været nødvendigt ved den ældre organiske form af ZSM-5.

5

EKSEMPEL 2

Fremstillingen ifølge eksempel 1 blev gentaget med den ændring at mængden af anvendt natriumhydroxid var 704 g. Igen var produktet 100% ZSM-5 vist ved røntgenpulver-diffraktion, og der viste sig karakteristiske klynger af plade- eller bladformede krystaller. Fig. 2 er en elektronscannermikrografi af dette produkt ved en forstørrelse på 5000 gange.

15

EKSEMPEL 3

Til sammenligning er optaget en elektronscannermikrograf, afbildet som fig. 3, af ZSM-5 ved 10000 diametre, fremstillet ud fra siliciumoxid, aluminiumoxid og natriumoxid plus en kvaternær forbindelse, dannet in situ med indføring af tripropylamin og propylbromid i reaktionsblandingen. I efterfølgende tabel 1 er sammenlignet syreaktiviteten og dampstabiliteten af dette konventionelle ZSM-5 og produktet ifølge eksempel 2 efter at begge var ionbyttede med ammoniumopløsning og luft kalcineret til udvikling af hydrogenformen af zeolitterne. Aktiviteten er rapporteret i tabel 1 på α -skala, beskrevet af Weisz et al. Jour. Catal. 4, 527-529 (1965).

30

Til yderligere sammenligning henvises til fig. 4 og 5, der viser elektronscannermikrografer af ZSM-5 ved 5000 ganges forstørrelse, fremstillet ifølge USA patent nr. 4 175 144 ud fra kilder for siliciumoxid, aluminiumoxid, natriumoxid og podemateriale af ZSM-5 i reaktionsblandingen. Reaktionsblandingen for ZSM-5 i fig. 4 indeholdt tilsat ethanol, medens det i fig. 5 illustrerede ZSM-5

35

ikke indeholdt tilsat organisk materiale.

EKSEMPEL 4

5 Zeolit ZSM-5 af stor krystalstørrelse (0,5-2 μm) blev
fremstillet ved fremgangsmåden ifølge eksempel 2, idet
der dog anvendtes større podekrystaller i området 0,2 til
0,5 μm . Bortset herfra var sammensætningen og krystalli-
sationsbetingelserne de samme som i eksempel 2. Aktivite-
10 ten og dampstabiliteten af dette produkt er vist i tabel
1.

EKSEMPEL 5

15 Dette eksempel illustrerer styringen af krystallitstør-
relsen for små krystaller. En podeopløsning blev frem-
stillet ved at dispergere 250 g ZSM-5 podemateriale
(0,02-0,05 μm) i 7,3 kg vand af aluminatopløsning blev
fremstillet ved at opløse 482 g aluminiumsulfat (17,2
20 vægt-% Al_2O_3) og 704 g NaOH i 4,5 kg H_2O . 4,8 kg Hi-Sil
blev formalet sammen med ovennævnte podedispersion i 1
time. Formalingsblandingen blev overført til en røreauto-
klav, hvori aluminatopløsningen tidligere var indført.
Krystallisationen var afsluttet inden for 18 timer ved
25 121 °C og omrøring ved 90 omdrejninger pr. minut. Det
filtrerede, vaskede og tørrede produkt var 90% ZSM-5.
Krystalstørrelsen viste sig ved elektronmikroskopscan-
ning at være 0,02-0,1 μm .

30

35

Tabel 1

Aktivitet og dampstabilitet af ZSM-5

	Eksempel 3 (konventional)	Eksempel 2	Eksempel 4
Molært forhold siliciumoxid/ aluminiumoxid	70	70	70
Krystalstørrelse μm	0,2-0,5	0,2-1,0	0,5-2,0
luftcalcineret aktivitet, α	$\leftarrow$ 185 $\xrightarrow{\quad 3 \text{ timer ved } 538^\circ\text{C} \quad}$ 207 $\rightarrow$ 279		
calcineret og dampbehandlet temp., $^\circ\text{C}$	426 538	426 538	426 538
timer	4 4	4 4	4 4
% damp	100 100	100 100	100 100
aktivitet α	193 32	387 39	682 82

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en zeolit med et
5 tvangsindex i området 1 til 12, et molært forhold mellem
siliciumoxid og/eller germaniumoxid og aluminiumoxid på
mindst 12 og et nitrogenindhold på mindre end 0,2 vægt-%
i den med vand vaskede, ikke-kalcinerede tilstand,
k e n d e t e g n e t ved, at der dannes en intim blan-
10 ding af podekrystaller af nævnte zeolit, kolloidalt sili-
ciumoxid og/eller germaniumoxid og vand, til hvilken
blanding der ikke findes tilsat alkali eller ikke-kollo-
dialt siliciumoxid, hvorved vægtforholdet mellem podekry-
staller og siliciumoxid og/eller germaniumoxid ligger i
15 området 1:200 til 1:10, at der tilsættes et vandigt alka-
lisk stof til blandingen til dannelse af en vandig reak-
tionsmasse med en pH-værdi på 7,5 til 13, for at bidrage
til dannelsen af zeolitten, og at den nævnte reaktions-
blanding omsættes hydrotermisk under omrøring, indtil
20 zeolitkrystallerne er dannet.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at det molære forhold $\text{SiO}_2/(\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O})$ i reaktions-
blandingen ligger mellem 26 og 40.
- 25 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g -
n e t ved, at reaktionsblandingen indeholder, baseret på
podefrit materiale, højst 85 vægt-% vand.
- 30 4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at den nævnte intime blanding
tilvejebringes ved formaling.
5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,
35 k e n d e t e g n e t ved, at den nævnte intime blanding
ikke indeholder tilsat aluminiumoxid.

6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den nævnte reaktionsblanding ikke indeholder organiske kationer udover sådanne, som måtte være tilsat sammen med podematerialet.

5

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den hydrotermiske reaktion udføres ved en temperatur på mellem 75 og 200 °C under autogent tryk.

10

8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den intime blanding indeholder 5-15 vægt-% vand.

15

9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at partikelstørrelsen af podematerialet ligger i området 0,02 til 0,05 μm .

20

10. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at partikelstørrelsen af podematerialet ligger i området 0,2 til 0,5 μm .

25

11. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at podematerialet er zeolit ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 eller ZSM-38.

30

35

FIG. 1



FIG. 2

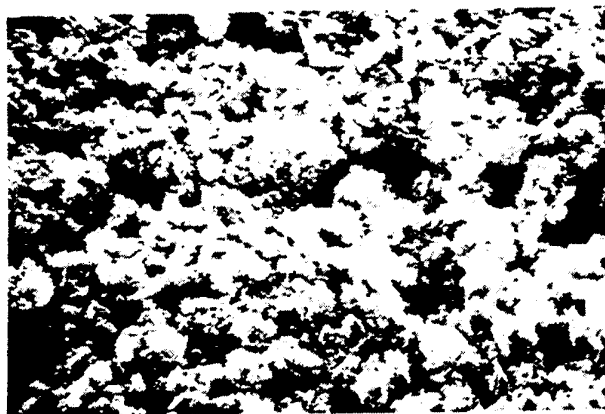


FIG. 3



FIG. 4

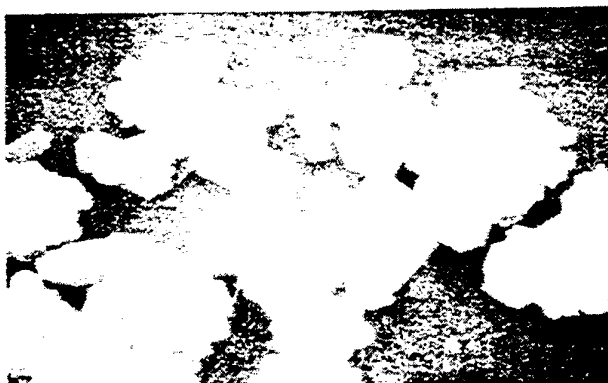


FIG. 5

