

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **160411 B**

(21) Patentansøgning nr.: **3716/83**

(51) Int.Cl.⁵ **B 01 J 29/06**

(22) Indleveringsdag: **15 aug 1983**

(41) Alm. tilgængelig: **16 feb 1985**

(44) Fremlagt: **11 mar 1991**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

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

(72) Opfinder: **Clarence Dayton *Chang; US, Cynthia Ting-Wah *Chu; US, Joseph Nicolas *Miale; US, Ralph Moritz *Dessau; US, George Thomson *Kerr; US**

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

(54) **Fremgangsmåde til forøgelse af forholdet mellem antallet af ikke-siliciumatomer og siliciumatomer i en zeolit samt anvendelse af denne som katalysator**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3716-83

Zeolitter omdannes under kontrollerede betingelser med en nærmere angiven gruppe flygtige forbindelser, især metalhalogenider, til at opnå en indføring af metaller i gitteret. Der foretrækkes zeolitter med lav base-bytter-kapacitet. Ved fremgangsmåden opnås en forbedret syre-aktivitet.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til behandling af zeolitter, især zeolitter med højt siliciumindhold, til forøgelse af deres katalytiske aktivitet samt anvendelse af disse som katalysatorer.

5 Sådanne zeolitter er velkendte, og det er almindelig antaget, at deres ionbytterkapacitet er direkte afhængig af deres aluminiumindhold: d.v.s jo mere aluminium der er i den krystallinske struktur, des flere kationer kræves til at afbalancere elektro-
10 negativiteten, og når sådanne kationer er af den sure type, såsom hydrogen, indfører de en høj katalytisk aktivitet. Alligevel har zeolitter med lavt eller praktisk taget intet aluminiumindhold mange vigtige egenskaber og kendetegn og har en høj grad
15 af strukturstabilitet, således at de egner sig til anvendelse ved forskellige processer, herunder katalytiske processer. Materialer af denne type omfatter sådanne zeolitter som ZSM-5 (US-A-3 702 886), ZSM-11 (US-A-3 709 979) og zeolit ZSM-12 (US-A-3 832 449),
20 for blot at nævne nogle få.

Molforholdet mellem siliciumoxid og aluminiumoxid for en zeolit er ofte variabelt; f.eks. kan zeolit X syntetiseres med et forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid fra 2 til 3, zeolit Y fra 3 til ca. 6.
25 I nogle zeolitter er den øvre grænse for det molære forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid praktisk taget ubegrænset. Zeolit af typen ZSM-5 er et sådant materiale, hvor forholdet mellem siliciumoxid og aluminiumoxid er mindst 5. US-A- 3 941 871 om-
30 handler en zeolit, som i det væsentlige er fri for aluminium og udviser et røntgendiffraktionsmønster, der er karakteristisk for ZSM-5. US-A-4 061 724, 4 073 865 og 4 104 294 beskriver mikroporøse krystallinske siliciumoxider eller silicater, hvori aluminium-

indholdet er til stede som spor eller urenhed.

På grund af deres yderst lave aluminiumindhold er ionbytterkapaciteten af disse zeolitter ikke så stor som for materialer med et højere aluminiumindhold. F.eks. har zeolitter, der behandles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, ionbytterkapacitet på mindre end 0,7 mækv./gram, medens zeolit Y udviser en ionbytterkapacitet mellem 4,32 og 7,1 mækv./gram. Når materialerne med højt indhold af siliciumoxid derfor behandles med en sur opløsning og derefter forarbejdes på sædvanlig måde, bliver de ikke så katalytisk aktive som de tilsvarende materialer med højt aluminiumindhold.

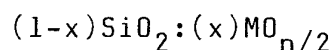
Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås materialer, som har alle ønskede egenskaber, der kendetegner zeolitter med højt siliciumindhold, men alligevel har en katalytisk aktivitet, der hidtil kun har været opnået med zeolitter, som har et højere aluminiumindhold i den form, hvori de er syntetiseret. Effekten opnås ved at indføre andre grundstoffer eller elementer end silicium i zeolit-gitteret.

Fra US-A-3 354 078 og 3 644 220 er det kendt at behandle visse aluminiumholdige krystallinske aluminiumsilicater med flygtige metalhalogenider.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen opnås en forøgelse af forholdet mellem antallet af ikke-siliciumatomer og siliciumatomer i en zeolit med en ionbytterkapacitet på mindre end 0,7 mækv./g, og fremgangsmåden er ejendommelig ved, at zeolitter kalcineres ved en temperatur mellem 300 °C og 900 °C, at den kalcinerede zeolit omsættes ved en temperatur mellem 100 °C og 850 °C under vandfrie betingelser med en flygtig

forbindelse af et fra silicium forskelligt element fra det periodiske systems gruppe IIIA, IIIB, IVA, IVB, VIB, VIIB eller VIII, hvilken forbindelse har et radius-forhold under 0,6 og er i stand til at passere ind i porerne af zeolitten ved reaktions-temperaturen, og at den således behandlede zeolit overføres i den protonerede form (dvs. hydrogen- eller hydronium-formen).

Den foreliggende opfindelse angår med andre ord en metode til at forøge det totale antal metalatomer i gitteret af en porøs uorganisk krystallinsk komposition, der indeholder 98 molprocent eller mere SiO_2 og 2 molpct. eller mindre oxider af mindst et oprindeligt gitter-metal, som er udvalgt fra det periodiske systems grupper IIIB (f.eks. Sc og Y), IVB (f.eks. Ti, Zr og Hf), VB (f.eks. V), VIB (f.eks. Cr), VIIB (f.eks. Mn), VIII (f.eks. Fe, Co og Rh), IIIA (f.eks. B, Al og Ga), IVA (f.eks. Ge) og VA (f.eks. Sb), og som har en molær sammensætning i den vandfrie anioniske struktur, udtrykt ved formlen:



hvor x er mindre end eller lig med 0,02, M er det nævnte oprindelige gitter-metal, og n er valensen af M. Det oprindelige gitter-metal M kan være en kombination af metaller, f.eks. B og Ga, Co og Al, Co og Cr, Co og Fe, Co og Rh, Fe og Al, Rh og Al, og B og Al. Metoden omfatter en behandling af den nævnte krystallinske komposition ved en temperatur mellem 100 °C og 850 °C med en flygtig forbindelse, der består af mindst ét metal, der skal koordineres i strukturen af den nævnte krystallinske komposition i et tilstrækkeligt tidsrum til at forøge den totale

mængde af gitter-metal i strukturen af den nævnte krystallinske komposition, hvorved den totale mængde bliver større end mængden af det nævnte oprindelige gitter-metal forud for behandlingen, hvilken flygtig forbindelse har et radius-forhold på mindre end 0,6 og en størrelse og form, som tillader det at passere ind i porerne af den nævnte krystallinske komposition ved behandlingstemperaturen, samt at den med den flygtige forbindelse behandlede uorganiske krystallinske komposition yderligere omdannes til hydrogen- eller hydronium-formen.

Molforholdet mellem siliciumoxid og ikke-siliciumoxid i gitteret er fortrinsvis større end 100, mere fortrinsvis større end 500, eller så nær uendelig som praktisk mulig. Zeolitter med sådanne molære forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid er beskrevet i de ovennævnte patentskrifter US-A-3 941 871, 4 061 724, 4 073 865 og 4 104 294 og fremstilles ud fra reaktionsopløsninger, som ikke direkte tilføjer aluminium. Spor af aluminium er dog sædvanligvis til stede i produktet som følge af urenheder i reaktionsopløsningerne. Opfindelsen har naturligvis relation til zeolitter, hvori det fra silicium forskellige element adskiller sig fra aluminium, f.eks. bor, jern, chrom eller lignende.

Den som udgangsmateriale ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte zeolit har en kationbytterkapacitet mindre end 0,7 mækv./gram, hensigtsmæssigt mindre end 0,1 mækv./gram. En målt total kationbytterkapacitet på 0 mækv./gram vil være acceptabel. Til sammenligning skal bemærkes, at den totale kationbytterkapacitet af syntetisk faujasit, såsom zeolit Y, som har et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 5,6, på samme basis er ca. 4,56

mækv./gram.

Reaktionsmekanismen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er således forskellig fra ionbytning, kræver ikke tilstedeværelsen af udskiftelige kationer, som er knyttet til den som udgangsmateriale anvendte zeolit, således som ionbytning naturligvis gør. En krystal-linsk zeolitstruktur med ubetydelig ionbytterkapacitet, dvs. udgangsmaterialet ved den omhandlede metode, kan nu aktiveres eller metalleres, og det aktiverede eller metallerede krystal udviser forøget ionbytterkapacitet, og i tilfælde af et aluminium-aktiveret, dvs. aluminium-inkorporeret, materiale, der er på hydrogen form, vil den dannede krystal udvise forøget katalytisk aktivitet over for krakning af n-hexan, målt ved α -prøven, der er defineret i det efterfølgende.

Ionbytning, dvs. erstatning af udskiftelige kationer i en zeolit med andre kationer ved metoder, der er angivet eller foreslået i USA patenterne nr. 3 354 078 og 3 644 220, og inkorporering af gitter-elementer er konkurrerende reaktioner, når krystallen bringes i berøring med en opløsning indeholdende potentielle gitter-element-ioner. Dette fænomen, der udnyttes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, bestemmer, at det molære forhold mellem siliciumoxid og ikke-siliciumoxid i gitteret forøges til en høj værdi, at ionbytningskapaciteten formindskes, og at ionbytning mindskes til fordel for gitter-inkorporering. Dette fremgår klart af eksemplerne i det efterfølgende.

Størrelsen af den flygtige komponent må være lig med eller mindre end den kritiske poredimension af zeolitten for at kunne passere ind i porerne af denne og antage en passende position i gitter-strukturen.

Det antages derfor, at den flygtige forbindelse må have en kritisk størrelse og form ved behandlings-temperaturen lig med eller mindre end den kritiske poredimension for krystallen ved den nævnte temperatur. Den "kritiske poredimension" er den poredimension, som vil begrænse sorption af den flygtige forbindelse ved behandlingstemperaturen. Det drejer sig om den kinetiske diameter af en cirkulær pore, svarende til lilleaksen for en elliptisk pore. Det er dog ikke utænkeligt, om omfangsrige flygtige forbindelser er i stand til, ved kontakt med den ydre overflade af den krystallinske position, at omdannes til mindre størrelser, som passerer porerne med større lethed. Et formodet eksempel er $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{gas}) \longrightarrow 2\text{AlCl}_3(\text{sorbat})$.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er simpel og let at udføre, selv om de opnåede resultater er dramatiske. Den gennemføres ved at bringe et kalcineret krystallinsk materiale med højt siliciumoxidindhold, og som tilfredsstiller ovennævnte beskrivelse, i berøring med en flygtig forbindelse med et radiusforhold mindre end 0,6, fortrinsvis mellem 0,1 og 0,6, og af en størrelse og form, der tillader den at passere ind i porerne af det krystallinske materiale med højt siliciumoxidindhold ved en temperatur mellem 100 °C og 850 °C, fortrinsvis mellem 100 °C og 500 °C.

Uden at være bundet til nogen bestemt teori antages det, at det centrale atom i den flygtige forbindelse, såsom aluminium i aluminiumoxid, indtræder i den krystallinske struktur for siliciumoxid ved koordinering, tetrahedrisk eller på anden måde, med gitterdefekter. Baggrunden for denne hypotese er den antagne tilstedeværelse af gitterdefekter eller

"hydroxyl-huler" (R.M. Barrer et al., Can. J. Chem. 42, 1964, p. 1481), der kan give plads for det centrale atom i det flygtige reagens.

5 Behandlingen med den flygtige forbindelse kan opnås ved blanding af reagenset med en inert gas, såsom nitrogen eller helium, ved temperaturer mellem 100 °C og 850 °C, fortrinsvis mellem 100 °C og 500 °C. Mængden af reagens i dampform er ikke særlig kritisk, men ligger sædvanligvis mellem 0,2 og 2 gram flygtig
10 forbindelse pr. gram krystallinsk udgangsmateriale med højt silumoxidindhold. I alle tilfælde gennemføres behandlingen i et vandfrit system, dvs. der skal benyttes dampe af reagens, som er tørret.

15 Udtrykket "radius-forhold" er defineret af L. Pauling i The Nature of the Chemical Bond, Third Edition, Cornell University Press, 1960, Chapter 13, p. 505 et seq. Radius-forholdet i den flygtige forbindelse defineres på følgende måde:

20 Krystal-ion-radius for metalatomet med radius-forhold = flygtig forbindelse

krystal-ion-radius af oxygen-anionen, 0^{-2}

25 Metalatomet i den flygtige forbindelse må være tilstrækkelig lille på ionform til let at kunne passe ind i den tetrahedriske gitter-struktur. Det antages, at en forbindelse med et radius-forhold på mindre end 0,6 vil tilvejebringe metallet på ionform af en sådan størrelse, at det let vil tilpasses.

30 Krystalionradier for grundstofferne er angivet i CRC Handbook of Chemistry and Physics, 61st Edition, CRC Press, Inc., 1980, pages F-216 og F-217. Ved bestemmelse af radius-forholdet for en bestemt forbin-

delse er det nødvendigt at anvende krystalionradier for det indgående centralatom (f.eks. aluminium i aluminiumchlorid) og oxygenanionen (dvs. O^{-2}), der er målt ved samme metode. Eksempler på uorganiske forbindelser, som tilfredsstiller radius-forholdet på ikke over 0,6, er angivet i efterfølgende liste, hvor deres radius-forhold er angivet i parentes:

	$AlBr_3$	(0,386)
	$AlCl_3$	(0,386)
10	BCl_3	(0,174)
	$FeCl_3$	(0,485)
	CrO_2Cl_2	(0,394)
	PCl_3	(0,333)
	$TiCl_3$	(0,515)
15	$SnCl_4$	(0,538)
	$GaCl_3$	(0,470)

Eksempler på uorganiske forbindelser, der ikke er egnede ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, fordi deres radius-forhold ikke opfylder den grænse for radius-forhold på 0,6, er UF_6 (0,606), $SnCl_2$ (0,704), $CrCl_2$ (0,674), $TiCl_2$ (0,712), $SrCl_2$ (0,848 og $CeCl_3$ (0,783).

En ifølge opfindelsen egnet forbindelse skal også være flygtig ved en temperatur mellem 100 °C og 850 °C. Den vil i de fleste tilfælde have et damptryk større end 10 mm Hg ved en temperatur på ca. 400 °C.

Eksempler på forbindelser, som opfylder radius-forholdet på 0,6 og har den beskrevne flygtighed, omfatter uorganiske halogenider, f.eks. chlorider og bromider, med et centralatom, udvalgt af gruppen Al^{+3} , B^{+3} , Be^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+6} , Fe^{+3} , Ga^{+3} , Ta^{+5} , Mn^{+4} , Mo^{+6} , P^{+3} , Sb^{+3} , Sn^{+4} , Ti^{+4} , V^{+5} , W^{+6} og Zr^{+4} .

Omdannelsen af det med den flygtige forbindelse behandlede materiale til syre-form, dvs. hydrogen- eller hydronium-form, kan udføres på en af flere måder. Den kan opnås ved behandling med et ammoniumsalt eller
5 en syreopløsning, efterfulgt af kalcinering ved en temperatur fra 200 °C til 600 °C i en inert atmosfære, såsom luft eller nitrogen, ved et tryk under, ved eller over atmosfæretrykket i et tidsrum fra 1 minut til 48 timer. Ammoniumsaltopløsningen og syreopløsningen kan være vandig i koncentrationer fra 0,01 N til
10 1 N ammoniumsalt og fra 0,01 N til 0,5 N syre. Kontakttiden ligger mellem 1 time og 20 timer ved en temperatur mellem stuetemperatur og 100 °C. Det anvendte ammoniumsalt er ikke særlig kritisk og kan normalt være et uorganisk salt, såsom ammoniumnitrat,
15 ammoniumsulfat, ammoniumchlorid etc. Den anvendte syre er normalt en organisk eller uorganisk syre, såsom eddikesyre, saltsyre, salpetersyre etc.

Omdannelsen af det med flygtig forbindelse behandlede materiale til syre-form kan også udføres ved hydrolyse, såsom ved kontakt med vand ved en temperatur
20 fra 20 °C til 550 °C efterfulgt af kalcinering som ovenfor angivet. Når hydrolysetemperaturen er under 100 °C ved atmosfæretryk, kan der anvendes flydende vand. Hvis vandets kogepunkt overskrides, såsom hvis
25 hydrolysetemperaturen overskrider 100 °C ved atmosfæretrykket, kan det krystallinske materiale skylles med en gas indeholdende mættet vanddamp, såsom helium. Hydrolysen og behandlingen med aluminiumsaltopløsning eller den sure opløsning kan naturligvis udføres sam-
30 tidig, når salt- eller syreopløsningen er vandig.

Omdannelsen til syre-form kan også udføres, hvis det krystallinske materiale er blevet syntetiseret under tilstedeværelse af en hydrogen-præcursor i reaktions-

blandingen, ved kalcinering af det med flygtig forbindelse behandlede materiale ved en temperatur på 200 °C til 600 °C i en inert atmosfære af luft eller nitrogen, ved et tryk under, lig med eller over atmosfæretrykket i et tidsrum fra 1 minut til 48 timer.

Opfindelsen kan benyttes i forbindelse med zeolitter, der har et tvangsindex i området 1 til 12, men er ikke begrænset hertil. Som eksempler på zeolitter, som hensigtsmæssigt kan behandles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan nævnes zeolitterne af typen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-5/ZSM-11 intermediat, ZSM-48, dealuminiseret ZSM-20, dealuminiseret zeolit Y og zeolit beta. ZSM-5 er beskrevet i USA 3 702 886 og US-E-29 948, ZSM-11 i US-A 3 709 979, ZSM-5/ZSM-11 intermediat-zeolit i US-A-4 229 424, ZSM-48 i US-A-4,375 573, og zeolit Beta i US-A-3 308 069 og US-E-28,341. Fremstilling af zeolit Beta med et molforhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid over 100 til 150, der er angivet som maksimum i US-A 3 308 069 og US-E-28 341, kan opnås ved ekstraktion med syre.

Zeolit Y kan kun syntetiseres i former, som har forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid op til 5, og for at opnå højere forhold må der benyttes forskellige teknikker til fjernelse af aluminium i strukturen og derved opnå zeolit med højere indhold af silicium. Zeolit ZSM-20 kan direkte syntetiseres med forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 7 eller derover, typisk i området 7 til 10, således som det er beskrevet i US-A-3 972 983 og 4 021 331.

Der kendes et antal forskellige metoder til forøgelse af det molære forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid i strukturen af forskellige zeolitter, såsom ZSM-20, Beta og Y. Mange af disse metoder omfatter fjernelse af aluminium fra zeolitstrukturen ved hjælp af ke-

miske midler. Der er især udført et omfattende arbejde på at fremstille faujasitter med nedsat indhold af aluminium, således som det er omtalt i Advances in Chemistry Series No. 121, Molecular Sieves, G.T. Kerr, American Chemical Society, 1973. Specifikke metoder til fremstilling af dealuminiserede zeolitter er beskrevet i følgende litteratur: Catalysis by Zeolites (International Symposium on Zeolites, Lyon, September 9-11, 1980), Elsevier Scientific Publishing Co.

10 Amsterdam, 1980 (dealuminisering af zeolit Y med siliciumtetrachlorid); US-A-3,442,795 og GB-A-1,058,188 (hydrolyse og fjernelse af aluminium ved chelering); GB-A-1,061,847 (syre-ekstraktion af aluminium); US-A-3,493,519 (aluminium-fjernelse ved dampning og chele-

15 ring); US-A-3,591,488 (aluminium-fjernelse ved dampning); US-A-4,273,753 (dealuminisering ved siliciumhalogenider og oxyhalogenider); US-A-3,691,099 (aluminium-ekstraktion med syre); US-A-4,093,560 (dealuminisering ved behandling med salte); US-A-3,937,791 (alu-

20 minium-fjernelse med Cr(III)-opløsninger); US-A-3,506,400 (dampning efterfulgt af chelering); US-A-3,640,681 (ekstraktion af aluminium med acetylacetonat efterfulgt af dehydroxylering); US-A-3,836,561 (fjernelse af aluminium med syre); JP-A-53,101,003 (behandling med EDTA eller andre midler til fjernelse af

25 aluminium) og J. Catalysis 54 295 (1978) (hydrotermal behandling efterfulgt af syre-ekstraktion).

Zeolitter med højt indhold af silicium og med samme struktur som zeolit Y kan fremstilles ved dampning eller ved syreekstraktion af i strukturen indeholdt aluminium (eller begge dele), men da zeolit Y i den normale syntetiserede form er ustabil over for syre, må den først omdannes til en syre-stabil form. Metoder hertil er kendt, og en af de mest almindelige former

35 for syre-beständig zeolit Y er kendt som udtrykket "ultra-

stabil Y" (USY); der er beskrevet i US-A-3 293 192 og 3 402 996 og i publikationen Society of Chemical Engineering (London) Monograph Molecular Sieves, page 186 (1968) af C.V. McDaniel og P.K. Maher. I almindelighed refererer ultrastabil Y til zeolit af typen Y, som er meget modstandsdygtigt mod nedbrydning af krystalstrukturen ved høj temperatur og dampbehandling, og er karakteriseret ved et R_2O -indhold, hvor R er Na, K eller en anden alkalimetallion) på mindre end 4 vægt-pct., fortrinsvis mindre end 1 vægt-pct. og en cellestørrelse mindre end 24,5 Å og et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid i området 3,5 til 7 eller derover. Den ultrastabile form af zeolit af typen Y fås primært ved en kraftig reduktion af alkalimetallioner og enheds-cellestørrelse. Den ultrastabile zeolit identificeres som den lille enhedscelle og det lave alkalimetallindhold i krystalstrukturen.

Andre specifikke metoder til forøgelse af det molære forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid for zeolit Y ved syreekstraktion er beskrevet i US-A-4 218 703, 3 591 488 og 3 691 099.

Zeolit af typen ZSM-20 kan omdannes til former med højere indhold af silicium ved en proces i lighed med den, der anvendes for zeolit Y. Zeolitten kan først omdannes til en "ultrastabil" form, som derefter dealuminiseres ved syre-ekstraktion. Omdannelsen til den ultrastabile form kan hensigtsmæssigt udføres ved samme trinrækkefølge, der anvendes til fremstilling af ultrastabil Y. Zeolitten bliver i rækkefølge base-udbyttet til ammoniumformen og kalcineret, normalt ved en temperatur på over 700 °C. Kalcineringen bør udføres i et tykt lag for at hindre fjernelse af gasformige produkter. Syre-ekstraktion af det ultrastabile ZSM-20 kan udføres på samme måde som nævnt ovenfor for zeolit af typen beta.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede zeolitter er aktiverede og derfor velegnede som katalysatorkomponenter for forskellige omdannelsesprocesser på organiske stoffer, f.eks. carbonhydrider. Sådanne omdannelsesprocesser omfatter krakning af carbonhydrider under reaktionsbetingelser, der omfatter en temperatur mellem 300 °C og 700 °C, et tryk på 0,1 atmosfære (bar) til ca. 30 atmosfærer og en rumhastighed i vægt pr. time fra 0,1 til 20; dehydrogenering af carbonhydridforbindelser under reaktionsbetingelser, omfattende en temperatur fra 300 °C til 700 °C, et tryk fra 0,1 atmosfære til 10 atmosfære og en rumhastighed i vægt pr. time fra 0,1 til 20; omdannelse af paraffiner til aromatiske forbindelser under reaktionsbetingelser, der omfatter en temperatur fra 100 °C til 700 °C, et tryk fra 0,1 atmosfære til 60 atmosfære, en rumhastighed i vægt pr. time fra 0,5 til 400 og et molært forhold mellem hydrogen og carbonhydrid fra 0 til 20; omdannelse af olefiner til aromatiske forbindelser, f.eks. benzen, toluen og xylener, under reaktionsbetingelser, der omfatter en temperatur fra 100 °C til 700 °C, et tryk fra 0,1 atmosfære til 60 atmosfære, en rumhastighed i vægt pr. time fra 0,5 til 400 og et molært forhold mellem hydrogen og carbonhydrid fra 0 til 20; omdannelse af alkoholer, f.eks. methanol, eller ethere, f.eks. dimethylether, eller blandinger deraf til carbonhydrider, omfattende aromatiske forbindelser under reaktionsbetingelser, omfattende en temperatur fra 275 °C til 600 °C, et tryk fra 0,5 atmosfære til 50 atmosfære og en flydende rumhastighed pr. time fra 0,5 til 100; isomerisering af xylen-blandinger ved reaktionsbetingelser, omfattende en temperatur fra 230 °C til 510 °C, et tryk fra 3 atmosfære til 35 atmosfære, en rumhastighed i vægt pr. time fra 0,1 til 200 og et molært forhold mellem hydrogen og carbonhydrid fra 0 til 100; dispropor-

- tionering af toluen ved reaktionsbetingelser, omfattende en temperatur fra 200 °C til 760 °C, et tryk fra atmosfæretrykket til 60 atmosfærer og en rumhastighed i vægt pr. time fra 0,08 til 20; alkylering af aromatiske carbonhydrider, f.eks. benzen og alkylbenzener, i nærværelse af et alkyleringsmiddel, f.eks. olefiner, formaldehyd, alkylhalogenider og alkoholer, ved reaktionsbetingelser, omfattende en temperatur fra 340 °C til 500 °C, et tryk fra atmosfæretrykket til 200 atmosfærer, en rumhastighed i vægt pr. time fra 2 til 2000 og et molært forhold mellem aromatisk carbonhydrid og alkyleringsmiddel fra 1/1 til 20/1; og transalkylering af aromatiske carbonhydrider i nærværelse af polyalkylaromatiske carbonhydrider ved reaktionsbetingelser, omfattende en temperatur fra 340 °C til 500 °C, et tryk fra atmosfæretrykket til 200 atmosfærer, en rumhastighed i vægt pr. time fra 10 til 1000 og et molært forhold mellem aromatisk carbonhydrid og polyalkylaromatisk carbonhydrid fra 1/1 til 16/1.
- Det kan være fordelagtigt at komponere den ovenfor beskrevne zeolit med forøget aktivitet med en matrix, bestående af et materiale, der er bestandigt over for temperatur og andre betingelser, der anvendes ved omdannelsesprocesser, f.eks. de i EP-A-1695 beskrevne matricer.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal i det efterfølgende illustreres nærmere ved hjælp af nogle eksempler.

EKSEMPEL 1

- ZSM-5 med et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 26000:1 blev behandlet med 1N NH_4NO_3 , vasket med vand, behandlet med 0,5N HNO_3 , vasket med

vand igen og kalcineret i luft i 30 minutter ved 538 °C. Produktet fra HNaZSM-5, omfattende 92 ppm aluminiumoxid og 210 ppm natrium, med total kationbytterkapacitet, bestemt ved ammoniakdesorption i mækv. N/gram materiale
5 ved termogravimetrisk analyse, på mindre end 0,008 mækv./gram.

En 5,5 gram prøve af dette produkt blev anbragt i midten af et 25 cm langt vycor-rør med en indvendig diameter på 1,8 cm. En ende af røret blev fyldt med vandfrit u-
10 organisk halogenid (ca. 3,5 g AlCl_3) med et radius-forhold på 0,386. En 4-stilling stophane blev anvendt til at lede en heliumstrøm til hver ende gennem røret og til udluftning. En rørovn, der var tilstrækkelig lang til at dække 2/3 af rør længden, blev anvendt som
15 varmekilde. Det krystallinske materiale blev opvarmet til 375 °C med en He-strøm gennem det uorganiske halogenid, idet uforbrugt uorganisk halogenid blev opsamlet ved den kolde ende i strømretningen. Den kritiske størrelse og form af det vandfri AlCl_3 ved 375 °C er sådan,
20 at det passerer porerne af zeolitten ved denne temperatur. Strømmen blev vendt om efter 1 time, og ovnen blev flyttet til at dække det kondenserede uorganiske halogenid. Kold luft blev anvendt til at afkøle afgangsenden. Systemet blev underkastet strømningsændringer eller cykler hver 12. time. Efter afslutningen af hver
25 3. cyclus blev temperaturen hævet til 550 °C i 30 minutter. Produktet blev udbyttet to gange med 1N NH_4NO_3 og kalcineret i 18 timer i luften ved 538 °C

EKSEMPEL 2

30 En 0,5 g portion af HNa-ZSM-5 fra eksempel 1 blev udbyttet to gange med 1N NH_4NO_3 og kalcineret i luft i 16 timer ved 538 °C.

Det ammonium-byttede materiale fra eksempel 2 og fuldt behandlet materiale fra eksempel 1 blev undersøgt for total ionbytningskapacitet og katalytisk aktivitet. Disse værdier blev også bestemt for HNa-ZSM-5 fra eksempel 1 til sammenligning. Ionbytningskapaciteten blev bedømt ved ammoniak-desorption i mækv.N/gram materiale ved termogravimetrisk analyse. Den analytiske aktivitet blev vurderet som α -værdi, som er en tilnærmet indikation af den katalytiske krakningsaktivitet af katalysatoren sammenlignet med en standardkatalysator, som er beskrevet i The Journal of Catalysis, vol. IV, pp. 522-529 (august 1965). Resultaterne af disse undersøgelser fremgår af efterfølgende tabel. Forbedringen ved den foreliggende fremgangsmåde er evident, idet den viser aktivering af et materiale, som praktisk taget ikke har nogen kationbytteraktivitet. Den iagttagne forøgelse af ionbytterkapaciteten for materialet, behandlet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er bevis for inkorporering af aluminium. Den væsentlige forøgelse af α -aktiviteten angiver at aluminium fra det uorganiske halogenid har passeret ind i krystalstrukturen af materialet som tetrahedrisk aluminium.

<u>Krystallinsk materiale</u>	<u>NaHzSM-5</u>	<u>Eks. 1</u>	<u>Eks. 2</u>
Kation-bytningskapacitet, mækv./gram	mindre end 0,008	0,0564	0,008
Alfa-værdi	ca. 0,1	100	ca. 0,15
SiO ₂ Al ₂ O ₃ , molær	26.000	mindre end 590 (anslået)	26.000

EKSEMPEL 3

(A) ZSM-5 med et molforhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på ca. 26 000:1 (65 ppm aluminium i skelettet, 110 ppm total aluminium og 0,23 procent

natrium) blev calcineret i luft i 30 minutter ved 538 °C. Dette materiale havde en total kationbytterkapacitet på praktisk taget 0 mækv./gram.

5 (B) ZSM-5 med et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på ca. 600:1 blev calcineret i 30 minutter i luft ved 538 °C. Dette materiale havde en total kationbytterkapacitet på 0,055 mækv./gram.

10 Et vycorrør blev ladet med 2 g vandfrit AlBr_3 med et radius-forhold på 0,386 og 4 g af produktet (A), idet komponenterne blev adskilt med en tynd prop af vycoruld. En strøm af helium (ca. 100 ml/minut) blev ført gennem AlBr_3 og derefter gennem det krystallinske materiale. Temperaturen blev forøget til 100 °C i 1
15 time og derefter med 5 °C/minut til 370 °C. Reaktorrøret blev skråtstillet ca. 30° for at holde flydende AlBr_3 nær indførsesstedet. Efter 30 minutter ved 370 °C blev reaktorrøret fjernet, afkølet og lukket ved stuetemperatur i 18 timer. Reaktorrøret blev atter
20 opvarmet med en heliumstrøm til 500 °C i 1 time. Den kritiske størrelse og form af det vandfri AlBr_3 ved 370 °C er sådan, at det passerer porerne af zeolitten ved den temperatur.

25 En første alikvot af den dannede zeolit blev hydrolyseret ved behandling med vand ved stuetemperatur tre gange, 45 minutter hver. Det dannede hydrolyserede krystallinske materiale blev calcineret i en luftstrøm i 30 minutter ved 538 °C.

30 En anden alikvot af den producerede zeolit blev hydrolyseret ved skylning ved 200-550 °C med helium, der er mættet med vand (45-50 °C), 80-90 mm H_2O) og derefter calcineret i en luftstrøm i 30 minutter ved 538 °C.

En tredje alikvot af den dannede zeolit blev base-udbyttet med en vandig opløsning af 1N NH_4NO_3 (3 udbytninger efterfulgt af skylning med varmt vand). Det dannede udbyttede materiale blev kalcineret i 30 minutter ved 538 °C i en luftstrøm.

Produkterne fra eksempel 3 blev undersøgt for katalytisk aktivitet ved α -prøven. Resultaterne heraf fremgår af det efterfølgende:

Produkter fra eksempel 3	Alfa-værdi
(A) (basis)	0,015
Første alikvot	50
Anden "	29
Tredje "	71

EKSEMPEL 4

En første alikvot af produktet fra eksempel 3 (B) blev behandlet med overskud af vandfrit AlBr_3 som angivet i eksempel 3 med den ændring, at nitrogen blev anvendt i stedet for helium, og temperaturen blev opretholdt ved 130 °C i 18 timer. Det dannede krystallinske materiale blev kalcineret i luft ved 538 °C i 18 timer og derefter base-udbyttet med 1N NH_4NO_3 -vandig opløsning. Det udbyttede materiale blev derefter kalcineret i 30 minutter ved 538 °C i en luftstrøm.

En anden alikvot af produktet fra eksempel 3 (B) blev kalcineret i 18 timer i en luftstrøm ved 538 °C, derefter base-udbyttet med en vandig opløsning af 1N NH_4NO_3 , og derpå kalcineret i 30 minutter ved 538 °C i en luftstrøm. Det blev ikke behandlet med aluminiumbromid.

De producerede zeolitter fra eksempel 4 blev bedømt for katalytisk aktivitet som angivet i eksempel 3 og for indhold af aluminium og silicium i strukturen. Resultaterne er angivet i efterfølgende tabel:

<u>Produkter fra eksempel 4</u>		
	Første alikvot	Anden alikvot
Alfa-værdi	15	10
Aluminium-indhold, vægt-%	1,25	0,16
Silicium-indhold, vægt-%	46,45	46,77

5 EKSEMPEL 5

For at demonstrere den relative betydning af at omdanne det med uorganisk halogenid behandlede materiale til hydrogen- eller hydronium-formen, blev en 3 g alikvot portion af ZSM-5, fremstillet ifølge eksempel 3 (A), anbragt i en side af en glasreaktor og 1,5 gram vandfrit AlCl_3 blev anbragt i den anden side. Materialerne blev skyllet ved 100 °C med en strøm af helium på 50 ml/minut. Aluminiumchloridet blev ført gennem laget af ZSM-5, medens der blev opvarmet til 200 °C med en hastighed på ca. 2 °C pr. minut, til 500 °C med en hastighed på 5 °C pr. minut, hvorefter reaktoren blev opretholdt ved 500 °C i 30 minutter. Zeolitten blev anbragt i en ren reaktor og skyllet med helium ved 500 °C i 30 minutter til fjernelse af eventuelt ikke-omsat aluminiumchlorid. Halvdelen af produktet blev derefter hydrolyseret ved henstand i 100 ml vand ved stuetemperatur i 2 timer. Dernæst blev det dekanteret og tørret i 18 timer ved 130 °C. Begge halvdele blev derefter kalcineret i luft ved 538 °C i 30 minutter. Både den hydrolyserede og ikke-hydrolyserede halvdel blev prøvet for n-hexan krakning ved α -prøven. Resultaterne af disse prøver er anført i efterfølgende tabel sammen med resultaterne ved samme prøver for ZSM-5, be-

handlet i overensstemmelse hermed, dvs. eksempel 3, til sammenligning. Forbedringen er iøjnefaldende.

	Krystallinsk produkt fra eks. nr.	Alfa-værdi
	3 (A) (basis)	0,015
5	3 Tredje alikvot	71
	5 (ikke-hydrolyseret)	0,6
	5 (hydrolyseret)	32

EKSEMPEL 6

10 En dealuminiseret zeolit Y med et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 278 blev fremstillet ud fra Na_4NaY med et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 5 og ved en serie af NH_4^+ -bytning/-kalcineringer efterfulgt af en serie af syre-ekstraktioner med stigende syre-styrke. Den dealuminiserede

15 zeolit Y udviste ubetydelig total kationbytterkapacitet (dvs. ca. 0 mækv./gram), og en α -værdi mellem 0,4 og 0,7. En alikvot af den dealuminiserede zeolit Y blev behandlet som angivet i eksempel 1 (aluminiumchlorid er den flygtige forbindelse) og prøvet for ionbytnings-

20 kapacitet og α -værdi som angivet i nævnte eksempel. Det færdige materiale havde en total kationbytterkapacitet på 0,575 mækv./gram og en α -værdi på 18.

Den iagttagne forøgelse af ionbytterkapaciteten for dealuminiseret Y er bevis på inkorporering af metal,

25 nemlig aluminium, ved den omhandlede fremgangsmåde. Igen viser den betydelige forøgelse af α -aktiviteten, at metallet er indført i zeolittens struktur, i dette tilfælde som tetrahedrisk aluminium.

Ved behandling af dealuminiseret zeolit Y er aktivitetsforbedringen forholdsvis lavere end for zeolit ZSM-5. Dette antages at kunne forklares på basis af Kerr-mekanismen (G.T. Kerr ACS Adv. Chem. Ser. No. 121, 1974, p. 219) for ultrastabilisering af dealuminiseret Y. I henhold til denne mekanisme har de ved fjernelse af aluminium fra faujasit dannede hulrum tilbøjelighed til at "hele" ved inkorporering af Si(OH)_4 i strukturen. Defekt-områder, som er tilgængelige for tetrahedrisk koordination, vil derfor være begrænset i dealuminiseret Y. Det kan derfor ud fra den store forøgelse af ionbytterkapaciteten, som er iagttaget i eksempel 6, sluttes, at en betydelig del af de tilsatte aluminium i form af den flygtige forbindelse er ufuldstændig koordineret i gitteret eller muligvis til stede som occluderet siliciumoxid-aluminiumoxid i den dealuminiserede zeolit Y. Dette er i overensstemmelse med den hypotese, at gitter-defekter ved den foreliggende fremgangsmåde har betydning for aktivitetsforhøjelsen af de krystallinske materialer med højt indhold af siliciumoxid, og som har ubetydelig kationbytterkapacitet med uorganiske halogenider.

EKSEMPEL 7

Zeolit af typen beta med et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 176 og en kationbytterkapacitet på ca. 0,19 mækv./gram kalcineres i 30 minutter ved 538 °C. En 3 g alikvot indføres i den ene halvdel af en vycor-reaktor, og 2 g ferrichlorid (radiusforhold på 0,485) i den anden. Systemet opvarmes langsomt med ca. 2 °C til 550 °C. Ferrichlorid har en sådan størrelse og form ved 550 °C, at det passerer ind i porerne af zeolit af typen beta. Reaktoren tippes i en hældning på ca. 15° fra horisontalplanet, således at strømmen af helium (100 ml/min.) føres gennem det smeltede eller

kogende ferrichlorid og derefter gennem zeolit-laget. Den krystallinske zeolit af typen beta udskylles derefter ved 550 °C i 30 minutter og afkøles. Den udbyttes derpå med 1N NH_4NO_3 , kalcineres i luft ved 538 °C i 16 timer og prøves for katalytisk aktivitet sammen med den ubehandlede zeolit af typen beta ved alfa-prøven. Resultaterne af denne prøve fremgår af det efterfølgende:

Krystallinsk materiale	Alfa-værdi
Ubehandlet zeolit beta, anvendt i eksempel 7	68
Behandlet zeolit beta fra eksempel 7	anslået 85

EKSEMPEL 8

Et krystallinsk "borsilicat" med samme struktur som zeolit af typen beta og et molforhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 145° et molforhold mellem siliciumoxid og boroxid på 29,6 en kationbytterkapacitet på ca. 0,23 mekv./gram blev prøvet ved alfa-prøven og fandtes at have en α -værdi på 33. En alikvot af dette krystallinske materiale behandles ved den foreliggende fremgangsmåde som angivet i eksempel 7, dog med den ændring, at ferrichlorid blev erstattet med aluminiumchlorid med et radius-forhold på 0,386 og en sådan størrelse og form, som tillader passage ind i porerne af det krystallinske borsilicat ved temperaturen på 550 °C. Det med aluminiumchlorid behandlede krystallinske materiale udbyttes derefter med 1N NH_4NO_3 , kalcineres som angivet i eksempel 7 og prøves for katalytisk aktivitet ved alfa-prøven. Det behandlede materiale udviser en alfa-værdi på ca. 300.

EKSEMPEL 9

Et krystallinsk "ferrosilicat" med samme struktur og samme zeolit ZSM-5 med 1,21 vægt-% Fe_2O_3 , 105 ppm Al_2O_3 , medens resten er SiO_2 , bestemtes til et indhold af tilnærmelsesvis 24% Fe i strukturen ved ammoniak-sorption og temperatur-programmeret desorption. Kation-bytterkapaciteten af dette krystallinske materiale var mindre end 0,7 mækv./gram. En alikvot af 'dette materiale blev prøvet ved α -prøven og viste sig at have en α -værdi på 1,1. Endnu en alikvot af dette materiale blev prøvet som anført i eksempel 8 med aluminiumchlorid. Det med aluminiumchlorid behandlede krystallinske materiale udbytttes derefter og kalcineres som angivet i eksempel 8 og prøves for katalytisk aktivitet ved α -prøven. Det behandlede materiale udviser en α -værdi på ca. 30.

EKSEMPEL 10

Tre prøver af zeolitten af typen ZSM-5, med forhold mellem siliciumoxid og aluminium på henholdsvis 600, 2900 og større end 50 000, og en prøve af ZSM-11 med et forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på ca. 1 056 blev kalcineret enten i luft eller i nitrogen ved 1 °C pr. minut til ca. 540 °C, hvor temperaturen blev opretholdt i ca. 10 timer. To gram af hver af de kalcinerede zeolitter blev anbragt i et vandret rør på den ene side af en sintret plade, og 1 g aluminiumchlorid blev anbragt på den anden side. Tørt nitrogen med en hastighed på 50-100 ml pr. minut blev indført fra retningen af zeolitten, medens der blev opvarmet til 100 °C i 1 time. Retningen af nitrogenstrømmen blev derefter vendt, og temperaturen hævet til 500 °C med 2 °C pr. minut og opretholdt ved 500 °C i 0,5 time. Efter afkøling blev zeolitten overført til en anden reaktor

og atter opvarmet til 500 °C i nitrogen til fjernelse af eventuel resterende ikke-omsat aluminiumchlorid. Hver af de fire zeolitter blev derpå hydrolyseret ved 100 ml vand ved stuetemperatur i mindst 2 timer. De hydrolyserede prøver blev filtreret, vasket grundigt med vand, lufttørret og derefter til slut kalcineret ved 540 °C i 10 timer.

De opnåede resultater samt egenskaberne for de aluminium-aktiverede zeolitter er vist i efterfølgende tabel:

TABEL

Zeolit	Egenskaber af aluminiumaktiverede zeolitter			
	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-11
Si/Al ₂	600	2900	50 000	1056
% Al (orig.)	0,15%	0,03%	0,01%	0,001%
% Al (efter behandling)	2,55%	1,63%	1,55%	1,93%
% krystallinitet (efter behandling)	n.d.	n.d.	74%	n.d.
Alfa (orig. i H-form)	17ansl.	4 (ansl)	0,004	10 (ansl.)
Alfa (efter behandling)	102	75	70	101
Forøgelse af alfa-værdi	85	71	70	91
Tvangs-index (efter behandling)	n.d.	n.d.	4,1	4,8

Det ses, at α -værdien for hver af de 10 zeolitter blev forøget betydeligt. Denne forøgede syre-aktivitet var endvidere klart intrazeolittisk, således som det fremgår af værdierne for det form-selektive tvangs-index.

EKSEMPEL 11

En mængde på 6 gram af en zeolit af typen ZSM-48 med et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 870 blev kalcineret ved 538 °C i 1 time med en heliumstrøm og i 4 timer i en luftstrøm og delt i en 4,5 g portion og 1,5 g portion.

Portionen på 4,5 g af den kalcinerede zeolit blev omsat med 50 ml af 1% (0,5N) hydrogenfluoridopløsning i ti minutter ved 20 °C og derefter vasket med vand og med koldt vand. Den hydrogenfluorid-omsatte zeolit blev

5 tørret ved ca. 130 °C og derefter behandlet med 1N vandig opløsning af NH_4NO_3 (ingen behandling med aluminiumchlorid) i 4 timer ved 80 °C og kalcineret ved 538 °C i luft i 60 minutter.

Portionen på 1,5 g af den kalcinerede zeolit blev omsat med 50 ml 1% (0,5N) hydrogenfluoridopløsning i 10 minutter ved 20 °C og derefter vasket med koldt vand. Den med hydrogenfluorid behandlede zeolit tørredes ved ca. 130 °C og indførtes i et glastrør med 3 g vandfrit aluminiumchlorid i afgangsenden. Røret blev opvarmet

15 langsomt (ca. 2 °C pr. minut) fra 100 °C til 550 °C med en heliumstrøm på ca. 20 ml/minut. Dette fik aluminiumchloriddampene til at passere gennem zeolitten i ca. 240 minutter. Den med aluminiumchlorid behandlede zeolit blev fjernet fra røret, tørret ved

20 ca. 130 °C, behandlet med 1N NH_4NO_3 og kalcineret på samme måde som portionen på 4,5 g.

De kalcinerede produkter blev undersøgt ved α -prøven til måling af den katalytisk aktivitet. Resultaterne af denne prøve er angivet i det efterfølgende:

<u>Produkt fra eks.</u>	<u>Behandling + kalcinering</u>	<u>Alfa-værdi</u>
4,5 g portion	$\text{HF} + \text{NH}_4\text{NO}_3$	4,4
1,5 g portion	$\text{HF} + \text{AlCl}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	13

EKSEMPEL 12

5 En zeolitprøve af typen ZSM-48 med et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 180 blev kalcineret ved 538 °C i 1 time med en strøm af helium og i 4 timer i luft.

EKSEMPEL 12 (a)

10 En alikvot af zeolit-produktet fra eksempel 12 blev behandlet med 1N NH_4NO_3 i 18 timer ved 20 °C (ingen behandling med hydrogenfluorid eller aluminiumchlorid) og dernæst kalcineret som angivet i eksempel 12.

EKSEMPEL 12 (b)

15 Endnu en alikvot af det i eksempel 12 omhandlede zeolit-produkt blev behandlet med aluminiumchloriddampe som angivet i eksempel 11 (ingen hydrogenfluorid-behandling), tørret ved ca. 130 °C, behandlet med 1N NH_4NO_3 og kalcineret som angivet i eksempel 11.

EKSEMPEL 12 (c)

20 En portion af produktet fra eksempel 12 (b) blev omsat med 40 ml af 1% (0,5N) hydrogenfluoridopløsning i 10 minutter ved 20 °C og derefter vasket med koldt vand. Derefter blev behandlet med 1N H_4NO_3 som angivet i eksempel 11 (ingen aluminiumchlorid-behandling efter behandlingen med hydrogenfluorid), vasket, tørret og kalcineret i 30 minutter ved 538 °C i luften.

25 EKSEMPEL 12(d)

En portion af produktet fra eksempel 12(b) blev behandlet med hydrogenfluorid som angivet i eksempel 8 og

vasket med vand. Derefter blev den dog behandlet med aluminiumchlorid, behandlet med NH_4NO_3 og kalcineret som angivet i eksempel 11.

Mængder af slutprodukterne blev underkastet α -prøve.

- 5 Resultaterne af denne prøve er angivet i efterfølgende tabel:

Produkt Eks.	Behandling + kalcinering	Alfa-værdi
12	(base)	mindre end 1
12(a)	NH_4NO_3	31
12(b)	$\text{AlCl}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	20
12(c)	Ex.7+HF+ NH_4NO_3	28
12(d)	Ex.7+HF+ $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	65

EKSEMPEL 13

- 10 Prøver af ZSM-5 med et molært forhold mellem silicium-oxid og aluminiumoxid på henholdsvis 50 000, 26 000 og 1056 blev behandlet ifølge den foreliggende opfindelse ved kalcinering ved 540 °C i luft i 2 timer og behandling af den kalcinerede zeolit med galliumchlorid-damp i en nitrogenstrøm ved 200 °C i 2 timer. Den med galliumchlorid-damp behandlede zeolit blev i hvert
- 15 tilfælde yderligere underkastet en opvarmning til 500 °C i nitrogen i 1 time, den opvarmede zeolit blev hydrolyseret i vand ved stuetemperatur (20 °C), hvorefter den hydrolyserede zeolit blev kalcineret ved 500 °C i luft i ca. 8 timer. Gallium-indholdet af produkterne var
- 20 i vægtprocent henholdsvis 3,5, 4,1 og 4,2. Disse mængder af inkorporeret gallium er langt større end det ville ventes af simpel ionbytning, baseret på oprindeligt aluminiumindhold for de anvendte zeolitter.

Portioner af produkterne og af syre-formen af udgangs-
materialerne blev bedømt for syre-aktivitet ved α -
prøven. Der blev observeret en kraftig aktivitets-
forhøjelse, således som det fremgår af efterfølgende
5 tabel:

Zeolit	50 000	26 000	1056 (ZSM-11)
Alfa-værdi, syre- form, men ubehandlet	mindre end 0,2	mindre end 0,2	mindre end 10 (ansl.)
Alfa-værdi, behandlet			
Efter 5 minutter	-	131	-
" 20 "	101	84	62
" 60 "	50	-	35
" 120 "	35	-	25
" 130 "	-	32	-

EKSEMPEL 14

Efter regenerering ved kalcinering i luft i 60 minutter
ved 538 °C blev den ovenfor prøvede zeolit af typen
ZSM-5 med et forhold mellem siliciumoxid og aluminium-
10 oxid på 26 000 atter bedømt ved α -prøven. Det regene-
rerede materiale viste en α -værdi på 131 efter 5
minutter, 89 efter 21 minutter og 53 efter 68 minutter.

Det fremgår af resultaterne af eksemplerne 13 og 14, at
zeolitmaterialerne med ekstra højt indhold af silicium-
15 oxid, behandlet ved den foreliggende opfindelse, udviser
kraftigt forhøjet sur kraknings-aktivitet. Det bemærkes
også her, at der under den ovennævnte α -måling be-
mærkes, at de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen
aktivitets-forbedrede materialer viste dehydrogene-
20 ringsaktivitet, hvilket er ukarakteristisk for en
zeolit uden indhold af gallium og med lavt forhold
mellem siliciumoxid og aluminiumoxid, hvilket fremgår
af de høje udbytter af benzen, som dannes under betingel-

serne for α -prøven, hvor selektiviteten af benzen holdtes konstant under de første prøver på mere end ca. 20%.

5 For at demonstrere den iagttagne dehydrogeneringsaktivitet nærmere udførtes følgende to eksperimenter:

EKSEMPEL 15

10 En fødeblanding af 50% 1,2-dimethylcyclohexan og 50% 1,4-dimethylcyclohexan blev behandlet med den aktive-rede zeolit med et molært forhold af siliciumoxid og aluminiumoxid på 50 000 ifølge eksempel 13 under omdannelsesbetingelser, omfattende atmosfærisk tryk, 538 °C og 2 WHSV. Der opnåedes omdannelse på 25 vægt-%. En produkt-profil for dette eksempel, som viste den form-selektive dehydrogeneringsaktivitet af zeolitten 15 med ultrahøjt indhold af siliciumoxid, behandlet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er angivet i det efterfølgende:

Produkter, vægt-%

Benzen	1,5
Toluen	4,6
Ethylbenzen	2,1
p-xylen	5,6
m-xylen	4,5
o-xylen	3,4

20 Den foretrukne dehydrogenering af 1,4-dimethylcyclohexan (50% omdannet i forhold til 1,2-isomer (4% omdannet) bekræfter den intra-zeolitiske struktur-position af gallium ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 16

En fødeblanding af ethylcyclohexan blev behandlet med den

i eksempel 15 anvendte zeolit under omdannelsesbetingelser, omfattende atmosfærisk tryk, 538 °C og 2 WHSV. Der opnåedes omdannelse af 40 vægt pct. En produktprofil for dette eksempel, som viser den form-

5 selektive dehydrogeneringsaktivitet af zeolitten med ultrahøjt indhold af siliciumoxid, behandlet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er angivet i det efterfølgende:

Produkter, vægt-%

Benzen	4,3
Toluen	4,9
Ethylbenzen	8,7
p-xylen	8,0
m-xylen	5,5
o-xylen	2,0

Den foretrukne dannelse af p-xylen-isomer (52% af de dannede xylener) ud fra ethylcyclohexan bekræfter

10 atter den strukturelle position af gallium i den behandlede zeolit.

EKSEMPEL 17

Omdannelsen af paraffiner, f.eks. propan, til aromatiske stoffer, blev også udført over det behandlede forhold

15 på 26 000 for siliciumoxid til aluminiumoxid ifølge eksempel 13 under omdannelsesbetingelser, omfattende 540 °C, 0,6 WHSV og atmosfærisk tryk. En omdannelse på 40% propan gav C₆-C₈ aromatiske forbindelser med

20 45 vægt pct. selektivitet. Omdannelsen af n-hexan til aromatiske forbindelser blev også udført over samme katalysator ved omdannelsesbetingelserne, omfattende 538 °C og 150 mm n-hexan i nitrogen. Ved mere end 95% omdannelse af n-hexan viste udbyttet af C₁₀-aromatiske

25 forbindelser mere end 50 vægt pct. selektivitet med benzen

som den dominerende forbindelse.

EKSEMPEL 18

Omdannelsen af propylen til paraffiner og aromatiske forbindelser blev udført over katalysatoren fra eksempel 17 under omdannelsesbetingelser, omfattende 5 450 °C, atmosfærisk tryk og en rumhastighed i vægt pr. time på 25. Omdannelsen på 50% opnåedes med et produkt, som var sammensat af C₁-C₁₀ paraffiner og aromatiske carbonhydrider.

10 EKSEMPEL 19

Dimethylether (DME) blev omdannet til carbonhydridforbindelser over den behandlede zeolit ZSM-11 fra eksempel 13 under omdannelsesbetingelser, omfattende 15 450 °C, atmosfærisk tryk og 8 WHSV. DME blev omdannet 100% til en C₁-C₁₀ paraffin, olefin og aromatisk produkt, omfattende 11,4 vægt pct. ethylen, 4,0 vægt pct. toluen, 9,4 vægt pct. C₈ aromatiske forbindelser og 8,2 vægt pct. C₉ aromatiske forbindelser.

EKSEMPEL 20

20 En mængde af zeolit af typen ZSM-5 med forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 26 000 fra eksempel 13, som var blevet kalcineret, og en mængde af samme zeolit efter behandling med gallium ifølge nævnte eksempel, blev underkastet ionbytning, idet begge 25 blev behandlet med 1M NH₄Cl og indstillet på en pH-værdi for hver behandlende opløsning på 9 ved tilsætning af ammoniakvand. Opløsningerne blev begge omrørt i 18 timer ved stuetemperatur (ca. 20 °C). Begge ionbyttede zeolitter blev derefter adskilt fra opløsningen 30 på normal måde og prøvet for ionbytningskapacitet. Ka-

paciteten for zeolitten fra eksempel 13 før behandling med gallium var mindre end 0,01 mækv./gram. Ionbytningskapaciteten af zeolitten fra eksempel 13 efter galliumbehandling var 0,5 mækv./gram. Forøgelsen af ionbytningskapaciteten for den behandlede zeolit i sammenligning med den ubehandlede zeolit viser den strukturelle disposition af gallium.

EKSEMPEL 21

Zeolit af typen ZSM-5 med et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 50 000 blev kalcineret ved 538 °C i 8 timer. Efter afkøling blev vandfrit ferrichlorid (FeCl_3) i dampform i en nitrogenstrøm ført over zeolitten, medens temperaturen blev programmeret fra stuetemperatur til 300 °C med en hastighed på 2-3 °C pr. minut, hvorefter den holdtes ved denne temperatur i 1 time. Temperaturen blev derefter hævet til 500 °C og opretholdt ved denne temperatur i 1 time. Det med jernforbindelsen behandlede materiale blev afkølet til stuetemperatur og derefter opslæmmet i vand ved stuetemperatur i 15 minutter. Den filtrerede og vaskede zeolit blev derpå kalcineret i luft ved 538 °C i 8 timer. Det gulbrune produkt blev analyseret for et indhold af jern på 4,9 vægt-%.

EKSEMPEL 22

Zeolit ZSM-5 med et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 26 000 blev underkastet kalcinering og behandlet med vandfrit ferrichlorid som angivet i eksempel 21. Det afkølede med jernforbindelsen behandlede materiale blev derefter opslæmmet i vand ved stuetemperatur i 17 timer. Den filtrerede og vaskede zeolit blev derpå kalcineret i luft

ved 538 °C i 8 timer. Slutproduktet indeholdt 2,8 vægt pct. jern. En mængde af produktet blev underkastet ammoniumbytning ved opslæmning i 25 ml 1M vandig NH_4Cl -opløsning indeholdende 2 ml NH_4OH i 17 timer ved stuetemperatur. Ammonium-indholdet af det ion-byttede materiale var større end 0,11 mækv./gram, hvilket angiver en betydelig grad af ammoniumbytning. Som basis for sammenligning blev udgangsmaterialet fra dette eksempel underkastet samme ammoniumbytningsprocedure som ovenfor angivet, men ingen væsentlig ammoniumbytning blev iagttaget; ammoniumindholdet var mindre end 0,01 mækv./gram. Dette er bevis for den strukturelle position af det indførte jern ved den omhandlede fremgangsmåde.

15 EKSEMPEL 23

For at demonstrere den form-selektive dehydrogenering af isomere ethyltoluener over zeolitten blev en ækvimolær blanding af para- og ortho-ethyltoluen omsat over materialet, fremstillet ifølge eksempel 22, ved 575 °C og en rumhastighed pr. time på $0,25 \text{ h}^{-1}$. En blanding af isomere methylstyrener blev fremstillet, herunder den meta-isomere. De resterende ethyltoluener var hovedsagelig ortho-isomere, hvilket angiver den foretrukne omdannelse af para-isomeren.

25 EKSEMPEL 24

ZSM-5 med et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på ca. 26 000 blev kalcineret i luft ved 538 °C i 10 timer. Damp af chromylchlorid (CrO_2Cl_2) i nitrogen blev derefter ført gennem den tørrede zeolit ved 75 °C i 100 minutter. Derpå blev produktet behandlet ved 500 °C ved 5 °C/minut og opretholdt ved 500 °C i yderligere 1 time. Efter afkøling blev zeolitten opslæmmet i vand ved stuetemperatur i 1 time,

hvorefter det blev filtreret, vasket grundigt med vand og tørret, forud for den endelige kalcinering ved 538 °C i 10 timer. Det kalcinerede materiale havde en grøn farve og indeholdt 1,2 vægt pct. chrom.

5 EKSEMPEL 25

(a) Carbonhydrid-reforming

Aromatisering af n-hexan og n-octan udførtes over katalysatoren fra eksempel 24 ved 550 °C. Ved 30 vægt pct. omdannelse gav n-hexan benzen med en selektivitet på 10 60 vægt pct., medens n-octan producerede en blanding af aromatiske forbindelser (hovedsagelig ethylbenzen og o-xylen) med tilsvarende selektivitet.

(b) Form-selektiv dehydrogenering af dimethylcyclohexaner

En ækvimolær blanding af cis-1,2-dimethyl- og trans-15 1,4-dimethyl-cyclohexaner blev ført over katalysatoren fra eksempel 24 ved 550 °C. Ved lav omdannelse var selektiviteten for p-xylen-dannelsen i forhold til o-xylen 5:1.

(c) Dehydrogenering af ethylbenzen

20 Når ethylbenzen omsattes over katalysatoren fra eksempel 24 ved 550 °C, dannedes styren med en selektivitet på 92 vægt pct. ved 34 vægt pct. omdannelse til ethylbenzen.

(d) Form-selektiv dehydrogenering af ethyltoluener

25 En ækvimolær blanding af para- og ortho-ethyltoluen førtes over katalysatoren fra eksempel 24 ved 575 °C og en rumhastighed på 0,25 h⁻¹. Afløbet indeholdt 27-30 vægt pct. para-methylstyren med mindre end 5 vægt pct. ortho-methylstyren, hvilket viser den høje selektive om-

dannelse af den para-isomere. Kun svag katalysator-
ældning blev iagttaget i en periode på 5 timer.

EKSEMPEL 26

5 Zeolit af typen ZSM-5 med et molært forhold mellem
siliciumoxid og aluminiumoxid på 3400 blev kalcineret
og behandlet med chromylchlorid som angivet i eksempel
24. Det med chromylchlorid behandlede ZSM-5 blev dog
10 ikke underkastet vandbehandling. Det endelige katalysa-
tormateriale indeholdt 2,3 vægt pct. chrom, bestemt
analytisk.

EKSEMPEL 27

En portion af det i eksempel 26 fremstillede katalysa-
tormateriale blev opslæmmet i vand i 1 time ved stue-
temperatur og derefter kalcineret som angivet i eksem-
15 pel 24. Dette materiale indeholdt 1,4 vægt pct. chrom,
bestemt ved analyse.

EKSEMPEL 28

20 En portion af det i eksempel 27 fremstillede katalysa-
tormateriale blev opslæmmet i 0,01M KOH-opløsning i 1
time ved stuetemperatur for yderligere at modificere
katalysatoraktiviteten ved at reducere syreindholdet
deri. Det dannede faste materiale blev filtreret og
tørret ved 95 °C og analyseret. Det indeholdt 1,48
vægt pct. chrom.

25 EKSEMPEL 29

(A) Naphtha-fødeblending

En kompleks blanding af benzin med kogepunkt op til
182 °C med oktantal over 49 blev behandlet med det i

eksempel 24 fremstillede katalysatormateriale ved 590 °C og ved en rumhastighed i timen på 0,3 h⁻¹. Det udvundne flydende produkt med et udbytte på ca. 50 vægt pct. havde et oktantal på over 82,4.

5 (b) Benzin-reformning

Forsøget fra eksempel 29 (a) blev gentaget med den ændring, at der blev anvendt katalysatormateriale fra eksempel 26. Det flydende produkt havde et oktantal på godt 81,8.

10 (c) Form-selektivitet

Dehydrogenering af isomere ethyltoluener

En ækvimolær blanding af para- og ortho-ethyltoluener blev omsat over katalysatormaterialet ifølge eksempel 26 ved 575 °C og en rumhastighed pr. time på 0,25 h⁻¹. 15 30% omdannelse til methylstyrener blev iagttaget, idet forholdet mellem para- og ortho-methylstyren var 4:1, hvilket angiver en foretrukken omdannelse af den para-isomere.

(d) Form-selektivitet

20 Dehydrogenering af isomere ethyltoluener

En ækvimolær blanding af para- og methyl-ethyltoluener blev ført over katalysatoren ifølge eksempel 26 ved 575 °C. Ved 25% omdannelse til methylstyrener var forholdet mellem para- og meta-methylstyren 3:1, hvilket 25 angiver en fortrinsvis omdannelse af para-ethyltoluen. Eksperimentet blev gentaget, idet der i stedet blev benyttet en katalysator af Cr₂O₃ på aluminiumoxid. Forholdet mellem para- og meta-methylstyren i produktet var mindre end 1,1.

(e) Form-selektiv dehydrogenering af isomere ethyltoluener

5 Eksperimentet (d) blev gentaget, idet der i stedet anvendtes katalysatormaterialet fra eksempel 28. Ved tilnærmelsesvis 30% omdannelse til methylstyren var forholdet mellem para- og meta-methylstyren 3:1, hvilket viser den foretrukne omdannelse af para-isomer.

(f) Aktivitet modificering ved base-behandling

10 Katalysator-materialerne ifølge eksemplerne 27 og 28 blev sammenlignet for relativ aktivitet ved dehydrogenering af para-ethyltoluen ved 575 °C og en rumhastighed pr. time på $0,25 \text{ h}^{-1}$. Over katalysatormaterialet fra eksempel 27 ved 40,2 vægt pct. para-methylstyrenproduktion produceredes 7,1 vægt pct. meta-methylstyren og 7,8 vægt pct. toluen over det i eksempel 28 yderligere aktivitetsmodificerede katalysatormateriale 15 ved 38,3 vægt pct. produktion af para-methylstyren blev der kun produceret 0,7 vægt pct. meta-methylstyren og 2,5 vægt pct. toluen.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til forøgelse af forholdet mellem antallet af ikke-siliciumatomer og siliciumatomer i en zeolit med en ionbytterkapacitet på mindre end 5 0,7 mækv./g, k e n d e t e g n e t ved, at zeolitten kalcineres ved en temperatur mellem 300 °C og 900 °C, at den kalcinerede zeolit omsættes ved en temperatur mellem 100 °C og 850 °C under vandfri betingelser med en flygtig forbindelse af et fra silicium 10 forskelligt element fra det periodiske systems gruppe IIIA, IIIB, IVA, IVB, VIB, VIIB eller VIII, hvilken forbindelse har et radius-forhold under 0,6 og er i stand til at passere ind i porerne af zeolitten ved reaktionstemperaturen, og at den således behand- 15 lede zeolit overføres i den protonerede form.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den nævnte forbindelse har et radius-forhold større end 0,1.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den zeolit, som udsættes for be- 20 handlingen, indeholder Fe, B, Cr og/eller Al i gitteret.
4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den flygtige forbindelse er en forbindelse af Al, B, Be, Co, Cr, Fe, Ga, Ta, Mn, 25 Mo, P, Sb, Sn, Ti, V, W eller Zr.
5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den oprindelige ionbytningskapacitet af zeolitten er mindre end 0,1 mækv./g.
6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,

k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen af den kal-
cinerede zeolit udføres ved 100 til 500 °C.

7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem
5 flygtige forbindelser og zeolit under reaktionen lig-
ger mellem 0,2 og 2.

8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at den flygtige forbindelse
er et halogenid.

10 9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at den flygtige forbindelse
har et damptryk på over 10 mmHg ved 400 °C.

15 10. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at den flygtige forbindelse
er AlBr_3 , AlCl_3 , BCl_3 , FeCl_2 , CrO_2Cl_2 , PCl_2 , TiCl_4 ,
 SnCl_4 eller GaCl_3 .

20 11. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav,
k e n d e t e g n e t ved, at den omsatte zeolit
overføres i den protonerede form ved hydrolyse ved en
temperatur mellem 20 og 550 °C.

12. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-10, k e n -
d e t e g n e t ved, at den omsatte zeolit overføres i
den protonerede form ved ammoniumbytning efterfulgt af
kalcinering ved 200 til 600 °C.

25 13. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-12, k e n -
d e t e g n e t ved, at den oprindelige zeolit har et
molforhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid større
end 100.

14. Fremgangsmåde ifølge krav 13, k e n d e t e g n e t ved, at forholdet imellem siliciumoxid og aluminium-oxid er større end 500.
- 5 15. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den oprindelige zeolit er syntetiseret fra en reaktionsblanding, der kun indeholder aluminium som en urenhed.
- 10 16. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-15, k e n - d e t e g n e t ved, at zeolitten har et tvangsindex mellem 1 og 12.
17. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-15, k e n - d e t e g n e t ved, at zeolitten er af typen ZSM-5, -11, -12, -23, -35, -38, -48 eller beta.
- 15 18. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-14, k e n - d e t e g n e t ved, at den oprindelige zeolit er en dealuminiseret zeolit.
19. Fremgangsmåde ifølge krav 18, k e n d e t e g n e t ved, at zeolitten er Y, ZSM-20 eller beta.
- 20 20. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at zeolitten efter kalci-nering og før reaktion med den flygtige forbindelse omsættes med hydrogenfluorid.
- 25 21. Anvendelse af en vilkårlig af de ifølge krav 1-20 fremstillede zeolitter som katalysator for omdannelse af organiske forbindelser, eventuelt i form af en komposit med en matrix.