



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **303062**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 01 B 39/02

Patentstyret

(21) Søknadsnr	895174	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	21.12.89	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	21.12.89	(30) Prioritet	22.12.88, GB, 8829924
(41) Alm. tilgj.	25.06.90		
(45) Meddelt dato	25.05.98		

(73) Patenthaver	Institut Français du Pétrole, 1 & 4, avenue de Bois Préau, F-92506 Rueil-Malmaison Cédex, FR
(72) Oppfinner	John Leonello Casci, Middlesbrough, Cleveland, England, GB Allan Stewart, Middlesbrough, Cleveland, England, GB
(74) Fullmektig	Asbjørn Bendiksen, Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Zeolitt NU87, fremgangsmåte for dens fremstilling, samt anvendelse derav**

(56) Anførte publikasjoner EP A1 42226

(57) Sammendrag

Ny zeolitt, NU-87, som i sin "ubearbeidede" form har et røntgendiffraksjonsmønster innbefattende linjene som er oppgitt i Tabell 1. Den fremstilles ut fra en reaksjonsblanding som inneholder kilder til silisiumdioksyd, et polymetylen-alfa,omega-diammonium-kation og eventuelle kilder til aluminiumoksyd og metalloksyd.

Den foreliggende oppfinnelse angår en ny zeolitt som i det følgende er omtalt som zeolitt NU-87, fremgangsmåte for fremstilling, samt anvendelse av zeolitten ifølge krav 14.

Ifølge den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en
 5 zeolitt, betegnet NU-87, kjennetegnet ved at den har en sammensetning uttrykt på vannfri basis (som molforhold oksyd) ved formelen

100 XO_2 : lik eller mindre enn $10 \text{ Y}_2\text{O}_3$: lik eller mindre enn $20 \text{ R}_{(2/n)}\text{O}$

10 hvor

R er ett eller flere kationer med valens n,

X er silisium og/eller germanium,

Y er ett eller flere av elementene aluminium, jern,
 gallium, bor, titan, vanadium, zirkonium, molybden, arsen,
 15 antimon, krom og mangan, og har i ubearbeidet form, dvs. slik den er fremstilt et røntgen-diffraksjonsmønster som innbefatter linjene

Tabell 1

d(Ångstrøm)

Relativ intensitet ^(d)

20

	12,52	± 0,15	w
	11,06	± 0,15	s
	10,50	± 0,15	m
	8,31	± 0,15	w
25	6,81	± 0,12	w
	4,62	± 0,10	m-s
	4,39	± 0,10 (a)	m-s
	4,31	± 0,10	vs
	4,16	± 0,10	m
30	3,98	± 0,08	s-vs
	3,92	± 0,08 (b)	m-s
	3,83	± 0,08	w-m
	3,70	± 0,07	m-s
	3,61	± 0,07	w
35	3,41	± 0,07	m-s
	3,37	± 0,07 (c)	m
	3,26	± 0,06	s-vs
	3,15	± 0,06	w
	3,08	± 0,06	w
40	2,89	± 0,05	w-m
	2,52	± 0,04	w-m

- (a) toppen finnes som en skulder på toppens lavvinkel-side ved ca. 4,31 Å
- (b) toppen finnes som en skulder på toppens høyvinkel-side ved ca. 3,98 Å
- 5 (c) toppen finnes som en skulder på toppens høyvinkel-side ved ca. 3,41 Å
- (d) basert på en relativ intensitetsskala hvor den sterkeste linje i røntgenmønsteret er gitt en verdi på 100:
- 10 svak (w) er mindre enn 20
medium (m) er mellom 20 og 40
sterk (s) er større enn 40 men mindre enn 60, og
meget sterk (vs) er større enn 60.

Oppfinnelsen tilveiebringer også en zeolitt som angitt
15 ovenfor og som er karakterisert ved at den i ubearbeidet form har et røntgen-diffraksjonsmønster som følger:

Tabell 1a

	d(Ångstrøm)	Relativ intensitet ^(d)	d(Ångstrøm)	Relativ intensitet ^(d)
20	12,46	6	11,05	53
	10,50	20	8,29	6
	6,82	4	5,58	3
25	5,47	4	5,28	3
	5,02	3	4,62	31
	4,39	35	4,31	100
	4,16	20	3,98	60
	3,92	35	3,85	20
30	3,82	16	3,71	43
	3,59	9	3,49	7
	3,42	38	3,38	21
	3,34	20	3,26	57
	3,23	30	3,16	16
35	3,15	14	3,09	12
	3,07	11	3,01	7
	2,98	7	2,91	12
	2,90	14	2,86	8
	2,71	6	2,68	5
40	2,64	5	2,59	6

	2,54	10	2,52	16
	2,46	10	2,40	14
	2,38	14	2,32	11
	2,29	7	2,24	4
5	2,19	7	2,16	5
	2,10	10	2,07	4
	2,04	7	2,01	12
	2,00	14	1,99	11

Oppfinnelsen tilveiebringer også zeolitt NU-87 i sin
 10 hydrogenform, betegnet H-NU-87, fremstilt ved kalsinering
 og/eller ionebytting som beskrevet i det foreliggende.
 Zeolitt H-NU-87 er karakterisert ved at den har et røntgen-
 diffraksjonsmønster som innbefatter linjene

Tabell 2

15	d(Ångstrøm)	Relativ intensitet ^(d)	d(Ångstrøm)	Relativ intensitet ^(d)
	12,44 ± 0,15	w	11,12 ± 0,15	vs
	10,52 ± 0,15	m-s	8,33 ± 0,15	w
20	6,81 ± 0,12	w-m	4,60 ± 0,10	s-vs
	4,39 ± 0,10 (a)	m-s	4,32 ± 0,10	vs
	4,17 ± 0,10	m	3,98 ± 0,08	vs
	3,91 ± 0,08 (b)	s	3,84 ± 0,08	w-m
	3,73 ± 0,07	m-s	3,60 ± 0,07	w
25	3,41 ± 0,07	s		
	3,37)			
	) ± 0,07 (c)	m-s	3,26 ± 0,06	vs
	3,34)			
	3,16 ± 0,06	w-m	3,08 ± 0,06	w-m
30	2,90 ± 0,05	w-m	2,51 ± 0,04	m

(a) toppen finnes som en skulder på toppens lavvinkel-
 side ved ca. 4,32 Å

(b) toppen finnes som en skulder på toppens høyvinkel-
 side ved ca. 3,98 Å

35 (c) dublett-topp finnes som en skulder på toppens
 høyvinkel-side ved ca. 3,41 Å

(d) basert på en relativ intensitetsskala hvor den
 sterkeste linje i røntgenmønsteret er gitt en verdi
 på 100:

40 svak (w) er mindre enn 20

medium (m) er mellom 20 og 40

sterk (s) er større enn 40 men mindre enn 60, og meget sterk (vs) er større enn 60.

I diffraktogrammene som røntgendataene er kommet fra, vil noen, eller alle, skuldrene og dublettene som er vist i tabellene, kanskje ikke være oppløst fra de sterkere topper som de er forbundet med. Dette kan være tilfelle for dårlig krystalliniserte prøver eller i prøver hvor krystallene er tilstrekkelig små til at de resulterer i betydelig røntgenutvidelse. Det kan også være tilfelle hvis utstyret eller betingelsene som er anvendt for oppnåelse av mønsteret, er forskjellig fra dem som er anvendt i det foreliggende.

Røntgen-pulverdiffraksjonsdataene som er tilveiebrakt i det foreliggende, ble oppnådd med et automatisert røntgen-diffraksjonssystem av typen Philips APD 1700 under anvendelse av Cu K-alfa-bestråling fra et langt finfokuseringsrøntgenrør som opererte ved 40 KV og 50 mA. Bestrålingen ble monokromatisert ved en avrundet grafittkrystall som lå inntil detektoren. Det ble anvendt en automatisk theta-kompenserende divergensspalte med en 0,1 mm mottaksspalte. Data scannet i trinn ble oppsamlet mellom 1 og 60 grader to-theta. De oppsamlede data ble analysert i en computer av typen DEC (Digital Equipment Corporation) Micro PDP -11/73 med "software" av typen Philips PW 1867/87 versjon 3,0.

Det antas at NU-87 har en ny rammestruktur eller topologi som er karakterisert ved dens røntgendiffraksjonsmønster. NU-87 har i sin ubearbeidede og hydrogenform hovedsakelig de røntgendata som er oppgitt i henholdsvis Tabell 1 og 2, og skiller seg derved fra kjente zeolitter. Spesielt skiller den seg fra zeolitt EU-1, som beskrevet i europeisk patent 42226, siden røntgendiffraksjonsmønsteret for EU-1 ikke inneholder en røntgenlinje ved ca. 12,5 Å. Videre inneholder røntgendiffraksjonsmønsteret for EU-1 en røntgenlinje ved ca. 10,1 Å, som ikke finnes i røntgendiffraksjonsmønsteret for NU-87.

I ovenstående definisjon av kjemisk sammensetning er antallet mol Y_2O_3 pr. 100 mol XO_2 typisk i området 0,1-10, for eksempel 0,2-7,5, og zeolitt NU-87 ser ut til å dannes lettest i en høy renhetstilstand når antallet mol Y_2O_3 pr. 100 mol XO_2 er i området 0,4-5.

Denne definisjon innbefatter ubearbeidet NU-87 og dessuten former av den som er et resultat av dehydratisering og/eller kalsinering og/eller ionebytting. Uttrykket "ubearbeidet" betyr produktet fra syntese og vasking med eller uten tørking eller dehydratisering. I sin ubearbeidede form kan NU-87 innbefatte M, et alkalimetall-kation, særlig natrium og/eller ammonium, og kan, når den er fremstilt for eksempel ut fra alkylerte nitrogenforbindelser, innbefatte nitrogenholdige organiske kationer som beskrevet nedenfor eller nedbrytningsprodukter av disse eller forløpere for disse. Slike nitrogenholdige organiske kationer er i det følgende omtalt som Q.

Således har ubearbeidet zeolitt NU-87 følgende molare sammensetning, uttrykt på vannfri basis:

100 X_2 : mindre enn eller lik 10 Y_2O_3 : mindre enn eller lik 10 Q: mindre enn eller lik 10 M_2O hvor Q er det nitrogenholdige organiske kation omtalt ovenfor og M er alkalimetall- og/eller ammonium-kationen.

Sammensetningene for NU-87 ovenfor er gitt på vannfri basis, skjønt ubearbeidet NU-87 og aktiverte former av NU-87 som fås ved kalsinering og/eller ionebytting, kan inneholde vann. Det molare H_2O -innhold i slike former, innbefattende ubearbeidet NU-87, avhenger av de betingelser under hvilke den er blitt tørket og lagret etter syntese og aktivering. Området for molare mengder av inneholdt vann er typisk mellom 0 og 100 pr. 100 XO_2 .

Kalsinerte former av zeolitt NU-87 innbefatter ingen nitrogenholdig organisk forbindelse eller mindre enn den ubearbeidede form, siden det organiske materiale brennes ut i nærvær av luft, idet hydrogen-ion blir tilbake som det annet kation.

Blant de ionebyttede former av zeolitt NU-87 er ammonium- (NH_4^+) -formen av betydning siden den lett kan omannes til hydrogenformen ved kalsinering. Hydrogenformen og former som inneholder metaller innført ved ionebytting, er beskrevet nedenfor. Under noen forhold kan utsettelse av zeolitten ifølge oppfinnelsen for syre resultere i delvis eller fullstendig fjerning av et rammeelement såsom aluminium såvel som dannelse av hydrogenformen. Dette kan tilveie-

bringe et hjelpemiddel til forandring av sammensetningen av zeolittmaterialet etter at det er blitt syntetisert.

Zeolitt NU-87 kan også karakteriseres ved sin sorpsjonskapasitet når det gjelder molekyler av forskjellige størrelser. Tabell 3 inneholder sorpsjonsresultater som ble oppnådd for hydrogenformen av zeolitt NU-87, produktet fra eksempel 6.

Dataene ble oppnådd under anvendelse av en fjærvekt av typen McBain - Bakr for vann og metanol og en mikrovekt av typen CI Robal for alle andre sorberte materialer. Prøvene ble utgasset ved 300°C over natten før målinger ble gjort. Resultatene er presentert som vekt% opptak ved relative trykk (P/P_o), hvor P_o er det mettede damptrykk. Tallene for tilsynelatende fylt tomrom ble beregnet under antakelse av at væskene beholder sine normale densiteter ved sorpsjonstemperaturen.

Tabell 3 - Sorpsjonsdata for H-NU-87

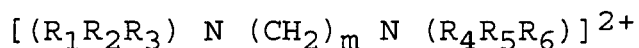
Sorbat	Adsorpsjons- temperatur [° C]	Relativt trykk	Opptak [vekt%] fylt [cm ³ g ⁻¹]	Tilsynelatende hulrom ¹	Kinetisk diameter ² nm
vann	25,4	0,07 0,28 0,46	5,4 8,3 10,0	0,054 0,083 0,100	0,265
metanol	25,2	0,10 0,29 0,50	10,3 11,6 12,3	0,130 0,147 0,156	0,380
n-heksan	26,7	0,13 0,31 0,52	11,0 11,5 12,0	0,167 0,175 0,182	0,430
toluen	26,7	0,11 0,32 0,48	12,3 13,2 13,6	0,142 0,152 0,157	0,585
cykloheksan	26,7	0,12 0,37 0,49	11,6 12,2 12,5	0,149 0,157 0,160	0,600
neopentan (2,2-dimetyl- propan)	0,0	0,11 0,32 0,54	3,29 5,55 8,54	0,05 0,09 0,14	0,620

1. Tilsynelatende fylte hulrom ble beregnet under antagelse av at væskene beholder sine normale densiteter ved adsorpsjonstemperaturen.
2. Kinetiske diameter er tatt fra "Zeolite Molecular Sieves", D.W. Breck, J. Wiley and Sons, 1976, s. 636. Verdien for metanol ble antatt å være den samme som for metan, n-heksan den samme som n-butan og toluen den samme som benzen.
3. Opptaket er gram sorbat pr. 100 gram vannfri zeolitt.

De kinetiske diametre som er oppgitt i den ytterste kolonne til høyre i Tabell 3 ble tatt fra "Zeolite Molecular Sieves" D.W. Breck, J. Wiley and Sons, 1976 (s. 636), hvor verdien for metanol er antatt å være den samme som for metan, verdien for n-heksan å være den samme som for n-butan og verdien for toluen å være den samme som for benzen.

Resultatene viser at NU-87 har betydelig kapasitet når det gjelder forskjellige sorbater ved lave relative trykk. Det lave opptak for vann, sammenliknet med metanol, n-heksan, toluen og cykloheksan, angir at NU-87 har betydelig hydrofob karakter, hvilket betyr at dette mineral kan være nyttig til separasjon av spor av organiske materialer fra oppløsninger som omfatter vann og organiske materialer. Resultatene i Tabell 3 angir at zeolitt NU-87 viser en molekylsiktningseffekt når det gjelder neopentan siden mye lavere opptak ble observert sammenliknet med de andre hydrokarbon-sorbater ved liknende relative trykk. Dessuten var tiden som ble fordret for oppnåelse av likevekt, mye lengre enn for de andre hydrokarbon-sorbater. Disse resultater angir at NU-87 har en vindusstørrelse nær opptil 0,62 nanometer.

Oppfinnelsen tilveiebringer også en fremgangsmåte for fremstilling av zeolitt NU-87 som angitt i krav 1 eller krav 3, karakterisert ved at den omfatter omsetting av en vandig blanding som omfatter en kilde for minst ett oksyd XO_2 , hvor X er silisium og/eller germanium, og minst ett nitrogenholdig organisk kation Q, hvor Q er et polymetylen-alfa,omega-diammoniumkation med formelen:



hvor

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 og R_6 uavhengig av hverandre er C_1 - til C_3 -alkyl, og m er i området 7 til 14,

eller en forløper derav, eventuelt en kilde for minst ett oksyd Y_2O_3 hvor Y er ett eller flere av aluminium, jern, gallium, bor, titan, vanadium, zirkonium, molybden, arsen, antimon, krom og mangan, og eventuelt en kilde for énverdige kationer,

idet blandingen har den molare sammensetning:

XO_2/Y_2O_3 ved minst 10

$[R_{(1/n)}]OH/XO_2$ i området 0,01 til 2

H_2O/XO_2 i området 1 til 500

Q/XO_2 i området 0,005 til 1

L_pZ/XO_2 i området 0 til 5

5 hvor R er et kation med valens n som kan innbefatte Q og/eller M, L_pZ er et salt hvor Z er et anion med valens p og L er et alkalimetall- eller ammoniumion, og

hvor M er et alkalimetallkation og/eller et ammoniumion, og omsetningen fortsettes inntil produktet inneholder en
10 hovedandel av NU-87, idet reaksjonsblandingen ytterligere eventuelt omfatter et kim-materiale.

Den molare sammensetning

XO_2/Y_2O_3 er mer foretrukket 10-500, mest foretrukket 20-200

15 $(R_{1/n})OH/XO_2$ er mer foretrukket 0,05-1, mest foretrukket 0,10-0,50

H_2O/XO_2 er mer foretrukket 5-250, mest foretrukket 25-75

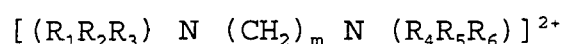
Q/XO_2 er mer foretrukket 0,02-1, mest foretrukket 0,05-0,5

20 L_pZ/XO_2 er mer foretrukket 0-1, mest foretrukket 0-0,25.

L kan være det samme som M eller en blanding av M og et annet alkalimetall eller et ammonium-ion som er nødvendig for å oppveie anionet Z. Z kan omfatte et syreradikal tilsatt for eksempel som et salt av L eller som et salt av aluminium.

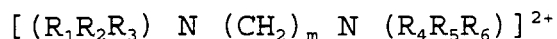
25 Eksempler på Z kan innbefatte sterke syreradikaler såsom bromid, klorid, jodid, sulfat, fosfat eller nitrat eller svake syreradikaler såsom organiske syreradikaler, for eksempel citrat eller acetat. Skjønt L_pZ ikke er avgjørende, vil det kunne akselerere krystalliseringen av zeolitt NU-87
30 fra reaksjonsblandingen og vil også kunne påvirke krystallstørrelsen og formen av NU-87. Reaksjonen fortsettes inntil den inneholder en hovedandel, d.v.s. minst 50,5%, zeolitt NU-87.

Mange zeolitter er blitt fremstilt under anvendelse av
35 nitrogenholdige organiske kationer eller nedbrytningsprodukter av disse eller forløpere til disse og spesielt polymetylen-alfa-omega-diammoniumkationer med formelen:



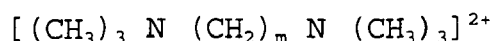
hvor R_1-R_6 , som kan være de samme eller forskjellige, kan
 være hydrogen, alkyl- eller hydroksyalkylgrupper som inne-
 holder fra 1 til 8 karbonatomer, og opp til fem av gruppene
 kan være hydrogen, og m er i området 3-14. For eksempel er
 zeolitt EU-1 (EP 42226), zeolitt EU-2 (GB 2 077 709) og
 zeolitt ZSM-23 (EP 125 078, GB 2 202 838) blitt fremstilt
 under anvendelse av slike templatere. Anvendelsen av disse
 templatere ved fremstilling av zeolitter og molekylsikker er
 også blitt beskrevet i J.L. Cascis doktoravhandling med
 tittelen "The Use of Organic Cations in Zeolite Synthesis"
 (1982), The University of Edinburgh, og i følgende publika-
 sjoner: G.W. Dodwell, R.P. Denkwicz og L.B. Sand "Zeolites",
 1985, vol. 5, side 153, og J.L. Casci Proc. VII Int. Zeolite
 Conf., Elsevier, 1986, side 215.

Ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse
 er Q fortrinnsvis et polymetylen-alfa,omega-diammonium-kation
 med formelen

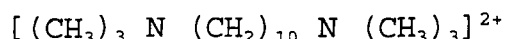


eller et amin-nedbrytningsprodukt av dette, eller en forløper
 til dette hvor R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 og R_6 kan være de samme eller
 forskjellige og er C_1-C_3 -alkyl og m er i området 7-14

Q er mer foretrukket



hvor m er i området 8-12, og er mest foretrukket



M og/eller Q kan tilsettes som hydroksyder eller salter av
 uorganiske syrer under forutsetning av at $(R_{1/n})OH/XO_2$ -forhol-
 det er oppfylt.

Egnede forløpere for det nitrogenholdige organiske
 kation Q innbefatter moder-diaminet med et egnet alkyl-
 halogenid eller moder-dihalogenalkanet med et passende tri-
 alkylamin. Slike materialer kan anvendes som enkle bland-
 inger, eller de kan for-oppvarmes sammen i reaksjons-
 beholderen, fortrinnsvis i oppløsning, før tilsetningen av de
 andre reaktanter som fordres for syntesen av zeolitt NU-87.

Det foretrukkede kation M er et alkalimetall, særlig
 natrium, det foretrukkede XO_2 er silisiumdioksyd (SiO_2) og
 det foretrukkede oksyd Y_2O_3 er aluminiumoksyd (Al_2O_3).

Silisiumdioksyd-kilden kan være hvilken som helst av slike som vanligvis tas i betraktning for anvendelse ved syntetisering av zeolitter, for eksempel pulverformig fast silisiumdioksyd, kiseltsyre, kolloidalt silisiumdioksyd eller
5 oppløst silisiumdioksyd. Blant de pulverformige silisiumdioksyd-typer som er egnet, er utfelte silisiumdioksyd-typer, særlig slike som er fremstilt ved utfelling fra en alkali-metallsilikat-oppløsning, såsom typen som er kjent som "KS 300" fremstilt av AKZO, og liknende produkter, aerosol-
10 silisiumdioksydtyper, findelte silisiumdioksyd-typer, f.eks. "CAB-O-SIL" og silikageler som passende er i kvaliteter for anvendelse i forsterknings-pigmenter for gummi og silikon-gummi. Kolloidale silisiumdioksyd-typer med forskjellige partikkelstørrelser kan anvendes, for eksempel 10-15 eller
15 40-50 μm , som solgt under de registrerte varemerker "LUDOX", "NALCOAG" OG "SYTON". De egnede oppløste silisiumdioksyd-typer innbefatter kommersielt tilgjengelige vannglass-silikater som inneholder 0,5-6,0, særlig 2,0-4,0 mol SiO_2 pr. mol alkalimetalloksyd, "aktive" alkalimetallsilikater som beskrevet i britisk patent 1193254 og silikater fremstilt ved
20 oppløsning av silisiumdioksyd i alkalimetallhydroksyd eller kvaternært ammoniumhydroksyd eller en blanding av disse.

Den valgfrie aluminiumoksyd-kilde er mest hensiktsmessig natriumaluminat, eller aluminium, et aluminiumsalt, for
25 eksempel kloridet, nitratet eller sulfatet, et aluminium-alkoksyd eller aluminiumoksyd selv, som fortrinnsvis bør være i hydratisert eller hydratiserbar form, såsom kolloidalt aluminiumoksyd, pseudoboehmitt, boehmitt, gamma-aluminiumoksyd eller alfa- eller beta-trihydratet. Blandinger av
30 ovennevnte kan anvendes.

Eventuelt kan hele eller en del av aluminiumoksyd- og silisiumdioksyd-kilden tilsettes i form av et aluminium-silikat.

Reaksjonsblandingen omsettes vanligvis under autogent trykk, eventuelt med tilsatt gass, f.eks. nitrogen, ved en
35 temperatur på mellom 85 og 250°C, fortrinnsvis mellom 120 og 200°C, inntil krystaller av zeolitt NU-87 dannes, som kan ta fra 1 time til mange måneder, avhengig av reaktant-sammensetningen og driftstemperaturen. Agiteringen er valgfri, men er

foretrukket siden det reduserer reaksjonstiden og kan forbedre produkt-renheten.

Anvendelse av krystallisasjonskim-materiale kan være fordelaktig for minskning av kimdannelsestiden og/eller total krystallisasjonstid. Det kan også være en fordel for befor-
5 dring av dannelsen av NU-87 på bekostning av en urenhets-fase. Slike krystallisasjonskim-materialer innbefatter zeolitter, særlig krystaller av zeolitt NU-87. Krystallisasjonskimene tilsettes vanligvis i en mengde på mellom 0,01 og
10 10%, basert på vekten av silisiumdioksyd anvendt i reaksjonsblanding. Anvendelsen av et krystallisasjonskim-materiale er spesielt ønskelig når det nitrogenholdige organiske kation er et polymetylen-alfa,omega-diammoniumkation med syv, åtte eller ni metylengrupper, d.v.s. at m er 7, 8 eller 9.

15 Ved slutten av reaksjonen oppsamles den faste fase i et filter og vaskes, og er deretter klart for ytterligere trinn såsom tørking, dehydratasjon og ionebytting.

Visse fremstillinger av zeolitt NU-87 kan resultere i produkter som inneholder NU-87 sammen med andre typer såsom
20 mordenitt og analkim. Fortrinnsvis fører fremstillingene til et produkt som inneholder minst 75 vekt%, mest foretrukket minst 95 vekt%, zeolitt NU-87.

Hvis reaksjonsproduktet inneholder alkalimetall-ioner, må disse i det minste delvis fjernes for fremstilling av
25 hydrogenformen av NU-87, og dette kan gjøres ved ionebytting med en syre, særlig en mineralsyre såsom saltsyre eller via ammoniumforbindelsen, fremstilt ved ionebytting med en oppløsning av et ammoniumsalt såsom ammoniumklorid. Ionebytting kan utføres ved oppslemming én gang eller flere ganger med
30 ionebytteroppløsningen. Zeolitten blir vanligvis kalsinert før ionebytting for fjerning av eventuelt okkludert organisk materiale, siden dette vanligvis letter ionebyttingen.

Vanligvis kan kationen (kationene) av zeolitt NU-87 erstattes av hvilket (hvilke) som helst kation(er) av
35 metaller, og spesielt metallene i gruppe 1A, 1B, IIA, IIB, IIIA og IIIB (innbefattende sjeldne jordarter), VIII (innbefattende edle metaller), andre overgangsmetaller og av tinn, bly og vismut. (Det periodiske system er som i "Abridgements of Specifications", publisert av det britiske

Patentstyret). Ionebytting utføres vanligvis under anvendelse av en oppløsning som inneholder et salt av det hensiktsmessige kation.

Oppfinnelsen er illustrert ved følgende eksempler:

5

Eksempel 1

Fremstilling av NU-87

En reaksjonsblanding med molar sammensetning:

60 SiO₂ - 1,333 Al₂O₃ - 10 Na₂O - 7,5 DecBr₂ - 3500 H₂O

10 ble fremstilt ut fra:

120,2 g "SYTON" X30 (Monsanto: 30% silika-sol)

6,206 g "SOAL" 235 (Kaiser Chemicals: molar sammensetning
1,59 Na₂O - 1,0 Al₂O₃ - 14,7 H₂O)

6,30 g natriumhydroksyd (analysekvalitet)

15 31,4 g DecBr₂

541,5 g vann (avionisert)

hvor DecBr₂ er Dekametoniumbromid:

$[(CH_3)_3 N (CH_2)_{10} N (CH_3)_3] Br_2$

20 Den molare sammensetning som er oppgitt ovenfor, innbefatter ikke natrium som finnes i "SYTON".

Blandingen ble fremstilt som følger:

A - oppløsning som inneholdt natriumhydroksydet og "SOAL" 235 i 200 g vann

B - oppløsning som inneholdt DecBr₂ i 200 g vann

25 C - 141,5 g vann

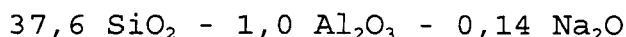
30 Oppløsning A ble tilsatt til "SYTON" X30 under omrøring i løpet av et tidsrom på 30 sekunder. Blandingen ble fortsatt i 5 minutter, og deretter ble oppløsning B tilsatt under omrøring i løpet av et tidsrom på 30 sekunder. Til slutt ble det gjenværende vann, C, tilsatt i løpet av et tidsrom på 30 sekunder. Den resulterende gel ble blandet i ytterligere 5 minutter før den ble overført til en 1 liters rustfri stål-autoklav.

35 Blandingen ble omsatt ved 180°C under omrøring ved 300 rpm under anvendelse av et skovlhjul med skråstilte skovler.

Ca. 9 dager etter reaksjonsstart ble oppvarmingen og omrøringen stanset i ca. 2,5 timer før fremstillingen ble startet på nytt..

Etter totalt 406 timer ved reaksjonstemperatur ble fremstillingsblandingen brå-avkjølt til romtemperatur og produktet uttatt, filtrert, vasket med avionisert vann og tørket ved 110°C.

5 Analyse med hensyn til Si, Al og Na med atomadsorpsjons-spektroskopi (AAS) ga følgende molare sammensetning:



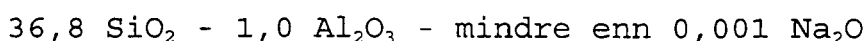
 Analyse med røntgenpulverdiffraksjon viste at dette ubearbeidede materiale var en høyst krystallinsk prøve av NU-
10 87 med mønsteret som er vist i Tabell 4 og på Fig. 1.

Eksempel 2

Fremstilling av hydrogen-NU-87

 En del av materialet fra eksempel 1 ble kalsinert i luft
15 ved 450°C i 24 timer fulgt av 16 timer ved 550°C. Materialet ble så ionebyttet i 4 timer med en 1 molar oppløsning av ammoniumklorid, ved romtemperatur, under anvendelse av 10 ml oppløsning pr. gram zeolitt. Etter to slike byttinger ble den resulterende NH₄-NU-87 så kalsinert ved 550°C i 16 timer
20 under dannelsen av hydrogenformen, d.v.s. H-NU-87.

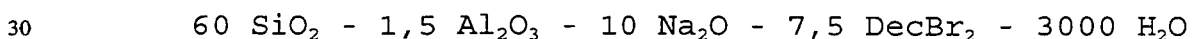
 Analyse med AAS med hensyn til Si, Al og Na ga følgende molare sammensetning:



 Analyse med pulver-røntgendiffraksjon viste at materialet var en høyst krystallinsk prøve av H-NU-87. Diffraksjonsmønsteret kan ses på Fig. 2 og i Tabell 5.
25

Eksempel 3

 En reaksjonsblanding med molar sammensetning:



ble fremstilt ut fra:

 36,1 g "CAB-O-SIL" (BDH Ltd)

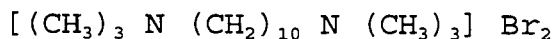
 6,982 g "SOAL" 235 (Kaiser Chemicals: molar sammensetning 1,59 Na₂O - 1,0 Al₂O₃ - 14,7 H₂O)

35 6,09 g natriumhydroksyd (analysekvalitet)

 31,4 g DecBr₂

 535,2 g vann (avionisert)

hvor DecBr₂ er Dekametoniumbromid:



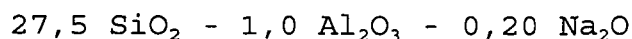
Blandingen ble fremstilt ved følgende fremgangsmåte:

Den fordrede mengde vann ble utveid. Ca. én tredjedel ble anvendt til fremstilling av en oppløsning (oppløsning A) som inneholdt natriumhydroksydet og "SOAL" 235. Oppløsning B ble fremstilt inneholdende dekametoniumbromidet i ca. én tredjedel av den totale mengde vann. Det gjenværende vann ble så anvendt for fremstilling av en dispersjon av silisiumdioksydet, "CAB-O-SIL".

Oppløsninger A og B ble blandet og deretter tilsatt under omrøring til dispersjonen av "CAB-O-SIL" i vann. Den resulterende blanding ble så omsatt i en 1 liters rustfri stålautoklav ved 180°C. Blandingen ble omrørt med 300 rpm (omdreininger pr. minutt) under anvendelse av et skovlhjul med skråstilte skovler.

Etter 258 timer ved reaksjonstemperatur ble fremstillingen avsluttet, og blandingen ble bråavkjølt og uttatt. Faststoffet ble fraskilt ved filtrering, vasket med avionisert vann og tørket ved 110°C.

Analyse med hensyn til Na, Si og Al med AAS viste følgende molare sammensetning:

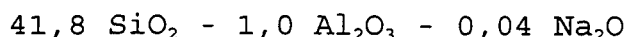


Analyse med røntgen-pulverdiffraksjon ga mønsteret som er vist i Tabell 6 og på Fig. 3. Produktet ble identifisert som en høyst krystallinsk prøve av NU-87 som inneholdt ca. 5% av en analcim-forurensning.

Eksempel 4

En porsjon av produktet fra eksempel 3 ble behandlet med en molar oppløsning av saltsyre under anvendelse av 50 ml syre pr. gram materiale. Behandlingen ble utført ved 90°C i 18 timer, hvorefter faststoffet ble fjernet ved filtrering, vasket med avionisert vann og tørket ved 110°C. Etter to slike behandlinger ble produktet undersøkt ved hjelp av pulver-røntgendiffraksjon og funnet å være en høyst krystallinsk prøve av NU-87 som ikke inneholdt noen påvisbare mengder analcim. Røntgendiffraksjonsmønsteret kan ses i Tabell 7 og på Fig. 4.

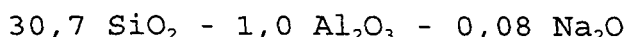
Analyse med hensyn til Na, Si og Al med AAS viste følgende molare sammensetning:



5 Eksempel 5

Produktet fra eksempel 3 ble kalsinert i luft i 24 timer ved 450°C fulgt av 16 timer ved 550°C. Det resulterende materiale ble så ionebyttet i 4 timer ved 60°C med en 1 molar oppløsning av ammoniumklorid under anvendelse av 10 ml oppløsning pr. gram fast kalsinert produkt. Etter ionebytting ble materialet filtrert, vasket og tørket. Denne prosess ble gjentatt. Materialet ble så kalsinert ved 550°C i 16 timer under dannelse av en H-NU-87 som inneholdt ca. 5% av en analcim-forurensning, bestemt ved pulver-røntgendiffraksjon. De aktuelle røntgen-data er vist i Tabell 8 og på Fig. 5.

Analyse med hensyn til Na, Si og Al med AAS viste følgende molare sammensetning:



20 Eksempel 6

En porsjon av produktet fra eksempel 4 ble kalsinert og ionebyttet ved hjelp av samme teknikk som i eksempel 5. Etter kalsinering ble materialet undersøkt ved pulver-røntgendiffraksjon og funnet å være en høyst krystallinsk prøve av H-NU-87 som ikke inneholdt noen påvisbare forurensninger. Det aktuelle mønster kan ses i Tabell 9 og på Fig. 6.

Analyse med hensyn til Na, Si og Al med AAS viste følgende molare sammensetning:



30 Eksempel 7

Sorpsjonsmålinger ble utført på en del av produktet fra eksempel 6. Teknikken var som beskrevet ovenfor, og resultatene kan ses i Tabell 3.

35 Eksempel 8

En reaksjonsblanding med molar sammensetning:

$60 \text{ SiO}_2 - 1,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 9 \text{ Na}_2\text{O} - 2 \text{ NaBr} - 7,5 \text{ DecBr}_2 - 3000 \text{ H}_2\text{O}$
ble fremstilt ut fra:

120,2 g "SYTON" X30 (Monsanto: 30% silika-sol)
6,118 g "SOAL" 235 (Kaiser Chemicals: molar sammensetning
1,40 Na₂O - Al₂O₃ - 12,2 H₂O)
5,52 g natriumhydroksyd (analysekvalitet)
31,4 g DecBr₂
2,06 g natriumbromid
451,9 g vann (avionisert)

Den molare sammensetning som er oppgitt ovenfor, innbefatter ikke natrium som finnes i "SYTON".

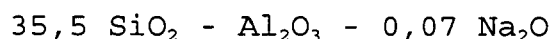
Reaksjonsblandingen ble fremstilt på en måte lik fremgangsmåten ifølge eksempel 1, bortsett fra at natriumbromidet ble tilsatt til natriumhydroksydet, "SOAL" 235 og vann under dannelse av oppløsning A.

Blandingen ble omsatt i en 1 liters rustfri stål-autoklav ved 180°C under omrøring med 300 rpm under anvendelse av en agitator med skråstilte skovler.

Etter 451 timer ved reaksjonstemperatur ble fremstillingen avsluttet og blandingen brå-avkjølt. Produktet ble uttatt, filtrert, vasket med avionisert vann og så tørket ved 110°C.

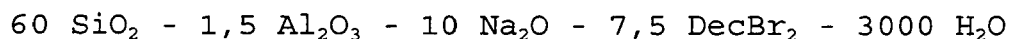
Analyse med pulver-røntgendiffraksjon viste at produktet var en hovedsakelig ren høyst krystallinsk prøve av zeolitt NU-87 som ikke inneholdt noen påvisbare krystallinske forurensninger. Diffraksjonsmønsteret er vist på Fig. 7 og de interplanare mellomrom og intensiteten i Tabell 10.

Analyse med AAS med hensyn til Na, Si og Al viste at produktet hadde følgende molare sammensetning:



Eksempel 9

En reaksjonsblanding med molar sammensetning:



ble fremstilt ut fra:

120,2 g "SYTON" X30 (Monsanto: 30% silika-sol)
6,118 g "SOAL" 235 (Kaiser Chemicals: molar sammensetning
1,40 Na₂O - Al₂O₃ - 12,2 H₂O)
6,32 g natriumhydroksyd (analysekvalitet)
31,4 g DecBr₂
451,7 g vann (avionisert)

Den molare sammensetning som er oppgitt ovenfor, innbefatter ikke natrium som finnes i "SYTON".

Blandingen ble fremstilt som følger:

A - oppløsning som inneholdt natriumhydroksydet og "SOAL" 235
5 i 200 g vann

B - oppløsning som inneholdt DecBr₂ i 200 g vann

C - 51,7 g vann

Oppløsning A ble tilsatt til "SYTON" X30 under omrøring i løpet av et tidsrom på 30 sekunder. Blandingen ble fort-
10 satt i 5 minutter, og deretter ble oppløsning B tilsatt under omrøring i løpet av et tidsrom på 30 sekunder. Til slutt ble det gjenværende vann, C, tilsatt i løpet av et tidsrom på 30 sekunder. Den resulterende gel ble blandet i ytterligere 5 minutter før den ble overført til en 1 liters rustfri stål-
15 autoklav.

Blandingen ble omsatt ved 180°C under omrøring ved 300 rpm under anvendelse av et skovlhjul med skråstilte skovler. Prøver bleuttatt ved intervaller slik at reaksjonens forløp kunne kontrolleres. Etter totalt 359 timer ved reaksjonstem-
20 peratur ble fremstillingsblandingen brå-avkjølt til romtemperatur og produktetuttatt, filtrert, vasket med avionisert vann og tørket ved 110°C.

Analyse med røntgen-pulverdiffraksjon viste at materialet var ca. 80% NU-87 med andre krystallinske foruren-
25 ninger.

Undersøkelse av prøvene som bleuttatt fra reaksjonsblandingen under reaksjonens forløp ved pH-metoden som er beskrevet i en publikasjon av J.L. Casci og B.M. Lowe i Zeolites, 1983, vol. 3, side 186, viste at hovedkrystallis-
30 sjonen hadde skjedd, hvorved vi mener at en hovedandel av reaksjonsblandingen, d.v.s. minst 50,5%, krystalliserte ved en reaksjonstid på mellom 308 og 332 timer.

Eksempel 10

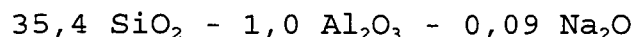
35 Eksempel 9 ble gjentatt, bortsett fra at 1,44 g NU-87-krystallisasjonskim ble rørt i gelen før den ble overført til den rustfrie stål-autoklav.

Blandingen ble omsatt ved 180°C under omrøring ved 300 rpm under anvendelse av et skovlhjul med skråstilte skovler.

Prøver ble tatt ut ved intervaller slik at reaksjonens forløp kunne kontrolleres.

Etter totalt 282 timer ved reaksjonstemperatur ble fremstillingsblandingen brå-avkjølt til romtemperatur og produktet tatt ut, filtrert, vasket med avionisert vann og tørket ved 110°C.

Analyse med hensyn til Na, Si og Al med AAS viste følgende molare sammensetning:



10 Analyse med røntgenpulverdiffraksjon viste at materialet var en høyst krystallinsk prøve av NU-87 som inneholdt ca. 5% av en mordenitt-forurensning.

Undersøkelse av prøvene som ble tatt ut fra reaksjonsblandingen under reaksjonens forløp ved pH-metoden som er omtalt i eksempel 9, viste at hovedkrystallisasjonen hadde skjedd ved en reaksjonstid på mellom 140 og 168 timer.

En sammenlikning av eksempel 9 og 10 viser at anvendelse av en krystallisasjonskim:

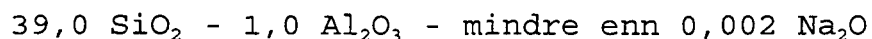
(a) reduserer den totale reaksjonstid som fordres for fremstilling av zeolitt NU-87 og

(b) øker renheten hos NU-87 som er et resultat av en spesiell reaksjonsblanding.

Eksempel 11

25 Produktet fra eksempel 10 ble kalsinert i luft i 24 timer ved 450°C fulgt av 16 timer ved 550°C. Det resulterende materiale ble så ionebyttet i 4 timer ved 60°C med en 1 molar oppløsning av ammoniumklorid under anvendelse av 10 ml oppløsning pr. gram fast kalsinert produkt. Etter 30 ionebytting ble materialet filtrert, vasket og tørket. Etter to slike behandlinger ble det resulterende NH₄-NU-87-materiale kalsinert ved 550°C i 16 timer under dannelsen av en H-NU-87.

35 Analyse med hensyn til Na, Si og Al med AAS viste følgende molare sammensetning:



Eksempel 12

En reaksjonsblanding med molar sammensetning:

60 SiO_2 - 1,5 Al_2O_3 - 9 Na_2O - 7,5 DecBr_2 - 2 NaBr - 3000 H_2O

ble fremstilt ut fra:

300,4 g "SYTON" X30 (Monsanto: 30% silika-sol)

15,29 g "SOAL" 235 (Kaiser Chemicals: molar sammensetning

5 1,40 Na_2O - Al_2O_3 - 12,2 H_2O)

13,79 g natriumhydroksyd (analysekvalitet)

78,4 g dekametoniumbromid (Fluka)

5,15 g natriumbromid

1129,6 g vann (avionisert)

10 Den molare sammensetning som er vist ovenfor, innbefatter ikke natrium som er tilstede i "SYTON".

Blandingen ble fremstilt som følger:

A - oppløsning som inneholdt natriumhydroksydet og "SOAL" 235 i 500 g vann

15 B - oppløsning som inneholdt DecBr_2 i 500 g vann

C - 129,6 g vann.

Reaksjonsblandingen ble fremstilt på en måte lik fremgangsmåten ifølge eksempel 1.

20 Blandingen ble omsatt i en 2 liters rustfri stål-auto-klav ved 180°C under omrøring ved 300 rpm under anvendelse av to agitatorer. Den nedre del av blandingen ble omrørt under anvendelse av en agitator med skråstilte skovler, mens den øvre del av blandingen ble omrørt under anvendelse av en 6-blads turbin-agitator type.

25 Etter 408 timer ved reaksjonstemperatur ble fremstillingen avsluttet ved brå-avkjøling. Produktet ble uttatt, filtrert, vasket med avionisert vann og så tørket ved 110°C .

30 Analyse med pulver-røntgendiffraksjon viste at materialet var en høyst krystallinsk prøve av zeolitt NU-87 som ikke inneholdt noen påvisbare krystallinske forurensninger.

Eksempel 13

35 En del av materialet fra eksempel 12 ble kalsinert i luft ved 450°C i 24 timer fulgt av 16 timer ved 550°C .

Materialet ble så ionebyttet i 4 timer med en 1 molar oppløsning av ammoniumklorid ved 60°C under anvendelse av 10 ml oppløsning pr. gram fast kalsinert produkt. Materialet ble så filtrert, vasket med avionisert vann og tørket ved 110°C .

Etter to slike ionebyttinger ble den resulterende NH_4 -NU-87 kalsinert ved 550°C i 16 timer under dannelsen av hydrogenformen, d.v.s. H-NU-87.

5 Analyse med AAS med hensyn til Si, Al og Na ga følgende molare sammensetning:

37,9 SiO_2 - 1,0 Al_2O_3 - mindre enn 0,002 Na_2O

Eksempel 14

En reaksjonsblanding med molar sammensetning:

10 60 SiO_2 - 1,5 Al_2O_3 - 9 Na_2O - 7,5 DecBr₂ - 2 NaBr - 3000 H_2O
ble fremstilt ut fra:

2,403 kg "SYTON" X30 (Monsanto: 30% silika-sol)

0,1224 kg "SOAL" 235 (Kaiser Chemicals: molar sammensetning 1,40 Na_2O - Al_2O_3 - 12,2 H_2O)

15 0,1103 kg natriumhydroksyd (analysekvalitet)

0,6275 kg dekametoniumbromid

0,0412 kg natriumbromid

0,0288 kg NU-87-krystallisasjonskim, produktet fra eksempel

12

20 9,0363 kg vann

Den molare sammensetning som er oppgitt ovenfor, innbefatter ikke krystallisasjonskim eller natrium som finnes i "SYTON".

Blandingen ble fremstilt som følger:

25 A - oppløsning som inneholdt natriumhydroksydet, natriumbromidet og "SOAL" 235 i ca. én tredjedel av den totale mengde vann

B - oppløsning som inneholdt DecBr₂ i ca. én tredjedel av den totale mengde vann

30 C - gjenværende vann

Krystallisasjonskimene ble malt til et fint pulver og så omrørt i "SYTON" X30. Blandingen ble overført til en 19 liters rustfri stål-autoklav. Blandingen ble omrørt ved omgivelsestemperatur og en liten mengde oppløsning C tilsatt.

35 Til denne blanding ble oppløsning A tilsatt fulgt av en liten mengde av oppløsning C. Oppløsning B ble så tilsatt fulgt av resten av oppløsning C. Autoklaven ble forseglet og blandingen omsatt ved 180°C under omrøring og agitering.

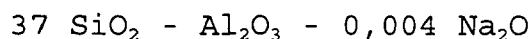
Etter totalt 257 timer ved reaksjonstemperatur ble fremstillingen avsluttet og blandingen brå-avkjølt og uttatt. Produktet ble fraskilt ved filtrering, vasket med vann og tørket ved 110°C.

5 Analyse med pulver-røntgendiffraksjon viste at produktet var en høyst krystallinsk prøve av zeolitt NU-87 som inneholdt ca. 5% av en krystallinsk forurensning.

Eksempel 15

10 En porsjon av produktet fra eksempel 14 ble kalsinert i luft ved 450°C i 24 timer fulgt av 16 timer ved 550°C. Det resulterende materiale ble så i 4 timer ved 60°C brakt i kontakt med en 1 molar oppløsning av ammoniumklorid under anvendelse av 10 ml oppløsning pr. gram fast kalsinert produkt.
15 Etter ionebytting ble materialet filtrert, vasket med avionisert vann og så tørket ved 110°C. Etter to slike behandlinger ble den resulterende NH₄-NU-87 kalsinert ved 550°C i 16 timer under dannelsen av H-NU-87.

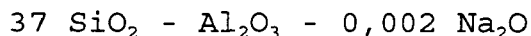
20 Analyse med hensyn til Na, Al og Si ved AAS ga følgende molare sammensetning:



Eksempel 16

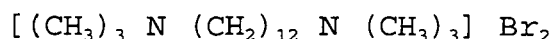
25 Fremgangsmåten ifølge eksempel 15 ble gjentatt under anvendelse av en frisk porsjon av produktet fra eksempel 14.

 Analyse med hensyn til Na, Al og Si ved AAS ga følgende molare sammensetning:



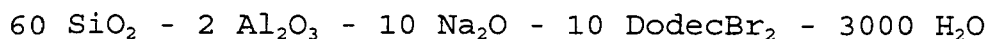
Eksempel 17

30 Dette eksempel illustrerer anvendelse av dodekametoniumbromid (DodecBr₂)



ved dannelsen av zeolitt NU-87

35 En reaksjonsblanding med molar sammensetning:



ble fremstilt ut fra

79,9 g "SYTON" X30 (Monsanto; 30% silikasol)

3,46 g natriumaluminat (BDH Ltd; molar sammensetning

1,21 Na_2O - Al_2O_3 - 4,57 H_2O)

3,7 g natriumhydroksyd

29,7 g DodecBr₂

303,5 g vann (avionisert)

5 Blandingen ble fremstilt som følger:

A - oppløsning som inneholdt "SYTON" X30, og natriumhydroksyd i ca. 55% av det fordrede vann

B - oppløsning som inneholdt natriumaluminat, natriumhydroksyd og det gjenværende vann.

10 Oppløsninger A og B ble blandet under agitasjon og så overført til en 1 liters rustfri stål-autoklav. Blandingen ble omsatt ved 180°C under omrøring ved 500 rpm under anvendelse av et skovlhjul med skråstilte skovler. Etter 13 dager ble reaksjonen avsluttet. Produktet ble uttatt, filtrert, vasket med avionisert vann og tørket ved 110°C.

15 Analyse med røntgenpulverdiffraksjon viste at materialet hovedsakelig var zeolitt NU-87, skjønt det var forurensset med mindre mengder av andre krystallinske faser.

20 Analyse med hensyn til Na, Al og Si med AAS ga følgende molare sammensetning:

29 SiO_2 - Al_2O_3 - 0,18 Na_2O

Eksempel 18

25 Dette eksempel illustrerer anvendelsen av oktametoniumbromid (OktaBr₂)

$[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}_2$

ved dannelsen av NU-87.

En reaksjonsblanding med molar sammensetning

30 60 SiO_2 - 1,5 Al_2O_3 - 9,1 Na_2O - 7,5 OctaBr₂ - 2 NaBr - 3000 H_2O

ble fremstilt ut fra

120,2 g "SYTON2 X30 (Monsanto; kolloidalt silika)

6,679 g "SOAL" 235 (Kaiser Chemicals; molar sammensetning - 1,40 Na_2O - Al_2O_3 - 14,25 H_2O)

35 5,63 g natriumhydroksyd

60,6 g oktametoniumbromid-oppløsning (48,3 vekt% i vann)

2,06 g natriumbromid

420,0 g vann (avionisert)

1,44 g NU-87-krystallisasjonskim - produkt fra eksempel

14

Den molare sammensetning oppgitt ovenfor innbefatter ikke natrium som er tilstede i "SYTON" X30. Den tar heller
5 ikke hensyn til tilstedeværelsen av NU-87-krystallisasjonskimene.

Blandingen ble fremstilt på en måte lik den som er beskrevet i eksempel 1, bortsett fra at natriumbromidet ble oppløst i oppløsning A og krystallisasjonskim-materialet ble
10 rørt i den endelige gel, som så ble overført til en 1 liters rustfri stål-autoklav. Blandingen ble omsatt ved 180°C under omrøring ved 300 rpm under anvendelse av et skovlhjul med skråstilte skovler.

Etter 166 timer ved reaksjonstemperatur ble frem-
15 stillingen avsluttet ved brå-avkjøling. Produktet ble uttatt, filtrert, vasket med avionisert vann og så tørket ved 110°C.

Analyse av produktet med pulver-røntgendiffraksjon viste at materialet var en sterkt krystallinsk prøve av zeolitt NU-
20 87 som ikke inneholdt noen påvisbare krystallinske forurensninger. De forholdsvis brede røntgenlinjer for produktet sammenliknet med røntgenlinjene for materialet fra eksempel 1, antyder at produktet fra dette eksempel har små krystaller.

Eksempel 19

En reaksjonsblanding lik den som er beskrevet i eksempel 18, ble fremstilt. Ved denne fremstilling ble det imidlertid ikke tilsatt noen zeolitt-NU-87-kindannelseskrystaller, og
30 reaksjonsblandingen inneholdt 9,0 mol Na₂O i stedet for 9,1 mol Na₂O som anvendt i eksempel 18. Blandingen ble fremstilt og omsatt som i eksempel 18. Etter 266 timer ved 180°C ble reaksjonen avsluttet ved brå-avkjøling.

Produktet ble isolert ved filtrering, vasket og så
35 tørket som beskrevet i eksempel 18. Analyse av produktet ved røntgenpulverdiffraksjon viste at materialet var sterkt krystallinsk og med den krystallinske hovedfase som zeolitt ZSM-23. Det var intet tegn til tilstedeværelse av noen zeolitt NU-87.

Eksempel 20

H-NU-87 (produktet fra eksempel 16) ble pelletert, brutt ned og siktet under oppnåelse av aggregater på 500-1000 μm . Porsjoner av dette materiale ble så brakt i kontakt med oppløsninger som inneholdt etanol i vann, ved romtemperatur under anvendelse av ca. 1 gram zeolitt pr. 10 gram oppløsning. Blandingene ble ristet leilighetsvis. Etter ca. 65 timer ble en prøve av blandingen uttatt og analysert ved gasskromatografi. Sammenlikning før og etter behandling ga følgende resultater:

		Etanol-kons. (vekt%)		% fjernet
Eks.		Før kontakt	Etter kontakt	
15	20a	1,2	0,8	33,3
	20b	0,1	0,04	60,0

Det vil kunne ses at opp til 60% av etanolen ble fjernet selv når utgangskonsentrasjonen bare var 1000 ppm. Således kan NU-87 være effektiv ved fjerning av organiske forbindelser fra vandige oppløsninger.

Tabell 4 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 1

<u>d (Ångström)</u>	<u>Relativ intensitet (I/I₀)</u>
12,53	7
11,11	53
10,56	23
9,01	3
8,34	7
6,83	5
6,54	4
5,56	4
5,47	5
5,30	4
5,15	3
5,02	3
4,62	42
4,52	7
4,40	38
4,32	100
4,17	22
3,99	78
3,93	43
3,85	21
3,84	20
3,71	40
3,60	10
3,44	36
3,42	40
3,38	25
3,35	22
3,27	58
3,24	34
3,16	15
3,08	11
3,01	6
2,90	13
2,86	7
2,74	3

Tabell 4 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 1 fortsatt

<u>d (Ångström)</u>	<u>Relativ intensitet (I/I₀)</u>
2,72	4
2,69	3
2,64	3
2,59	4
2,55	8
2,52	21
2,46	9
2,45	8
2,40	13
2,39	12
2,32	9
2,29	5
2,19	4
2,11	8
2,10	8
2,04	5
2,01	12
1,99	12

Tabell 5 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 2

d (Ångström)	Relativ intensitet (I/I ₀)
12,40	14
11,06	100
10,47	41
9,94	4
9,00	7
8,30	12
6,79	19
6,51	4
6,31	6
5,44	8
4,59	56
4,49	8
4,38	36
4,31	89
4,16	23
3,97	87
3,90	48
3,84	23
3,73	37
3,71	42
3,60	13
3,55	11
3,41	46
3,37	33
3,33	32
3,26	93
3,23	43
3,16	20
3,08	18
3,00	7
2,98	8
2,89	17
2,79	3
2,73	7
2,68	3
2,65	5

Tabell 5 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 2 fortsatt

d (Ångström)	Relativ intensitet (I/I ₀)
2,64	5
2,55	10
2,51	24
2,45	11
2,39	19
2,38	16
2,32	10
2,29	5
2,20	4
2,11	5
2,09	7
2,03	7
2,01	13
2,00	13

Tabell 6 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 3

d (Ångström)	Relativ intensitet (I/I ₀)
12,62	8
11,14	51
10,59	23
8,35	7
6,84	4
6,54	3
5,57	13
5,48	5
5,29	4
5,03	4
4,63	42
4,40	39
4,32	100
4,17	22
3,99	78
3,93	47
3,84	17
3,71	37
3,60	13
3,45	31
3,42	55
3,38	32
3,35	26
3,27	63
3,24	36
3,15	18
3,09	14
3,01	9
2,91	24
2,86	9
2,81	6
2,72	7
2,68	8
2,59	8
2,52	24
2,46	13
2,40	17

Tabell 6 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 3 fortsatt

d (Ångström)	Relativ intensitet (I/I ₀)
2,38	14
2,32	13
2,29	13
2,28	6
2,21	7
2,19	9
2,16	7
2,10	15
2,04	11
2,01	16

Tabell 7 - RÖNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 4

d (Ångström)	Relativ intensitet (I/I ₀)
12,52	6
11,06	49
10,50	21
8,97	5
8,31	6
6,81	4
6,51	3
5,54	5
5,46	4
5,29	4
5,01	3
4,62	35
4,50	6
4,39	37
4,31	100
4,16	21
3,98	69
3,92	43
3,83	17
3,70	40
3,61	11
3,44	22
3,4	41
3,37	30
3,35	24
3,27	60
3,23	33
3,15	18
3,09	12
3,08	13
3,01	8
2,97	6
2,92	12
2,89	15
2,85	9
2,81	5

Tabell 7 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 4 fortsatt

d (Ångström)	Relativ intensitet (I/I ₀)
2,71	6
2,68	5
2,66	5
2,63	5
2,59	7
2,54	11
2,52	21
2,46	12
2,40	15
2,38	13
2,32	11
2,29	8
2,24	4
2,19	7
2,15	6
2,10	13
2,03	10
2,01	13

Tabell 8 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 5

d (Ångström)	Relativ intensitet (I/I ₀)
12,41	17
11,10	96
10,48	42
8,99	4
8,31	13
6,79	21
6,51	4
6,33	5
5,53	10
5,45	10
4,60	61
4,50	7
4,38	43
4,32	88
4,16	26
3,98	87
3,91	52
3,83	17
3,72	42
3,60	17
3,56	14
3,41	57
3,37	40
3,34	38
3,26	100
3,16	24
3,08	22
3,07	20
3,00	11
2,98	11
2,92	17
2,90	25
2,80	7
2,73	10
2,65	9

Tabell 8 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 5 fortsatt

<u>d (Ångström)</u>	<u>Relativ intensitet (I/I₀)</u>
2,63	10
2,55	14
2,51	31
2,45	17
2,39	24
2,32	14
2,29	11
2,24	7
2,20	10
2,15	8
2,11	11
2,09	13
2,03	13
2,00	18

Tabell 9 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 6

d (Ångström)	Relativ intensitet (I/I ₀)
12,44	14
11,12	84
10,52	37
9,01	6
8,33	10
6,81	19
6,53	4
6,32	4
5,81	3
5,45	8
4,60	56
4,39	39
4,32	89
4,17	25
3,98	82
3,91	49
3,84	16
3,73	41
3,60	16
3,56	14
3,41	49
3,37	33
3,34	36
3,26	100
3,16	24
3,08	22
3,01	10
2,98	9
2,90	20
2,86	12
2,80	7
2,73	9
2,69	7
2,65	8
2,63	9

Tabell 9 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 6 fortsatt

d (Ångström)	Relativ intensitet (I/I ₀)
2,55	13
2,51	30
2,45	16
2,39	23
2,32	13
2,29	10
2,24	6
2,20	9
2,16	7
2,13	8
2,11	11
2,09	12
2,03	12
2,01	18
2,00	16

Tabell 10 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 8

d (Ångström)	Relativ intensitet (I/I ₀)
12,46	6
11,05	53
10,50	20
8,29	6
6,82	4
5,58	3
5,47	4
5,28	3
5,02	3
4,62	31
4,39	35
4,31	100
4,16	20
3,98	60
3,92	35
3,85	20
3,82	16
3,71	43
3,59	9
3,49	7
3,42	38
3,38	21
3,34	20
3,26	57
3,23	30
3,16	16
3,15	14
3,09	12
3,07	11
3,01	7
2,98	7
2,91	12
2,90	14
2,86	8

Tabell 10 - RØNTGENDATA FOR PRODUKTET FRA EKSEMPEL 8 fortsatt

d (Ångström)	Relativ intensitet (I/I ₀)
2,71	6
2,68	5
2,64	5
2,59	6
2,54	10
2,52	16
2,46	10
2,40	14
2,38	14
2,32	11
2,29	7
2,24	4
2,19	7
2,16	5
2,10	10
2,07	4
2,04	7
2,01	12
2,00	14
1,99	11

P a t e n t k r a v :

1. Zeolitt, betegnet NU-87,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den har en sammen-
 5 setning uttrykt på vannfri basis (som molforhold oksyd) ved
 formelen

100 XO_2 : lik eller mindre enn $10 \text{ Y}_2\text{O}_3$: lik eller
 mindre enn $20 \text{ R}_{(2/n)}\text{O}$
 hvor

10 R er ett eller flere kationer med valens n,

X er silisium og/eller germanium,

Y er ett eller flere av elementene aluminium, jern,
 gallium, bor, titan, vanadium, zirkonium, molybden, arsen,
 antimon, krom og mangan,

15 og har i ubearbeidet form, dvs. slik den er fremstilt et
 røntgen-diffraksjonsmønster som innbefatter linjene

d(Ångstrøm)

Relativ intensitet^(d)

	12,52	± 0,15	w
20	11,06	± 0,15	s
	10,50	± 0,15	m
	8,31	± 0,15	w
	6,81	± 0,12	w
	4,62	± 0,10	m-s
25	4,39	± 0,10 (a)	m-s
	4,31	± 0,10	vs
	4,16	± 0,10	m
	3,98	± 0,08	s-vs
	3,92	± 0,08 (b)	m-s
30	3,83	± 0,08	w-m
	3,70	± 0,07	m-s
	3,61	± 0,07	w
	3,41	± 0,07	m-s
	3,37	± 0,07 (c)	m
35	3,26	± 0,06	s-vs
	3,15	± 0,06	w
	3,08	± 0,06	w
	2,89	± 0,05	w-m
	2,52	± 0,04	w-m

- (a) toppen finnes som en skulder på toppens lavvinkel-side ved ca. 4,31 Å
- (b) toppen finnes som en skulder på toppens høyvinkel-side ved ca. 3,98 Å
- 5 (c) toppen finnes som en skulder på toppens høyvinkel-side ved ca. 3,41 Å
- (d) basert på en relativ intensitetsskala hvor den sterkeste linje i røntgenmønsteret er gitt en verdi på 100:

10 svak (w) er mindre enn 20
 medium (m) er mellom 20 og 40
 sterk (s) er større enn 40 men mindre enn 60, og
 meget sterk (vs) er større enn 60.

15 2. Zeolitt ifølge krav 1,
 k a r a k t e r i s e r t v e d at den i ubearbeidet form
 har et røntgen-diffraksjonsmønster som følger:

	d(Ångstrøm)	Relativ intensitet ^(d)	d(Ångstrøm)	Relativ intensitet ^(d)
20	12,46	6	11,05	53
	10,50	20	8,29	6
	6,82	4	5,58	3
	5,47	4	5,28	3
25	5,02	3	4,62	31
	4,39	35	4,31	100
	4,16	20	3,98	60
	3,92	35	3,85	20
	3,82	16	3,71	43
30	3,59	9	3,49	7
	3,42	38	3,38	21
	3,34	20	3,26	57
	3,23	30	3,16	16
	3,15	14	3,09	12
35	3,07	11	3,01	7
	2,98	7	2,91	12
	2,90	14	2,86	8
	2,71	6	2,68	5
	2,64	5	2,59	6
40	2,54	10	2,52	16

	2,46	10	2,40	14
	2,38	14	2,32	11
	2,29	7	2,24	4
	2,19	7	2,16	5
5	2,10	10	2,07	4
	2,04	7	2,01	12
	2,00	14	1,99	11

3. Zeolitt ifølge krav 1,

10 k a r a k t e r i s e r t v e d at den i hydrogen-formen har et røntgen-diffraksjonsmønster som innbefatter linjene

	d(Ångstrøm)	Relativ intensitet ^(a)	d(Ångstrøm)	Relativ intensitet ^(d)
15	12,44 ± 0,15	w	11,12 ± 0,15	vs
	10,52 ± 0,15	m-s	8,33 ± 0,15	w
	6,81 ± 0,12	w-m	4,60 ± 0,10	s-vs
	4,39 ± 0,10 (a)	m-s	4,32 ± 0,10	vs
20	4,17 ± 0,10	m	3,98 ± 0,08	vs
	3,91 ± 0,08 (b)	s	3,84 ± 0,08	w-m
	3,73 ± 0,07	m-s	3,60 ± 0,07	w
	3,41 ± 0,07	s		
	3,37)			
25	) ± 0,07 (c)	m-s	3,26 ± 0,06	vs
	3,34)			
	3,16 ± 0,06	w-m	3,08 ± 0,06	w-m
	2,90 ± 0,05	w-m	2,51 ± 0,04	m

30 (a) toppen finnes som en skulder på toppens lavvinkel-side ved ca. 4,32 Å

(b) toppen finnes som en skulder på toppens høyvinkel-side ved ca. 3,98 Å

(c) dublett-topp finnes som en skulder på toppens høyvinkel-side ved ca. 3,41 Å

35 (d) basert på en relativ intensitetsskala hvor den sterkeste linje i røntgenmønsteret er gitt en verdi på 100:

svak (w) er mindre enn 20

40 medium (m) er mellom 20 og 40

sterk (s) er større enn 40 men mindre enn 60, og
meget sterk (vs) er større enn 60.

4. Zeolitt ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 3,
5 k a r a k t e r i s e r t v e d at sammensetningen er
uttrykt ved formelen

100 XO_2 : lik eller mindre enn 4 Y_2O_3 : lik eller mindre
enn 8,0 $R_{(2/n)}O$.

10 5. Zeolitt ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 3 i
ubearbeidet form,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den har en sammenset-
ning uttrykt på vannfri basis (som molforhold av oksyd) ved
formelen:

15 100 XO_2 : lik eller mindre enn 10 Y_2O_3 : lik eller
mindre enn 10 Q : lik eller mindre enn 10 M_2O ;
hvor

Q er et polymetylen-alfa,omega-diammoniumkation med
formelen

20 $[(R_1R_2R_3) N (CH_2)_m N (R_4R_5R_6)]^{2+}$
hvor

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 og R_6 uavhengig av hverandre er
 C_1 - til C_3 -alkyl, og
m er i området 7 til 14, og

25 M er et alkalimetallkation og/eller ammonium.

6. Zeolitt ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at X er silisium og Y er
aluminium.

30

7. Zeolitt ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 4 og
6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den er i sin
hydrogen-, ammonium- eller metallholdige form.

35

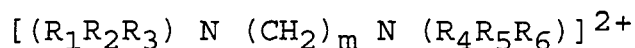
8. Zeolitt ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at R er eller innbefatter
hydrogen, og at den har en sorptiv kapasitet for cykloheksan

på minst 10 vekt% ved et relativt trykk på 0,5 og ved en temperatur på 26,7°C.

9. Fremgangsmåte for fremstilling av zeolitt NU-87 som angitt i krav 1,

karakterisert ved at den omfatter omsetting av en vandig blanding som omfatter en kilde for minst ett oksyd XO_2 , hvor X er silisium og/eller germanium, og minst ett nitrogenholdig organisk kation Q, hvor Q er et poly-

metylen-alfa,omega-diammoniumkation med formelen:



hvor

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 og R_6 uavhengig av hverandre er C_1 - til C_3 -alkyl, og

m er i området 7 til 14,

eller en forløper derav, eventuelt en kilde for minst ett oksyd Y_2O_3 hvor Y er ett eller flere av aluminium, jern, gallium, bor, titan, vanadium, zirkonium, molybden, arsen, antimon, krom og mangan, og eventuelt en kilde for énverdige kationer,

idet blandingen har den molare sammensetning:

XO_2/Y_2O_3 ved minst 10

$[R_{(1/n)}]OH/XO_2$ i området 0,01 til 2

H_2O/XO_2 i området 1 til 500

Q/XO_2 i området 0,005 til 1

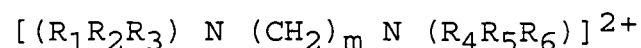
L_pZ/XO_2 i området 0 til 5

hvor R er et kation med valens n som kan innbefatte Q og/eller M, L_pZ er et salt hvor Z er et anion med valens p og L er et alkalimetall- eller ammoniumion, og

hvor M er et alkalimetallkation og/eller et ammoniumion, og omsettingen fortsettes inntil produktet inneholder en hovedandel av NU-87, idet reaksjonsblandingens ytterligere eventuelt omfatter et kim-materiale.

10. Fremgangsmåte som angitt i krav 9,

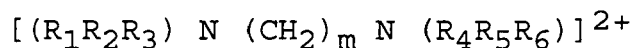
karakterisert ved at Q er et polymetylen-alfa, omega-diammoniumkation med formelen:



hvor m er i området 10 til 12,

eller en forløper derav.

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 9,
k a r a k t e r i s e r t v e d at Q er et polymetylen-
5 alfa, omega-diammoniumkation med formelen:



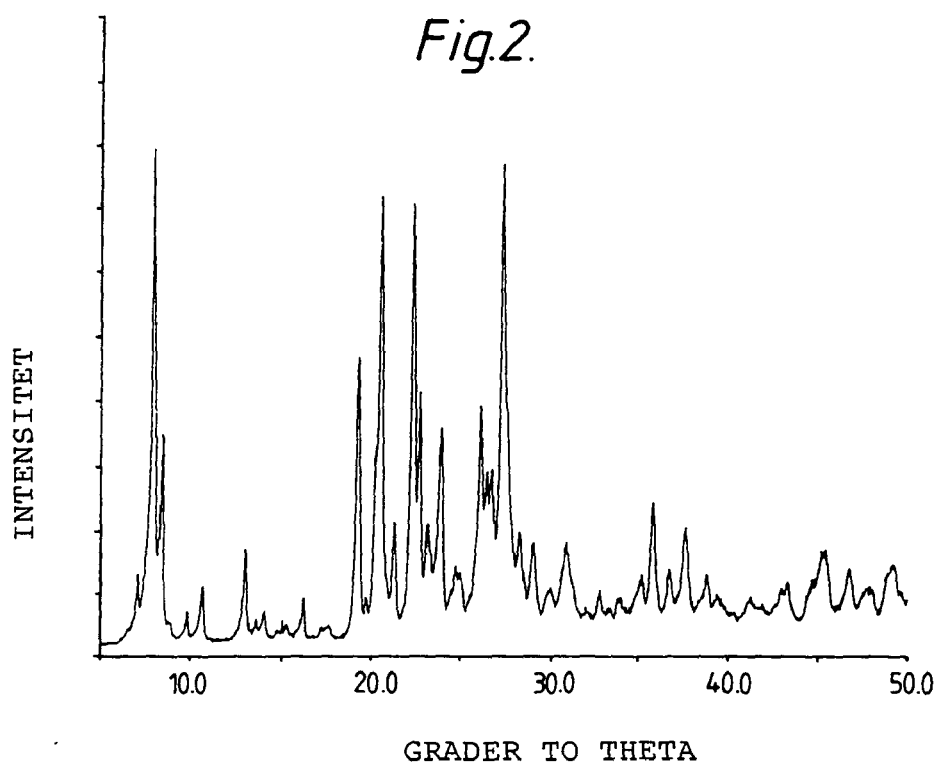
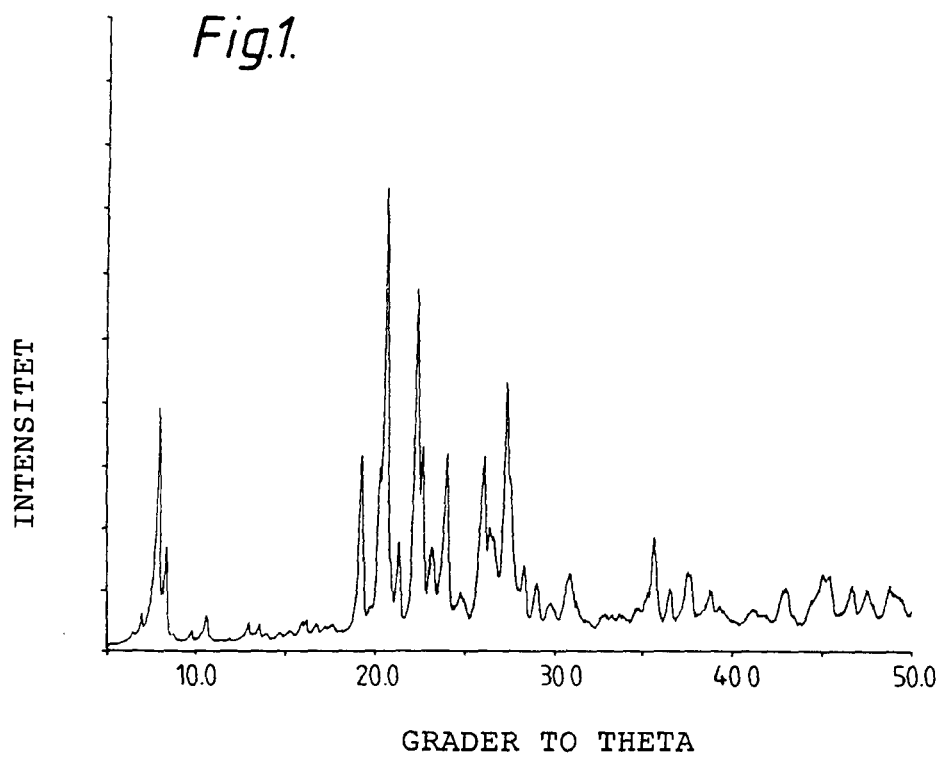
hvor m er i området 7 til 9,
eller en forløper derav.

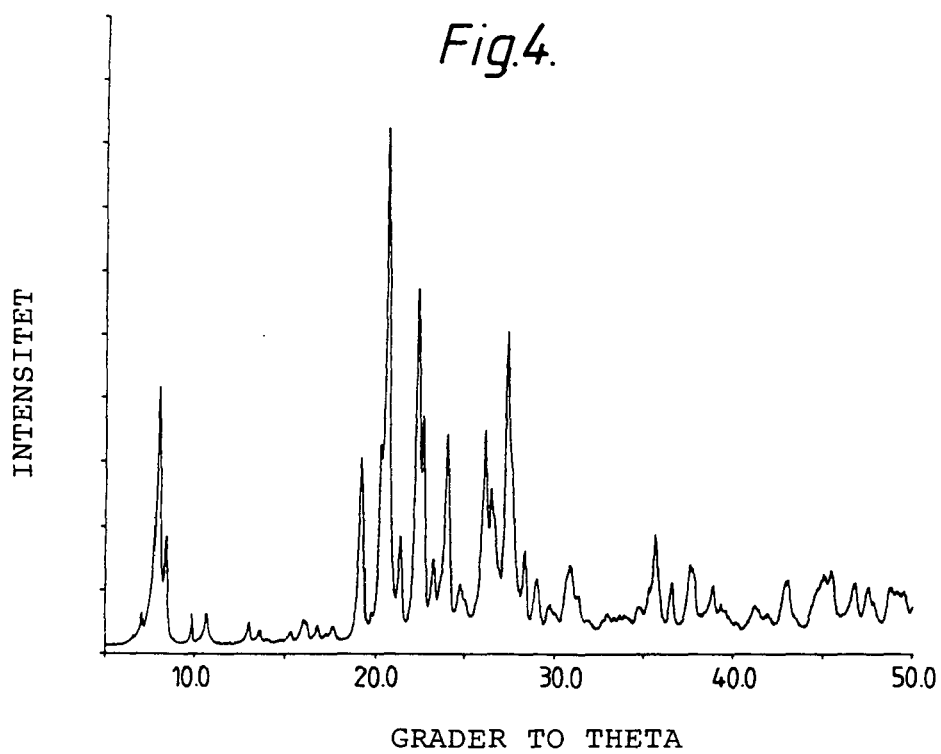
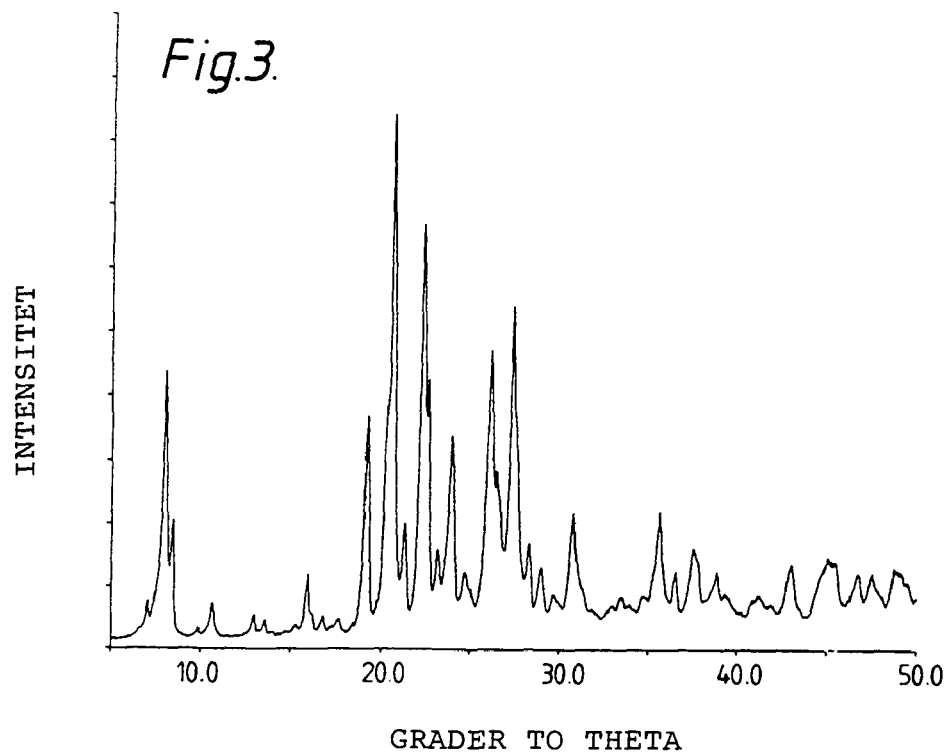
- 10 12. Fremgangsmåte som angitt i hvilket som helst av kravene
9 til 12,
k a r a k t e r i s e r t v e d at R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 og
 R_6 hver er metyl.

- 15 13. Fremgangsmåte som angitt i krav 9 for fremstilling av
hydrogen-formen av zeolitt NU-87,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter:

- (i) eventuelt kalsinering av ubearbeidet zeolitt NU-87,
og
20 (ii) ionebytting med en syre eller med en løsning av et
ammoniumsalt.

14. Anvendelse av zeolitt NU-87 for separering av et
organisk materiale fra en løsning som omfatter organisk
25 materiale og vann, hvor løsningen bringes i kontakt med
zeolitt NU-87.





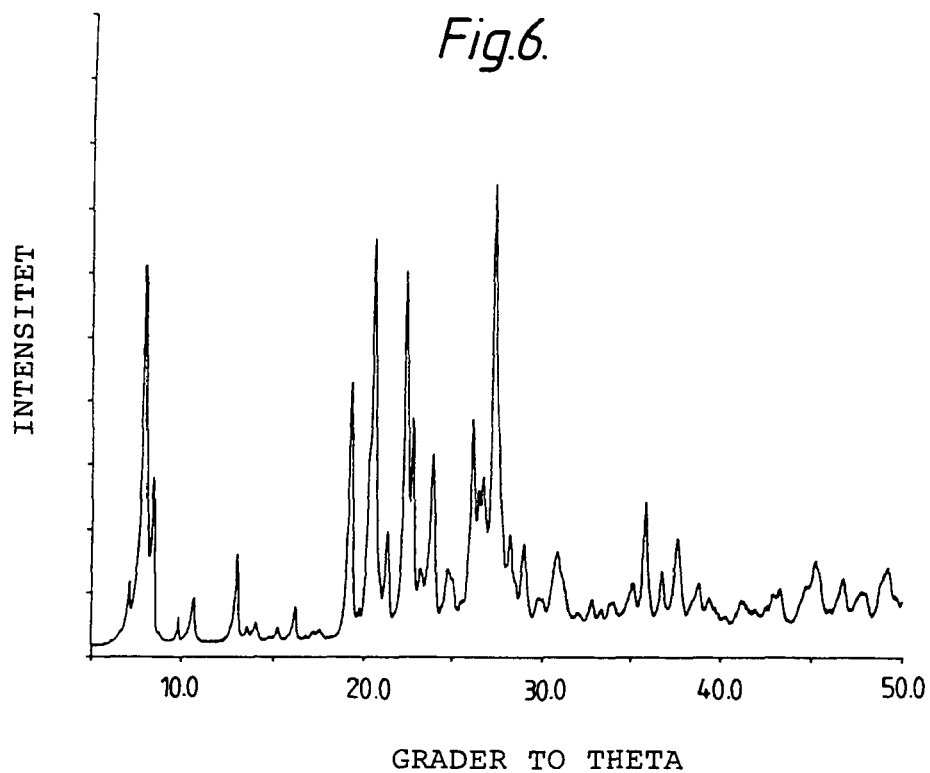
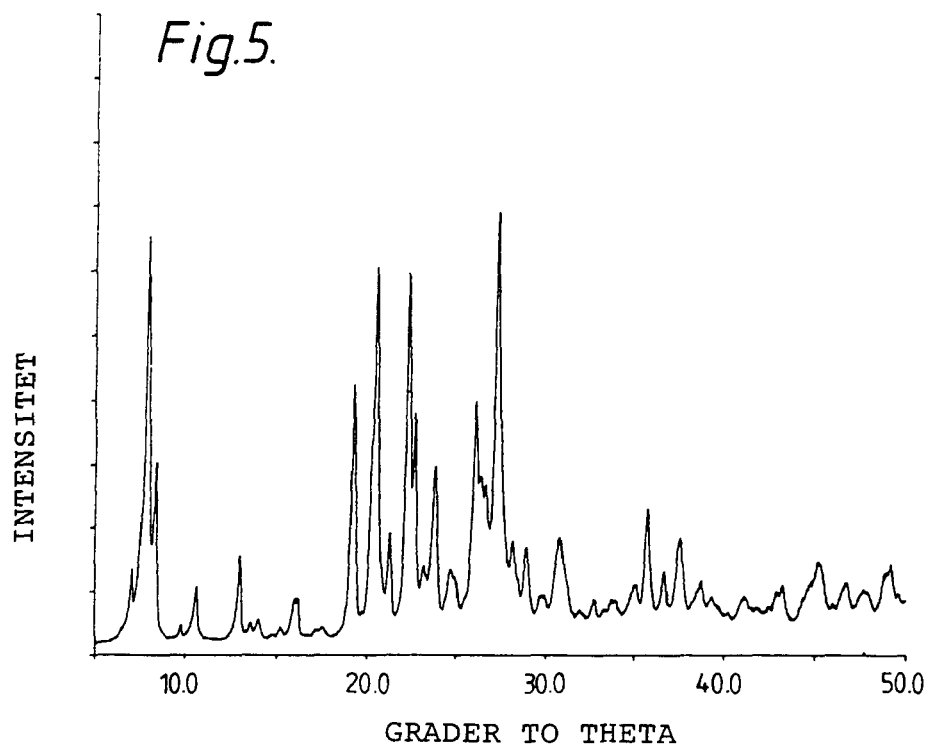


Fig.7.