(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 149326 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 0095/84

(51) Int.Cl.⁴: B 01 J 29/06

(22) Indleveringsdag: 10 jan 1984

(41) Alm. tilgængelig: 11 jul 1985

(44) Fremlagt: 05 maj 1986

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: –

(71) Ansøger: HALDOR *TOPSØE A/S; Lyngby, DK.

(72) Opfinder: Jørgen *Topp-Jørgensen; DK.

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorer til anvendelse ved ethersyntese

(57) Sammendrag:

95-84

En katalysator til brug ved katalytisk dehydratisering af alkoholer til dannelse af ethere fremstilles ved at et krystallinsk aluminasilicat ved en temperatur under 800°C, fortrinsvis på 320-800°C bringes i kontakt med en eller flere nitrogenholdige baser, fortrinsvis lavmolekylære sådanne som ammoniak eller lavalkylaminer, indtil størst mulig absorption deraf er sket, hvorpå der ved en temperatur på 320-800°C, fortrinsvis 400-600°C, ledes en inert gasstrøm over det behandlede aluminasilicat til delvis desorption af den eller de absorberede nitrogenbaser og indtil desorptionen hører op.

De ubehandlede krystallinske aluminasilikater, fortrinsvis smectit eller en zeolit, især zeolit H-ZSM-S, er kendt som katalysatorer til dannelse af ethere ud fra alkoholer, men katalyserer også en række sidereaktioner såsom dannelse af carbonhydrider og afsættelse af "coke" bestående af polymerisationsprodukter og/eller kul. Behandlingen med nitrogenbaser deaktiverer aluminasilicatet, dels med hensyn til etherdannelsen, men mest med hensyn til sidereaktionerne, idet der sker en blokering af de aktive centre. Desorptionen med inertgassen retablerer aktiviteten for etherdannelsen i næsten fuldt omfang, men næsten ikke sidereaktionerne. Der opnås derfor længere levetid for katalysatoren samt et reaktionsprodukt med lavere indhold af biprodukter.

149326

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorer til anvendelse ved ethersyntese eller processer i hvilke indgår ethersyntese. Opfindelsen angår mere specifikt en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne katalysatorer ved behandling af krystallinske aluminasilicater med nitrogenholdige baser.

Der kendes talrige katalysatorer med aktivitet for katalytisk omsætning af alkoholer til ethere, såkaldte sure dehydratiseringskatalysatorer. Som eksempler på kendte sure dehydratiseringskatalysatorer kan nævnes alumina, f.eks. γ-alumina, silica, alumina-silica blandinger og krystallinske aluminasilicater, f.eks. zeolitter og smectitter. Et fælles træk ved de fleste kendte sure dehydratiseringskatalysatorer, hvis aktivitet er tilstrækkeligt høj til industriel anvendelse, er en kort levetid på grund af hurtig deaktivering. En anden ulempe ved de fleste kendte sure dehydratiseringskatalysatorer er, at de samtidig katalyserer sidereaktioner, hvilket fører til uønsket højt indhold af biprodukter i de fremstillede ethere.

Fremstilling af ethere ud fra alkoholer gennemføres ved forhøjet tryk og forhøjet temperatur og under tilstedeværelse af de nævnte sure dehydratiseringskatalysatorer og forløber efter den almene reaktionsligning:

(1) $$R^1OH + R^2OH \rightarrow R^1OR^2 + H_2O$$

hvor R^1 og R^2 kan være ens eller forskellige og hver betyde eventuelt substituerede alkyl-, aryl- eller aralkylgrupper. Samtidig med den ovenstående ønskede reaktion (1) forløber imidlertid også uønskede sidereaktioner, som bl.a. forårsager dannelse af carbonhydrider og deaktivering af den anvendte katalysator ved aflejring af såkaldt "coke" bestående af polymerisationsprodukter og/eller kul. Indhold af carbonhydrider i de fremstillede ethere er i sig selv uønsket. Deaktivering af katalysatoren som følge af coke-aflejring er imidlertid langt alvorligere, idet det er en selvforstærkende proces, som hurtigt nødvendiggør udskiftning eller regenerering af katalysatoren. Der er udført omfattende forsøg

især for at finde katalysatorer med større selektivitet for etherdannelse og med mindre tilbøjelighed til coke-dannelse og endvidere for at fastlægge optimale procesbetingelser. For de krystallinske aluminasilicaters vedkommende er der f.eks. gjort talrige forsøg på at frembringe forbedrede egenskaber ved at variere porestrukturen og/eller ved at indbygge atomer af andre grundstoffer i krystalgitteret. Hidtil har disse forsøg imidlertid været uden større succes.

Der har tidligere været gennemført talrige forsøg med behandling af forskellige katalysatorer, bl.a. krystallinske aluminasilicater med forskellige reagenser, bl.a. forskellige nitrogenholdige baser. Det er ved disse forsøg vist, at de nitrogenholdige baser bindes til (forgifter) katalysatorernes sure aktive centre og derved i udstrakt grad blokerer den katalytiske aktivitet af disse. Det er således kendt, at behandling af krystallinske aluminasilicater med nitrogenholdige baser resulterer i, at disse katalysatorer, som i ubehandlet tilstand har katalytisk aktivitet for bl.a. den ovennævnte reaktion (1) ikke længere eller kun i ringe grad udviser denne aktivitet. Det er endvidere vist, at blokering af de aktive centre med nitrogenholdige baser forløber til stor fuldstændighed. Behandling af katalysatorer indeholdende sure aktive centre med f.eks. ammoniak er derfor også anvendt i den analytiske kemi, idet den af katalysatoren optagne mængde af f.eks. ammoniak muliggør en ret nøjagtig bestemmelse af antallet af sure aktive centre i den pågældende katalysator (N. Topsøe, K. Pedersen, E.G. Derouane, J. Catal. 70, 41-52 (1981)).

Det har nu ifølge opfindelsen vist sig, at det ved en særlig behandling af i og for sig kendte krystallinske aluminasilicater er muligt at bibringe disse en mindre deaktiveringshastighed og dermed en længere levetid og samtidig ved anvendelse af disse at opnå et reaktionsprodukt med lavere indhold af biprodukter. Ifølge opfindelsen underkastes de krystallinske aluminasilicater behandling med nitrogenholdige baser under de nedenfor angivne særlige betingelser.

Det har ifølge opfindelsen overraskende vist sig, at det er muligt at gennemføre en partiel blokering af de aktive centre i krystallinske aluminasilicater med nitrogenholdige baser, hvorved der opnås en selektiv blokering af forskellige sure aktive centre i katalysatoren. Der sker således hovedsagelig en blokering af de aktive centre, der er ansvarlige for carbonhydriddannelse, medens de aktive centre, der katalyserer etherdannelse efter den ovenstående reaktion (1), i langt mindre udstrækning blokeres.

Den foreliggende opfindelse angår således en fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorer til anvendelse ved fremstilling af ethere ved katalytisk dehydratisering af alkoholer, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at et krystallinsk aluminasilicat behandles ved en temperatur på under 800°C, fortrinsvis på 320-800°C ved at bringe det i kontakt med en eller flere nitrogenholdige baser, indtil den opnåelige absorption deraf har fundet sted, hvorefter det således behandlede krystallinske aluminasilicat efterbehandles ved at lede en strøm af en inert gas over dette ved en temperatur på 320-800°C, fortrinsvis 400-600°C til desorption af en del af den eller de absorberede nitrogenholdige baser, idet efterbehandlingen fortsættes, indtil desorption ikke længere finder sted.

Behandlingen ifølge opfindelsen af et krystallinsk aluminasilicat kan gennemføres ved at bringe dette i kontakt med en eller flere nitrogenholdige baser eller en eller flere opløsninger eller fortyndinger deraf ved en temperatur på 320-800°C eller ved lavere temperatur efterfulgt af en opvarmning til 320-800°C. Den nødvendige behandlingstid afhænger af arten af det krystallinske aluminasilicat, arten og koncentrationen af den eller de anvendte nitrogenholdige base(r), temperaturen samt det benyttede tryk. Trykket kan f.eks. være fra 1 til 100 bar og er uvæsentligt bortset fra dets indflydelse på behandlingstiden. Anvendelige nitrogenholdige baser omfatter generelt sådanne, hvis molekylstørrelse muliggør indtrængen i det krystallinske aluminasilicats poresystem, især ammoniak og lavalkylaminer. De nitrogenholdige baser kan

anvendes i ren form eller i form af væskeformige opløsninger men anvendes dog fortrinsvis som gasformige fortyndinger, f.eks. sådanne indeholdende fra ca. 0,5 til 10 mol% base. Som opløsningsmidler kan anvendes lavmolekylære, inerte uorganiske eller organiske opløsningsmidler, f.eks. vand. Som gasformige fortyndingsmidler kan anvendes lavmolekylære, inerte uorganiske eller organiske forbindelser, som er gasformige ved den anvendte temperatur og det anvendte tryk.

Behandlingen med nitrogenholdig base efterfølges af en efterbehandling, hvorunder det behandlede krystallinske aluminasilicat skylles ved at lede en strøm af en inert gas over dette. I tilfælde af, at behandlingen er gennemført ved en temperatur i området fra 320 til 800°C, gennemføres efterbehandlingen ligeledes ved en temperatur i dette område. I tilfælde af, at behandlingen er gennemført ved en temperatur på under 320°C, gennemføres efterbehandlingen ved en temperatur i området fra 320 til 800°C.

Koncentrationen af den til behandlingen anvendte nitrogenholdige base er ikke kritisk, idet det er således, at en høj koncentration muliggør en kort behandlingstid men samtidig kræver en forholdsvis langvarig skylning med inert gas, hvorimod en lav koncentration kræver en lang behandlingstid men samtidig muliggør en forholdsvis kortvarig skylning.

Som det fremgår af det ovenstående, er den kritiske behandlingsparameter således den temperatur, hvorved efterbehandlingen afsluttes.

Valg af behandlingstemperatur i området 320-800°C afhænger af de ønskede katalysatoregenskaber. Lav behandlingstemperatur giver således lav deaktiveringshastighed og forholdsvis lav aktivitet for etherdannelse, medens høj behandlingstemperatur giver højere deaktiveringshastighed men samtidig højere aktivitet for etherdannelse. Det har i praksis vist sig, at en behandlingstemperatur i området 400-600°C i de fleste tilfælde vil give katalysatorer med de ønskede egenskaber.

Den ovenfor beskrevne behandling ifølge opfindelsen giver en katalysator med næsten uændret aktivitet for etherdannelse men med stærkt nedsat aktivitet for carbonhydriddannelse og stærkt nedsat deaktiveringshastighed.

Den gunstige effekt af behandlingen er uventet på baggrund af den kendte teknik, idet man ikke kunne forvente, at en delvis blokering af de aktive centre i et krystallinsk aluminasilicat samtidig ville resultere i en katalysator med øget selektivitet for de ønskede reaktioner.

Ved behandling af et krystallinsk aluminasilicat med en nitrogenholdig base, f.eks. ammoniak ved lavere temperatur sker der som beskrevet i litteraturen en blokering af katalysatorens aktive centre, som også medfører en så væsentlig nedsættelse af katalysatorens aktivitet for etherdannelse, at katalysatoren i praksis vil være uanvendelig til dette formål. Blokeringen er ifølge litteraturen irreversibel, og det er derfor overraskende, at det ifølge opfindelsen er muligt at basebehandle ved lav temperatur, f.eks. ved stuetemperatur, til praktisk taget fuldstændig blokering af katalysatorens aktive centre og derefter at genoprette katalysatorens etherdannelsesaktivitet ved efterfølgende opvarmning til en temperatur på 320-800°C.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede katalysatorer kan som nævnt anvendes til fremstilling af ethere ud fra alkoholer.

På grund af katalysatorens ringe tendens til deaktivering er det muligt at gennemføre omsætningen af alkoholer til ethere ved højere sluttemperatur end tilfældet er ved anvendelse af konventionelle katalysatorer. Den højere sluttemperatur er fordelagtig, idet den muliggør udnyttelse af reaktionsvarmen til produktion af højtryksdamp.

I visse tilfælde vil det imidlertid være fordelagtigt at integrere en proces til fremstilling af en alkohol med en proces til videre omsætning af denne alkohol til en

ether. Som et eksempel på en fordelagtig anvendelse af denne integration skal nævnes fremstilling af syntetiske carbonhydrider (f.eks. benzin) ud fra fossile råmaterialer. Fremstillingen gennemføres ved en række procestrin, hvoraf ét er omsætning af en syntesegas indeholdende carbonoxider og hydrogen til methanol (MeOH), og et andet kan være omsætning af dette methanol til dimethylether (DME). Disse to trin forløber efter reaktionsligningerne:

(2) $CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$

(3) $2CH_3OH \longrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$

idet der samtidig indstiller sig ligevægt for shiftreaktionen:

(4) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

Det er tidligere vist, at det kan være fordelagtigt at gennemføre reaktionerne (2), (3) og (4) i samme reaktor under tilstedeværelse af egnede katalysatorer (DK patentskrift nr. 147.705. Som eksempler på kendte katalysatorer for reaktionerne (2) og (4) kan nævnes oxider af zink og chrom, oxider af zink og aluminium, oxider af kobber, chrom og zink eller oxider af kobber, zink og aluminium. De nævnte metaloxider kan anvendes som en fysisk blanding, eller der kan anvendes komplekse oxider, hvor de to eller tre oxider er kemisk og/eller fysisk kombineret i én oxidisk struktur. Eksempler på kendte katalysatorer for reaktionen (3) er nævnt ovenfor. Ved at anvende en katalysator ifølge den foreliggende opfindelse for reaktionen (3) opnås imidlertid betydelige fordele, som det vil fremgå af det ovenstående.

Katalysatorerne kan anvendes i form af en blanding af partikler indeholdende en katalysator med aktivitet for reaktionerne (2) og (4) og partikler indeholdende en katalysator ifølge den foreliggende opfindelse med aktivitet for reaktionen (3), eller de kan anvendes i form af partikler, der hver især indeholder begge typer katalysatorer.

Opfindelsen vil i det følgende blive nærmere belyst ved hjælp af eksempler.

Eksempel 1

3 g zeolit, H-ZSM-5 (H-ZSM-5 er den kommercielle betegnelse for en af Mobil Oil fremstillet zeolitkatalysator), kalcineredes (til fjernelse af eventuel fugtighed) i en glasreaktor i 1 time ved 550°C i en strøm af rent N_2 ved atmosfærisk tryk. Derefter indstilledes temperaturen i glasreaktoren til 250°C, NH_3-behandlingstemperaturen. Ved denne temperatur og atmosfærisk tryk tilledtes en strøm af N_2 indeholdende 0,5 vol.% NH_3. Denne behandling fortsattes i ½ time, efter at NH_3-koncentrationen i afgangsstrømmen var nået op på 0,5 vol.%. NH_3-tilførslen blev så afbrudt, og reaktor systemet skylledes med rent N_2 ved samme temperatur og tryk, indtil NH_3 ikke længere kunne konstateres i afgangssystemet. Derefter afkøledes reaktoren til stuetemperatur. Den i dette eksempel beskrevne fremgangsmåde blev gentaget på yderligere 10 H-ZSM-5 prøver, dog således at NH_3-behandlingstemperaturen varierede fra 275-650°C.

Katalysatorerne blev alle efter behandlingen analyseret for NH_3. Disse analyseresultater er vist i tabel 1. Her som i det følgende er koncentrationsangivelsen ppm på vægtbasis.

Tabel 1

Behandlingstemperatur °C	Indhold af NH_3 ppm
250	3860
275	2850
300	2820
325	1590
350	955
400	795
450	620
500	535
550	260
600	245
650	185

Eksempel 2

3 g zeolit, H-ZSM-5, kalcineredes i en glasreaktor i 1 time ved 550°C i en strøm af rent N_2 ved atmosfærisk tryk.

Den således fremstillede DME-katalysator blandedes med en kobberbaseret MeOH-katalysator i vægtforholdet 1:1. Katalysatorblandingen anbragtes i en mikroreaktor med en indre diameter på 10 mm. Efter reduktion af MeOH-katalysatoren afprøvedes katalysatoren ved følgende betingelser:

Tryk: 60 kg/cm^{2}g
Temperatur: 280°C isotermt
Flow: 5,5 Nl/h/g katalysator
Føde gas: en blanding af 5,0 vol.% CO, 3,5 vol.% CO_2, 3,0 vol.% Ar, 88,5 vol.% H_2

Forsøgsresultaterne fremgår af tabel 2.

Tabel 2

Tid	Konversion af CO + CO_2	Afstand til MeOH ligevægt	DME
Timer	%	°C	Vol.%
30	51,8	1	2,9
239	38,4	33	2,0
355	31,0	58	1,3
509	26,2	65	1,1

For Tabel 2 samt for de nedenstående tilsvarende tabeller gælder følgende:

Første kolonne angiver antallet af timer, som er forløbet fra forsøgets start.

Anden kolonne angiver, hvor stor en del af det samlede indhold af CO og CO_2 der omsættes ved passage af reaktoren.

Tredje kolonne angiver afstand til MeOH ligevægt, d.v.s. den ligevægtstemperatur, der svarer til gassammensætningen efter passage gennem reaktoren, minus den faktiske temperatur.

Fjerde kolonne angiver indholdet af DME i den omsatte gas.

Eksempel 3

3500 g zeolit, H-ZSM-5, anbragtes i en rørformet reaktor med 100 mm indre diameter. Katalysatoren opvarmedes til 540°C i en strøm af rent N_2 ved atmosfærisk tryk. Ved samme temperatur og tryk tilsattes NH_3 til N_2-strømmen, således at strømmen indeholdt ca. 2 vol.% NH_3. Denne behandling fortsattes i ½ time, efter at NH_3-koncentrationen i afgangsstrømmen var nået op på 2%. NH_3-tilførslen blev så afbrudt, og reaktorsystemet skylledes med N_2 ved samme temperatur og tryk, indtil NH_3 ikke længere kunne konstateres i afgangssystemet. Derefter afkøledes katalysatoren til stuetemperatur. NH_3-indholdet i zeolitten analyseredes til 545 ppm.

Den således fremstillede DME-katalysator blandedes med en kobberbaseret MeOH-katalysator i vægtforholdet 2:3. Katalysatorblandingen anbragtes i et reaktorsystem som i eksempel 2 og afprøvedes ved de samme betingelser. Forsøgsresultaterne fremgår af tabel 3.

Table 3

Tid	Konversion af CO + CO_2	Afstand til MeOH ligevægt	DME
Timer	%	°C	Vol.%
52	71,3	-5	2,9
296	68,6	-6	2,8
437	68,1	-2	2,8
725	68,1	-3	2,7

Eksempel 4

3 g zeolit, H-ZSM-5, behandledes som i eksempel 1 med en NH_3-behandlingstemperatur på 525°C. Den således fremstillede DME-katalysator blandedes med en kobberbaseret MeOH-katalysator i vægtforholdet 1:1. Katalysatorblandingen afprøvedes som i eksempel 1. Forsøgsresultaterne fremgår af tabel 4.

Tabel 4

Tid	Konversion af CO + CO_2	Afstand til MeOH ligevægt	DME
Timer	%	°C	Vol.%
19	69,2	-7	3,1
202	67,2	-3	2,9
409	68,5	-1	2,7

Eksempel 5

1,5 g zeolit, H-ZSM-5, opvarmedes i en glasreaktor til 500°C i strøm af tørt H_2. Temperaturen opretholdtes i 1 time, hvorefter katalysatoren afkøledes til stuetemperatur, stadig i en strøm af tørt H_2. Ved stuetemperatur mættedes H_2-strømmen med n-butylamin. Ialt pådampedes 0,5 ml n-bulytamin. Da afgangsstrømmen var fri for n-butylamin, opvarmedes katalysatoren i en strøm af tørt H_2 til 250°C (efterbehandlingstemperaturen), som opretholdtes i ½ time. Derefter afkøledes katalysatoren. Efter behandlingen analyseredes zeolittens N-indhold til 4200 ppm N. Den ubehandlede zeolits N-indhold var analyseret til 100 ppm N. Den således fremstillede DME-katalysator blandedes med MeOH-katalysator i vægtforholdet 40:60. Katalysatoren afprøvedes på samme måde som i eksempel 2. Forsøgsresultaterne fremgår af tabel 5.

Tabel 5

Tid	Konversion af CO + CO_2	Afstand til MeOH ligevægt	DME
Timer	%	°C	Vol.%
3	65,5	-5	2,5
103	61,3	-2	2,1
246	60,4	-3	2,0
416	58,9	-2	1,8
605	56,3	-1	1,6

Eksempel 6

1,5 g zeolit, H-ZSM-5, behandledes på samme måde som i eksempel 5, dog var efterbehandlingstemperaturen 500°C.

Efter behandlingen analyseredes zeolittens N-indhold til 1330 ppm N. Den ubehandlede zeolits N-indhold analyseredes til 100 ppm N. Den således fremstillede DME-katalysator blandedes med MeOH-katalysator i vægtforholdet 40:60. Katalysatoren afprøvedes på samme måde som i eksempel 2. Forsøgsresultaterne fremgår af tabel 6.

Tabel 6

Tid	Konversion af $CO + CO_2$	Afstand til MeOH ligevægt	DME
Timer	%	°C	Vol.%
5	69,2	-7	2,9
159	67,6	0	2,7
603	67,7	-1	2,5
940	65,5	5	2,5

Eksempel 7

10 g Y-zeolit behandledes på samme måde som zeolitten, H-ZSM-5, i eksempel 3. NH_3-indholdet i zeolitten analyseredes til 1890 ppm NH_3. Den således fremstillede DME-katalysator blandedes med MeOH-katalysator i vægtforholdet 1:1. Katalysatoren afprøvedes på samme måde som i eksempel 2. Forsøgsresultaterne fremgår af tabel 7.

Tabel 7

Tid	Konversion af CO + CO_2	Afstand til MeOH ligevægt	DME
Timer	%	°C	Vol.%
17	68,6	-6	2,7
250	65,5	1	2,5
358	66,6	-1	2,7
484	65,0	3	2,6
894	59,4	11	2,3

Eksempel 8

10 g smectit på H-form behandledes på samme måde som zeolitten, H-ZSM5, i eksempel 3. Den således fremstillede DME-katalysator blandedes med MeOH-katalysator i vægtforholdet 60:40. Katalysatoren afprøvedes som i eksempel 2. Forsøgsresultaterne er gengivet i tabel 8.

Tabel 8

Tid	Konversion af $CO + CO_2$	Afstand til MeOH ligevægt	DME
Timer	%	°C	Vol.%
6	67,8	-5	2,6
154	58,3	-4	1,6
322	58,7	-5	1,6
581	57,9	-6	1,6

Eksempel 1 viser, hvorledes den optagne mængde af NH_3 afhænger af temperaturen.

Eksempel 2 er et sammenligningseksempel, som viser, hvor hurtigt ubehandlet H-ZSM-5 deaktiverer.

Eksempel 3 og 4 viser den lave deaktiveringshastighed for NH_3-behandlet H-ZSM-5 dels i pilotskala og dels i laboratorieskala.

Eksempel 5 og 6 viser behandling af H-ZSM-5 med n-butylamin samt efterbehandlingstemperaturens indflydelse på den opnåede katalysators egenskaber.

Eksempel 7 viser de opnåede resultater ved behandling af en anden type zeolit, Y-zeolit.

Eksempel 8 viser de opnåede resultater ved behandling af en smectit.

Patentkrav

1. Fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorer til anvendelse ved fremstilling af ethere ved katalytisk dehydratisering af alkoholer, k e n d e t e g n e t ved, at et krystallinsk aluminasilicat behandles ved en temperatur på under 800°C ved at bringe det i kontakt med en eller flere nitrogenholdige baser, indtil den opnåelige absorption deraf har fundet sted, hvorefter det således behandlede krystallinske aluminasilicat efterbehandles ved at lede en strøm af en inert gas over dette ved en temperatur på 320-800°C til desorption af en del af den eller de absorberede nitrogenholdige baser, idet efterbehandlingen fortsættes, indtil desorption ikke længere finder sted.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at behandlingen gennemføres med ammoniak.

3. Fremgangsmåden ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at behandlingen gennemføres med en lavalkylamin.

4. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at behandlingen gennemføres ved en temperatur på 320-800°C.

5. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at efterbehandlingen gennemføres ved en temperatur på 400-600°C.

6. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at behandlingen gennemføres ved atmosfærisk tryk.

7. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, efterbehandlingen gennemføres ved atmosfærisk tryk.

8. Fremgangsmåde ifølge et af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at det krystallinske aluminasilikat er en zeolit.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at zeolitten er H-ZSM-5.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 1-7, k e n d e t e g n e t ved, at det krystallinske aluminasilicat er en smectit.

Fremdragne publikationer: