

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 831727 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **831727**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.05.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.05.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.11.1983**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

18.05.1982 US 379,424

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Mobil Oil Corp, 150 East 42nd Street, New York, N.Y. 10017, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • La Pierre, Rene Bernard, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Partridge, Randall David, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Reischman, Paul Thomas, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä happostabiilien seoliittien valmistamiseksi ja sillä valmistetut runsaasti piioksidia sisältävät seoliittit.

Förfarande för framställning av syrastabila zeoliter och därmed framställda zeoliter med hög kiseloxidkiseloxidhalt.

Menetelmä happostabiilien zeoliittien valmistamiseksi ja sillä valmistetut runsaasti piidioksidia sisältävät zeoliitit

Tämä keksintö koskee menetelmää happostabiilien zeoliittien, erityisesti faujasiittiryhmän zeoliittien valmistamiseksi.

Zeoliitit ovat tunnettuja materiaaleja, joiden on havaittu olevan erittäin hyödyllisiä öljynjalostusoperaatioissa. Tunnetuista zeoliittityypeistä suurihuokoisia zeoliitteja, joista tyypillisiä esimerkkejä ovat faujasiittizeoliitit, on käytetty laajasti sellaisiin prosesseihin kuin esimerkiksi krakkaukseen, hydrokrakkaukseen, isomerointiin ja alkylointiin, kuten on esitetty US-patenteissa 4 137 152 ja 3 804 747. On kuitenkin havaittu, että vaikka monilla näistä zeoliiteista on tyydyttävää aktiivisuutta näille ja muille reaktioille, niiltä saattaa puuttua stabiilisuutta. Zeoliitti Y, jota on käytetty laajalti krakkausprosesseihin, on erityisen merkittävä tässä suhteessa, koska sillä on hyvä krakkausaktiivisuus, mutta suhteellisen huono stabiilisuus ja on tehty yrityksiä parantaa tätä stabiilisuutta. Eräs zeoliitti Y:n muoto, jolla on mielenkiintoa tässä suhteessa, on muoto, josta käytetään nimitystä "ultrastabiili Y", jota on kuvattu US-patenteissa 3 293 192 ja 3 402 996 ja joka valmistetaan peräkkäin emäsvaihtamalla Y-tyypin zeoliitti ammoniumioneilla ja kalsinoimalla sitten zeoliitti, minkä jälkeen emäsvaihto- ja kalsinointiprosessi toistetaan. Ioninvaihdon ja lämpökäsittelyn peräkkäisyys johtaa yksikkökennon kutistumiseen ja tämän arvellaan johtavan tämän zeoliittimuodon hyvään stabiilisuuteen. Toista prosessia tyypin Y zeoliittien stabiloitujen muotojen valmistamiseksi kuvataan US-patentissa 4 218 307, joka perustuu harvinaisella maa-metallilla vaihdetun zeoliitti Y:n dealuminointiin mineraalilihapolla.

On havaittu, että zeoliittien stabiilisuus saattaa olla verrannollinen niiden piidioksidi/alumiinioksidisuhteeseen suurempien suhteiden johtaessa suurempaan lämpö-, höyry- ja happostabiilisuuteen. Tämän valossa on ehdotettu erilaisia menetelmiä zeoliittien stabiilisuuden parantamiseksi dealuminoinnilla - rakenteellisen alumiinioksidin poistolla. US-patentissa 3 591 488 paljastetaan menetelmä faujasiitti-zeoliittien dealuminoimiseksi höyryttämällä. US-patentissa 3 367 884 paljastetaan menetelmä, jossa kuten US-patentissa 4 218 307 käytetään hyväksi alun esistabilointivaihetta ennenkuin zeoliitti saatetaan kosketukseen hapon kanssa rakenteellisen alumiinin poistamiseksi. NL-patentissa 6 704 534 käytetään myös alussa hyväksi esistabilointia höyryttämällä.

Syy, miksi näitä esistabilointivaiheita käytetään on, että zeoliitit, joilla alunperin on suhteellisen pieni piidioksidi/alumiinioksidisuhde, ovat epästabiileja hapolle: kosketus vahvoin mineraalihappoihin pyrkii aikaansaamaan kiderakenteen romahduksen. Vaikka voidaan ryhtyä toimiin tämän romahduksen välttämiseksi, esimerkiksi kuten US-patentissa 3 691 099 kuvataan, lisäämällä enemmän vaihtokelpoisia kationeja happoon, jää jäljelle ongelma, että vähän piidioksidia sisältävät zeoliitit ovat suhteellisen epästabiileja hapolle ja olisi toivottavaa löytää jokin helppo tapa stabiloida ne niin, että voitaisiin käyttää yksinkertaista happouuttotekniikkaa alumiinin poistamiseksi ja tuottamaan näin zeoliittia, jolla on suhteellisesti suurempi piidioksidi/alumiinioksidisuhde ja parempi termien stabiilisuus.

Aikaisempina vuosina on tehty ehdotuksia ultrastabiilin zeoliitti Y:n valmistamiseksi kalsinoimalla syvässä kerroksessa tai höyryn läsnäollessa, kuten on esitetty esimerkiksi US-patentissa 3 293 192, jossa NH_4 -Y:tä kalsinoidaan korkeissa lämpötiloissa (700-825°C) useita tunteja suu-

rella höyryn osapaineella. Toisessa menetelmässä, jonka sanotaan johtavan ultrastabiilin zeoliitti Y:n muodostumiseen, käytetään zeoliitin ammoniummuodon kalsinointia käyttäen pientä lämmitysnopeutta välillä 500-600°C: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 743 (1980). Nämä ultrastabiilit zeoliitit eivät kuitenkaan ole stabiileja vahvoilla mineraalihapoilla tapahtuvan uuton aikana ja tämän vuoksi jää jäljelle ongelma tuottaa zeoliitin happostabiili muoto.

Menetelmää, joka todella johti happostabiilin zeoliitti Y:n muodostukseen, on Scherzer kuvannut artikkelissaan J. Catal. 54, 285 (1978). Menetelmässä, joka perustui zeoliitin itsehöyrytykseen suljetussa astiassa, oli se päähaikka, ettei sitä voitu käyttää suuremmassa mittakaavassa zeoliittien kaupalliseen tuotantoon, koska itsehöyrytysolosuhteita ei voitu säätää suuremman mittakaavan toiminnassa.

Nyt on havaittu, että faujasiittizeoliitit, erityisesti zeoliitti Y, voidaan tehdä stabiiliksi hapolle yksinkertaisella höyrytysprosessilla. Prosessia voidaan käyttää faujasiittiryhmän zeoliiteilla, joiden piidioksidi/alumiinioksidisuhteet ovat 3-25, esimerkiksi zeoliitti Y:llä ja zeoliitti ZSM-20:llä. Prosessissa kalsinoidaan zeoliitti olosuhteissa, jotka hillitsevät nopeutta, jolla kemiallisesti sitoutunutta vettä poistetaan; useimmilla käytetyillä zeoliiteilla kemiallisesti sitoutunut vesi pyrkii irtoamaan yli 400°C:n lämpötiloissa ja näin ollen kalsinointiolosuhteita hillittää näissä lämpötiloissa. Kemiallisesti sitoutuneen veden poistoa hillittää kalsinoimalla zeoliitti höyryä sisältävässä atmosfäärissä hallitulla kuumennusnopeudella lämpötila-alueella, jossa vesi poistuu, yleensä välillä 500-650°C. Tällä alueella kuumennusnopeus pidetään alle arvon 1,5°C/min. Kun tämä lämpötila-alue kerran on ohitettu, kuumennus voi haluttaessa tapahtua nopeammin.

Keksinnön mukaisesti aikaansaadaan menetelmä faujasiittityyppiä olevan happostabiloidun zeoliitin valmistamiseksi,

jossa menetelmässä kalsinoidaan faujasiittityyppiä olevaa zeoliittiä höyryä sisältävässä atmosfäärissä kohoavissa lämpötiloissa, jotka ulottuvat yli sen lämpötila-alueen, jossa kemiallisesti sitoutunut vesi vapautuu zeoliitista, kuumennusnopeudella, joka on korkeintaan $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, happo-stabiloidun zeoliitin valmistamiseksi.

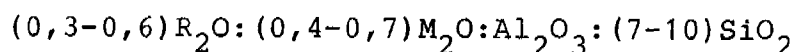
Stabilointikäsitteilyn tuote on zeoliitti, joka on stabiili hapolle, ja joka voidaan sen vuoksi saattaa happodealuminointiin. Happouutolla valmistetuilla dealuminoiduilla zeoliiteilla on suuremmat piidioksidi/alumiinioksidisuhteet kuin lähtöaineilla; rakenteelliset piidioksidi/alumiinioksidisuhteet yli 100:1 ovat helposti saavutettavissa. Erittäin piipitoiset zeoliitti ZSM-20:n muodot, joiden rakenteelliset piidioksidi/alumiinioksidisuhteet ovat yli 10:1, ovat tähän saakka tuntemattomia materiaaleja.

Zeoliitit, joita voidaan käsitellä tämän keksinnön prosessilla, ovat faujasiittiryhmän jäseniä, joiden alkuperäiset piidioksidi/alumiinioksidisuhteet ovat 3:1 - 25:1 (tässä mainitut piidioksidi/alumiinioksidisuhteet ovat ranko- tai rakenteellisia suhteita ellei päinvastoin mainita). Faujasiittizeoliitit ovat suurihuokoisia zeoliitteja, joille ovat luonteenomaisia kaksois-6-renkaat sekundäärisenä rakenneyksikkönä niiden rankorakenteissa. Näiden zeoliittien yksikkökennot ovat kuutiomaisia, joilla on lähes 25 Ångströmiä suuri kennodimensio ja sisältävät 192 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -nelitehokasta. Alumiinisilikaattiranko koostuu toisiinsa liittyneiden oktaedrien timanttimaisesta järjestyksestä, jotka oktaedrit ovat liittyneet tetraedrisesti 6-renkaiden välityksellä, toisiinsa liittyneiden katkaistujen oktaedrien välisen sidoksen ollessa kaksois-6-rengas tai heksagonaalinen prisma, joka sisältää 12 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -nelitahokasta. Suuret huokosaukot, jotka ovat luonteenomaisia näille zeoliiteille, ovat muodostuneet 12:sta tetraedriyksiköstä ja niiden dimensio on

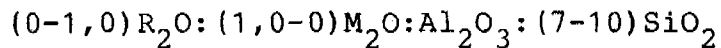
n. 7,4 Ångströmiä (perustuen röntgensäderakennemääritykseen käyttäen hapen säteenä 1,35 Å).

Zeoliitti valitaan myös siten, että sen piidioksidi/alumiinioksidisuhde on 3:1 - 25:1. Tavanomaisesti zeoliitin piidioksidi/alumiinioksidisuhde määritetään termogravimetrisellä analyysillä (TGA) ammoniakin desorptiotekniikalla ja tätä tekniikkaa voidaan sopivasti soveltaa tämän keksinnön prosessissa käytettyjen zeoliittien piidioksidi/alumiinioksidisuhteen määrittämiseen. On kuitenkin ymmärrettävää, että jos seuraava dealuminointivaihe suoritetaan stabiloidulla zeoliitilla, tällä menetelmällä määritetty piidioksidi/alumiinioksidisuhde ei ehkä tarkoin edusta rangon piidioksidi/alumiinioksidisuhdetta, koska poistettu alumiini saattaa tulla vaihdetuksi rankoalumiinin päälle ja estää täten ammoniumioneja liittymästä rankoalumiiniin määrittämyksen aikana, joka johtaa pieneen ja virheelliseen ammoniakkititraukseen. Samoista syistä kemiallinen analyysi voi antaa virheellisen suuren tuloksen rangon piidioksidi/alumiinioksidisuhteelle, koska se sisältää loukuun jääneen alumiinin rankoalumiinin lisäksi. Tämän vuoksi voidaan mitata muita rankoalumiinin ominaisuuksia, kuten heksaani/veden sorptio-ominaisuuksia, jotka osoittavat zeoliitin hydrofobisuuden.

Faujasiittityypin zeoliitteja, joilla on suhteet määritetyllä alueella 3:1 - 25:1, ovat zeoliitti Y ja zeoliitti ZSM-20. Zeoliitti Y on hyvin tunnettu ja karakterisoitu synteettinen zeoliitti, jonka rangon piidioksidi/alumiinioksidisuhde on tyypillisesti 3:1 - 6:1, vaikka tämä suhde voi kohota jopa arvoon 25:1. Zeoliitti ZSM-20 on synteettinen zeoliitti, jonka kaava syntetisoidussa muodossa on



jossa R on tetraetyyliammoniumkationi ja M on alkalimetallikationi, erityisesti natrium. Vaihdetussa muodossa kaava olisi:



jossa R ja M ovat kuten edellä. ZSM-20:tä sekä sen valmistuksen ja hyödyllisyyden yksityiskohtia kuvataan US-patentissa 3 972 983.

Keksinnön prosessi on erityisen hyödyllinen zeoliitti Y:n yhteydessä johtuen tämän zeoliitin suuresta käyttökelpoisuudesta öljynjalostusoperaatioissa; kyvyn valmistaa tämän zeoliitin muotoja, joilla on suuremmat piidioksidi/alumiinioksidisuhteet, yksinkertaisella stabilointi-happouuttotekniikalla odotetaan parantavan tätä jo huomattavaa käyttökelpoisuutta.

Zeoliitti kalsinoidaan höyryn läsnäollessa käyttäen hallittua lämmitysnopeutta lämpötila-alueella, jossa kemiallisesti sitoutunut vesi vapautuu. Höyryn määrän kalsinointi-atmosfäärissä tulee olla vähintään 1 painoprosentti, edullisesti 10-20 painoprosenttia, vaikka pelkästään höyrystä koostuvia atmosfäärejä voidaan haluttaessa käyttää. Jos kalsinointiin käytetään seka-atmosfääriä, toinen kaasu voi koostua ilmasta, mutta on edullisesti inertti kaasu, kuten typpi tai helium. Kalsinointivaiheeseen haluttu atmosfääri voidaan sopivasti aikaansaada kyllästämällä ilmaa tai paremmin tyypeä höyryllä huoneenlämpötilassa ja johtamalla höyryllä kyllästetty kaasu kalsinointiin. Kalsinoinnin aikana kemiallisesti sitoutunut vesi vapautuu zeoliitista vapautumisen alkaessa yleensä yli 400°C:n lämpötiloissa. Juuri näissä lämpötiloissa lämmitysnopeutta on hillittävä zeoliitin stabiloimiseksi. On havaittu, että korkeintaan 1,5°C/min:n lämmitysnopeus saataisiin havaita ja edullisesti se ei saisi ylittää 1,0°C/min. Pienempiä nopeuksia, esim. 0,5°C/min voidaan kemiallisesti haluttaessa käyttää. Tämän suuruiset lämmitysnopeudet tulisi erityisesti havaita lämpötilavälillä 500-600°C ja yleensä on edullista pitää lämmitysnopeus näissä rajoissa lämpötiloissa 500-650°C. Yli 650°C:n lämpötiloissa voidaan

yleensä käyttää suurempia lämmitysnopeuksia, sillä on havaittu, että pienten nopeuksien käyttö näissä korkeammissa lämpötiloissa ei tuota mitään lisäetua zeoliitin kiteisyyden ylläpitämisessä. Kuitenkin, jos katalyyttiä on läsnä suuria määriä, saattaa olla toivottavaa ylläpitää pientä lämmitysnopeutta korkeampiin lämpötiloihin, esimerkiksi 700 tai 750°C:een tytydyttävän stabiloinnin aikaansaamiseksi. Kalsinoinnin alkuosassa lämpötiloissa, jotka ovat alapuolella niiden, joissa kemiallisesti sitoutunut vesi irtoaa, voidaan käyttää suurempia lämmitysnopeuksia, esimerkiksi korkeintaan 10°C/min.

Koska zeoliitin luonne määrää sen kyvyn kestää höyrytystä samalla, kun se yhä säilyttää kiteisyytensä, höyrytysolosuhteiden pitäisi vastata zeoliittia. Esimerkiksi zeoliittit, joilla on alussa suuremmat piidioksidi/alumiinioksidisuhteet, kykenevät kestämaan ankarampaa höyrytystä kuin ne, joilla on alussa pienemmät suhteet ja tämän vuoksi zeoliitti ZSM-20 kykenee yleensä kestämaan korkeampia veden osapaineita kalsinointiatmosfäärissä kuin zeoliitti Y, jolla tavallisesti muttei aina, on pienempi piidioksidi/alumiinioksidisuhde kuin ZSM-20:lla. Zeoliitti Y:llä ei normaalisti ole mahdollista käyttää kalsinoinnin aikana atmosfäärejä, jotka koostuvat täysin höyrystä, mikäli zeoliitin kiderakenne on määrä säilyttää.

Kalsinointi voidaan saattaa päätökseen lämmittämällä zeoliitti haluttuun loppulämpötilaan, tyypillisesti 800°C:seen tai jopa korkeammalle, esimerkiksi 850-900°C:seen. Näissä korkeammissa lämpötiloissa voidaan käyttää tavanomaisia kalsinointimenettelyjä käyttäen höyrystä, höyryn ja ilman seoksesta tai inertistä kaasusta koostuvia atmosfäärejä. Inertit kaasut, kuten typpi ja helium ovat edullisia joko sellaisenaan tai sekoitettuna höyryyn. Yleensä yksinkertaisuus sanelee, että kalsinointi saatetaan päätökseen käyttäen samaa atmosfääriä koko prosessin ajan.

Koska yksikkökennossa tapahtuu rajoitettu määrä kutistumista kalsinoinnin aikana, zeoliitin tulee olla muodossa, joka sallii rakenteen luhistumisen tapahtua. Tässä tarkoituksessa zeoliitin tulee ainakin osittain olla ammonium-, vety- tai harvinaisen maametallin kationisessa muodossa, vaikka muut kationiset muodot, jotka myös sallisivat kennon kutistumisen, ovat luovallisia, esimerkiksi tietyt maalkalimetallimuodot tai hapettamattomat orgaaniset muodot, kuten tetraetyyliammonium tai tetrapropyliammonium. Näistä ammoniumvaihdeettu muoto on etusijalla, sillä se konvertoituu vetymuotoon kalsinoinnin aikana, vetymuodon sallissa helposti kutistumisen tapahtumisen. Kuitenkin harvinaisella maametallilla vaihdettuja zeoliitteja, kuten lantaani-, serium-, neodyymi- ja samariumvaihdettuja muotoja voidaan myös käyttää ja näistä lantaani- ja seriumvaihdetut muodot ovat etusijalla. Emäsvaihto voidaan suorittaa tavanomaisin menetelmin haluttuun asteeseen. Peräkkäiset vaihdot saattavat olla tarpeen riittävän vaihdon saamiseksi haluttuun muotoon erityisesti, kun valmistetaan ammoniumvaihdettua muotoa. Normaalisti vähintään puolet zeoliitin vaihtokelpoisista kohdista tulee olla kationien miehittämiä, jotka sallivat tarpeellisen kennon kutistumisen. Edullisesti tilaa vievien kationien, kuten litiumin pitoisuus tulee laskea alle 1 prosentti sopivalla emäsvaihdolla. Jos zeoliitilla sen syntetisoidussa muodossa on sopiva kationipitoisuus prosessissa käsittelyä varten, sitä voidaan luonnollisesti käyttää tässä muodossa ilman edeltävää emäsvaihtoa.

Kun kalsinointiprosessi on saatu päätökseen, stabiloitu zeoliitti voidaan saattaa happouuttoon suuremman piidioksidin/alumiinoksidisuhteen saamiseksi zeoliitille. On havaittu, että zeoliitit säilyttävät korkean kiteisyydsasteen kalsinoinnin aikana ja että pääosa säilyneestä kiteisyydestä pysyy ennallaan happouuton aikana. Uutto on sopivaa suorittaa mineraalihapoilla tai vahvoilla orgaa-

nisilla hapoilla, kuten sitruunahapolla, trimetyylietikka-
hapolla ja etikkahapolla, mutta edullinen happo on kloori-
vetyhappo ja sitä voidaan sopivasti käyttää väkevyyksinä
0,1-2-N, edullisesti n. 0,5-1-N, koska kiteisyys säilyy
paremmin laimealla hapolla. Uuttolämpötilat ovat tavalli-
sesti välillä 20-100°C ja uutto on sopivinta suorittaa
refluksoimalla stabiloitua zeoliittia hapon kanssa. Halut-
taessa kompleksinmuodostusainetta kuten EDTA:a voidaan
lisätä alumiini-ionien sekvestraamiseksi, kun niitä pois-
tetaan zeoliittirakenteesta. Vaihtoehtona lisäkationi,
joka on vaihdettavissa zeoliitille, voidaan myös syöttää
uuttoliuokseen, kuten on esitetty US-patentissa 3 691 097,
johon viitataan tämän uuttotekniikan yksityiskohtien suh-
teen, mutta tämä keino ei ole yleensä tarpeen, koska zeo-
liitilla on riittävä stabiilisuus hapon suhteen ilman lisä-
kationejakin.

Haluttaessa kalsinointi-uuttovaiheet voidaan toistaa zeo-
liittituotteen saamiseksi, jossa on vielä runsaammin pii-
dioksidia. Koska kuten yllä mainittiin kemiallisesti sitou-
tunut vesi irtoaa annetun tyyppisillä zeoliiteilla kor-
keammissa lämpötiloissa suhteellisesti suuremmilla pii-
dioksidi/alumiinioksidisuhteilla, saattaa olla toivottavaa
käyttää hillittyjä lämmitysnopeuksia laajemmalla lämpötila-
alueella toisen kalsinoinnin aikana, vaikka tämä alue voi
yhä olla välillä 500-650°C, joka on normaalisti luonteen-
omainen ensimmäiselle vaiheelle. Koska zeoliitit, joilla
on suuremmat piidioksidi/alumiinioksidisuhteet, ovat myös
stabiilimpia höyrytyskäsittelyille, höyrykalsinoinnin anka-
ruutta voidaan lisätä toisen kalsinoinnin aikana, voidaan
käyttää esimerkiksi korkeampia veden osapaineita tai jopa
lämmitysnopeuksia kriittillisellä lämpötila-alueella. Esi-
merkiksi atmosfäärit, jotka sisältävät jopa 100 % höyryä,
voidaan pitää etusijalla ja lämmitysnopeudet voivat olla
jopa 1°C/min tai jopa 10°C/min kriittillisellä lämpötila-
alueella, joka tässä vaiheessa voi olla 500-700°C tai

jopa korkeampi, esimerkiksi 750°C . Normaalisti ei kuitenkaan ylitetä lämmitysnopeuksia $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Kalsinointi-uuttomenettelyn tuote on faujasiittityyppinen zeoliitti, jolla on suurempi piidioksidi/alumiinioksidisuhde kuin lähtözeoliitilla. Yleensä tuotezeoliittien piidioksidi/alumiinioksidisuhde on vähintään 30:1 ja suhteet yli 50:1 tai edullisissa tapauksissa yli 100:1, esimerkiksi yli 300:1 tai jopa yli 500:1 voidaan saavuttaa. Samanaikaisesti dealuminoitu zeoliitti säilyttää merkittävän osan alkuperäisestä kiteisyydestään, esimerkiksi yli 30 % tai jopa yli 40 tai 50 %. Tällaisia tuotteita ei ole toistaiseksi ollut saatavissa yksinkertaisella ja taloudellisella menettelyllä tämän prosessin aikaansaamalla tavalla ja erityisesti zeoliitti Y:n kyseessä ollen ne edustavat tuotteita, joilla on erityistä arvoa ja mielenkiintoa. Zeoliitin rakenne säilyy koko prosessin ajan ja tämän vuoksi lopullisella zeoliitilla on samanlainen röntgensädediffraktiokuvio kuin alkuperäisellä zeoliitilla, vaikka pienehköt muutokset ovat ilmeisiä, joita aiheuttavat yksikökennon dimensiomuutokset; muut alkuperäisen zeoliitin ominaisuudet säilyvät myös ja tämän vuoksi tuotteelle voi löytyä käyttöä samoissa sovellutuksissa kuin alkuperäiselle zeoliitille, esimerkiksi krakkauksessa, hydrokrakkauksessa, isomeroinnissa ja alkyloinnissa.

Erittäin piipitoisia zeoliitti ZSM-20:n muotoja, joiden piidioksidi/alumiinioksidisuhteet ovat yli 10:1 ja tavallisesti yli 20:1, ei tähän saakka ole ollut saatavissa. Niillä on siitä huolimatta luonteenomainen ZSM-20:n kolmiulotteinen kiderakenne ja ne ovat tämän vuoksi tämän zeoliitin todellisia muotoja. ZSM-20:n rakenne on heksagonaalinen faujasiittirakenne, jonka huokoshalkaisija on välillä 6-8 Å. Tätä rakennetta osoittavat röntgensädediffraktiotulokset, jotka ovat zeoliittirakenteen luonteenomaisia indeksejä. US-patentin 3 972 983 mukaisesti merkitsevät viivat röntgensädediffraktiokuviossa ovat seuraavat:

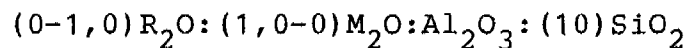
Taulukko 1

ZSM-20:n merkitsevät röntgensädetiedot

<u>D (Å)</u>	<u>Suhteellinen intensiteetti</u>
14,90 $\pm$ 0,3	VS
14,21 $\pm$ 0,3	VS
8,67 $\pm$ 0,02	M
7,44 $\pm$ 0,15	M
5,66 $\pm$ 0,10	S
4,33 $\pm$ 0,09	M
3,76 $\pm$ 0,08	M
3,66 $\pm$ 0,07	S
3,29 $\pm$ 0,07	M
2,90 $\pm$ 0,06	M
2,84 $\pm$ 0,06	M
2,61 $\pm$ 0,05	M

Nämä tulokset edustavat US-patentissa 3 972 983 ilmoitettuja keski- tai vahvan intensiteetin viivoja. ZSM-20:n dealuminoiduilla, runsaasti piidioksidia sisältävillä muodoilla on samat ominaisviivat, vaikka pienehköjä siirtymiä intensiteetissä ja tasojen välisessä raossa saattaa esiintyä zeoliitin kationisella muodolla, sen kulloisellakin piidioksidi/alumiinioksidisuhteella ja sen aikaisemmassa lämpökäsittelyssä.

Dealuminoidun, runsaasti piidioksidia sisältävän zeoliitin koostumus oksidikaavana on seuraava:



jossa

M on metalli-ioni, esimerkiksi Na^+ , K^+ , $Ca^{+1/2}$, $Mg^{+1/2}$, $La^{+1/3}$;

R on H^+ tai typpipitoinen kationi, esimerkiksi NH_4^+ , $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$.

ZSM-20:n piidioksidi/alumiinioksidisuhdetta voidaan vaihdella, kuten yllä esitettiin, happouuton ankaruudella. Piidioksidi/alumiinioksidisuhteen 20:1, 30:1, 50:1 ja 100:1 tai jopa suuremmat, esimerkiksi 250:1, 300:1 ja 500:1 voidaan helposti saavuttaa samalla, kun yhä säilytetään erittäin kiteinen rakenne. Rakenteellista piidioksidi/alumiinioksidisuhdetta voidaan vaihdella pienemmässä määrin käyttämällä zeoliittia, joko puhtaan höyryn atmosfäärissä tai höyryssä ja muussa kaasussa, esimerkiksi ilmassa tai edullisesti typessä, vaikka tämä käsittely jättää huomattavasti ei-rakenteellista alumiinia zeoliittiin.

Tässä mainitut piidioksidi/alumiinioksidisuhteet ovat rakenne- tai rankosuhteita, ts. SiO_4 - ja AlO_4 -nelitahokkaiden välinen suhde, jotka yhdessä muodostavat rakenteen, josta zeoliitti koostuu. Tämä suhde voi poiketa siitä piidioksidi/alumiinioksidisuhdesta, joka on määritetty erilaisilla fysikaalisilla ja kemiallisilla menetelmillä. Esimerkiksi kemiallinen kokonaisanalyysi voi sisältää alumiinia, joka on läsnä kationien muodossa, jotka ovat liittyneet zeoliitin happamiin kohtiin, joka antaa pienen piidioksidi/alumiinioksidisuhteen. Samoin jos suhde määritetään ammoniakkidesorption termogravimetrisellä analyysillä (TGA), voidaan saada pieni ammoniakkititraus, jos alumiini estää ammoniumionin vaihdon happamiin kohtiin. Nämä eroavuudet ovat erityisen ongelmallisia, kun käytetään tiettyjä käsittelyjä, kuten jäljempänä kuvattuja dealuminoitumismenetelmiä, jotka johtavat ionisen alumiinin läsnäoloon, joka on vapaa zeoliittirakenteesta. Tämän vuoksi on noudatettava tarpeellista huolellisuutta, jotta taattaisiin, että rangon piidioksidi/alumiinioksidisuhde on oikein määritetty.

Dealuminoitua zeoliittia voidaan käsitellä ja käyttää samalla tavoin kuin alkuperäistä zeoliittia. Sitä voidaan esimerkiksi käyttää erilaisissa kationisissa muodoissa, jotka on valmistettu emäsvaihtotekniikalla, kuten on esitetty US-patentissa 3 972 983 tai seostaa matriisiin,

kuten piidioksidi/alumiinioksidiin, kuten on esitetty US-patentissa 3 972 983. Zeoliittia voidaan käyttää sellaisissa reaktioissa kuten olefiinipolymeroinnissa, aromatisoinnissa, krakkauksessa ja hydrokrakkauksessa, kuten on esitetty US-patentissa 3 972 983.

Keksintöä kuvataan seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkit 1-13

Näytettä, joka käsitti 2 g $\text{NH}_4\text{-Na-Y}(\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ noin 5:1, 0,52 % Na), kuumennettiin höyry/typpiatmosfäärissä, joka oli muodostettu puhaltamalla typpeä nopeudella 50-100 ml/min veden läpi lämpötilassa, joka vaihteli välillä 80-95°C (esimerkeissä 6 ja 7 muodostettiin 100-prosenttisen höyryn atmosfääri keittämällä vettä). Kuumennusnopeudet, joita käytettiin eri lämpötiloissa, esitetään taulukossa 1 jäljempänä.

Kalsinoitu tuote analysoitiin kiteisyyden suhteen, jonka jälkeen se saatettiin happouuttoon saattamalla se kosketukseen kloorivetyhapon kanssa taulukossa 1 jäljempänä esitetyissä olosuhteissa. Uutettujen tuotteiden kiteisyydet ja piidioksidi/alumiinioksidisuhteet määritettiin sitten röntgensädediffraktiolla ja TGA/ NH_3 -desorptiolla. Kiteisyys määritettiin käyttäen vertailuna ultrastabiilin zeoliitti Y:n (USY) näytettä, joka oli saatu Davidson-yhtiöltä, ja jota pidettiin 100-prosenttisena. Kaksi näytettä USY:tä saatettiin myös happouuttoon vertailun vuoksi. Tulokset esitetään taulukossa 2.

Taulukko 2

Esim.	Zeoliitti	Atmosfääri		Lämmitys-		Kalsinoitu		Happouutto-		Lämpöt.		Ututettu tuote	
		N ₂ ml.	H ₂ O ml.	nopeus °C/min	200- 500°C	650- 800°C	Kiteisyys %	Väkevä HCl N	Kosketus- aika h	80-90 %	90-90 %	Kiteisyys %	SiO ₂ Al ₂ O ₃
1	Y	100	80-90	5,0	5,0	5,0	43	0,1	1,0	80-90	80-90	9	47
2	Y	100	80-90	5,0	0,5	0,5	54	0,1	1,0	80-90	80-90	26	49
3	Y	100	80-90	2,5	0,5	0,5	46	0,1	-	80-90	80-90	51	309
4	Y	100	92	2,5	0,25	2,5	63	-	-	-	-	65	91
5	Y	50	95	2,5	0,20	2,5	76	2,0	1,0	90	90	40	500
6	Y	0	100	2,5	0,20	2,5	53	0	0	0	0	0	500
7	Y	0	100	2,5	0,20	2,5	63	-	-	-	-	-	-
8	Y	50	95	2,5	2,5	2,5	25	-	-	-	-	-	-
9	Y	50	95	2,5	0,20	-	63	0,1	1,0	95	95	67	-
10	Y	100	95	2,5	0,20	-	51	0,1	1,0	90	90	47	65
11	Y	100	-	2,5	0,20	-	0	-	-	-	-	-	-
12	Linde USY	-	-	-	-	-	85	0,1	1,0	85	85	22	-
13	Davidson USY*	-	-	-	-	-	100*	0,1	3,0	70	70	30	-

* Ultrastabiilia Y (USY)-zeoliittia käytettiin kiteisyysvertailuna.

Esimerkissä 1 käytettiin suurta lämmitysnopeutta ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ lämpötila-alueella $500\text{--}650^{\circ}\text{C}$). Happouutossa kalsinoitu tuote menetti suurimman osan kiteisyydestään verrattuna esimerkkien 2-5 tuotteisiin, joissa pienet alle $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$:n lämmitysnopeudet johtivat tuotteeseen, joka voitiin onnistuneesti uuttaa jopa 2-N HCl:llä erittäin piipitoisen zeoliitti Y:n saamiseksi.

Esimerkit 6 ja 7 osoittavat, että kalsinointiatmosfäärit, jotka koostuvat kokonaan höyrystä, johtavat kalsinoidun tuotteen kiteisyyden menetykseen jopa hillityillä lämmitysnopeuksilla kriittillisellä alueella. Menetys tulee kuitenkin huomattavammaksi, jos käytetään suurta lämmitysnopeutta, kuten esimerkissä 8 esitetään.

Esimerkkien 5 ja 8 vertailu osoittaa, että lämmitysnopeuden hillintä välillä $500\text{--}650^{\circ}\text{C}$ on välttämätön kiteisyyden menetyksen minimoimiseksi kalsinoinnin aikana. Niinkin pienet kuin $1,6^{\circ}\text{C}/\text{min}$:n lämmitysnopeudet ovat liian suuria alemmalla lämpötila-alueella, kuten esimerkki 3 osoittaa.

Esimerkki 14

Zeoliitti ZSM-20:n näytettä, joka oli valmistettu US-patentissa 3 972 983 esitetyllä menetelmällä, ammoniumvaihdettiin 1-M NH_4NO_3 -liuoksella 1 tunnin ajan 80°C :ssa, jota seurasi pesu vedellä. Pestyä zeoliittiä kalsinoitiin höyryssä (10 kPa höyryä/90 kPa ilmaa) lämpötilan noustessa nopeudella $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 30°C :sta 200°C :seen ja nopeudella $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 200°C :sta 550°C :seen, jossa lämpötilassa sitä pidettiin 2 tuntia. Höyrytettyä zeoliittia ammoniumvaihdettiin sitten 1-M NH_4NO_3 -liuoksella 1 tunnin ajan 80°C :ssa ja pestiin vedellä. Tämän zeoliitin analyysitulokset esitetään taulukossa 3:

Taulukko 3

ZSM-20:n analyysi

<u>Analyysi (kalsinoitu)</u>	<u>p-%</u>	<u>p-% normali- soituna</u>	<u>Moolisuhde AlO₃:een verrattuna</u>
N	1,07	1,32	-
Na	0,04	0,05	-
Al ₂ O ₃	12,43	15,31	1,00
SiO ₂	65,31	80,42	8,91
N ₂ O	-	-	0,63
Na ₂ O	-	-	0,02
Tuhka	82,50	82,50	-
<u>TGA-tulokset</u>			(toisto)
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ - NH ₄ ⁺ -vaihdolla			43,6 (42,4)
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ - NH ₃ -adsorptiolla			23,2 (20,7)
H ₂ O-sorptio g/100 g			30,1
n-C ₆ H ₁₄ -sorptio g/100 g			21,1

Tämän zeoliitin röntgensädediffraktiotulokset esitetään taulukossa 4.

Taulukko 4

2 (THETA)	D (A)	I/IMAX
6,53	13,53	20
8,80	10,05	2
11,05	8,01	44
15,95	5,56	34
16,71	5,31	19
17,00	5,22	5
17,19	5,16	25
18,25	4,86	19
18,80	4,72	35
19,70	4,51	7
20,00	4,44	7
21,50	4,13	7
22,21	4,00	21
22,80	3,90	20
24,71	3,60	15
25,14	3,54	10
25,92	3,44	18
26,64	3,35	16
27,94	3,19	9
28,88	3,09	14
29,80	2,998	12
32,29	2,772	13
32,65	2,742	15
33,31	2,690	10
33,97	2,639	11
24,28	2,616	13
34,62	2,591	15
38,14	2,360	8
39,57	2,278	3
41,76	2,163	5
44,44	2,039	5
48,18	1,889	5
48,38	1,882	4
49,80	1,831	3
49,94	1,826	3
52,93	1,730	3
53,61	1,710	2
54,39	1,687	5
56,26	1,635	2
58,74	1,572	5
58,84	1,569	6

Nämä röntgensädetulokset osoittavat, että zeoliitin dealuminoidulla muodolla yhä on zeoliitti ZSM-20:n luonteenomainen rakenne: viivat n:ot 1, 2, 5, 7, 8, 17, 21, 22, 27, 31, 32 ja 33 vastaavat ZSM-20:n merkitseviä viivoja, kuten edellä taulukossa 1 ja US-patentissa 3 972 983 esitetään.

Tällä tavoin valmistettu ammoniummuodossa oleva zeoliitti (piidioksidi/alumiinioksidisuhde n. 42) kalsinoitiin höyryssä (10 kPa höyryä, 90 kPa ilmaa) käyttäen lämmitysnopeutta $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 30°C :sta 550°C :een, $0,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 550°C :sta 750°C :een, jonka jälkeen zeoliitin annettiin jäähtyä 30°C :een ja saatettiin sitten kosketukseen 0,1-N HCl:n kanssa 1 tunniksi 80°C :ssa. Kalsinointi- ja happokäsittelyvaiheet toistettiin sitten, jota seurasi käsittely 2,0-N HCl:lla 80°C :ssa 1 tunnin ajan. Lopuksi uutettua zeoliittia ammoniumvaihdettiin 1,0-M NH_4NO_3 :lla 20°C :ssa 12 tunnin ajan. Tämän zeoliitin analyysitulokset esitetään alla taulukossa 5.

Taulukko 5

Dealuminoidun ZSM-20:n analyysi

Analyyysi (kalsinoitua)

	p-%	p-% normali- soituna	Moolisuhde Al_2O_3 :een verrattuna
N	0,03	0,03	-
Na	0,03	0,03	-
Al_2O_3	0,32	0,37	1,00
SiO_2	85,99	99,43	456,1
N_2O	-	-	0,63
Na_2O	-	-	0,40
Tuhka	90,66	90,66	-

TGA-tulokset

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - NH_4^+ -uutolla	2176
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - NH_3 -adsorptiolla	1085
H_2O -sorptio g/100 g	4,6
n- C_6H_{14} -sorptio g/100 g	21,1

Tämän zeoliittimuodon röntgendiffraktiotulokset esitetään taulukossa 6.

Taulukko 6

<u>2 (THETA)</u>	<u>D (Å)</u>	<u>I/IMAX</u>
6,65	13,30	20
11,14	7,94	26
15,20	5,83	3
15,95	5,56	22
16,70	5,31	6
17,32	5,12	10
18,40	4,82	7
18,97	4,68	11
19,90	4,46	4
21,65	4,11	3
22,36	3,98	5
22,97	3,87	6
24,89	3,58	4
25,31	3,52	3
26,12	3,41	4
26,65	3,34	3
26,84	3,32	4
28,96	3,08	2
29,12	3,07	2
30,07	2,972	2
32,50	2,755	3
32,99	2,715	3
33,57	2,670	1
34,53	2,597	3
34,91	2,570	4
38,48	2,339	3
39,79	2,265	2
42,06	2,148	2
44,76	2,025	2
48,63	1,872	2
48,80	1,866	1
50,25	1,816	1
53,33	1,718	1
54,14	1,694	1
54,88	1,673	2
56,70	1,623	2
59,25	1,560	2
59,39	1,556	3

Nämä röntgensädetulokset osoittavat, että zeoliitin de-aluminoidulla muodolla on yhä zeoliitti ZSM-20:n luonteenomainen rakenne: viivat n:ot 1, 2, 4, 6, 8, 15, 19, 20, 26, 30, 31 ja 32 vastaavat ZSM-20:n merkitseviä viivoja, jotka on ilmoitettu edellä taulukossa 1 ja US-patentissa

3 972 983. Höyry- ja happodealuminoidujen näytteiden röntgensädetulokset osoittavat lisäksi, ettei mitään merkitsevää kiteisyyden menetystä ole tapahtunut dealuminoinnissa, sillä suuren kulman (2θ yli 20°) pikoilla on sama intensiteetti alkuperäisissä spektreissä. Lähes identtiset hiilivedyn sorptioarvot osoittavat myös, ettei mitään merkitsevää kiteisyyden menetystä ole tapahtunut dealuminoinnin aikana.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä faujasiittityyppiä olevan happostabiloidun zeoliitin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että kalsinoidaan faujasiittityyppiä olevaa zeoliittia höyryä sisältävässä atmosfäärissä kohoavissa lämpötiloissa, jotka ulottuvat yli sen lämpötila-alueen, jossa kemiallisesti sitoutunut vesi vapautuu zeoliitista, lämmitysnopeudella, joka on korkeintaan $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, happostabiloidun zeoliitin valmistamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että korkeintaan $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$:n lämmitysnopeutta ylläpidetään lämpötila-alueella $500-650^{\circ}\text{C}$.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämmitysnopeus alueella $500-650^{\circ}\text{C}$ on korkeintaan $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämmitysnopeus alueella $500-650^{\circ}\text{C}$ on korkeintaan $0,25^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että höyryä sisältävä atmosfääri sisältää 10-20 painoprosenttia höyryä.
6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että höyryä sisältävä atmosfääri sisältää höyryä ja typpeä.
7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happostabiloitua zeoliittia uutetaan hapolla alumiinin poistamiseksi ja zeoliitin piidioksidi/alumiinioksidisuhteen nostamiseksi.
8. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että zeoliitti on zeoliitti Y.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että zeoliitti on zeoliitti ZSM-20.

10. Menetelmä zeoliitti Y:n valmistamiseksi, jonka piidioksidi/alumiinioksidisuhde on vähintään 30:1, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, joissa:

- i) kalsinoidaan zeoliitti Y-lähtöaineen näytettä, jonka piidioksidi/alumiinioksidisuhde on 3:1-25:1, höyryä sisältävässä atmosfäärissä vähintään 650°C:n lämpötilaan saakka;
- ii) pidetään lämmitysnopeutta kalsinoinnin aikana korkeintaan 1,5°C/min:ssa lämpötila-alueella 500-650°C;
- iii) jäähdytetään kalsinoitu zeoliitti;
- iv) saatetaan jäähdytetty kalsinoitu zeoliitti kosketukseen hapon kanssa rakennealumiinin poistamiseksi zeoliitista ja zeoliitin piidioksidi/alumiinioksidisuhteen nostamiseksi näin vähintään arvoon 30:1.

11. Menetelmä zeoliitti ZSM-20:n valmistamiseksi, jonka piidioksidi/alumiinioksidisuhde on vähintään 10:1, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, joissa:

- i) kalsinoidaan zeoliitti ZSM-20-lähtöaineen näytettä, jonka piidioksidi/alumiinioksidisuhde on 7:1-10:1, höyryä sisältävässä atmosfäärissä lämpötilaan asti, jossa kemiallisesti sitoutunut vesi vapautuu zeoliitista;
- ii) pidetään lämmitysnopeutta lämpötila-alueella, jossa kemiallisesti sitoutunut vesi vapautuu, korkeintaan 1,5°C/min:ssa;
- iii) jäähdytetään kalsinoitu zeoliitti;
- iv) saatetaan jäähdytetty, kalsinoitu zeoliitti kosketukseen hapon kanssa rakennealumiinin poistamiseksi zeoliitista ja zeoliitin piidioksidi/alumiinioksidisuhteen nostamiseksi näin yli arvon 10:1.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämmitysnopeutta pidetään kalsi-

noinnin aikana korkeintaan $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$:ssa lämpötila-alueella $500\text{--}650^{\circ}\text{C}$.

13. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 10-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo on kloorivetyhappo.

14. Zeoliitti ZSM-20, t u n n e t t u siitä, että sen rakenteellinen piidioksidi/alumiinioksidisuhde on yli 10:1.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen zeoliitti ZSM-20, t u n n e t t u siitä, että sen rakenteellinen piidioksidi/alumiinioksidisuhde on vähintään 20:1.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen zeoliitti ZSM-20, t u n n e t t u siitä, että sen rakenteellinen piidioksidi/alumiinioksidisuhde on vähintään 100:1.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI _____

CH _____

DE 4 1.567.475 (col b 33/26)

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron
eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

JOURNAL OF CATALYSIS, VOL. 54, n:o 2 (1978)
S. 285-288

S. 11.86

Peter J. Bray

Allekirjoitus