



(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 144873 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Ansøgning nr. 3980/73 (51) Int.Cl.³ B 01 J 21/16
(22) Indleveringsdag 18. jul. 1973
(24) Løbedag 18. jul. 1973
(41) Alm. tilgængelig 20. jan. 1974
(44) Fremlagt 28. jun. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 19. jul. 1972, 273147, US

(71) Ansøger W.R. GRACE & CO., New York, US.

(72) Opfinder Richard William Baker, US.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

- (54) Fremgangsmåde til fremstilling
af en carbonhydridkrakningskæ-
talsator, som omfatter et ler=
jordholdigt, syntetisk silici=
umoxid/magnesiumoxid.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af katalysatorer til brug ved krakning af carbonhydrider og især halvsyntetiske krakningskatalysatorer baseret på siliciumoxid/magnesiumoxid, og som besidder både en høj virkningsgrad og et ønskværdigt lavt ligevægtsoverfladeareal.

Siliciumoxid/magnesiumoxid- og siliciumoxid/magnesiumoxid/-fluoridmaterialer kan anvendes som katalysatorer ved krakning af carbonhydrider, idet de udviser høj krakningsaktivitet, god C₅⁺-benzinselektivitet og dertil giver usædvanlig store udbytter af lette cirkulationsolier.

Selv om gængse katalysatorer baseret på siliciumoxid/magnesiumoxid udviser flere ønskværdige egenskaber, er disse katalysatorer i reglen fremstillet med et højt ligevægtsoverfladeareal, normalt omkring 300-400 m²/g. Et stort overfladeareal er i reglen

144873 B

ønskeligt, fordi det er forbundet med stor aktivitet. Imidlertid bevirker et stort overfladeareal, at det er vanskeligt at befri katalysatoren for carbonhydrider efter en krakningscyklus, og følgelig føres store mængder carbonhydrid med over i regenererings- eller koksafbrændingstrinet, hvilket giver usædvanlig høje temperaturer i regeneratoren. Indtil nu har den eneste praktisk anvendelige fremgangsmåde til at begrænse temperaturerne under regenerering af en typisk katalysator baseret på siliciumoxid/magnesiumoxid været anvendelse af bratkøling med sprøjtevand. På den anden side konstateres det ofte, at anvendelse af vandkøling under regenerering griber ind i koksafbrændingsoperationen.

Det er således formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe krakningskatalysatorer baseret på siliciumoxid/magnesiumoxid (heri også medregnet katalysatorer på silicium/magnesiumoxid/fluorid-basis), som nok har stor aktivitet, men som lettere kan regenereres i det gængse udstyr til behandling af carbonhydrid.

Disse to egenskaber kan opnås med en carbonhydrid-omdannelseskatalysator, som omfatter et materiale af siliciumoxid/magnesiumoxid (eller siliciumoxid/magnesiumoxid/fluorid), og en krystallinsk aluminiumsilikatzeolit, der fremstilles som nedenfor beskrevet.

Det har nemlig vist sig, at man kan fremstille en yderst aktiv katalysator med lavt overfladeareal og indeholdende siliciumoxid/-magnesiumoxid eller siliciumoxid/magnesiumoxid/fluorid ved at forene fra ca. 20 til 50 vægtprocent lerjord med et siliciumoxid/magnesiumoxid- eller siliciumoxid/magnesiumoxid/fluorid-materiale, som på sin side indeholder ca. 60 til 92% siliciumoxid, 8-40% magnesiumoxid og 0 til 6% fluorid. Katalysatormaterialet kan indeholde fra ca. 0,1 til 20 vægtprocent af en krystallinsk aluminiumsilikatzeolit, såsom syntetisk faujasit, og katalysatoren fås med et begyndelses-overfladeareal dvs. i frisk fremstillet og endnu ubrugt tilstand (efter opvarmning til 538°C i 3 timer) på fra ca. 300 til $600\text{ m}^2/\text{g}$ og en ligevægtsoverflade (efter behandling med vanddamp ved 566°C i 24 timer under anvendelse af et damptryk på 4,2 ato (dvs. 5,2 ata) efterfulgt af opvarmning til 843°C i 3 timer) på ca. 125 til $300\text{ m}^2/\text{g}$. Katalysatorens porevolumen ligger i området fra 0,4 til $0,8\text{ cm}^3/\text{g}$, hvilket tyder på en forøgelse af antallet af makroporer og skulle lette fjernelsen af koks.

Katalysatoren fremstilles ifølge den foreliggende opfindelse ved først at forene en vandig opslæmning af lerjord og eventuelt zeolit med en vandig opløsning af alkalimetalsilicat, fortrinsvis natriumsilicat, og derefter gelere silicatet. Passende geleringsmidler, som kan sættes til opslæmningen af lerjord og silicat, omfatter mineralsyrer og carbondioxid. Efter gelering af silicat/lerjord-blandingen, inkorporeres magnesiumoxid i form af en hydreret opslæmning, og fluorid tilsættes, eventuelt i form af f.eks. hydrogenfluorid. Materialet filtreres derefter, vaskes, sprøjtetørres og vaskes igen før den endelige tørring.

I overensstemmelse hermed angår opfindelsen helt specifikt en fremgangsmåde til fremstilling af en carbonhydridkrakningskatalysator, som omfatter et syntetisk siliciumoxid/magnesiumoxid eller siliciumoxid/magnesiumoxid/fluorid, der indeholder fra 12 til 35% magnesiumoxid og op til 4% fluorid, fra ca. 20 til ca. 40 vægtprocent lerjord, samt eventuelt en krystallinsk aluminiumsilicat-zeolit, til dannelse af en katalysator med et begyndelsesoverfladeareal på ca. 300 til 600 m²/g og et ligevægtsoverfladeareal fra ca. 125 til ca. 300 m²/g, der fås efter opvarmning til ca. 566°C i 24 timer under vanddamp ved 4,2 ato efterfulgt af opvarmning til 843°C i 3 timer, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at lerjord sættes til en vandig alkalimetalsilicatopløsning til dannelse af en opslæmning, som syrnes til gelering af alkalimetalsilicatet, hvorefter der tilsættes en opslæmning af hydratiseret magnesiumoxid og vand til det gelerede produkt og eventuelt tilsættes hydrogenfluorid til den fremstillede blanding, hvor der skal fremstilles en fluoridholdig katalysator, hvorpå produktet filtreres, vaskes og tørres, idet man fortrinsvis tilsætter 0,1-20 vægtprocent af en krystallinsk aluminiumsilicat-zeolit før tørring.

Fortrinsvis udføres fremgangsmåden ifølge opfindelsen således, at tørringen gennemføres ved sprøjtetørring.

Fra tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.767.754 kendes en katalysator indeholdende en SiO₂-MgO-komponent, en lerjordkomponent og eventuelt tillige en zeolitisk komponent; men ved den fra dette tyske fremlæggelsesskrift kendte fremgangsmåde benyttes en anden teknik, idet man som udgangsmateriale anvender en siliciumoxidsol, hvortil der sættes lerjord og dernæst hydratiseret magnesiumoxid, der blandes med lerjord/sol-blandingen, idet der dannes granuler ud fra trekomponentblandingen ved gelering i et med vand ublandbart medium.

I modsætning hertil går fremgangsmåden ifølge opfindelsen

ud fra en natriumsilicatopløsning, hvortil lerjorden sættes direkte til dannelsen af en opslæmning, som derpå gøres ved syring, og så tilsættes hydratiseret magnesiumoxid til det gærede produkt.

Der består således tre klare forskelle mellem de respektive fremgangsmåder, nemlig:

i) Udgangsmaterialet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er en natriumsilicatopløsning og ikke en siliciumoxidsol.

ii) Gelingen gennemføres før og ikke efter tilsætningen af magnesiumoxid.

iii) Gelingen foretages ved syring og ikke ved blanding med et opløsningsmiddel, som er ublandbart med vand.

Det ses således, at den anførte forskel i trinrækkefølgen ved komponenternes sammenføring må betinge den med opfindelsen tilstræbte særlige tekniske virkning, tilvejebringelsen af et katalysatormateriale med et lavere overfladeareal end de gængse carbonhydridkrakningskatalysatorer på grundlag af siliciumoxid/magnesiumoxid. Dette indebærer visse fordele i forbindelse med katalysatorens anvendelse og specielt regenerering som nærmere forklaret nedenfor.

Således som det imidlertid fremgår indledningsvis har de indenfor teknikken kendte siliciumoxid/magnesiumoxid-baserede katalysatorer lidt af væsentlige ulemper, for så vidt som deres store overfladeareal er tilbøjeligt til at gøre dem vanskelige at befri for carbonhydrid efter en krakningscyklus. Som resultat heraf føres eller medslæbes store mængder carbonhydrid via katalysatoren ind i regenereringscyklen, hvor de derpå fører til overdreven høje temperaturer i regeneratoren. Det er dette problem, der søges løst med den foreliggende opfindelse, hvor man nu specielt har lagt vægt på at tilvejebringe siliciumoxid/magnesiumoxidbaserede katalysatorer, der har samme høje aktivitet som de kendte siliciumoxid/magnesiumoxidbaserede katalysatorer, men som lettere kan regenereres i konventionelt udstyr til oparbejdning af carbonhydrider.

Disse katalysatorer fremstilles specielt således som ovenfor anført ved, at man sætter lerjord til en alkalimetalsilicatopløsning, som derpå gøres ved syring. Som ovenfor påpeget adskiller denne fremgangsmåde sig på væsentlige punkter ganske afgørende fra den kendte fremgangsmåde. Herved tilvejebringes en ny teknisk virkning i henseende til opnåelse af en lige så aktiv

katalysatorsammensætning, som dog er lettere at regenerere ved lavere regenereringstemperaturer, hvilket tillader anvendelse af konventionelt udstyr, således at man kan undgå det kostbare højtemperaturregenereringsanlæg.

Hertil kommer særlige fordele i henseende til den foretrukne katalysatorsammensætning, som indeholder en vis mængde krystallinsk zeolit, hvis tilstedeværelse forøger katalysatorens aktivitet. Dette fremgår ved sammenligning af eksempel 5 (71%'s omdannelse) med eksempel 1 (61,5%'s omdannelse). Desuden forøges selektiviteten med hensyn til tilvejebringelsen af den stærkt ønskede og værdifulde benzinfraaktion, der udgør 63% sammenlignet med 55%, i de pågældende eksempler.

Disse forskelle i fremstillingsteknik betinger tydeligvis en teknisk fordel, som ikke kunne opnås med den kendte katalysator, der ganske vist indeholder tilsvarende komponenter, men som er lavet ved en anden teknik. Det tyske fremlæggelsesskrift indeholder ikke angivelser, som gør denne variation i teknikken nærliggende.

Den lerjord, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, er fortrinsvis kaolin med en gennemsnitlig partikelstørrelse på fra 0,5 til 2,0 μ . Foruden kaolin kan der også anvendes andre lerjordarter såsom bentonit, halloysit, montmorillonit og attapulgit, ligesom også termisk eller kemisk behandlede eller aktiverede derivater deraf kan anvendes. Som angivet ovenfor anvendes lerjordskomponenten ved katalysatorfremstillingen ifølge opfindelsen i mængder fra ca. 20 til ca. 50 vægtprocent beregnet på det færdige katalysatormateriale.

De krystallinske aluminiumsilicatzeolitter, som ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan inkorporeres i katalysatoren, kan i reglen defineres som stabile zeolitter med poreåbninger på ca. 5 til 15 Ångstrøm. Foretrukne zeolitter er syntetiske faujasitter og modificerede former for syntetiske faujasitter med et forhold for siliciumoxid/aluminiumoxid på ca. 2,5:1 til 6:1, og som har termiske stabiliteter i området 815°C til 927°C.

Typiske zeolitter, som kan anvendes, er kalcinerede og udvekslet med sjældne jordarter type X og type Y fremstillet som angivet i USA-patent nr. 3.420.996. Hydrogenbyttet faujasit, som er blevet yderligere behandlet for at forøge stabiliteten, såsom

Z-14US, som er beskrevet i USA-patent nr. 3.293.192, kan anvendes med fordel. Endvidere kan faujasit udvekslet med en kombination af hydrogen og/eller polyvalente metalioner fra det periodiske systems gruppe III til gruppe VIII anvendes i katalysatormaterialet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Silicatkomponenten i den her omhandlede katalysator er i reglen natriumsilicat, som anvendes i form af en fortyndet vandig opløsning indeholdende fra ca. 3 til ca. 6% vægtprocent silicat (SiO_2). Selv om der i nærværende beskrivelse i reglen refereres til anvendelsen af natriumsilicat, skal det bemærkes, at også andre alkalimetalsilicater, såsom kaliumsilicat kan anvendes. Normalt anvendes der så meget silicat, så at der tilvejebringes fra ca. 40 til ca. 75 vægtprocent SiO_2 i den færdige katalysatorsammensætning.

Det magnesiumoxid (MgO), der anvendes ved fremstilling af katalysatoren ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, fås i reglen i den kalcinerede form. Det kalcinerede magnesiumoxid forenes med vand i nærværelse af en lille mængde mineralsyre, i reglen svovlsyre, og omdannes derved til en hydratiseret form. I reglen vil en magnesiumoxid-opslæmning i vand indeholdende fra ca. 5 til ca. 30 vægtprocent MgO , som erhydratiseret i nærværelse af fra ca. 10 til ca. 50 vægtprocent svovlsyre, være egnet til fremstilling af katalysatoren ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Som angivet ovenfor kan katalysatoren valgfrit indeholde fluorid. Hvis der anvendes fluorid, foretrækkes det som regel at tilsætte fluoridet i form af hydrogenfluorid til de gelerede silicat- og magnesiumoxid-komponenter. Imidlertid kan hydrogenfluorid tilsættes til det opslæmmede magnesiumoxidhydrat, før dette tilsættes til det gelerede silicat. Når hydrogenfluorid sættes til magnesiumoxidopslæmningen, vil der som regel dannes udfældet magnesiumfluorid. Generelt kan det siges, at når der anvendes fluorid ved dannelsen af de omhandlede materialer, tilsættes der så meget fluorid, at det udgør fra ca. 1,0 til ca. 3,0 vægtprocent F beregnet på den færdige katalysators vægt.

Som regel foretrækkes det at gennemføre geleringen af silicatkomponenten ved tilsætning af carbondioxid, men det må betænkes, at mineralsyrer såsom svovlsyre og saltsyre om ønsket også kan bruges til gelering af alkalimetalsilicatet. Når der anvendes

CO₂ som geleringsmiddel, nedbrydes natriumcarbonatet, som dannes under geleringsreaktionen, ved tilsætning af mineralsyre, fortrinsvis svovlsyre, som tilsættes i mængder, der er tilstrækkelige til at nedbringe den gelerede opslæmnings pH til ca. 3,0. Det CO₂ som frigøres fra reaktionsmassen, opsamles fortrinsvis og genanvendes i en senere geleringsproces.

Selv om det i reglen foretrækkes at sætte lerjorden og zeolitten til alkalimetalsilicatopløsningen, kan lerjorden og en hvilken som helst zeolit dog også sættes til materialet sammen med magnesiumoxidkomponenten. I reglen vil man dog få den mest ensartede dispergering af lerjorden i katalysatoren, når lerjorden sættes til alkalimetalsilicatet før dettes gelering.

Ved en typisk gennemførelse af fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse sættes en vandig opslæmning af lerjord til en vandig natriumsilicatopløsning og blandes omhyggeligt dermed. Lerjord/silicat-opslæmningen blandes derefter med carbondioxid, hvilket bevirker gelering af silicatkomponenten. Den gelerede blanding ældes derefter fortrinsvis i et tidsrum fra ca. 15 til ca. 120 minutter ved en temperatur fra ca. 38 til ca. 49°C. Efter ældning syrnes blandingen derpå ved tilsætning af svovlsyre, i løbet af hvilket trin gelblandingens pH indstilles på ca. 3 til 4. Under tilsætningen af svovlsyre frigøres carbondioxid og opsamles fortrinsvis og recirkuleres til det indledningsvis udførte geleringstrin.

En magnesiumoxidopslæmning, som omfatter magnesiumoxid dispergeret i fortyndet mineralsyre, fremstilles derpå. Denne magnesiumoxidopslæmning omfatter hydratiseret magnesiumoxid og vand og blandes herefter med den gelerede lerjord/silicatopslæmning. Denne fællesblanding ældes derefter i et tidsrum fra ca. 1 til ca. 3 timer ved en temperatur fra ca. 52°C til ca. 74°C. På dette tidspunkt tilsættes fluoridbestanddelen, om ønsket, i form af hydrogenfluorid. Efter tilsætningen af hydrogenfluorid (HF) filtreres sammensætningen til fjernelse af overskud af vand og genopslæmmes derefter med vand og sprøjtetørres. Det sprøjtetørrede produkt, som derefter vil udvise en partikelstørrelse af størrelsesordenen fra 10 til 100 μ , indsamles herefter, genopslæmmes med vand og ældes fra ca. 1 til ca. 4 timer ved en temperatur fra ca. 63 til ca. 85°C. Den ældede, sprøjtetørrede katalysator genopslæmmes derefter i (NH₄)₂SO₄-opløsning og vaskes og tørres til slut.

Det vises i eksemplerne nedenfor, at den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede katalysator har en høj aktivitetsgrad med hensyn til carbonhydridkrakning og desuden udviser god thermostabilitet og modstandsdygtighed mod nedslidning, når den underkastes betingelserne ved carbonhydridkrakning.

Eksempel 1

Der fremstilles en siliciumoxid/magnesiumoxid/fluorid-katalysator indeholdende 30 vægtprocent lerjord ved følgende fremgangsmåde.

7220 g kaolin sættes til 170 liter natriumsilicatopløsning, der indeholder 18,5 g Na_2O pr. liter og 61,2 g SiO_2 pr. liter. Opslæmningen holdes ved en temperatur på 52°C og pumpes med en hastighed på 3,8 liter pr. minut gennem en reaktionsspiral, gennem hvilken der sendes carbondioxid under tryk. CO_2 -strømmen tilledes med en sådan hastighed, at der sker gelering af den fra reaktionszonen udtrædende strøm i løbet af 15 sekunder ved en reaktionstemperatur på 52°C .

Den herved fremkomne silicagel/lerjord-opslæmning ældes derpå i ca. 1 time ved 52°C . Derefter kombineres opslæmningen med 4600 ml 39% 's svovlsyre, hvilket nedsætter dens pH til 3,0.

Der fremstilles en opslæmning af dehydratiseret magnesiumoxid ved at kombinere 2340 g calcineret MgO og 3 liter vand ved 57°C . Derefter tilsættes yderligere 4 liter vand sammen med 1350 ml 39% 's svovlsyre. Denne opslæmning kombineres derpå med ovennævnte silicagel-opslæmning, hvorpå blandingens pH viser sig at være 8,7. Denne blanding, der betegnes som en magnagel, ældes derpå i ca. 1,5 timer ved 71°C . Denne magnagel afkøles derpå hurtigt til stuetemperatur, og der tilsættes 520 g 48% 's hydrogenfluoridopløsning (HF). På dette tidspunkt er blandingens pH 7,8. Hele portionen filteres derpå, og filterkagen genopslæmmes med vand, homogeniseres og sprøjteforstøvningstørres derefter. Det sprøjteforstøvningstørrede produkts sigtestørrelse ligger primært i området 200 mesh (US sigteserie). Det sprøjtetørrede produkt vaskes derpå med vand, opvarmes til 82°C i ca. 3 til ca. 4 timer og vaskes derpå 4 gange med ammoniumsulfatopløsning ved en temperatur på 43°C .

Den tørrede færdige katalysator indeholder følgende bestanddele: $\text{MgO} = 19,65$ vægtprocent, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,10$ vægtprocent, $\text{SO}_4 = 0,10$ vægtprocent og $\text{F} = 1,83$ vægtprocent, idet resten er SiO_2 .

Eksempel 2

(Sammenligningsforsøg)

Til fremstilling af en katalysatorprøve til sammenligningsformål gentages fremgangsmåden i eksempel 1, idet kaolinbestanddelen imidlertid udelades. Analysen på den herved fremkomne katalysator viser sig at være som følger: $\text{MgO} = 28,14$ vægtprocent, $\text{SO}_4 = 0,11$ vægtprocent, $\text{F} = 2,72$ vægtprocent og resten SiO_2 .

Eksempel 3

Katalysatorerne fra eksempel 1 og 2 underkastes derefter en termisk behandling, som indebærer opvarmning ved et tryk på 4,2 ato (svarende til 5,2 ata) i vanddamp ved 538°C i 24 timer i et fluidiseret lag efterfulgt af opvarmning til 843°C i 3 timer. Produkternes overfladeareal og totale porerumfang bestemmes efter hver enkelt termisk behandling. Resultaterne er anført i nedenstående tabel:

Tabel I

<u>Katalysator</u>	<u>Eksempel 1</u>	<u>Eksempel 2</u>
Begyndelsesoverfladeareal	442 m^2/g	665 m^2/g
Ligevægtsoverfladeareal	236 m^2/g	296 m^2/g
Porerumfang	0,38 cm^3/g 0,51 [*]	0,59 cm^3/g 0,69 [*]
Davison slidindeks	26,8	16,8
[*] H_2O -porerumfang.		

De ovenfor anførte data indicerer, at katalysatoren fremstillet ifølge opfindelsen i eksempel 1 har lavere overfladeareal og porerumfang end kontrolkatalysatoren (fremstillet ifølge eksempel 2). Det bør også bemærkes, at thermostabiliteten hos pro-

duktet fra fremgangsmåden ifølge opfindelsen og dets slidmodstandsdygtighed er acceptable størrelser, selv om produktet indeholder 30 vægtprocent kaolin. Den procentvise formindskelse af overfladeareal fremkaldt ved varmebehandlingen er mindre for katalysator-sammensætningen fremstillet ifølge eksempel 1 end for katalysatoren ifølge eksempel 2.

Eksempel 4

A) Hydratiseret calcineret magnesiumoxid (MgO) fremstilles ved at kombinere 1670 g MgO (4% H_2O) med 5025 ml vand af $66^{\circ}C$. Efter 1,5 timer tilsættes 950 ml 39% H_2SO_4 -opløsning.

B) En lerjord/siliciumoxidgel-opslæmning fremstilles ved at kombinere 5060 g kaolin (14,1% H_2O) med 170 liter natriumsilicat-opløsning, der indeholder 13,0 g Na_2O og 43 g SiO_2 pr. liter. Denne opslæmning pumpes med en hastighed på 3,8 liter pr. minut gennem en opvarmet reaktionsspiral, ind i hvilken der pumpes CO_2 -gas med en sådan hastighed, at der sker gelering af silicatet ved $52^{\circ}C$ i løbet af 5 minutter. Den gelerede opslæmning ældes i 1 time ved $52^{\circ}C$. Dernæst tilsættes 3305 ml 39%'s H_2SO_4 -opløsning, hvorved fås en lerjord/siliciumoxidgel-opslæmning, der har et pH på 2,9.

C) Den under punkt A ovenfor fremstillede hydratiserede magnesiumoxidopslæmning sættes til lerjord/siliciumoxidgel-opslæmningen fra ovennævnte punkt B. Blandingens temperatur holdes på $66^{\circ}C$ i ca. 2 timer. Denne blandings pH er 8,35.

D) Reaktionsblandingen fra ovennævnte punkt C omrøres, og der tilsættes 187 g 48%'s HF -opløsning. 15 minutter efter at tilsætningen af HF -opløsningen er tilendebragt, tilsættes 868 g calcineret zeolit type Y udvekslet med sjældne jordarter i en opslæmning indeholdende 33,5% faststoffer. Den herved fremkomne opslæmning omrøres i 1 time og filtreres derpå. Der fås en filterkage på 42 kg, som opslæmnes med vand og sprøjtetørres. Det sprøjtetørrede produkt ældes ved $74^{\circ}C$ i 1 time. Dette produkt vaskes derpå fire gange med fortyndet ammoniumsulfatopløsning af $43^{\circ}C$. Det vaskede produkt tørres ved $204^{\circ}C$. Slutproduktets analyse er som følger:

Al_2O_3	14,03%
Na_2O	0,04%
MgO	17,72%
F	1,22%
SiO_2	balance
Overfladeareal (efter 3 h ved 538°C). -	$407 \text{ m}^2/\text{g}$
Ligevægtsoverfladeareal	- $174 \text{ m}^2/\text{g}$
Porevolumen -	$0,58 \text{ cm}^3/\text{g} (\text{H}_2\text{O})$
Davison's slidindeks	31,2.

Eksempel 5

Egenskaberne som krakningskatalysator hos de ifølge eksemplerne 1, 2 og 4 fremstillede sammensætninger bestemmes ved først at underkaste dem en aktiveringsbehandling ifølge eksempel 3 og dernæst udsætte de således frembragte katalysatorer for krakningsbetingelser ved anvendelse på en tung gasolie fra West Texas ved en temperatur på 483°C . De herved opnåede forsøgsresultater fremgår af nedenstående tabel, som illustrerer alle katalysatorsammensætningernes krakningsegenskaber.

Tabel II

Katalysator	Eksempel 1	Eksempel 2	Eksempel 4
Omdannelse ved en rumhastighed på 10 vægtenheder pr. time	61,5 vol.%	60,0 vol.%	71,0 vol.%
H_2	0,051 vægt%	0,047 vægt%	0,033 vægt%
C_1 og C_2	1,8 vægt%	1,7 vægt%	1,7 vægt%
C_3	6,8 vægt%	5,9 vægt%	8,6 vægt%
C_4	8,1 vægt%	7,1 vægt%	8,5 vægt%
C_5 og benzin	55,0 vægt%	54,5 vægt%	63,5 vægt%
Let cirkulationsolie	16,5 vægt%	16,7 vægt%	13,5 vægt%
Koks	3,8 vægt%	3,6 vægt%	3,4 vægt%

De ovenfor anførte data viser klart, at katalysatoren fremstillet ifølge opfindelsen i eksempel 1 og 4 har fremragende aktivitet, selv om der er betydelige mængder lerjord til stede. Hertil kommer, at katalysatoren i begge tilfælde udviser fremragende selektivitet med hensyn til let cirkulationsolie.

P A T E N T K R A V:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en carbonhydridkrakningskatalysator, som omfatter et syntetisk siliciumoxid/magnesiumoxid eller siliciumoxid/magnesiumoxid/fluorid, der indeholder fra 12 til 35% magnesiumoxid og op til 4% fluorid, fra ca. 20 til ca. 40 vægtprocent lerjord, samt eventuelt en krystallinsk aluminiumsilicat-zeolit, til dannelse af en katalysator med et begyndelsesoverfladeareal på ca. 300 til 600 m²/g og et ligevægtsoverfladeareal fra ca. 125 til ca. 300 m²/g, der fås efter opvarmning til ca. 566°C i 24 timer under vanddamp ved 4,2 at efterfulgt af opvarmning til 843°C i 3 timer, k e n d e t e g n e t ved, at lerjord sættes til en vandig alkalimetalsilicatopløsning til dannelse af en opslæmning, som syrnes til gelering af alkalimetalsilicatet, hvorefter der tilsættes en opslæmning af hydratiseret magnesiumoxid og vand til det gelerede produkt og eventuelt tilsættes hydrogenfluorid til den fremstillede blanding, hvor der skal fremstilles en fluoridholdig katalysator, hvorpå produktet filtreres, vaskes og tørres, idet man fortrinsvis tilsætter 0,1-20 vægtprocent af en krystallinsk aluminiumsilicat-zeolit før tørring.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at tørringen gennemføres ved sprøjtetørring.

Fremdragne publikationer:

DE fremlæggeskrift nr. 1767754.