

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 160414 B

(21) Patentansøgning nr.: 1902/83

(51) Int.Cl.⁵ C 01 B 33/34

(22) Indleveringsdag: 28 apr 1983

(41) Alm. tilgængelig: 30 okt 1983

(44) Fremlagt: 11 mar 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 29 apr 1982 US 372872

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

(72) Opfinder: Guenter Hinrich *Kuehl; US

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

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af zeolitter med et højt indhold af siliciumoxid

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1902-83

fremgangsmåden angår krystallisation af zeolitter med højt indhold af silica, især sådanne med et forhold silica-til-alumina på over 70, op til og divergerende mod uendelig, ved at kontrollere pH, således at der fremkommer zeolitblandinger med varierende morfologi i afhængighed af reaktionsmediets sluttelige pH.

DK 160414 B

Opfindelsen angår krystallisationen af zeolitter med et højt indhold af silica, især fremstilling af zeolitter med et højt indhold af silica og med et forhold mellem silica og alumina på over 70, op til og konvergerende mod uendelig, ved at kontrollere reaktionsmediets pH, således at man opnår zeolitblandinger med varierende morfologi, i afhængighed af det sluttelige pH af reaktionsmediet.

Zeolitter med højt indhold af silica er yderst velkendt på området, og de har været genstand for megen opmærksomhed både i patentlitteraturen og i den tekniske litteratur. Det har nu vist sig, at morfologien af de krystaller, der dannes ud fra en dannelsesopløsning, varierer i afhængighed af det sluttelige pH af reaktionsmediet. Som det er kendt på det område, der omfatter syntese af zeolitter, er det yderst vanskeligt at kontrollere pH af den zeolitdannende opløsning, og det er faktisk yderst vanskeligt endog at måle pH under krystallisationen, fordi krystallisationen sædvanligvis gennemføres i lukkede beholdere under autogent tryk, således at nøjagtige målinger ikke kan gennemføres i praksis. Det er kendt, at der foreligger et vist pH-interval, i hvilket zeolitter af typen ZSM-5 kan fremstilles, og i denne forbindelse beskriver USA patent nr. 4 061 724 i spalte 3 et pH-interval på 10 - 14. Dette patent beskriver dog ikke, at morfologien af de resulterende krystaller er afhængig af reaktionsmediets pH. Det er kendt, at pH er vanskeligt at kontrollere, og at pH varierer under krystallisationens forløb.

Denne opfindelse angår en forbedret fremgangsmåde til udøvelse af krystallisation af zeolitter, især zeolitter af typen ZSM-5 med højt silicaindhold, under anvendelse af de samme reaktanter, som tidligere er beskrevet i forskellige patenter og tekniske artikler; men man gennemfører krystallisationen i nærværelse af en stødpude, således at pH af reaktionsblandingen holdes indenfor intervallet mel-

lem 9,5 og 12,5. På denne måde kan morfologien af zeolit-produkterne kontrolleres, uafhængigt af, om der anvendes en reaktionsblanding med et lavt, et middelstort eller et højt, slutteligt pH.

5 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne.

Det har længe været erkendt, at komplekseringsmidler, såsom phosphater, arsenater, tartrater, citrater, ethylendiamin-tetraacetat, o.s.v., også kan anvendes som stødpude ved
10 syntesen af forskellige krystallinske aluminosilicater af typen med lavt indhold af silica. Anvendelsen af disse materialer har primært været rettet på de situationer, hvor det var ønsket at forøge forholdet silica-til-alumina af zeolitten ved at kompleksere alumina. Metoder af denne
15 type er således beskrevet i USA patent nr. 3 386 801; USA patent nr. 4 204 869; samt i artiklen "Influence of Phosphate and Other Complexing Agents on the Crystallization of Zeolites" i Molecular Sieves, Soc. of Chem. Industry, London, pp. 85, et.seq. (1967).

20 Alle de tre ovenfor angivne artikler har som fælles formål anvendelsen af et materiale, der komplekserer aluminium, således at der opnås et zeolitprodukt, der har et højere forhold silica-til-alumina end det, man normalt ville opnå ud fra det samme reaktionsmedium i fravær af sådanne
25 komplekseringsmidler. Som angivet i det foregående er visse af komplekseringsmidlerne også stødpuder, men de anvendes i sådanne mængder, at deres primære formål er at komplekse hele aluminiummængden eller en del deraf, hvorved man hæver forholdet silica-til-alumina i den resulterende zeo-
30 lit. I den artikel, hvortil der er henvist i det foregående, samt i USA patent nr. 3 386 801, arbejder man med zeolitter med lavt silica-indhold, således at det tilsatte komplekseringsmiddel ikke kompleksere hele aluminiummængden på grund af ligevægtsbetragtninger. På den anden side
35 beskriver USA patent nr. 4 088 605, der er rettet på zeolitter med højt forhold silica-til-alumina, at funktionen

af komplekseringsmidlet faktisk er at kompleksere i det væsentlige hele den tilgængelige mængde af aluminium, hvilket naturligvis også hæver forholdet silica-til-alumina af det sluttelige krystallinske produkt. Af reference som
5 f.eks. USA patent nr. 3 949 059 fremgår anvendelsen af stødpuder ved krystallisationen af en zeolit med lavt silica-indhold. Den nye fremgangsmåde ifølge opfindelsen angår ikke anvendelsen af komplekseringsmidler, der yderligere kan være stødpuder, i sådanne mængder, at de komplekserer med aluminium og hæver forholdet silica-til-alumina
10 af det zeolitiske produkt, og ej heller angår den her omhandlede, nye fremgangsmåde zeolitter med lavt silica-indhold. Ved den nye fremgangsmåde ifølge opfindelsen anvender man med andre ord en stødpude i en sådan mængde, at
15 produktets forhold silica-til-alumina stort set er upåvirket, d.v.s. det ville have det samme høje forhold silica-til-alumina, hvad enten der var anvendt en stødpude eller ej.

Den nye fremgangsmåde ifølge opfindelsen er baseret på den
20 erkendelse, at pH reaktionsblandingen er af overvældende betydning ved etablering af morfologien af de krystallinske zeolit-produkter med højt silica-indhold, fortrinsvis af ZSM-typen. Man har opdaget, at korte, prismatiske ZSM-5 krystaller af tvillingtypen og hyppigt med næsten sfæru-
25 lisk morfologi kan opnås, når de sluttelige pH-værdier af reaktionsblandingen er over 12 og op til 12,5. Hvis på den anden side det sluttelige pH ligger i intervallet mellem 10 og 10,5, kan man krystallisere ZSM-5 af stavtypen. Man fandt en morfologi af en mellemliggende type i pH-intervallet 11 - 12. I afhængighed af, hvilken type af mor-
30 fologi, man ønsker hvad angår zeolitter af typen ZSM-5, bør det sluttelige pH kontrolleres indenfor de generelle intervaller, der er angivet i det foregående.

Som det er angivet i det foregående, er det kendt, at pH af en reaktionsblanding i forbindelse med zeolitsyntese ikke kan kontrolleres omhyggeligt, og at pH varierer over ret store intervaller under de trin, der omfatter gelfremstilling, ældning og under krystallisationsforløbet. Den nye fremgangsmåde ifølge opfindelsen minimerer variationen af pH ved at anvende en stødpude, der på effektiv måde kan kontrollere pH til enhver ønsket værdi indenfor de ovenfor angivne intervaller, hvorved man i høj grad letter krystallisationen af en zeolit med en bestemt morfologi.

En særlig foretrukken udførelsesform for opfindelsen omfatter, at man kontrollerer det sluttelige pH indenfor intervallet 10 - 10,5 for at opnå ZSM-5 med morfologi af stavtypen.

Den anvendte stødpude er ikke snævert kritisk, og enhver stødpude, der er i stand til at stabilisere pH i dette interval ved 200 °C i en trykbeholder, kan lette krystallisation af den ønskede morfologi. Typiske stødpuder omfatter phosphater, tartrater, citrater, oxalater, ethylendiamintetraacetat, acetat og carbonat.

Mængden af stødpude bestemmes af mange faktorer, herunder den særlige natur af selve stødpuden samt det sluttelige pH, som ønskes. Generelt kan det dog anføres, at stødpuden skal anvendes i mængder, der er tilstrækkelige til, at den fungerer som stødpude for at stabilisere pH.

Det kan generelt anføres, at mængden af anvendt stødpude er en sådan, at der i reaktionsmediet foreligger mellem 0,1 og ca. 0,35 ækvivalenter stødpude per mol silica. Man kan anvende større mængder stødpude, men den forøgede saltkoncentration reducerer krystallisationshastigheden. Som det tidligere har været anført, omfatter den nye fremgangsmåde ifølge opfindelsen, at man kontrollerer pH under krystal-

lisationen af en zeolit med højt indhold af silica. Den metode, der anvendes til at kontrollere pH, er ved hjælp af en stødpude. Som det også har været angivet, er det vanskeligt at måle pH under krystallisationen, således at en meget effektiv korrelation er fremkommet ved at måle det sluttelige pH, d.v.s. pH-værdien efter krystallisation. Det er netop denne sluttelige pH-værdi, der er blevet korreleret med morfologien af de zeolitter med højt indhold af silica, som fremstilles.

Den nye fremgangsmåde ifølge opfindelsen angår syntese af zeolitter med højt silica-indhold, og det er tilsigtet, at dette udtryk skal definere en krystalstruktur, der har et forhold silica-til-alumina, som er større end 70, og fortrinsvis større end 500, op til og omfattende de i høj grad siliciumholdige materialer, hvor forholdet silica-til-alumina er uendeligt stort eller så rimeligt tæt på uendeligt stort som muligt i praksis.

Denne sidst angivne gruppe af i høj grad siliciumholdige materialer er eksemplificeret i USA patent nr. 3 941 871; 4 061 724; 4 073 865; og 4 104 294; i disse beskrives, at materialerne fremstilles på basis af reaktionsopløsninger, der ikke involverer nogen tilsigtet tilsætning af aluminium. Imidlertid foreligger der sædvanligvis spormængder af aluminium på grund af urenheder hidrørende fra reaktanterne. Det må også forstås, at betegnelsen "zeolit med højt silicaindhold" også specifikt inkluderer de materialer, der indeholder andre metaller ved siden af silica og/eller alumina, såsom bor, jern, chrom, o.s.v.

Særligt foretrukne zeolitter med højt silica-indhold, som kan fremstilles i henhold til opfindelsen, hører til typen ZSM-5. Zeolitter af typen ZSM-5 er sådanne, som har et indsnævringsindex indenfor intervallet fra ca. 1 til ca. 12. Zeolitter af typen ZSM-5 er eksemplificeret ved ZSM-5,

ZSM-12, ZSM-35, ZSM-38 og ZSM-48 og andre lignende materialer. USA patent nr. 3 702 886 beskriver ZSM-5.

ZSM-11 er mere detaljeret beskrevet i USA patent nr. 3 709 979.

5 ZSM-12 er mere detaljeret beskrevet i USA patent nr. 3 832 449.

ZSM-35 er mere detaljeret beskrevet i USA patent nr. 4 016 245.

10 ZSM-38 er mere detaljeret beskrevet i USA patent nr. 4 046 859.

ZSM-48 er mere detaljeret beskrevet i USA patent nr. 4 375 573.

15 Som det er angivet i de ovenfor angivne USA patenter, fremstilles zeolitterne ifølge opfindelsen på basis af en tildannende opløsning indeholdende vand, en kilde for quaternære ammoniumkationer, et alkalimetal, silica, med eller uden tilsat alumina og med eller uden tilstedeværelsen af yderligere metaller. Som det er kendt på området, holder man den tildannende opløsning på forhøjede temperaturer og tryk, indtil krystallerne er dannet, og derefter fjerner man zeolitkrystallerne.

20

25 Den nye fremgangsmåde ifølge opfindelsen omfatter, at man anvender nøjagtigt de tildannende opløsninger, som tidligere har været angivet til fremstillingen af zeolitter, såsom ZSM-5, og at man dertil tilsætter en stødpude, således at man opnår et slutteligt pH i intervallet 9,5 - 12,5, i afhængighed af den særlige krystal morfologi, som man ønsker.

30 De følgende eksempler vil illustrere den nye fremgangsmåde ifølge opfindelsen under anvendelse af forskellige stødpuder. I alle tilfælde anvendte man til krystallisationerne kolloidal silica-sol identificeret som Ludox LS indeholden-

de 30 vægt-% silica. Det molære forhold mellem silica og tetrapropylammoniumbromid (TPABr) blev holdt næsten konstant på 19,8 til 19,9, og det molære forhold mellem natriumhydroxid og TPABr blev holdt konstant på 3,05. Procent krystallinitet er baseret på Røntgenstrålesammenligning med en i høj grad krystallinsk referenceprøve.

Generelt fremstilledes reaktionsblandingerne ved at opløse tetrapropylammoniumbromid, alkalihydroxid og et særligt salt, og vand, og ved at tilsætte (Ludox) silica-sol til denne opløsning.

Alle krystallisationer blev gennemført i trykbeholdere, der ikke stod under omrøring, som var forsynet med Teflonforinger, og som blev opvarmet ved nedsenkning i et siliconeolie-bad med konstant temperatur.

Fig. 1a og 1 b er fotografier taget med et skanderende elektronmikroskop af produktet fra henholdsvis eksempel 3 og 4,

fig. 2a, 2b og 2c er fotografier taget med et skanderende elektronmikroskop af produktet fra henholdsvis eksempel 6, 7 og 8,

fig. 3 er et fotografi taget med et skanderende elektronmikroskop af produktet fra eksempel 10,

fig. 4a, 4b og 4c er fotografier taget med et skanderende elektronmikroskop af produktet fra henholdsvis eksempel 12, 12 og 14,

fig. 5 er et fotografi taget med et skanderende elektronmikroskop af produktet fra eksempel 15,

fig. 6 er et fotografi taget med et skanderende elektronmikroskop af produktet fra eksempel 16,

fig. 7 er et fotografi taget med et skanderende elektronmikroskop af produktet fra eksempel 17,

5 fig. 8a og 8b er fotografier taget med et skanderende elektronmikroskop af produkterne fra henholdsvis eksempel 19 og 20,

fig. 9a, 9b og 9c er fotografier taget med et skanderende elektronmikroskop af produkterne fra henholdsvis eksempel 22, 23 og 24,

10 fig. 10 er et fotografi taget med et skanderende elektronmikroskop af produktet fra eksempel 25,

fig. 11 er et fotografi taget med et skanderende elektronmikroskop af produktet fra eksempel 27a,

fig. 12 er et fotografi taget med et skanderende elektronmikroskop af produktet fra eksempel 27b,

15 fig. 13 er et fotografi taget med et skanderende elektronmikroskop af produktet fra eksempel 27c,

EKSEMPEL 1 - 4

Krystallisation af ZSM-5 med højt indhold af silica i nærværelse af fosfat.

20 Som det tidligere har været anført, er det kendt, at fosfat kan kompleksere aluminium, og at dets kompleksende egenskaber og stødpudeegenskaber frembringer krystallisationer af zeolitter med højere forhold silica-til-alumina end de forhold, der fremkommer i forbindelse med et lignende fosfatfrit medium.

25

Reaktionsblandingen i eksempel 1 blev fremstillet under an-

vendelse af 4,2 mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ per mol tetrapropylammonium-
 bromid (TPABr) i et forsøg på at kompleksere som urenheder
 foreliggende alumina og på at pufre det tilsatte natrium-
 hydroxid. Mængden af tilsat stødpude var ækvivalent med
 5 0,42 ækvivalenter $\text{HPO}_4^{=}$ per ækvivalent silica. Mængden af
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ blev sænket i eksempel 2 og 3 til mængder hen-
 holdsvi fra 0,21 til 0,14 ækvivalenter per mol silica.
 Endeligt tilsattes ammoniak i eksempel 4 for at opnå en
 ækvimolær koncentration af $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ og NH_3 . Den ækviva-
 10 lente mængde af $\text{HPO}_4^{=}$ per mol silica var 0,14. De reaktions-
 blandinger, der krystalliserede fuldstændigt, havde det
 højeste pH, hvorved produkterne har praktisk talt identiske
 sorptionskapaciteter, som det fremgår af tabel 1.

EKSEMPEL 5 - 14

15 Krystallisation af ZSM-5 med højt indhold af silica i nær-
 værelse af tartrat, citrat og oxalat.

De reaktionsblandinger, der indeholder 2,1 mol ammonium-
 salte af vin-, citron- og oxalsyre per mol TPABr, krystal-
 liserede ufuldstændigt eller overhovedet ikke (eksempel 5,
 20 9 og 11). Denne mængde er ækvivalent med 0,21 ækvivalenter
 tartrat og oxalat (eksempel 5 og 11) og 0,32 ækvivalenter
 citrat (eksempel 9) per mol silica. Fælles for alle tre er
 et meget lavt pH i den sluttelige opløsning. Når mængden
 af vinsyre blev reduceret, forbedredes krystalliniteten af
 25 produkterne. Samtidigt blev krystallerne mindre aflange
 (se fig. 2). Når kun halvdelen af mængden af ammoniumnitrat
 blev anvendt (eksempel 10), er forholdet mellem citrat og
 TPABr lig 1,05, forholdet mellem ækvivalenter af citrat og
 mol silica er 0,16, hvilket ligner forholdene i forbindel-
 30 se med reaktionsblandingen i eksempel 6, og på lignende
 måde som i eksempel 6 opnås et godt ZSM-5. I citratblandin-
 gen var dog både mængden af citronsyre og ammoniak sænket,
 og derfor var pH for fig. 2b højere end for fig. 3.

Når mængden af ammoniumoxalat blev reduceret (eksempel 12 - 13), var de resulterende produkter af lignende art som de produkter, der opnås med tartrat, jvf. tabel 2 og fig. 4. I stedet for ammoniumoxalat anvendtes natriumoxalat i eksempel 14, hvilket resulterede i et højere pH og i mere krystallisation af kvarts. Resultaterne er vist i tabel 2.

EKSEMPEL 15 - 17

Krystallisation af ZSM-5 med højt indhold af silica i nærværelse af gluconat, salicylat og EDTA.

Man fremstillede reaktionsblandinger indeholdende 2,1 mol gluconat eller salicylat per mol TPABr, hvilket er ækvivalent med 0,105 ækvivalenter af stødpude per mol silica, og disse havde pH-værdier over 11, hvilket kunne tilskrives de svagere syrer. Gluconatet (eksempel 15) dekomponeredes under krystallisation, og det dannede carbon blev brændt af ved calcinering ved 550 °C før analytiske prøver blev udført. De krystaller, som opnås med gluconat, er i høj grad af tvilling-karakter (se fig. 5).

Mindre tvillingdannelse iagttages i produktet fra eksempel 16 fremkommet i nærværelse af salicylsyre (se fig. 6).

Krystaller af lignende art som dem, der opnås, når fosfat var tilstede i reaktionsblandingerne, jvf. fig. 1, krystallerede i nærværelse af ethylendiamintetraacetat (EDTA) (fig. 7a og b). Multipel tvillingdannelse resulterende i rudimentære sphærulitter kan også ses i fig. 7b. Materialet har en høj krystallinitet hvilket også fremgår af sorptionskapaciteten, der er høj med n-hexan og lav med cyclohexan. Se tabel 3.

EKSEMPEL 18 - 25

Krystallisation i nærværelse af acetat og carbonat.

Ammoniumacetat blev anvendt i eksempel 18 - 21. med 4,2 mol acetat/mol TPABr, der er ækvivalent med 0,21 ækvivalenter stødpude per mol silica, var krystallisationen stadig ufuldstændig efter 495 timer. Med mindre ammoniumacetat, 3,2 mol/mol TPABr (0,16 ækvivalenter per mol SiO_2), iagttag man en noget hurtigere krystallisation, skønt den stadig var ufuldstændig efter 163 timers forløb (se eksempel 19). Fotografiet fra det skanderende elektronmikroskop viser de samme stavformede krystaller som tidligere iagttaget i forbindelse med reaktionsblandinger med lavt pH, f.eks. med tartrat (se eksempel 6, fig. 2a) og oxalat (eksempel 12, fig. 4a).

Med 2,1 mol ammoniumacetat/mol TPABr (0,105 ækvivalenter ammoniumacetat per mol SiO_2) opnåedes et godt krystalliseret produkt i løbet af 65 timer (eksempel 20). Forholdet bredde/længde i disse krystaller er betydeligt forøget, og der iagttages en vis grad af 90° tvillingdannelse (se fig. 8b). Når mængden af NaOH blev reduceret (se eksempel 21), opnåede man et materiale af lignende art som det fra eksempel 19 (fig. 8a).

Ammoniumcarbonat anvendtes de resterende eksempler i tabel 4 (eksempel 22 - 25). Med 3,2 mol ammoniumcarbonat per mol TPABr (0,16 ækvivalenter HCO_3^- per mol silica) opnåede man stavformede krystaller samtidigt med mere afstumpede og 90° tvillingdannede krystaller (se fig. 9a). Overfladeætsning, frembragt ved genopløsning og begyndende rekrySTALLISATION, tyder på, at krystallisationen var fuldført betydeligt hurtigere end efter 122 timers forløb, da reaktionen blev afsluttet.

Der dannedes betydeligt kortere krystaller ved forhold carbonat/TPABr på 2,1 (fig. 9b) og 1,05 (fig. 9c) (0,105 og 0,055 ækvivalenter bicarbonat per mol silica). Selv om det sidst angivne produkt (eksempel 24) havde gode sorptionsegenskaber, er begyndende genopløsning og udfældning af kvartskrystaller på grund af den lange tid ved 200 °C tydelig i fig. 9c.

Man opnåede meget store, i høj grad tvillingagtige krystaller, hvis størrelse var ca. 40 x 70 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m), når forholdet NaOH/TPABr blev sænket til 2 (se eksempel 25, tabel 4, og fig. 10). Det sluttelige pH af denne reaktionsblanding var omtrent det samme som det initiale pH. Resultaterne er vist i tabel 4.

TABEL 1

15	Eksempel	1	2	3	4
	<u>Mol/mol TPABr</u>				
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	4,2	2,1	1,4	1,4
	NH ₄ OH	- -	- -	- -	1,4
	H ₂ O	275	275	275	275
20	Initialt pH	9,5	9,9	10,5	10,7
	<u>Krystallisation</u>				
	Tid, timer	128	128	65	65
	Temp., °C	200	200	200	200
	Slutteligt pH	9,4	9,5	10,1	N.A.
25	<u>Røngtenstråler</u>				
	Identifikation	Amor. ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5
	Kryst. %		80	95	85
	<u>Sorption, g/100 g</u>				
	Cyclohexan, (2666 Pa)		1,3	0,6	0,6
30	n-C ₆ H ₁₄ , (2666 Pa)		7,7	10,7	10,7
	H ₂ O (1600 Pa)		1,2	1,4	1,5

TABEL 1 (fortsat)

	Eksempel	1	2	3	4
	<u>Sammensætning af produkt</u>				
5	SiO ₂ , vægt-%		89,3	86,6	87,1
	Al ₂ O ₃ , ppm		450	440	480
	Na, vægt-%		0,02	0,08	0,08
	N, vægt-%		0,73	0,89	0,82
	P, vægt-%		0,003	0,01	0,01
10	As, vægt-%		91,1	88,8	88,9
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (molær)		3374	3346	3085
	SEM fig.			1a	1b

TABEL 2

Eksempel Mol/mol TPABr	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Vinsyre	2,1	1,58	1,05	0,7	--	--	--	--	--	--
Citronsyre (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	--	--	--	--	2,1	1,05	--	--	--	--
Na ₂ C ₂ O ₄	--	--	--	--	--	--	2,1	1,59	1,05	--
NH ₂ OH	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0,7
H ₂ O	4,2	4,2	4,2	4,2	6,4	3,2	--	--	--	--
Initialt pH	286	286	286	286	267	260	310	310	310	310
	9,8	10,4	11,7	12,6	9,2	10,35	9,6	10,0	11,35	13,1
Krystallisation										
Tid, timer	168	166	67	91	72*	92	211	165	66	71
Temp. °C	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Slutteligt pH	8,7	10,13	10,67	11,06	9,38	10,16	N.A.	9,83	10,76	11,74
Røntgenstråler Identifikation	Amor. ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5+ noget kvarts	ZSM-5	ZSM-5	Amor. ZSM-5 +ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5+ noget kvarts
Kryst. %		115	135	145	55	110	35	95	135	100
Sorption, g/100 g										
Cyclohexan, (2666 Pa)	1,4	0,5	0,5	1,6	2,4	0,6		1,5	0,4	2,6
n-C ₆ H ₁₄ (2666 Pa)	9,5	10,5	10,5	10,8	4,7	10,6		8,9	10,9	11,2
H ₂ O (1600 Pa)	0,7	2,9	2,9	5,1	1,9	1,3		0,7	2,8	6,4
sammensætning af produkt										
SiO ₂ , vægt-%	86,5	84,4	84,4	86,1	86,7	86,7		87,0	83,5	85,9
Al ₂ O ₃ , ppm	430	450	450	470	460	460		460	430	500
Na, vægt-%	0,03	0,35	0,35	0,59	0,06	0,06		0,02	0,33	0,84
N, vægt-%	0,82	0,87	0,87	0,78	0,92	0,92		0,79	0,85	0,76
As, vægt-%	89,1	88,1	88,1	88,7	89,1	89,1		89,9	87,9	86,9
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (molær)	3420	3188	3188	3114	3204	3204		3215	3301	2921
SEM ² Fig.	2a	2b	2b	2c	3	3		4a	4b	4c

* Efterfulgt af en yderligere opvarmning ved 180 °C i 139 timer.

15

	Eksempel	15	16	17
	<u>Mol/mol IPABr</u>			
	Gluconsyre	2,1	--	--
	Salicylsyre	--	2,1	--
5	EDTA	--	--	0,7
	NH ₄ OH	2,1	2,1	1,4
	H ₂ O	280	257	279
	Initialt pH	11,6	11,4	10,3
	<u>Krystallisation</u>			
10	tid, timer	67	48	67
	Temp. °c	200	200	200
	Slutteligt pH	11,64	11,42	10
	<u>Røntgenstråler</u>			
	Identifikation	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5
15	kryst. %	75	100	105
	<u>Sorption, g/100 g</u>			
	Cyclohexan, (2666 Pa)	0,5	0,4	0,3
	n-C ₆ H ₁₄ , (2666 Pa)	11,4	11,1	11,0
	H ₂ O, (1600 Pa)	2,0	2,4	1,6
20	<u>Sammensætning af produkt</u>			
	SiO ₂ , vægt-%	96,7	86,8	86,8
	Al ₂ O ₃ , ppm	490	760	580
	Na, vægt-%	0,24	0,34	0,10
25	N, vægt-%	--	0,81	0,69
	As, vægt-%	100*	89,2	88,8
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molær	3355	1942	2544
	SEM Fig.	5	6	7

* Calcineret form

TABEL 4

Forsøgsmæssige krystallisationer i nærværelse af anioner - Konstanter: SiO₂TPABr = 19,9; Temp. 200 °C

Eksempel	18	19	20	21	22	23	24	25
Mol/mol TPABr	4,2	3,2	2,1	2,2	--	--	--	--
NH ₄ -acetat	--	--	--	--	3,2	2,1	1,05	1,1
(NH ₄) ₂ CO ₃	3,1	3,1	3,1	2,0	3,1	3,1	3,1	2,0
NaOH	275	275	275	277	275	275	275	277
H ₂ O	9,80	10,33	11,60	9,92	9,67	9,86	11,07	9,98

Krystallisation

Tid, timer	495	163	65	662	122	64	165	72
Slutteligt pH	8,78	9,75	10,61	9,73	10,16	10,35	10,44	9,94

Røntgenstråler

Kryst. %(1)	90	95	140	100	110	155	130	85
-------------	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	----

Sorption, g/100 g

Cyclohexan, (2666 Pa)	0,7	2,4	0,6	3,1	1,5	0,7	2,3	0,8
n-hexan, (2666 Pa)	8,4	9,4	10,7	9,7	11,1	10,9	11,4	10,8
Vand, (1600 Pa)	0,2	0,8	2,8	0,2	1,9	3,5	4,1	0,1?

Sammensætning af produkt

SiO ₂ , vægt-%	N.A.	89,72	(2) 86,3	87,7	84,1	83,4	86,52	(2) 84,7
Al ₂ O ₃ , ppm	N.A.	430	445	460	440	495	430	480
Na, vægt-%	N.A.	0,05	0,37	0,05	0,24	0,48	0,57	0,30
N, vægt-%	N.A.	0,91	0,89	0,87	0,82	1,18	0,75	0,81
As, vægt-%	N.A.	89,8	88,6	89,0	87,8	86,5	87,3	88,4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molær	N.A.	3546	3297	3241	3249	2864	3420	3000
SEM, Fig.	--	8a	8b	--	9a	9b	9c	10

(1) Alle produkter var ZSM-5, ingen krystallinske urenheder blev detekteret ved Røntgenstråle-diffraktion
 (2) Differensebestemmelse

De følgende eksempler viser, at metoden også kan anvendes til krystallisation af andre zeolitter. Det pH, ved hvilket man skal foretage stødpudebehandlingen, vil dog ændre sig fra zeolit til zeolit.

EKSEMPEL 26

Fremstilling af ZSM-11

Man fremstillede en reaktionsblanding, hvis sammensætning var som angivet i den følgende tabel. Krystallisationsbetingelser, sorption og produktanalyse er også angivet.

Mol/mol TPABr (tetrabutylammoniumbromid)

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,74
NH_4OH^2	0,74
NaOH	3,9
SiO_2 (som silica-sol, 30%)	19,8
H_2O^2	275
Initialt pH	12,89
<u>Krystallisation</u>	
tid, timer	140
Temperatur, °C	140
Slutteligt pH	11,30
<u>Røntgenstråler</u>	
Identifikation	ZSM-11
Krystallisation, % (i forhold til referenceprøve)	145
<u>Sorption, g/100 g</u>	
Cyclohexan, (2666 Pa)	2,5
n-hexan, (2666 Pa)	8,6
Vand, (1600 Pa)	2,5
<u>Sammensætning af produkt</u>	
SiO_2 , vægt-%	81,6
Al_2O_3 , ppm	410
Na, vægt-%	1,2
N, vægt-%	0,69
P, vægt-%	0,01
Ash, vægt-%	83,3
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, molær	3383

EKSEMPEL 27

Fremstilling af ZSM-12

Man fremstillede en reaktionsblanding, hvis sammensætning var som angivet i den følgende tabel. krystallisationsbetingelser, sorption og produktanalyse er også angivet.

		<u>Mol/mol MTEACl (methyltriethylammoniumchlorid)</u>		
		a	b	c
	NA ₂ HPO ₄	0,27	--	--
	(COOH) ₂	--	0,14	--
	EDTA	--	--	0,06
10	NaOH	0,42	0,50	0,50
	SiO ₂ (som silica-sol, 30%)	1,63	1,63	1,63
	H ₂ O	106	106	106
	Initialt pH	12,52	13,00	12,97
<u>Krystallisation</u>				
15	tid, timer	185	162	228
	Temperatur, °C	160	160	160
	Slutteligt pH	11,41	11,31	11,41
<u>Røntgenstråler</u>				
	Identifikation	ZSM-12	ZSM-12	ZSM-12
20	Krystallisation, %	80	110	110
<u>Sorption, g/100 g</u>				
	Cyclohexan, (2666 Pa)	7,3	7,8	8,1
	n-hexan, (2666 Pa)	7,8	6,5	6,5
	Vand, 81600 Pa)	4,2	5,0	2,1
25	<u>Kemisk sammensætning</u>			
	SiO ₂ , vægt-%	88,5	89,3	89,0
	Al ₂ O ₃ , ppm	580	595	495
	Na ₂ O, vægt-%	0,50	0,26	0,24
	N, vægt-%	0,91	0,84	1,05
30	Ash, vægt-%	90,6	91,2	91,3
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molær	2594	2551	3058
	SEM, Fig.	11	12	13

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af zeolitter med højt indhold af silica under kontrol af morfologien af de således fremstillede zeolitter, k e n d e t e g n e t ved,

- 5 A) at man tildanner en reaktionsblanding, der indeholder en kilde for alkalimetaloxyd, en kilde for silica, en quaternær ammoniumion, vand og en stødpude, der er i stand til at kontrollere det sluttelige pH af reaktionsblandingen til en værdi indenfor intervallet mellem 9,5 og 12,5, og
- 10 B) at man holder reaktionsblandingen ved en forhøjet temperatur og et forhøjet tryk, indtil der er dannet zeolit-krystaller.

15 2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at zeolitten med højt indhold af silica er en zeolit af typen ZSM-5.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det sluttelige pH kontrolleres indenfor et område af 12 - 12,5, således at man næsten kan opnå en sfærulitisk morfologi.

20 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det sluttelige pH kontrolleres indenfor et område på 10 - 10,5 for at opnå stavformede krystaller af typen ZSM-5.

25 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at stødpuden udvælges fra den gruppe, der består af fosfat, tartrat, citrat, oxalat, ethylendiamintetraacetat, acetat og carbonat.

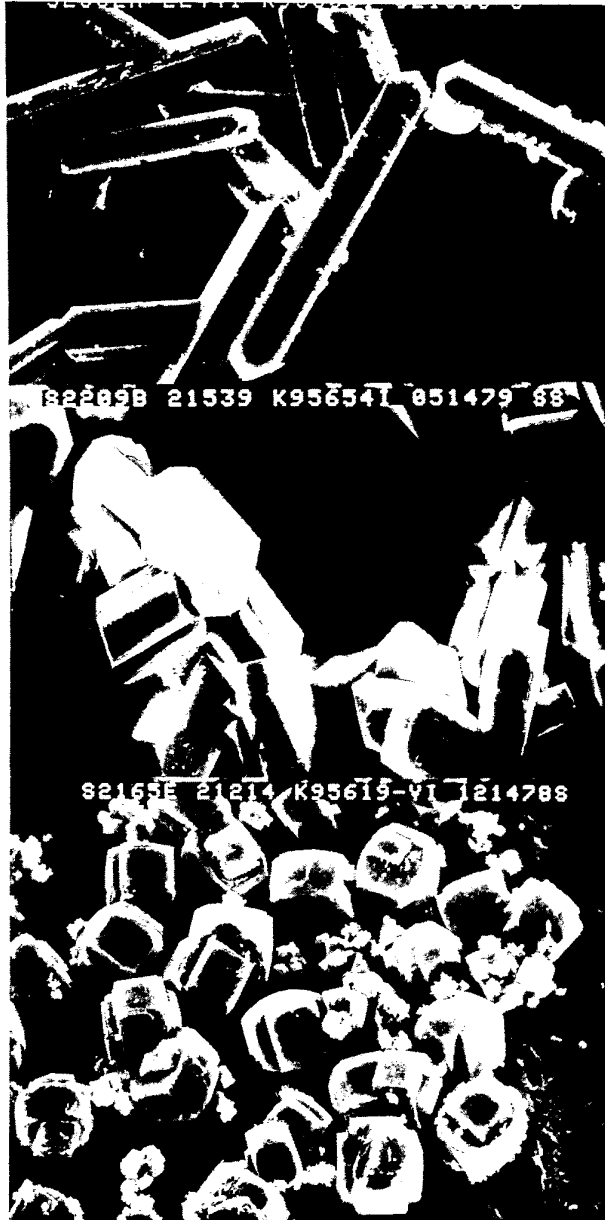
6. Fremgangsmåde ifølge krav 2 til 5, kendt tegnet ved, at zeolitten er ZSM-5.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 2 til 5, kendt tegnet ved, at zeolitten er ZSM-12.

FIG. 1

a) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eq. $\text{HPO}_4^{=}$ / SiO_2 = 0.142b) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ eq. $\text{HPO}_4^{=}$ / SiO_2 = 0.142

FIG. 2



a)
eq. tart./SiO₂=0.159
pH: 10.13

b)
eq. tart./SiO₂=0.106
pH: 10.67

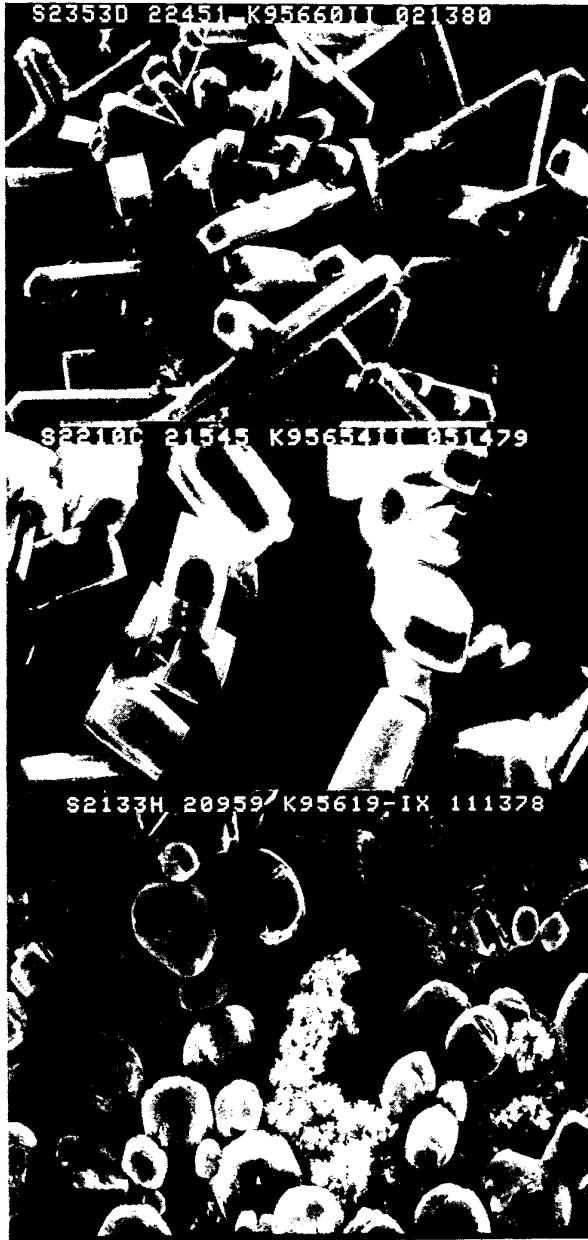
c)
eq. tart./SiO₂=0.071
pH: 11.06

FIG. 3



eq. citr./SiO₂ = 0.159
pH: 10.16

FIG.4

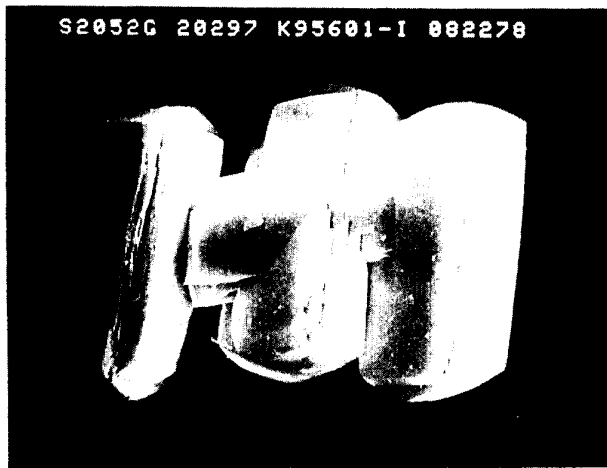


eq. Oxal./SiO₂=0.160
pH = 9.83

eq. Oxal./SiO₂=0.106
pH = 10.76

eq. Oxal./SiO₂=0.070
pH = 11.74

FIG.5



eq. Gluc./SiO₂=0.106
pH = 11.64

FIG.6



eq. Salic./SiO₂=0.106
pH = 11.42

FIG.7

eq. EDTA/SiO₂=0.143



(a)



(b)

FIG. 8



eq. Acet./SiO₂=0.159
pH: 9.73



eq. Acet./SiO₂=0.107
pH: 10.61

10 μm

FIG. 9

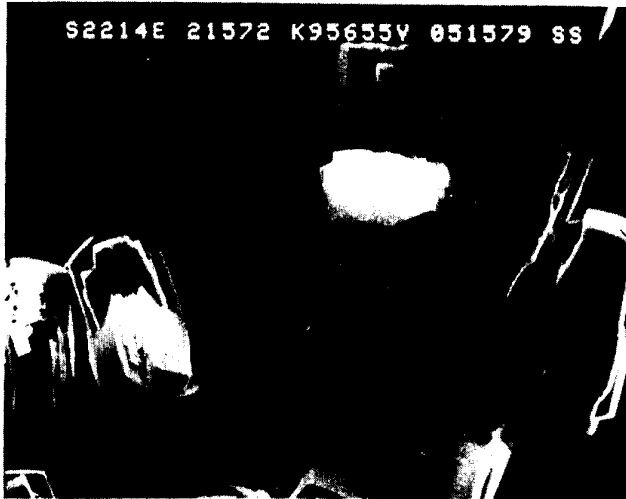


eq. $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2=0.16$
pH: 10.16

eq. $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2=0.106$
pH: 10.35

eq. $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2=0.053$
pH: 10.44

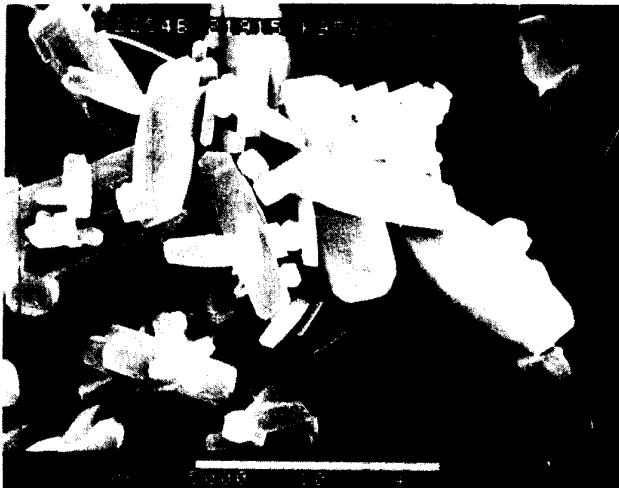
FIG.10



eq. $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2=0.078$
pH: 9.94

FIG.II

10 μ



pH:
11.41
eq. $\text{HPO}_4^{2-}/\text{SiO}_2=0.33$

FIG.12



pH: 11.31
eq. Oxa1./SiO₂=0.175

FIG.13



pH: 11.41
eq. EDTA/SiO₂=0.143