



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3715/83

(51) Int.Cl.⁵ **B 01 J 29/06**

(22) Indleveringsdag: 15 aug 1983

(41) Alm. tilgængelig: 16 feb 1985

(44) Fremlagt: 11 mar 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

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

(72) Opfinder: Pochen *Chu; US

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

(54) **Fremgangsmåde til forbedring af den katalytiske aktivitet af en krystallinsk zeolit samt anvendelse af denne som katalysator**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3715-83

En fremgangsmåde til forøgelse af den katalytiske aktivitet af en krystallinsk zeolit med et tvangsindex på 1-12 omfatter en behandling af zeolitten med salte af visse potentielle gitterelementer under alkaliske hydrotermale betingelser til opnåelse af en reduktion af forholdet mellem gitterelementerne silicium og ikke-silicium.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til forøgelse af den katalytiske aktivitet af en krystallinsk zeolit samt anvendelse af denne som katalysator.

5 Det molære forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid for en zeolit er ofte variabel; f.eks. kan zeolit X syntetiseres med et forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på mellem to og tre; zeolit Y mellem tre og seks. For nogle zeolitter er den øvre grænse for forholdet mellem siliciumoxid og aluminiumoxid
10 ubegrænset, således som tilfældet er for ZSM-5, hvor det molære forhold siliciumoxid til aluminiumoxid er mindst fem. I US-A-3 941 871 er beskrevet ZSM-5, der i det væsentlige er frit for aluminium. US-A-4 061 724, 4 073 865 og 4 104 294 beskriver mikro-
15 porøse krystallinske siliciumoxider eller organosilicater, hvori aluminiumindholdet er af en størrelse som urenheder.

Som følge af det yderst lave aluminiumindhold af sådanne zeolitter med højt siliciumindhold er deres ionbyttterkapacitet ikke så stort som for materialer med
20 højere aluminiumindhold. Når disse materialer derfor bringes i berøring med en sur opløsning og derefter behandles på konventionel måde, er de ikke så katalytisk aktive som de tilsvarende materialer med højere aluminiumindhold.
25

Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes en fremgangsmåde til forøgelse af den katalytiske aktivitet, α , af en krystallinsk zeolit med et tvangsindex på 1-12 og et gitter-atomforhold mellem silicium og
30 ikke-silicium på mindst 20, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at zeolitten i et tidsrum fra 1 time til 30 dage og ved en temperatur på mindst 100 °C behandles med en vandig opløsning med en pH-værdi på 9-12 og indeholdende

en ion med formlen $M(OH)_4^-$, hvor M er Al, B, Fe, Cr eller Ga, hvorpå zeolitten skilles fra opløsningen og omdannes til den protonerede form (dvs. hydrogen- eller hydroniumformen).

5 Typiske zeolitter, som kan behandles ved fremgangs-
måden ifølge opfindelsen, er ZSM-5, -11, -12, -23,
-35, -38 og -48, defineret ved deres respektive rønt-
genstråle-data, der fremgår af US-A-3 702 886,
3 709 979, 3 832 449, 4 076 842, 4 016 245 og
4 046 859 samt EP-A-15 132. Både aluminiumsilicater
10 og andre, f.eks. bor-, chrom-, ferro- og gallosili-
cater, er former af sådanne zeolitter, der kan be-
nyttes som udgangsmaterialer, ligesom tilfældet er
med deres rene siliciumoxid-former.

Opfindelsen kan også, ud fra en anden synsvinkel, be-
15 trages som en zeolit-aktivering ved behandling af
zeolit med højt siliciumoxidindhold under hydrotermale
betingelser med en alkalimetallat-opløsning, der inde-
holder mindst ét tetrahedrisk bundet hydroxyleret
metallat ved en pH-værdi på 9-12, idet zeolitten hol-
20 des i berøring med opløsningen ved forhøjet temperatur
under sådanne betingelser, hvor tetrahedrisk koordine-
ret metallat indføres i den krystallinske zeolit.

Denne teknik er især hensigtsmæssig til behandling af
sure zeolitter af typen ZSM-5 med et molforhold mellem
25 siliciumoxid og aluminiumoxid større end 50:1, i hvilket
tilfælde alkaliopløsninger indeholdende aluminat kan
anvendes under hydrotermale betingelser ved forhøjede
temperaturer. Nitrogenbaser, såsom kvaternære ammonium-
eller aminforbindelser, foretrækkes til at opretholde
30 aluminiumionen i den ønskede tilstand for behandling af
zeolitterne.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er det muligt at fremstille zeolitter med højt siliciumindhold, og som har de ønskede egenskaber, der kendetegner sådanne materialer med højt siliciumindhold, samtidig med at de har en sur krakningsaktivitet (α -værdi), som hidtil kun er påvist for materialer med et højere aluminiumindhold.

Det foretrukne udgangsmateriale ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er et ZSM-5 med højt indhold af siliciumoxid. Processen er enkel og let at udføre, selv om der opnås dramatiske resultater. Nitrogenbase og/eller alkalimetalkationer kan anvendes til opnåelse af en pH-værdi på mindst 7. Fortrinsvis opretholdes en pH-værdi på mere end 9 og op til 13 ved hjælp af organiske kationer, såsom aminer eller kvaternære ammoniumforbindelser. Da ionerne af metallet M er amfotere, kan de leveres i form af ethvert egnet organisk eller uorganisk salt, såsom chlorid, sulfat, nitrat eller acetat. Ved en moderat alkalisk pH-værdi, f.eks. mellem 9 og 12, er en stabil ion $M(OH)_4^-$ til rådighed for hydrotermal behandling. Denne tetrahedrisk hydroxylerede metallation er enestående afpasset til at forhøje den katalytiske krakningsaktivitet. De hydroxylerede metallater, der er tetrahedrisk koordineret i den krystallinske zeolit-struktur ifølge opfindelsen, er $Ga(OH)_4^-$, $Fe(OH)_4^-$, $Al(OH)_4^-$, $Cr(OH)_4^-$ og $B(OH)_4^-$.

Den organiske nitrogen-holdige kation, der anvendes i den hydrotermale opløsning, kan være en tetraalkylammonium-kation, såsom tetraethylammonium, tetrapropylammonium, tetrabutylammonium, methyl-triethylammonium, methyl-tripropylammonium, samt blandinger deraf. Nitrogenbasen kan omfatte forskellige primære, sekundære eller tertiære aminer, især normale alkylaminer, såsom n-propylamin eller n-butylamin. Det er hensigtsmæssigt at udføre behandlingen ved en pH-værdi

på mindst 7 og op til ca. 13, og særligt foretrækkes pH-værdier fra 9-12. Udover de organiske baser kan pH-kontrollen opnås ved tilsætning af en egnet uorganisk base, såsom natrium- eller ammoniumhydroxid, til en opløsning af organisk nitrogen-holdig kation og aluminiumion.

Ifølge en særlig foretrukken udførelsesform, der vedrører tilfældet, hvor aluminium skal indføres i gitteret, anvendes et alkalimetalluminat som kilde for aluminiumionen. Denne anion kan fremstilles in situ ved tilsætning af en base, såsom natriumhydroxid, til en vandig opløsning af et aluminiumsalt, såsom aluminiumsulfat, eller ved opløsning af natriumaluminat direkte.

Det relative forhold mellem metallation og organisk nitrogen-holdig kation, som findes i opløsningen, er ikke særlig kritisk og varierer sædvanligvis fra 1 til 150 g af ækvivalent metalsalt pr. liter opløsning og 1 til 200 g organisk forbindelse pr. liter opløsning. Det særlig foretrukne opløsningsmiddel er vand på grund af dets billighed og enkelhed under driften, men der kan dog anvendes forskellige kosolventer inden for opfindelsens rammer.

Mængden af opløsning, der anvendes til behandling af zeolitterne, er ikke kritisk, og forholdet mellem opløsning og zeolit kan variere fra 1 til 100 g opløsning pr. g zeolit. Mængden af opløsning vil variere som en funktion af dens reaktions kinetiske koncentration og den ønskede forhøjelse af aktiviteten.

Fremgangsmåden udføres ved behandling af zeolitten i krystalliseret form eller efter kalcinering med den ovenfor beskrevne opløsning ved forhøjet temperatur op

til 300 °C, fortrinsvis op til 160 °C, i et tidsrum fra 1 time til 30 dage, fortrinsvis fra 1 til 5 dage. De hydrotermiske betingelser kan kræve tryk over atmosfæren ved over 100 °C for at opretholde passende ioniseringsmedium til dannelse af metallationen. Et autogentryk kan holdes i en autoklav eller lignende. Sædvanligvis er tryk mellem 100 kPa og 1000 kPa tilfredsstillende.

Efter behandlingen kan zeolitten yderligere forarbejdes til dens katalytisk aktive form på i og for sig kendt måde, såsom ved basebytning med passende kationer, f.eks. hydrogen, ammonium, sjældne jordarters metaller og blandinger deraf. Zeolitten bliver derefter hensigtsmæssigt kalcineret ved opvarmning til temperaturer i området 200-600 °C i en atmosfære, såsom luft eller nitrogen, og ved et tryk ved, under eller over atmosfærens i et tidsrum mellem 1 og 48 timer. Zeolitten kan om ønsket inkorporeres i en matrix på i og for sig kendt måde. Konventionelle binder-matricer omfatter uorganiske oxider, såsom siliciumoxid, aluminiumoxid eller siliciumoxid-aluminiumoxid.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal i det efterfølgende illustreres nærmere ved hjælp af nogle udførelseseksempler.

25 EKSEMPEL 1

ZSM-5 med et molært forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 500 (A), 1600 (B) og $> 30\ 000$ (C) blev behandlet med en opløsning fremstillet af 2,55 g natriumhydroxid, 10,0 g tetrapropylammoniumbromid og 7,2 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ og 115 g vand under hydro-behandlende betingelser: 100 °C i 6 timer ved en atmosfæres tryk. Vægtforholdet mellem opløsningen til zeolit var 3,4 dele

opløsning pr. del zeolit, pH = 9,9. (Zeolitterne A og B blev kalcineret i nitrogen ved 540 °C i 3 timer forud for behandlingen. Zeolit C blev anvendt i krystalliseret form uden kalcinering).

- 5 De tre zeolitter blev derefter forarbejdet til deres aktive form ved kalcinering i nitrogen ved 540 °C, efterfulgt af ammoniumbytning med en vandig opløsning af ammoniumnitrat ved stuetemperatur til fjernelse af natrium- og/eller overskud af aluminiumioner. Til slut
 10 blev alle tre luftkalcineret ved en temperatur på 540 °C i 3 timer. De tre zeolitter, før og efter behandlingen, blev bedømt for krakningsaktivitet (α) overfor carbonhydrider. Denne prøve er beskrevet i Journal of Catalysis, bind 4, siderne 522-529, august
 15 1965. De opnåede resultater er vist i efterfølgende tabel:

TABEL 1

<u>Materiale</u>	A	B	C
zeolit	ZSM-5	ZSM-5	ZSM-5
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	500:1	1600:1	30 000:1
	syre	syre	syre
form	(kalci- neret)	(kalci- neret)	(krystal- liseret)
α (ubehandlet syreform)	10	1,7	0,1
α (behandlet syreform)	27	15	2,3
forøgelse	2,7	8,8	23

- Det ses, at den omhandlede fremgangsmåde resulterer i en bemærkelsesværdig forøgelse af aktiviteten. Således
 20 havde ZSM-5 med et forhold mellem siliciumoxid og aluminiumoxid på 500 en α -værdi på 10 forud for aktiveringen, og herefter blev aktiviteten forøget til en værdi på 27.

Effekten af α -forøgelsen er mere udtalt med stigende forhold for siliciumoxid til aluminiumoxid.

SAMMENLIGNENDE EKSEMPLER 2-8

De efterfølgende sammenlignende eksempler 2-8 viser, at den simple tilsætning af aluminium, enten ved imprægnering eller udbytning, ikke kan give den aktivitetsforøgelse for zeolitterne med højt siliciumoxidindhold.

EKSEMPEL 2

4 g ZSM-5 af typen C med lavt Al-indhold (indeholdende 50 ppm Al_2O_3) på NH_4 -form imprægneres med en opløsning af 0,03 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i 2 g vand. Den våde zeolitblanding tørres langsomt, opsamles og findeles til 14/25 mesh. Den dannede katalysator aktiveres ved 540 °C i tre timer. α -værdien er 0,38.

EKSEMPEL 3

Zeolit af typen C behandles i ammoniumform på samme måde som beskrevet i eksempel 2 med den ændring, at der anvendes 0,15 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. α -værdien er 0,56.

EKSEMPEL 4

Ammoniumzeolit af typen C behandles på tilsvarende måde som eksempel 2 med den ændring, at der anvendes 0,3 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. α -værdien er 0,81.

EKSEMPEL 5

Zeolit C behandles ved imprægnering af 4 g ZSM-5 af typen C med lavt aluminiumindhold på NH_4 -form med 0,13 g NaAlO_2 , opløst i 2 g H_2O . Den våde blanding blev tørret

ved 110 °C i 3 timer og derefter kalcineret ved 540 °C i 3 timer. Na-indholdet af prøven blev reduceret ved NH_4 -bytning. Prøven blev til slut findelt til 14/25 mesh og aktiveret ved 540 °C i 3 timer. α -aktiviteten af prøven var 0,1.

EKSEMPEL 6

Denne katalysator fremstilles på samme måde som beskrevet i eksempel 5 med den ændring, at der som basemateriale anvendtes ZSM-5 med lavt aluminiumoxidindhold i krystalliseret form. α -værdien var 0,43.

EKSEMPEL 7

4 g ZSM-5 med lavt aluminiumoxidindhold i syntetiseret form udbyttedes med en opløsning af 1,5 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i 20 ml H_2O . Efter blanding i 2 timer filtreredes prøven, den vaskedes og tørredes. Prøven blev derefter findelt til 14/25 mesh og kalcineret ved 540 °C i 3 timer og derefter byttet med NH_4NO_3 -opløsning til fjernelse af Na til 0,02% efter vægt. Katalysatoren aktiveres til slut i luft ved 540 °C i 3 timer. α -aktiviteten af katalysatoren er fundet til 0,24.

EKSEMPEL 8

Denne katalysator behandles på tilsvarende måde som eksempel 7 med den ændring, at 1,18 g $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ anvendes i stedet for $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. α -aktiviteten af katalysatoren fandtes at være 0,31.

Resultaterne opnået i eksemplerne 2-8 er anført i tabel 2, hvoraf det fremgår, at resultaterne er væsentligt dårligere end opnået ifølge opfindelsen, således som angivet i tabel 1.

TABEL 2

Aluminium-tilsætning til zeolitter med højt indhold af siliciumoxid

Eksempel nr.	2	3	4	5	6	7	8
Basemateriale							
Zeolit				ZSM-5			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃				30,000			
Form	NH ₄	NH ₄	NH ₄	NH ₄	som krystalliseret		
Behandlingsmiddel	Al(NO ₃) ₃			NaAlO ₂		Al(NO ₃) ₃	Al ₂ (OH) ₅ Cl
Behandlingsmetode	Imprægnering					EXCH	EXCH
%Al ₂ O ₃ inkorporeret (baseret på zeolit)	0,1	0,5	2	0,5	0,5	0,5	0,5
alfa af ubehandlet H-form				0,2			
Behandlet	0,38	0,56	0,81	0,2	0,43	0,24	0,31

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til forøgelse af den katalytiske aktivitet, α , af en krystallinsk zeolit med et tvangsindex på 1-12 og et gitteratomforhold mellem silicium og ikke-silicium på mindst 20, k e n d e t e g n e t ved, at zeolitten i et tidsrum på mellem 1 time og 30 dage ved en temperatur på mindst 100 °C behandles med en vandig opløsning med en pH-værdi på 9-12 og indeholdende en ion med formlen $M(OH)_4^-$, hvor M er Al, B, Fe, Cr eller Ga, hvorpå zeolitten skilles fra opløsningen og omdannes til den protonerede form.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at pH-værdien af den vandige opløsning indstilles ved tilsætning af et alkali eller en nitrogenbase.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en nitrogenbase, som er en tetraalkylammonium-forbindelse eller en alkylamin, fortrinsvis tetraethylammonium, tetrapropylammonium, tetrabutylammonium, methyltriethylammonium, methyltripropylammonium, propylamin og/eller butylamin.
4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at ionen $M(OH)_4^-$ er afledt af et organisk eller uorganisk salt af M.
5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at ionen $Al(OH)_4^-$ er afledt af natriumaluminat.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at metalsaltet findes i en koncentration på 1 til

150 g ækvivalenter pr. liter, og at en nitrogenbase er til stede i en koncentration på 1 til 200 g/liter.

5 7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem vandig opløsning og zeolit ligger i området 1 til 100.

10 8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at zeolitten kalci- neres ved en temperatur mellem 200 og 600 °C forud for behandlingen.

9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at behandlingen ud- føres ved en temperatur fra 100 til 300 °C, fortrins- vis fra 100 til 150 °C.

15 10. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at behandlingen ud- føres ved et tryk fra 100 kPa til 10 000 kPa.

20 11. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at omdannelsen af zeolitten til den protonerede form udføres ved hydro- lyse eller ved ammoniumbytning, efterfulgt af kalcine- ring ved 200 - 600 °C.

25 12. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at gitterelementet forskelligt fra silicium i den oprindelige zeolit er forskelligt fra aluminium.

13. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 til 11, k e n d e t e g n e t ved, at den oprindelige zeolit er et aluminiumsilicat med et molforhold mellem silici-

umoxid og aluminiumoxid større end 500, fortrinsvis større end 1600.

14. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den oprindelige zeolit er syntetiseret fra en reaktionsblanding, 5 hvori aluminium kun er til stede som en urenhed.

15. Fremgangsmåde ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at zeolitten har et tvangsindex på 1 til 12.

10 16. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-15, k e n d e t e g n e t ved, at zeolitten er af typen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38 eller ZSM-48.

15 17. Anvendelse af en katalysator eller en katalysatorkomponent til omdannelse af organiske forbindelser, af en zeolit dannet ved fremgangsmåden ifølge ethvert af kravene 1-16.