DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

# PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 275 232 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 01 B 25/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (21) | WP C 01 B / 319 521 0 | (22) | 06.09.88 | • | (44) | 17.01.90 |


(71) Technische Universität Dresden, Direktorat Forschung, Mommsenstraße 13, Dresden, 8027, DD
(72) Wohlrab, Sylvia, Dipl.-Chem.; Rademacher, Otto, Dr. rer. nat.; Scheler, Hermann, Prof. Dr. rer. nat. habil., DD

## (54) Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus zeolithischen Aluminiumphosphaten

(55) Aluminiumphosphat, hydrothermale Synthese, Zeolith, Template

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus zeolithischen Aluminiumphosphaten. Dieses kann wie andere Stoffe mit Hohlraumstruktur sowohl für Sorptions- und Stofftrennprozesse als auch nach entsprechender Modifizierung als Komponente in Katalysatoren eingesetzt werden. Die Synthese erfolgt hydrothermal aus einer Reaktionsmischung, die neben reaktiven Al- und P-Komponenten strukturbildende organische Verbindungen (Template) enthält. Als Template kommen verschiedene substituierte Ammoniumverbindungen zum Einsatz.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus zeolithischen Aluminiumphosphaten durch Kristallisation unter hydrothermalen Bedingungen aus Reaktionsmischungen, welche neben Aluminium und Phosphor enthaltenden Verbindungen Strukturbildner (Templates) enthalten, **gekennzeichnet dadurch,** daß Reaktionsmischungen zur Synthese gebracht werden, die eine Aluminium- und Phosphorkomponente sowie als Template eine Alkylammoniumverbindung enthalten, das entstandene kristalline Produkt erhitzt wird und so in das Zeolithgemisch umgewandelt wird, und daß das Gemisch aus zeolithischen Aluminiumphosphaten aus $AlPO_4$-5 und einem als $AlPO_4$-D bezeichneten Zeolithen mit folgenden charakteristischen Röntgenbeugungsinterferenzen besteht:

| d/nm | $I/I_o$/% |
|---|---|
| 0,901 ± 0,002 | 100 |
| 0,668 ± 0,015 | 30 |
| 0,540 ± 0,01 | 20 |
| 0,489 ± 0,01 | 20 |
| 0,422 ± 0,005 | 50 |
| 0,378 ± 0,005 | 10 |
| 0,352 ± 0,0025 | 20 |
| 0,339 ± 0,0025 | 20 |
| 0,312 ± 0,001 | 10 |
| 0,287 ± 0,001 | 50 |
| 0,285 ± 0,001 | 25 |
| 0,284 ± 0,001 | 25 |

2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß als Template eine Alkylammoniumverbindung der allgemeinen Formel $R^1R^2R^3R^4N^+Y^-$ verwendet wird, wobei die Substituenten $R^1$ bis $R^4$ Alkylgruppen oder substituierte Alkylgruppen, vorzugsweise Hydroxyalkylgruppen, mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen, oder Wasserstoff darstellen, wobei $R^1$ bis $R^4$ identisch oder unterschiedlich sein können sowie $Y^-$ ein Anion darstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß vorzugsweise solche Alkylammoniumverbindungen verwendet werden, in denen die Substituenten $R^1$ bis $R^4$ identisch sind und Alkylgruppen mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen darstellen oder in denen die Substituenten $R^1$, $R^2$ und $R^3$ Alkylgruppen mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen und der Substituent $R^4$ Hydroxyalkylgruppen mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff darstellen und $Y^-$ Hydroxid-Ionen oder die Anionen von Säuren, z. B. Carbonat- oder Hydrogencarbonat darstellt.
4. Verfahren nach Anspruch 1–3, **gekennzeichnet dadurch,** daß als Aluminiumkomponente Pseudoböhmit (AlOOH) und/oder Bayerit ($Al(OH)_3$) und als Phosphorkomponente Phosphorsäure eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1–4, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Ausgangsstoffe Al-Komponente, P-Komponente und Template in folgendem molaren Verhältnis, ausgedrückt als Verhältnis Aluminiumhydroxid:Phosphorsäure:Alkylammoniumhydroxid, abgekürzt als MV Al:P:N = (0,8 bis 2):(0,8 bis 2):1 zur Reaktion gebracht werden und daß der Anteil der beiden $AlPO_4$-Typen im Syntheseprodukt durch die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, insbesondere durch das Molverhältnis Al:P:N, eingestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1–5, **gekennzeichnet dadurch,** daß die hydrothermale Kristallisation bei Temperaturen zwischen 130 bis 230°C und Kristallisationszeiten zwischen 6 und 240 Stunden durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1–6, **gekennzeichnet dadurch,** daß die thermische Behandlung in Gegenwart von Luftsauerstoff bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C während einer Zeit von 1 bis 8 Stunden erfolgt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus zeolithischen Aluminiumphosphaten. Dieses kristalline Produkt weist Adsorptionseigenschaften auf und eignet sich generell für die allgemein bekannten Anwendungsgebiete, wie z. B. zur Sorption und Stofftrennung sowie als Katalysator bzw. Komponente in Katalysatorsystemen.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Eine Vielzahl mikroporöser Aluminiumphosphatstrukturen wird in der US-Patentschrift 4.310.440 beschrieben. Danach werden die Verbindungen synthetisiert, indem als Ausgangskomponenten neben phosphor- und aluminiumhaltigen Verbindungen sogenannte Strukturbildner (Template) verwendet werden. Als Template kommt eine Vielzahl organischer Verbindungen zum Einsatz. Durch entsprechende Wahl des Syntheseweges, d.h. Reaktionsbedingungen und Art der Templateverbindung, sind viele verschiedene mikroporöse Aluminiumphosphatstrukturen herstellbar, die in der Literatur durch ihre unterschiedlichen Röntgenbeugungsdaten charakterisiert werden (US 4.310.440, US 4.473.663, US 4.663.139, EP 254.075).
Die bekannten Aluminiumphosphate unterscheiden sich in ihrem Aufbau des Hohlraumsystems, also in Porengröße, Porenvolumen und Oberfläche. Diese Unterschiede bedingen unterschiedliche Eigenschaften, wie Adsorptionskapazitäten und die Fähigkeit zur Trennung bestimmter Stoffe. So ist jedes der bekannten Aluminiumphosphate gezielt, z.B. für einen bestimmten Stofftrennprozeß oder Katalyseprozeß einsetzbar. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, neue poröse Aluminiumphosphate zu entwickeln, die durch ihre spezifischen Struktureigenschaften die Anwendungsgebiete erweitern bzw. neue erschließen. Deshalb haben auch durch direkte Synthese hergestellte Gemische aus zeolithischen Aluminiumphosphaten Bedeutung. Aus der Spezifik der Molsiebsynthese ist bekannt, daß ein durch direkte Synthese zweier Stoffe hergestelltes Gemisch nicht die gleichen Eigenschaften besitzt, wie ein durch mechanisches Mischen der zwei Stoffe hergestelltes Gemisch. Somit hat ein durch direkte Synthese hergestelltes Gemisch aus zeolithischen Aluminiumphosphaten spezielle Applikationseigenschaften und ermöglicht die Anwendung in Stofftrenn- und Katalyseprozessen.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, ein Gemisch aus zeolithischen Aluminiumphosphaten durch direkte Synthese herzustellen, wobei durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen gezielt die Zusammensetzung des Gemisches eingestellt werden kann.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu finden, bei dem durch Direktsynthese ein Gemisch aus zwei verschiedenen mikroporösen $AlPO_4$-Zeolithen herstellbar ist, wobei der Anteil der beiden $AlPO_4$-Molsiebe im Reaktionsprodukt gezielt in weiten Grenzen eingestellt werden kann.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine Synthesemischung, die Pseudoböhmit (Al-Komponente), Phosphorsäure (P-Komponente) sowie eine Alkylammoniumverbindung (Template) als Strukturbildner enthält, zur Reaktion gebracht wird. Entscheidend für die Kristallisation und Zusammensetzung des aus zwei strukturell unterschiedlichen $AlPO_4$-Zeolithen bestehenden Gemisches gemäß der Erfindung ist neben den Kristallisationsbedingungen die Zusammensetzung der Synthesemischung. Das molare Verhältnis der Ausgangsstoffe, ausgedrückt als Verhältnis Aluminiumhydroxid:Phosphorsäure:Alkylammoniumhydroxid, abgekürzt als MV Al:P:N liegt dabei in den Grenzen (0,8 bis 2):(0,8 bis 2):1.
Es wurde gefunden, daß ein zeolithisches Gemisch, bestehend aus einem in der Literatur als $AlPO_4$-5 bezeichneten Zeolithen mit den in Tab. 1 aufgeführten typischen Röntgeninterferenzen sowie einem zweiten, im folgenden als $AlPO_4$-D bezeichneten Zeolithen mit den in Tab. 2 aufgeführten typischen Röntgeninterferenzen kristallisiert, wenn als Template Alkylammoniumverbindungen der allgemeinen Formel $R^1R^2R^3R^4N^+Y^-$ verwendet werden. Die Substituenten $R^1$ bis $R^4$ stellen Alkylgruppen oder substituierte Alkylgruppen, vorzugsweise Hydroxyalkylgruppen, mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff dar, wobei $R^1$ bis $R^4$ identisch oder unterschiedlich sein können sowie $Y^-$ ein Anion darstellt. Vorzugsweise werden solche Alkylammoniumverbindungen verwendet, in denen die Substituenten $R^1$ bis $R^4$ identisch sind und Alkylgruppen mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen darstellen oder in denen die Substituenten $R^1$, $R^2$ und $R^3$ Alkylgruppen mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen und der Substituent $R^4$ Hydroxyalkylgruppen mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen oder auch Wasserstoff darstellen kann und $Y^-$ für Hydroxid-Ionen oder die Anionen von Säuren, z.B. Carbonat- oder Hydrogencarbonationen steht.

**Tab. 1**
Typische Röntgeninterferenzen von $AlPO_4$-5

| d/nm | | $I/I_0$/% |
|---|---|---|
| 1,18 | ± 0,02 | 100 |
| 0,684 | 0,01 *) | 10 |
| 0,593 | 0,01 | 30 |
| 0,450 | 0,01 | 90 |
| 0,424 | 0,005 | 85 |
| 0,395 | 0,005 | 95 |
| 0,361 | 0,0025 | 5 |
| 0,341 | 0,0025 | 40 |
| 0,307 | 0,0025 | 20 |
| 0,296 | 0,0025 | 25 |
| 0,267 | 0,001 | 5 |
| 0,259 | 0,001 | 20 |
| 0,243 | 0,001 | 5 |
| 0,239 | 0,001 | 10 |

*) vor sämtlichen Zahlen dieser Reihe: ±

**Tab. 2**
Typische Röntgeninterferenzen von $AlPO_4$-D

| d/nm | | $I/I_0$/% |
|---|---|---|
| 0,901 | ± 0,02 | 100 |
| 0,668 | 00,15 *) | 30 |
| 0,540 | 0,01 | 20 |
| 0,489 | 0,01 | 20 |
| 0,422 | 0,005 | 50 |
| 0,378 | 0,005 | 10 |
| 0,352 | 0,0025 | 20 |
| 0,339 | 0,0025 | 20 |
| 0,312 | 0,001 | 10 |
| 0,287 | 0,001 | 50 |
| 0,285 | 0,001 | 25 |
| 0,284 | 0,001 | 25 |

Der Anteil an Zeolith $AlPO_4$-5 und $AlPO_4$-D läßt sich, wie durch Ausführungsbeispiele belegt wird, durch die Zusammensetzung der Synthesemischung sowie durch die Kristallisationsbedingungen in weiten Grenzen verändern und gezielt einstellen.
Die Reaktionsmischung wird in einem Autoklaven einer hydrothermalen Kristallisation unterworfen. Abhängig von der Reaktionstemperatur – sie liegt zwischen 130 und 230°C – und von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung beträgt die Kristallisationszeit zwischen 6 und 240 Stunden. Nach Ablauf der Autoklavenreaktion wird das entstandene Produkt von der Mutterlauge abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Danach schließt sich eine thermische Behandlung an. Diese erfolgt durch Erhitzen des Produktes bei Gegenwart von Sauerstoff auf Temperaturen zwischen 300 und 800°C während eines Zeitraumes von 1 bis 8 Stunden.

**Anwendungsbeispiele**

1.) Eine Reaktionsmischung wird in folgender Weise hergestellt. Zu einer Lösung aus 4,6g 85%($\frac{m}{m}$)iger Phosphorsäure und 11,9g Wasser werden 2,75g Pseudoböhmit unter Rühren zugegeben. Der Mischung werden 12,9g Triethyl-2-hydroxyethylammoniumcarbonatlösung ($c = 3{,}1\ mol \cdot kg^{-1}$) (TEHEAC) als Template und 12g Wasser tropfenweise zugesetzt. Die Zusammensetzung der Mischung läßt sich in folgendem molaren Verhältnis ausdrücken:

Al:P:TEHEAC = 1:1:1

Die hydrothermale Behandlung im Autoklaven erfolgt 3 Tage bei 200°C. Das erhaltene Produkt wird abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Dieses Produkt ist kristallin und ist als Präform des erfindungsgemäßen Gemisches aus zeolithischen Aluminiumphosphaten anzusehen und hat die in Tab. 3 angegebenen Röntgenbeugungsdaten.
Danach erfolgt eine thermische Behandlung 2 Stunden bei 600°C zur Umwandlung in das erfindungsgemäße Gemisch aus zeolithischen Aluminiumphosphaten. Die Röntgenbeugungsdaten sind in Tab. 4 aufgeführt. Das Gemisch besteht aus etwa 70% $AlPO_4$-5 und 30% $AlPO_4$-D.

2.) Eine Mischung aus Pseudoböhmit, Phosphorsäure und Triethyl-2-hydroxyethylammoniumcarbonatlösung (TEHEAC) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt, so daß eine Zusammensetzung der Mischung von Al:P:TEHEAC von 2:1:1 vorliegt.
Nach einer 3tägigen hydrothermalen Behandlung bei 200°C und anschließendem Absaugen, Waschen und Trocknen wurde das Produkt 3h bei 550°C thermisch behandelt.
Die Lage der Interferenzen des Röntgenbeugungsdiagramms entspricht denen der nach Beispiel 1 hergestellten Probe. Die Intensitätsverhältnisse ergeben eine Zusammensetzung des Gemisches von etwa 50% $AlPO_4$-5 und 50% $AlPO_4$-D.

Tab. 3:
Röntgenbeugungsdaten der Präform des nach Bsp. 1 hergestellten Gemische aus zeolithischen Aluminiumphosphaten

| d/nm | | $I_{I_0}$/% |
|---|---|---|
| 1,17 | ± 0,02 | 100 |
| 0,92 | 0,02 *) | 55 |
| 0,682 | 0,015 | 15 |
| 0,680 | 0,015 | 5 |
| 0,625 | 0,015 | 5 |
| 0,590 | 0,01 | 30 |
| 0,549 | 0,01 | 10 |
| 0,488 | 0,01 | 10 |
| 0,447 | 0,01 | 75 |
| 0,430 | 0,01 | 45 |
| 0,424 | 0,01 | 25 |
| 0,395 | 0,005 | 80 |
| 0,381 | 0,005 | 5 |
| 0,360 | 0,0025 | 5 |
| 0,352 | 0,0025 | 15 |
| 0,344 | 0,0025 | 15 |
| 0,342 | 0,0025 | 45 |
| 0,322 | 0,0025 | 5 |
| 0,313 | 0,001 | 5 |
| 0,308 | 0,001 | 15 |
| 0,296 | 0,001 | 30 |
| 0,292 | 0,001 | 20 |
| 0,285 | 0,001 | 15 |
| 0,268 | 0,001 | 5 |
| 0,258 | 0,001 | 25 |
| 0,243 | 0,001 | 5 |
| 0,239 | 0,001 | 10 |

*) vor sämtlichen Zahlen dieser Reihe: ±

In diese Tabelle wurden keine d-Werte < 5% aufgenommen.

Tab. 4:
Röntgenbeugungsdaten des nach Bsp. 1 hergestellten Gemisches aus zeolithischen Aluminiumphosphaten

| d/nm | | $I_{I_0}$/% |
|---|---|---|
| 1,17 | ± 0,02 | 100 |
| 0,90 | 0,02 *) | 25 |
| 0,682 | 0,015 | 20 |
| 0,670 | 0,015 | 15 |
| 0,590 | 0,01 | 10 |
| 0,540 | 0,01 | 5 |
| 0,489 | 0,01 | 5 |
| 0,447 | 0,01 | 30 |
| 0,425 | 0,01 | 10 |
| 0,422 | 0,01 | 15 |
| 0,395 | 0,005 | 55 |
| 0,378 | 0,005 | 5 |
| 0,352 | 0,0025 | 5 |
| 0,342 | 0,0025 | 35 |
| 0,308 | 0,001 | 15 |
| 0,296 | 0,001 | 20 |
| 0,287 | 0,001 | 10 |
| 0,285 | 0,001 | 5 |
| 0,284 | 0,001 | 5 |
| 0,266 | 0,001 | 5 |
| 0,258 | 0,001 | 15 |
| 0,243 | 0,001 | 5 |
| 0,239 | 0,001 | 10 |

3.) Eine Mischung aus Pseudoböhmit, Phosphorsäure und Tetraethylammoniumhydroxidlösung (TEAH) wird nach der in Bsp. 1 beschriebenen Weise hergestellt, so daß eine Zusammensetzung der Mischung von Al:P:TEAOH = 1,6:1,6:1 vorliegt. Nach einer 5tägigen hydrothermalen Behandlung bei 180°C und anschließendem Absaugen, Waschen und Trocknen wurde das Produkt 2 h bei 600°C thermisch behandelt. Danach liefert die Probe die Interferenzen des Röntgenbeugungsdiagramms der nach Bsp. 1 hergestellten Probe. Die sich aus den Intensitätsverhältnissen ergebende Zusammensetzung der Probe liegt bei etwa 50% $AlPO_4$-5 und 50% $AlPO_4$-D.

4.) Eine Mischung aus Pseudoböhmit, Phosphorsäure und Triethylammoniumcarbonatlösung (TEAC) wird nach der in Bsp. 1 beschriebenen Weise hergestellt, so daß eine Zusammensetzung der Mischung von Al:P:TEAC = 1:1:1 vorliegt. Die hydrothermale Behandlung im Autoklaven erfolgt drei Tage bei 200°C. Nach Absaugen, Waschen und Trocknen wird das Produkt 6h bei 450°C thermisch behandelt. Die Zusammensetzung des Gemisches aus zeolithischen Aluminiumphosphaten liegt bei 40% $AlPO_4$-5 und 60% $AlPO_4$-D.

5.) Eine Mischung aus Pseudoböhmig, Phosphorsäure und Triethyl-2-hydroxpropylammoniumhydroxidlösung (TEHPAOH) wird nach der in Bsp. 1 beschriebenen Weise hergestellt, so daß die Zusammensetzung der Mischung Al:P:TEHPAOH = 0,8:0,8:1 beträgt. Die hydrothermale Behandlung im Autoklaven erfolgt 3 Tage bei 200°C. Nach Absaugen, Waschen und Trocknen erfolgt eine thermische Behandlung des Produktes 2 h bei 600°C. Aus den Intensitätsverhältnissen des Röntgenbeugungsdiagramms ließ sich ein Zusammensetzung von 95% $AlPO_4$-5 und 5% $AlPO_4$-D ermitteln.