



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 288 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27.10.1983

5(51) C 01 B 33/34

in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 01 B / 330 566 0 (22) 07.07.89 (44) 09.04.92

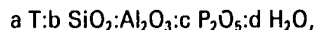
- (71) Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE  
(72) Jahn, Elke, Dr. rer. nat.; Fricke, Rolf, Dr. sc. nat.; Neißendorfer, Frank, Dipl.-Phys.; Richter-Mendau, Jürgen; Bülow, Martin, Prof. Dr.; Becker, Karl, Dr. sc. nat.; Kraak, Peter, Dipl.-Phys.; Schödel, Rainer, Dipl.-Chem., DE  
(73) Zentralinstitut für Physikalische Chemie, Rudower Chaussee 5, O - 1199 Berlin, DE  
(74) siehe (73)

(54) Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Molekularsiebes

(55) Molekularsieb; Silico-Alumophosphat; Synthese; Katalyse; Stofftrennung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen, mikroporösen

Silico-Alumophosphat-Molekularsiebes, genannt ASL-18, durch hydrothermale Kristallisation. Erfindungsgemäß wird das durch die Herstellung eines Reaktionsgels der Zusammensetzung



erreicht, wobei T eine struktur-dirigierende, organische Verbindung, „Template“ genannt, ist und

a = 1,0	a 5,0
b = 0,5	b 5,0
c = 1,0	c 2,6
d = 30	d 500

die entsprechenden Konzentrationsbereiche bedeuten. Dieses Gel wird zur hydrothermalen Kristallisation in einem Autoklaven bei Temperaturen von 110°C bis 230°C behandelt. Das Silico-Alumophosphat-Molekularsieb eignet sich als Katalysator, als Katalysatorkomponente und, auf Grund der Größe seiner Porenöffnungen von mindestens 0,8 nm, auch zur Ad- und Desorption großer Moleküle.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Silico-Alumophosphat-Molekularsiebes mit mikroporöser Raumnetzstruktur, dessen Poreneingangsöffnungen größer als die der bisher bekannten Molsiebe sind, bestehend aus  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_2^-$ - und  $\text{PO}_2^+$ -Tetraederbausteinen, das aus einem gelartigen Reaktionsgemisch, bestehend aus einer Aluminiumverbindung, einer Siliziumverbindung, einer Phosphorverbindung, Wasser und einem Amin, das einer hydrothermalen Kristallisation unterworfen wurde, hergestellt wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Reaktionsgemisch unter Verwendung einer frisch hergestellten Siliziumverbindung erzeugt wird, das fertige Gemisch, oder Komponente davon, für die Dauer von 15 Minuten bis 24 Stunden auf Temperaturen unterhalb  $5^\circ\text{C}$  abgekühlt wird, bevor es in einem Druckgefäß für die Dauer von 10 Stunden bis 150 Stunden bei Temperaturen von  $110^\circ\text{C}$  bis  $230^\circ\text{C}$  einer hydrothermalen Kristallisation unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Reaktionsgemisch unter Verwendung einer im Bereich von  $20^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden gealterten Siliziumverbindung erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das molare  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis im Reaktionsgemisch 0,5 bis 5,0, vorzugsweise 3,1 bis 3,5, beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das molare  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis im Reaktionsgemisch 1,0 bis 2,6, vorzugsweise 1,5 bis 1,7, beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das molare Verhältnis Di-n-Propylamin: $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Reaktionsgemisch 1,0 bis 5,0, vorzugsweise 1,8 bis 2,1, beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das molare  $\text{H}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis im Reaktionsgemisch 30 bis 500, vorzugsweise 100 bis 130, beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Aluminiumverbindung Pseudo-Boehmit, Hydrargillit, Gibbsit oder Aluminiumisopropoxyd eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Siliziumverbindung Kieselöl (30 Ma.-%  $\text{SiO}_2$ ), Aerosil oder  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Phosphorverbindung Phosphorsäure,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Aminverbindung vorzugsweise Di-n-Propylamin eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das kristallisierte Produkt eine Struktur aufweist, die sich im Röntgenbeugungsdiagramm durch folgende Reflexe ausweist:

<u>2<math>\theta</math></u>	<u>Intensität</u>
5,2 – 5,6	sehr stark
10,65–10,8	schwach
21,4 –21,8	schwach
21,65–22,0	schwach
22,2 –22,6	schwach
23,6 –23,7	schwach
27,1 –27,3	schwach
28,7 –29,1	sehr schwach
30,0 –30,5	sehr schwach
32,7 –32,9	sehr schwach

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein neuartiges Silico-Alumophosphat-Molekularsieb (bezeichnet mit X ASL-18) mit definierter Hohlraumstruktur, das sich als Katalysator, als Katalysatorkomponente oder als Adsorbens eignet.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Molekularsiebe, die zum zeolithischen Typ der Alumosilikate gehören, sind bereits seit langem bekannt. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Struktur aus  $\text{AlO}_2^-$ , und  $\text{SiO}_2^-$ -Tetraedern aufgebaut ist, deren Abfolge im Gitter zu einer charakteristischen Porenstruktur führt. Diese und andere Eigenschaften verleihen diesen Festkörpern; zum Teil hervorragende

Eigenschaften bei katalytischen Umwandlungen sowie bei Stofftrennprozessen. Durch Modifizierung der Grundtypen dieser Zeolithe, z. B. mit Metallverbindungen, lassen sich dabei bestimmte Eigenschaften der Zeolithe optimieren.

Die Verwendung von Molekularsieben, die neben Aluminium und Silizium auch noch Phosphor enthalten, wird in zahlreichen Patentschriften beschrieben (z. B. in US 3972832, US 3911041, US 4665251, DE-Off-2542230 und DD 123446). Im Falle der zeolithischen Molekularsiebe wird diese Zusammensetzung im wesentlichen durch eine nachträgliche Modifizierung eines Alumosilikats mit einer phosphorhaltigen Verbindung erreicht. In der Patentschrift US 4440871 wird demgegenüber eine neue Klasse von Silico-Alumophosphaten mit der Kurzbezeichnung SAPO beschrieben, die sich durch eine zeolithähnliche Struktur und Eigenschaften auszeichnet und bei der bereits im Verlaufe der hydrothermalen Kristallisation alle chemischen Bestandteile des Molekularsieb-Produktes anwesend sind.

Auch die EP 0146385 bis 0146390 beanspruchen die Erfindung verschiedener Typen von Silico-Alumophosphaten (Kurzbezeichnung MCM), die sich hinsichtlich der Vorschriften ihrer Herstellung und teilweise ihrer Strukturdaten von den vorgenannten unterscheiden.

Allen genannten Typen werden charakteristische katalytische Eigenschaften zugeschrieben, ebenso wie ihre spezifischen Fähigkeiten, auf Grund einer bestimmten Größe ihrer Porenöffnungen sowie ihrer Porengeometrie, anorganische und organische Moleküle bis zu einer bestimmten, für jeden Typ charakteristischen Größe, ad- und desorbieren zu können. Der Nachteil der in den bisher bekannten Patentschriften dargestellten Molekularsieb-Typen, insbesondere solcher vom Silico-Alumophosphat-Typ, besteht darin, daß sie auf Grund ihrer strukturbedingten Größe der Porenöffnungen nicht befähigt sind, große Moleküle zu adsorbieren.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein ökonomisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines großporigen Silico-Alumophosphat-Molekularsiebes mit definierter Struktur zu entwickeln, das auf Grund der Synthesebedingungen eine einstufige Herstellung ohne nachträgliche Modifizierung ermöglicht.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht in der Entwicklung eines neuen Typs eines kristallinen, anorganischen Molekularsiebes mit mikroporöser Raumnetzstruktur, bestehend aus einer Kombination von  $\text{AlO}_2^-$ -,  $\text{SiO}_2^-$ - und  $\text{PO}_2^+$ -Tetraederbausteinen, der sich als Katalysator, als Katalysatorkomponente und sich, auf Grund der Geometrie seiner Porenöffnungen, auch als Adsorbens für Moleküle eignet, deren kinetischer Durchmesser größer oder gleich 0,8 nm sein kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man wasserhaltiges Aluminiumoxyd, z. B. Pseudo-Boehmit, mit einer alkaliarmen Kieselsäure-Quelle, z. B. Kieselöl oder Fällungskieselsäure, die vorteilhafterweise im Temperaturbereich zwischen 20 und 90°C für mindestens 24 Stunden gealtert wurde, intensiv, im molaren Verhältnis von  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : (0,5-5,0) \text{ SiO}_2$ , mischt, das gelartige Gemisch mit einer Phosphorverbindung, z. B. Phosphorsäure oder Ammoniumdihydrogenphosphat, im molaren Verhältnis von  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : (1,0-2,6) \text{ P}_2\text{O}_6$ , versetzt und erneut in obengenannter Weise mischt bzw. homogenisiert.

Vorzugsweise wird das homogenisierte Produkt unter Rühren mit Wasser bis zu einem Feststoffgehalt von mindestens 4,5 Ma.-% verdünnt und in die resultierende Suspension im molaren Verhältnis von  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : (1,0-5,0)$  ein Template, d. h. eine organische, sogenannte strukturdirigierende Verbindung, vorzugsweise Di-n-Propylamin, im Verhältnis 2:1, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension, eingerührt.

Erfindungsgemäß wird das Gesamtgemisch oder Komponenten davon auf eine Temperatur unterhalb 5°C für mindestens 15 Minuten abgekühlt und anschließend bei Temperaturen von 110°C bis 230°C, vorzugsweise bei 130°C, in einem Autoklaven für mindestens 10 Stunden einer hydrothermalen Kristallisation unterworfen.

Die Zusammensetzung der bei 110°C getrockneten Produkte bewegt sich in den Grenzen der Summenformel:



### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1 (Molsieb A)

27 g Pseudo-Boehmit (25 Ma.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 120 g Kieselöl (30 Ma.-%  $\text{SiO}_2$ ) werden gemischt und in einer mit zwei Kugeln arbeitenden Kugelmühle (Füllhöhe 50%) für die Dauer von 2 Stunden aktiviert. Dazu fügt man 74 g Phosphorsäure (85%ig, p. a.) und homogenisiert dieses Gemisch wie oben beschrieben in einer Kugelmühle. 58 g dieses so erhaltenen Gels werden unter Rühren mit 80 g Wasser und 10 g Di-n-Propylamin versetzt und für die Dauer von 60 Minuten bei minus 10°C gehalten. 55 g dieses letzteren Gels werden in einem Autoklaven unter Eigendruck bei 130°C für die Dauer von 40 Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird das Kristallinat filtriert, gewaschen und der Filterkuchen bei 100°C getrocknet.

#### Beispiel 2 (Molsieb B)

27 g Pseudo-Boehmit (25 Ma.-%  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 120 g eines bei 40°C für die Dauer von 48 Stunden gealterten Kieselöls (> 30 Ma.-%  $\text{SiO}_2$ ) werden gemischt und in einer mit zwei Kugeln arbeitenden Kugelmühle (Füllhöhe 50%) für die Dauer von 2 Stunden aktiviert. Dazu fügt man 74 g Phosphorsäure (85%ig, p. a.) und homogenisiert dieses Gemisch wie oben beschrieben in einer Kugelmühle. 58 g dieses so erhaltenen Gels werden unter Rühren mit 80 g Wasser und 10 g Di-n-Propylamin versetzt. 55 g des letzteren Gels werden in einem Autoklaven unter Eigendruck bei 130°C für die Dauer von 90 Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird das Kristallinat filtriert, gewaschen und der Filterkuchen bei 100°C getrocknet.

**Beispiel 3 (Molsieb C)**

Bei Eiskühlung werden 10g  $H_3PO_4$  (85%ig, p. a.) und 72g Wasser vorgelegt und unter Rühren 27g Pseudo-Boehmit (25Ma.-%  $H_2O$ ) zugegeben. Das so erzeugte Gel A wird für die Dauer von 60 Minuten auf minus 10°C abgekühlt.

Es wird ein Gel B erzeugt, indem bei Eiskühlung 20g Wasser vorgelegt und gleichzeitig 18g  $H_3PO_4$  (85%ig, p. a.) und 10g Di-n-Propylamin zugegeben werden. Nach 30minütigem Rühren bei Eiskühlung werden 10g Kieselsol (30Ma.-%  $SiO_2$ ) zugegeben und das Rühren für weitere 30 Minuten fortgesetzt. 55g des auf 0°C gebrachten Gels A werden vorgelegt und unter Rühren bei Eiskühlung 58g des Gels B zugegeben. Das Gemisch von Gel A mit Gel B wird für 30 Minuten bei Eiskühlung gerührt, für die Dauer einer Stunde auf -10°C abgekühlt, anschließend auf Raumtemperatur gebracht und in einem Autoklaven unter Eigendruck bei 130°C für die Dauer von 48 Stunden einer Hydrothermalbehandlung unterworfen. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wird das Kristallisat filtriert, gewaschen und der Filterkuchen bei 100°C getrocknet.

**Beispiel 4**

Die Aufnahmekapazität des für 4 Stunden bei 600°C an Luft vorbehandelten Molsiebs A für Tri-iso-Propyl-Benzen bei einem Dampfdruck von  $p/p_0 \approx 1$  beträgt bei einer Temperatur von 22°C 0,134 cm<sup>3</sup>/g Festkörper.

**Beispiel 5**

Die Aufnahmekapazität des für 4 Stunden bei 600°C an Luft vorbehandelten Molsiebs B für Tri-iso-Propyl-Benzen bei einem Dampfdruck von  $p/p_0 \approx 1$  beträgt bei einer Temperatur von 22°C 0,142 cm<sup>3</sup>/g Festkörper.

**Beispiel 6**

Ein nach Beispiel 2 hergestelltes Molsieb P wurde für 4 Stunden bei 600°C an Luft behandelt und anschließend mit einem Bindemittel (Aerosil-200, Degussa) und Wasser im Verhältnis 65% Molsieb und 35% Aerosil verstrangt.

Der so hergestellte Kontakt wurde unter folgenden Bedingungen hinsichtlich seiner katalytischen Eigenschaften bei der Umwandlung von 1-Buten untersucht:

Reaktoreinwage: 0,741g,

Reaktionsgemisch: 5% 1-Buten in  $N_2$ ,

Strömungsgeschwindigkeit: 1,8l/h

Reaktionstemperatur	530°C	550°C	570°C
Umsatz %			
Selektivitäten %			
trans-Buten-2	75,8	74,6	73,8
cis-Buten-2	33,8	34,4	34,0
n-Butan	19,4	19,9	19,7
iso-Butan	0,6	0,6	0,8
iso-Buten	0	0	0
Propen	22,4	23,6	25,2
$\Sigma C_2$	6,6	4,9	4,3
Propan	0,5	0,5	0,6
$\Sigma C_3$	0	0	0
$\Sigma C_5$	6,2	4,9	4,0
Bilanz (C)	90,6	89,4	89,4

**Beispiel 7**

Ein nach Beispiel 2 hergestelltes Molsieb B wurde für 4 Stunden bei 600°C an Luft behandelt. Das so erhaltene Produkt zeigte im Röntgenbeugungsdiagramm folgende Reflexe:

$2\theta$	Intensität
5,2 – 5,6	sehr stark
10,65–10,8	schwach
21,4 –21,8	schwach
21,65–22,0	schwach
22,2 –22,6	schwach
23,6 –23,7	schwach
27,1 –27,3	schwach
28,7 –29,1	sehr schwach
30,0 –30,5	sehr schwach
32,7 –32,9	sehr schwach