



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **275 231 A1**

4(51) C 01 B 25/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vor. v. Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) W P C 01 B / 319 520 2

(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 kristallinen porösen Aluminiumphosphates

(55) kristallines poröses Aluminiumphosphat, Adsorptionseigenschaften, hydrothermale Synthese, Template

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen porösen Aluminiumphosphates. Das Produkt hat Adsorptionseigenschaften. 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. Die Verbindung unterscheidet sich in ihrem Röntgenbeugungsmuster von anderen porösen Aluminiumphosphaten.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines kristallinen porösen Aluminiumphosphates 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 nach der thermischen Behandlung ein Röntgenbeugungsdiagramm mit mindestens den nachfolgend aufgeführten Interferenzen liefert.

d/nm	I/I ₀ /%
0,901 ± 0,02	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 und 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 auch Wasserstoff darstellen und Y^- Hydroxid-Ionen oder die Anionen von Säuren, z. B. Carbonat- oder Hydrogencarbonationen darstellen.
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 = (0,66 bis 1,33):(0,66 bis 1,33):1 zur Reaktion gebracht werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1–5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die hydrothermale Kristallisation bei Temperaturen zwischen 130 und 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 kristallinen porösen Aluminiumphosphates. Diese kristalline Verbindung weist Adsorptions- jedoch keine Ionenaustauschereigenschaften auf. Das erfindungsgemäße poröse Aluminiumphosphat eignet sich generell für die allgemein bekannten Anwendungsgebiete von Substanzen mit Zeolithstruktur, z. B. zur Sorption und Stofftrennung sowie als Katalysator bzw. Komponente in Katalysatorsystemen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung einer Reihe mikroporöser Aluminiumphosphate 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 kommen eine Vielzahl organischer Verbindungen zum Einsatz (z. B. Amine, Ammoniumverbindungen, heterocyclische Verbindungen). Durch entsprechende Wahl des Syntheseweges, d. h. Reaktionsbedingungen und Art der Templateverbindung sind laut US 4.310.440 sechzehn verschiedene mikroporöse Aluminiumphosphatstrukturen und laut US 4.473.663 eine weitere, von den in der US-Patentschrift 4.310.440 beschriebenen Zeolithen abweichende Struktur herstellbar. Die bekannten Aluminiumphosphate unterscheiden sich in ihrem Aufbau des Hohlräumensystems, also in Porengröße, Porenvolumen und Oberfläche. Diese Unterschiede bedingen unterschiedliche Eigenschaften, wie Adsorptionskapazitäten und die Fähigkeit zur Trennung bestimmter Stoffe sowie ihre Einsetzbarkeit als Katalysator. So ist jedes der bekannten Aluminiumphosphate gezielt z. B. für einen bestimmten Stofftrennprozeß oder Katalyseprozeß einsetzbar. Aus der Vielzahl der Anwendungsmöglichkeiten ergibt sich die Notwendigkeit, neue poröse Aluminiumphosphate zu entwickeln, die durch ihre spezifischen Struktureigenschaften weitere Stofftrenn- und Umwandlungsprozesse ermöglichen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein neues poröses Aluminiumphosphat mit Zeolithstruktur zu finden und auf einfache Weise herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines neuen kristallinen porösen Aluminiumphosphates zu finden. 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 der porösen Verbindung 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 (0,66 bis 1,33):(0,66 bis 1,33):1 und ist abhängig von der Art der Templateverbindung sowie Reaktionstemperatur und -zeit.

Es wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße poröse Aluminiumphosphat entsteht, 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.

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 16,5 g einer 23,7% ($\frac{m}{m}$)igen Phosphorsäurelösung werden 2,75 g Pseudoböhmit (AlOOH) unter Rühren zugegeben. Der

Mischung werden tropfenweise 29,4 g 20% ($\frac{m}{m}$)ige Tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH) zugefügt. Die Zusammensetzung der Mischung läßt sich in folgendem molaren Verhältnis ausdrücken:



Nach einer 5tägigen hydrothermalen Behandlung im Autoklaven bei 180°C wird das entstandene Produkt von der Mutterlauge abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Dieses kristalline Produkt ist als Präform des erfindungsgemäßen porösen Aluminiumphosphates anzusehen und hat die in Tab. 1 angegebenen Röntgenbeugungsdaten.

Danach erfolgt eine thermische Behandlung 2 Stunden bei 450°C zur Umwandlung in das erfindungsgemäße poröse

Aluminiumphosphat. Die Röntgenbeugungsdaten sind in Tab. 2 aufgeführt. Das Produkt hat 19,0% ($\frac{m}{m}$) Glühverlust

(Δ Masseverlust nach einer thermischen Behandlung 2 Stunden bei 600°C).

2. Eine Mischung aus Pseudoböhmit, Phosphorsäure und Triethyl-2-hydroxyethylammoniumcarbonatlösung (TEHEAC) wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt. Die Zusammensetzung der Mischung liegt bei

$$\text{Al:P:TEHEAC} = 0,66:0,66:1.$$

Die hydrothermale Behandlung erfolgt im Autoklaven 3 Tage bei 200°C.

Das Produkt wird abgetrennt, gewaschen, getrocknet und anschließend 1 h bei 600°C thermisch behandelt.

Die röntgenographische Analyse bestätigt die phasenreine Bildung des erfindungsgemäßen porösen Aluminiumphosphates.

Tab. 1:
Röntgenbeugungsdaten der in Bsp. 1 hergestellten
Präform des porösen Aluminiumphosphates

d/nm		$I_{h,k,l}\%$
0,92	±0,02	55 ± 5
0,682	±0,015	15 ± 5
0,625	±0,015	15 ± 5
0,549	±0,01	45 ± 5
0,488	±0,01	20 ± 5
0,430	±0,01	100
0,398	±0,005	5 ± 5
0,381	±0,005	5 ± 5
0,352	±0,0025	30 ± 5
0,344	±0,0025	20 ± 5
0,322	±0,0025	5 ± 5
0,313	±0,001	5 ± 5
0,302	±0,001	5 ± 5
0,292	±0,001	45 ± 5
0,285	±0,001	35 ± 5
0,276	±0,001	5 ± 5
0,263	±0,0005	5 ± 5
0,2598	±0,0005	10 ± 5
0,2561	±0,0005	5 ± 5
0,2472	±0,0005	5 ± 5
0,2298	±0,0005	5 ± 5
0,2469	±0,0005	5 ± 5
0,2085	±0,0005	5 ± 5
0,2079	±0,0005	5 ± 5
0,1909	±0,0005	5 ± 5
0,1855	±0,0005	10 ± 5
0,1786	±0,0005	10 ± 5
0,1770	±0,0005	5 ± 5
0,1717	±0,0005	5 ± 5
0,1676	±0,0005	5 ± 5
0,1648	±0,0005	5 ± 5
0,1632	±0,0005	5 ± 5

Tab. 2:
Röntgenbeugungsdaten des nach Bsp. 1 hergestellten
kristallinen porösen Aluminiumphosphates

d/nm		$I_{h,k,l}\%$
0,90	±0,02	100
0,668	±0,015	30 ± 5
0,620	±0,015	5 ± 5
0,540	±0,01	20 ± 5
0,489	±0,01	20 ± 5
0,457	±0,01	5 ± 5
0,422	±0,005	50 ± 5
0,398	±0,005	5 ± 5
0,391	±0,005	5 ± 5
0,378	±0,005	10 ± 5
0,352	±0,0025	20 ± 5
0,339	±0,0025	20 ± 5
0,318	±0,001	5 ± 5
0,312	±0,001	10 ± 5
0,297	±0,001	5 ± 5
0,287	±0,001	50 ± 5
0,285	±0,001	25 ± 5
0,284	±0,001	25 ± 5
0,278	±0,001	5 ± 5
0,273	±0,001	5 ± 5
0,256	±0,0005	5 ± 5
0,1881	±0,0005	5 ± 5
0,1884	±0,0005	5 ± 5
0,1782	±0,0005	5 ± 5