



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

211 924

Int.Cl.³

3(51)

B 01 J 21/12

B 01 J 29/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP B 01 J/ 2390 938

(22) 19.04.82

(45) 25.07.84

(71) MARTIN-LUTHER-UNIVERSITAET HALLE-WITTENBERG; HALLE, DD
(72) JANOWSKI, FRANK, DR. SC. DIPL.-CHEM.; BERGK, KARL-HEINZ, DR. SC. DIPL.-CHEM.;
HEYER, WOLFGANG, DR. SC. DIPL.-CHEM.; WOLF, FRIEDRICH, PROF. DR. DIPL.-CHEM.; DD;
SCHUBERT, DETLEF, DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG POROESER GLAESER MIT ZEOLITHISCHEN EIGENSCHAFTEN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung poröser Gläser mit zeolithischen Eigenschaften, die nach diesem Verfahren hergestellten neuartigen porösen Gläser sowie deren Verwendung als Katalysatoren. Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung poröser Gläser mit zeolithischen Eigenschaften, d. h. mit definierten Porengrößen, die einen Molekularsiebeffekt bewirken, sowie einer hohen Acidität, die als formselektive Katalysatoren zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen bzw. deren Derivaten eingesetzt werden können. Poröse Gläser mit zeolithischen Eigenschaften werden erhalten, wenn dem Prozeß zur Herstellung poröser Gläser mit monodisperser Porenverteilung eine Aluminiummodifizierung folgt. Dabei können poröse Gläser mit zeolithischen Eigenschaften als Formkörper, wie z. B. Kugeln, direkt als Katalysatoren mit hoher Festigkeit und mit in einem Bereich von 0,4 bis 1000 nm variierbaren engen Porenverteilungen eingesetzt werden.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung poröser Gläser mit zeolithischen Eigenschaften

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung poröser Gläser mit zeolithischen Eigenschaften

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zeolithe sind kristalline Alumosilicate, die aus einem dreidimensionalen Netzwerk von SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern aufgebaut sind. Die Verknüpfung der SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder führt zu Gerüststrukturen, die neben großen Hohlräumen auch Kanalsysteme unterschiedlicher Größe aufweisen können. Dadurch wird in Abhängigkeit vom jeweiligen Zeolithtyp für kristalline Alumosilicate eine uniforme Porengröße erhalten. Da im Tetraedernetzwerk der kristallinen Alumosilicate das Aluminium vierfach koordinativ gebunden wird, ist eine Kompensation des auftretenden negativen Valenzelektronendefizits durch Kationen erforderlich. Bei der Synthese der Zeolithe wird dies in der Regel durch Alkalimetallionen gewährleistet. Diese Kationen sind durch andere Kationen leicht austauschbar. Wird der Ladungsausgleich durch den Austausch der Kationen nach den bekannten Verfahren mit Wasserstoffionen herbeigeführt, so resultieren die stark aciden Eigenschaften der kristallinen Alumosilicate, die deren Festsäureeigenschaften prägen.

Das Zusammenwirken der charakteristischen Eigenschaften zeolithischer Aluminosilicate, wie uniforme Porengrößen und hohe Acidität, bilden die Grundlage für den breiten industriellen Einsatz der Zeolithe als Adsorbentien, Katalysatoren und Ionenaustauscher.

Die bekannten technischen Lösungen zur Crackung, Isomerisierung und Alkylierung sowie anderer Prozesse zur Kohlenwasserstoffumwandlung werden vorzugsweise unter der Verwendung von kristallinen Aluminosilicaten durchgeführt.

Bei den gebräuchlichsten synthetischen Zeolithen, wie den Typen A, X, Y und Mordenit, wird der Zugang von Kohlenwasserstoff- bzw. anderen Substratmolekülen zu den im Inneren der Zeolithe befindlichen aktiven Zentren durch die Porengröße kontrolliert. Aus dem Verhältnis zwischen Porengröße und Aktivität des Zeolithen sowie den Eigenschaften der Substratmoleküle resultiert die Selektivität entsprechender katalytischer Reaktionen.

Bei geeigneter Anpassung der Zeolithporengröße an die Ausmaße der Substratmoleküle kann sogar eine Formselektivität erreicht werden, d.h. nur solche Moleküle können katalytisch umgewandelt werden, die in die Poren eindringen bzw. das Porensystem wieder verlassen können.

Es hat sich auch herausgestellt, daß der teilweise hohe Aluminiumgehalt zeolithischer Aluminosilicate mit der hohen Acidität sowie der dadurch bei Kohlenwasserstoffumwandlungen verursachten unerwünschten Bildung von kohlenstoffreichen Verbindungen, im allgemeinen Koks genannt, die im Zeolithen abgeschieden werden und so eine Desaktivierung entsprechender Katalysatoren verursachen, in einem Zusammenhang steht.

Zur Einschränkung dieser die Einsatzmöglichkeiten der Zeolithe begrenzenden Faktoren wurden in letzter Zeit hochsilicatische Zeolithe des Typs ZSM, z. B. nach US-PS 3702886, entwickelt, die nur einen geringen Aluminiumgehalt aufweisen. Mit diesen hochsilicatischen synthetischen Zeolithen, vorzugsweise des Typs ZSM-5, die neben einer vergleichsweise geringen Koksbildung über Porengrößen von etwa 0,6 nm verfügen, welche zwischen denen der Zeolithe des Typs A sowie der Faujasit-Typen liegen, können z. B. sauerstoffunk-tionalisierte Kohlenwasserstoffe, bevorzugt Methanol, in Kohlenwasserstoffe des Benzinsiedebereiches mit Kohlenstoffzahlen von $C_6 - C_{10}$ umgewandelt werden (DD-AP 123446). Die bekannten Zeolithe weisen jedoch in Verbindung mit ihrem Einsatz als Katalysatoren auch einige Nachteile auf. Diese bestehen neben den nur im Bereich von 0,4 bis 1,0 nm variablen Porengrößen vor allem in der aufwendigen Synthese bzw. Herstellung der Zeolithe.

In der Regel nimmt dabei der Aufwand mit steigendem SiO_2 -Anteil zu, so daß insbesondere die Herstellung der hochsilicatischen Zeolithe, wie z. B. der ZSM-Zeolithe, relativ kompliziert ist. Die Herstellung solcher Zeolithe erfolgt in Gegenwart von Natriumionen mit Hilfe von quarternären organischen Stickstoffverbindungen oder von organischen Aminen, wie z. B. n-Propylamin. Zusätzlich sind hohe Temperaturen, im allgemeinen über 100 °C, und Autoklaven zur Synthese erforderlich. Auch nach der auf diese Weise erfolgten Synthese können die erhaltenen Zeolithe noch nicht als Katalysatoren eingesetzt werden. Dazu muß die synthetisierte Na-Form erst nach den bekannten Methoden in die H-Form umgewandelt werden. Für diesen Prozeß sind verschiedene Ionenaustauschprozesse mit einem hohen Ammoniumionenüberschuß und oft auch mehrere Calzinierungen notwendig. Diese Vorgänge sind umweltunfreundlich und energieintensiv.

Da die Zeolithe nach ihrer Synthese als feine Pulver anfallen, ist darüber hinaus eine Verformung mit Bindemitteln bzw. deren Einarbeitung in unterschiedliche Matrices erforderlich, um eine ausreichende Festigkeit für ihren technischen Einsatz als Katalysatoren zu erzielen. Dies verursacht einen zusätzlichen Aufwand.

Weiterhin wird der Einsatz von zeolithischen Katalysatoren für Kohlenwasserstoffumwandlungen durch die relativ kleinen Porengrößen des Spektrums der einzelnen Zeolithtypen von 0,4 bis 1,0 nm begrenzt. Dies ist umso mehr von Bedeutung, als gegenwärtig die Tendenz besteht, wegen der umfassenden Nutzung des Erdöls als Rohstoff höhersiedende Fraktionen, d. h. größere Moleküle, in industriell benötigte Kohlenwasserstofffraktionen umzuwandeln.

Es ist auch bekannt, daß poröse Gläser als Extraktionsprodukte binärer Alkalisilicatgläser bzw. ternärer Alkaliborosilicatgläser mit einer engen Porenverteilung hergestellt werden können, so daß Molekularsiebeigenschaften für die entsprechenden porösen Gläser resultieren (Janowski, F.; Heyer, W.: Poröse Gläser. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982). Es ist weiter nach den DD-WP 69104, 82680 und 91019 bekannt, daß poröse Gläser in Verbindung mit Metallen, wie z. B. Platin, aktive Katalysatoren zur Aromatisierung von Kohlenwasserstoffen darstellen, wobei derartige Katalysatorsysteme durch eine außerordentlich niedrige Kohlenstoffabscheidung gekennzeichnet werden.

Ein Nachteil der genannten Katalysatoren ist es jedoch, daß diese keine Acidität aufweisen, so daß ihr Einsatz für Reaktionen, wie z. B. die Crackung und Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen, nicht möglich ist.

In der US-PS 3513106 wird behauptet, daß die Tränkung bzw. Imprägnierung poröser Gläser mit Aluminiumsalzlösungen nicht zur Bildung katalytisch aktiver Alumosilicat-Katalysatoren führt. Dies wird durch die Tatsache erklärt (wie in M.W. Tamele: Proc. Third World Pet. Congr., Sect. IV, p. 98, Leiden: E.J. Brill Co., 1951 beschrieben), daß weder SiO_2

noch Al_2O_3 oder auch trockene Mischungen der beiden Oxide aktive Katalysatoren zur Crackung von Kohlenwasserstoffen darstellen. Es wurde daher in der US-PS 3513106 vorgeschlagen, die Extraktion von Alkaliborosilicatgläsern mit Aluminiumsalzlösungen, denen zusätzlich weitere katalytisch aktive Metallkomponenten in Form ihrer Salze zugesetzt wurden, durchzuführen, um aktive Katalysatoren, z. B. durch Crackung von Kohlenwasserstoffen, zu erhalten. Die nach diesem Verfahren hergestellten porösen Gläser weisen zwar eine gewisse Acidität auf, verfügen aber wegen der Extraktion mit wässrigen Salzlösungen nicht über eine enge Porenverteilung, so daß sie auch keinen Molekularsiebcharakter aufweisen. Da die Extraktion nur mit Metallsalzlösungen erfolgt, sind sehr lange Extraktionszeiten erforderlich, wenn mikroporöse Gläser, deren Porengrößen im Bereich der zeolithischen Alumosilicate liegen, hergestellt werden sollen. Darüber hinaus wird nach der vorgeschlagenen Prozedur nur ein sehr niedriger Aluminiumgehalt für die entsprechenden porösen Gläser erhalten.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung alumosilicathaltiger Katalysatoren auf der Basis poröser Gläser wird in der EP 0039996 vorgeschlagen. Dabei werden mesoporöse Gläser mit Porengrößen zwischen 3,0 und 6,0 nm mit einer organischen Aluminiumverbindung oder einem Gemisch dieser mit Siliziumtetrachlorid beschichtet. Diese Schicht wird dann einer Hydrolyse im Wasserdampfstrom unterworfen, so daß nach einer Temperaturbehandlung von 673 K eine Schicht von katalytisch aktivem Alumosilicat in den Poren der porösen Gläser gebildet wird. Gleichzeitig wird behauptet, daß diese Schichtenbildung die Porengröße auf 0,5 bis 0,6 nm reduziert und damit eine weitgehende monodisperse Porengrößenverteilung verursacht. Dieses Verfahren erweist sich als sehr aufwendig in bezug auf die Verwendung mehrerer kostenintensiver Chemikalien (Al-sek.-Butoxid, sek.-Butanol, Siliziumtetrachlorid) sowie die Wasserdampfbehandlung bei 673 K. Darüber hinaus ist eine Kontrolle der resultierenden Porengröße außerordentlich schwierig und in Abhängigkeit von der Porengröße der porösen Ausgangsgläser nicht zu definieren.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Herstellung poröser Gläser mit zeolithischen Eigenschaften, d. h. mit einer engen Porengrößenverteilung, die einen Molekularsiebeffekt bewirkt, sowie einer hohen Acidität, die direkt als formselektive Katalysatoren und Adsorbenzien zur Umwandlung bzw. Adsorption von Kohlenwasserstoffen bzw. deren Derivaten eingesetzt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung poröser Gläser mit zeolithischen Eigenschaften zu finden.

Es wurde gefunden, daß poröse Gläser mit zeolithischen Eigenschaften durch Nachbehandlung poröser Gläser definierter Porengröße und enger Porenverteilung mit Aluminiumsalzlösungen erhalten werden, wenn poröse Gläser bei Temperaturen von 303 bis 373 K, bevorzugt bei 363 K, mit Aluminiumsalzlösungen nachbehandelt und gegebenenfalls durch Calcinierung formiert werden.

Poröse Gläser werden erhalten, wenn Alkaliborosilicatgläser, die zur Phasentrennung in eine natriumboratreiche und eine SiO_2 -reiche Phase fähig sind, mit geeigneten Extraktionsmitteln, wie z. B. Wasser, Säuren, Salzlösungen oder Alkoholen, extrahiert werden, so daß ein poröses SiO_2 -Gerüst übrig bleibt.

Der Zusammensetzungsbereich für Alkaliborosilicatgläser, die zu einer derartigen Phasentrennung fähig sind, ist durch 50 bis 70 Ma.-% SiO_2 , 15 bis 40 Ma.-% B_2O_3 und 3 bis 10 Ma.-% Alkalioxid gegeben. Ausgangsglaszusammensetzungen, die zur Herstellung poröser Gläser geeignet sind, werden durch die in den US-PS 2221709, 2106744 sowie 3923688 angegebenen Zusammensetzungsbereiche charakterisiert.

Die Porengröße und die Porengrößenverteilung ist für die entsprechenden resultierenden porösen Gläser von der Zusammensetzung des Ausgangsglases sowie der thermischen Behandlung zur Phasentrennung abhängig. Dabei ist die Temperaturhöhe sowie die Zeitdauer der thermischen Behandlung (wie z. B. in Chem. Techn. 28 (1976) 610 bzw. 28 (1976) 491 beschrieben) von entscheidendem Einfluß.

Poröse Gläser mit Porengrößen im Bereich zeolithischer Alumo-silicate von 0,4 bis 1 nm und enger Porengrößenverteilung, die erfindungsgemäß zur Herstellung von porösen Gläsern geeignet sind, werden erhalten, indem die Schmelze eines zur Phasentrennung fähigen Alkaliborosilicatglases mit der bevorzugten Zusammensetzung 60 bis 70 Ma.-% SiO_2 , 20 bis 25 Ma.-% B_2O_3 und 6 bis 10 Ma.-% Alkalioxid, vorzugsweise Na_2O , in einer Flüssigkeit, bevorzugt Wasser, oder an Luft abgeschreckt wird und nachfolgend einer thermischen Behandlung von 5 bis 300 Minuten bei 773 bis 973 K, bevorzugt bei 793 bis 853 K, unterworfen wird und anschließend die entmischte lösliche Phase in einem Extraktionsprozeß mit Mineralsäuren bei Temperaturen von 303 bis 373 K entfernt wird.

Erfindungsgemäß werden die porösen Gläser mit monodisperser Porengrößenverteilung zur Erzielung einer hohen Acidität mit 0,5 bis 3 m, bevorzugt mit 1 m Aluminiumsalzlösungen, bevorzugt Aluminiumnitratlösung, bei 303 bis 373 K, bevorzugt bei 363 K, für 1 bis 10 Stunden nachbehandelt, mit Wasser gewaschen und danach getrocknet.

Es ist für das erfindungsgemäße Verfahren kennzeichnend, daß bei der Behandlung von porösen Gläsern mit enger Porengrößenverteilung mit wäßrigen Aluminiumsalzlösungen bis zu 2,5 Ma.-% Aluminium in das SiO_4 -Tetraedernetzwerk eingebaut werden und dabei die monodisperse Porengrößenverteilung entsprechender poröser Gläser erhalten bleibt.

Dabei wird wahrscheinlich das unter den erfindungsgemäßen Bedingungen eingebaute Aluminium in das SiO_4 -Tetraedernetzwerk der porösen Gläser in vierfacher Koordination gebunden, so daß hauptsächlich starke Säurezentren vom BRÖNSTED-Typ gebildet werden. Diese werden nach dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse als aktive Zentren für die katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen bzw. deren Derivaten angesehen. Sie zeigen eine hohe thermische Stabilität und verursachen im Gegensatz zu dreifach koordinativ gebundenem Aluminium, welches als LEWIS-Säure-Zentrum bezeichnet wird, nur eine geringe Bildung von kohlenstoffreichen Verbindungen, die als Vorläufer der Koksbildung angesehen werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Herstellung der neuen porösen Gläser mit zeolithischen Eigenschaften besteht darin, daß eine Schmelze eines zur Phasentrennung fähigen Alkaliborosilicatglases der Zusammensetzung 70 Ma.-% SiO_2 , 23 Ma.-% B_2O_3 und 7 Ma.-% Alkalioxid, vorzugsweise Na_2O , in Wasser oder an Luft abgeschreckt wird und nachfolgend einer Wärmebehandlung von 5 bis 60 Minuten bei 793 bis 853 K, bevorzugt 803 K, unterworfen wird und danach in einem Extraktionsprozeß die entmischte lösliche Phase mit 3n Salzsäure bei 363 K entfernt wird und danach das erhaltene poröse Glas einer Behandlung mit einer wäßrigen 1m Aluminiumnitratlösung bei 363 K für 6 Stunden unterworfen wird.

Gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man auf diese Weise mikroporöse Gläser, die bis zu 2,5 Ma.-% Aluminium in zeolithischer Bindung, d.h. vierfach koordiniert gebundener Form im SiO_4 -Tetraedernetzwerk des porösen Glases, enthalten und über enge Porengrößenverteilungen verfügen, die im Bereich von 0,4 bis 1,0 nm variiert werden können, so daß eine molekularselektive Adsorption bzw. katalytische Umwandlung entsprechender Substratmoleküle möglich ist.

Es ist deshalb für das erfindungsgemäße Verfahren kennzeichnend, daß, wenn die neuartigen porösen Gläser mit zeolithischen Eigenschaften mit Porengrößen von 0,4 bis 0,8 nm hergestellt werden, indem die Schmelze des Ausgangsglases in einer Flüssigkeit, bevorzugt Wasser, abgeschreckt wird, während zur Herstellung von porösen Gläsern mit Porengrößen oberhalb 1 nm bevorzugt an Luft abgeschreckt wird.

Der durch das erfindungsgemäße Verfahren in poröse Gläser eingebaute Aluminiumgehalt unterscheidet sich von dem, der durch Verunreinigungen der Ausgangsstoffe oder gezielt der Ausgangsglaszusammensetzung zugesetztem Al_2O_3 entstanden ist. Das Aluminiumoxid, welches durch verunreinigte Ausgangsstoffe in die Glaszusammensetzung gelangt, wird größtenteils während der Extraktion entfernt, so daß nur Aluminiumgehalte kleiner 0,4 Ma.-% in den resultierenden porösen Gläsern verbleiben, die zu keinen katalytischen Eigenschaften, wie bekannt ist, führen. Ebenso wird der zugesetzte Al_2O_3 -Gehalt, der in der Regel wegen der erforderlichen Phasentrennung unterhalb 4 Ma.-% bleiben muß, bei der Extraktion entfernt. Solche Aluminiumoxidzusätze werden oft bei der Ausgangsglaszusammensetzung zugefügt, um eine bessere Steuerung der Phasentrennung durch thermische Behandlung zu erreichen.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gegeben, daß der Einbau von Aluminium durch eine Imprägnierung der porösen Gläser mit einer Aluminiumsalzlösung, bevorzugt Aluminiumnitrat, erfolgt, dem eine Calcinierung bei Temperaturen zwischen 673 und 973 K, bevorzugt bei 773 K, für 2 bis 10 Stunden, bevorzugt 6 Stunden, angeschlossen wird. Auf diese Weise wird nur ein Teil der aufgetragenen Aluminiumatome zeolithisch, d. h. vierfach koordiniert, im SiO_2 -Netzwerk gebunden.

Als Aluminiumsalze sind weiterhin geeignet: Aluminiumsulfate, Aluminiumhalogenide und Alkoxyaluminiumverbindungen.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der neuartigen porösen Gläser besteht darin, daß poröse Gläser mit Porengrößen oberhalb 1,0 nm, vorzugsweise makroporöse Gläser, die nach den bekannten Verfahren (wie z. B. in Z. Chem. 17 (1977) 212 bzw. 19 (1979) 1 beschrieben) mit sehr engen Porengrößenverteilungen erhalten werden, verwendet werden.

Auf diese Weise können Katalysatoren hergestellt werden, deren Poren größer sind als die der bekannten Zeolithkatalysatoren, obwohl sie auch einen monodispersen Charakter in bezug auf die Porengrößenverteilung aufweisen. Solche Katalysatoren können z. B. für die Crackung großer Kohlenwasserstoffmoleküle eingesetzt werden, die die Poren zeolithischer Alumosilicate nicht passieren können. Diese Aufgabe ergibt sich aus den gegenwärtigen wirtschaftlichen Erfordernissen zur tieferen Spaltung des Erdöls.

Es ist ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die neuartigen porösen Gläser nach ihrer Herstellung direkt als Katalysatoren mit hoher Festigkeit eingesetzt werden. Dazu verformt man das Ausgangsglas nach den bekannten Verfahren, z. B. durch das Erzeugen von Kugeln, Stäben oder Platten aus der Schmelze oder durch mechanische Zerkleinerung und Klassierung des Ausgangsglases sowie durch thermische Verformung von Glaskörnern bzw. Glaspulvern.

Die erhaltenen Glasformkörper werden dann dem erfindungsgemäßen Verfahren unterzogen, und es resultieren poröse Gläser mit zeolithischen Eigenschaften, die feste Formkörper darstellen, deren Größe leicht verfahrenstechnischen Erfordernissen angepaßt werden können und die weder verformt, noch in irgend welche Matrices eingearbeitet werden müssen. Dadurch entsteht ein wesentlicher Vorteil z. B. gegenüber synthetischen Alumosilicaten.

Die erfindungsgemäß hergestellten porösen Gläser mit zeolithischen Eigenschaften sind z. B. für Crack- und Hydrocrackreaktionen sowie Alkylierungs- und Oligomerisierungsreaktionen einsetzbar.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Die Schmelze eines Ausgangsglases der Zusammensetzung 70 Ma.-% SiO_2 , 23 Ma.-% B_2O_3 und 7 Ma.-% Na_2O wird in Wasser abgeschreckt. Das auf diese Weise erhaltene Glas wird mechanisch zerkleinert und durch Sieben klassiert. Eine Kornfraktion mit dem Durchmesser 0,3 bis 0,5 nm wird einer Wärmebehandlung von 30 Minuten bei 773 K unterworfen. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wird das Glas mit einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1 zu 10 mit 3n Salzsäure bei 303 K durch Rühren in einem geeigneten Gefäß extrahiert. Nach 50 Stunden wird die heiße Salzsäure abdekantiert, und das erhaltene poröse Glas wird mit entionisiertem Wasser chloridfrei gewaschen.

Danach wird das poröse Glas bei 363 K mit einer 1m-Aluminium-nitratlösung mit einem Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1 zu 10 für 6 Stunden gerührt. Anschließend wird die Aluminium-nitratlösung durch erneutes Dekantieren entfernt und das poröse Glas mehrmals mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 383 K getrocknet. Das erhaltene poröse Glas weist einen Aluminiumgehalt von 1,3 Ma.-%, bezogen auf das eingesetzte lufttrockene poröse Glas, auf. Die Porengröße des hergestellten porösen Glases liegt zwischen 0,4 und 0,6 nm.

Beispiel 2:

Ein Ausgangsglas, nach Beispiel 1 hergestellt, wird mit einer Kornfraktion von 0,3 bis 0,5 nm einer Wärmebehandlung von 803 K für eine Stunde unterworfen.

Danach wird gemäß Beispiel 1 verfahren. Es wird ein poröses Glas erhalten, das einen Aluminiumgehalt von 2 Ma.-% pro Gramm poröses Glas enthält und ein Porengrößenmaximum bei 0,6 bis 0,8 nm aufweist. Nur 34 % der Poren sind größer als 1,0 nm.

Beispiel 3:

Ein Ausgangsglas nach Beispiel 3 hergestellt, wird in einer Kornfraktion von 0,3 bis 0,5 nm einer Wärmebehandlung von 813 K für 5 Minuten unterworfen.

Danach wird gemäß Beispiel 1 verfahren.

Es wird ein acides poröses Glas mit einem Aluminiumgehalt von 1,3 Ma.-% und einem Porengrößenbereich von 0,4 bis 1,0 nm erhalten. Mehr als 60 % der Poren sind kleiner als 1,0 nm.

Beispiel 4:

In diesem Beispiel wird die Herstellung eines weiteren erfindungsgemäßen porösen Glases gezeigt.

Die Schmelze eines Ausgangsglases nach Beispiel 1 wird an Luft abgeschreckt, indem sie auf eine kalte Metallplatte gegossen wird. Die erhaltene Glasplatte von 1 bis 2 cm Dicke wird mechanisch zerkleinert, und das körnige Glas wird klassiert. Eine Kornfraktion der Größe 0,3 bis 0,5 nm wird nach Beispiel 1 für 10 Stunden mit 3n-Salzsäure extrahiert, chloridfrei gewaschen und bei 283 K getrocknet.

Danach wird gemäß Beispiel 1 verfahren.

Es wird ein poröses Glas mit einem Porenradius von 1,0 nm und einem Aluminiumgehalt von 1,3 Ma.-% erhalten.

Beispiel 5:

In diesem Beispiel wird die Herstellung eines porösen Glases mit zeolithischen Eigenschaften mit Porengrößen von 0,4 nm gezeigt.

Ein Ausgangsglas der Zusammensetzung nach Beispiel 1 wird aus der Schmelze in Wasser abgeschreckt, zerkleinert und klassiert; danach wird eine Kornfraktion von 0,3 bis 0,5 nm gemäß Beispiel 1 extrahiert und mit einer 1m-Aluminiumnitratlösung behandelt. Das hergestellte poröse Glas enthält 1,5 Ma.-% Aluminium.

Beispiel 6:

In diesem Beispiel wird gezeigt, wie das Aluminium durch Imprägnierung und anschließende Calzinierung in poröse Gläser eingebaut wird.

Poröses Glas, hergestellt nach den Beispielen 2 und 4, wird nach der Extraktion mit Säuren und dem Waschprozeß bei 283 K getrocknet. Danach wird das poröse Glas mit Aluminiumnitratlösung getränkt, so daß das poröse Glas 2,1 bzw. 2,5 Ma.-% Aluminium enthält. Anschließend wird für 4 Stunden bei 773 K calziniert.

Das poröse Glas, nach Beispiel 2 erhalten, enthält dann 2,1, nach Beispiel 4 2,5 Ma.-% Aluminium.

Beispiel 7:

Dieses Beispiel demonstriert den Molekularsiebcharakter der erfindungsgemäß hergestellten porösen Gläser im Vergleich mit einem kristallinen Alumosilicat des Typs ZSM-5 (2,5 Ma.-% Aluminiumgehalt).

Die nach den Beispielen 1 bis 5 hergestellten porösen Gläser sowie die Vergleichsprobe wurden zur Adsorption von Adsorptiven mit unterschiedlichen kritischen Moleküldurchmessern (nach Grubner, Jiru, Ralek: "Molekularsiebe", Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1968) bei einem relativen Druck von 1 eingesetzt. Die folgenden Adsorptionswerte wurden erhalten:

Poröses Glas	H ₂ O	n-Hexan in g/g	Cyclo- hexan	Methanol
kritischer Molekül- durchmesser	0,27 nm	0,48 nm	0,61 nm	0,40 nm
nach Beispiel 1	0,090	0,031	nicht adsorbiert	0,034
nach Beispiel 2	0,106	0,078	0,110	0,119
nach Beispiel 3	0,111	0,034	0,033	0,106
nach Beispiel 4	0,107	0,073	0,110	0,115
nach Beispiel 5	0,093	0,032	0,019	0,032
Zeolith H-ZSM-5	0,063	0,091	0,064	0,095

Beispiel 8:

In diesem Beispiel wird die Acidität der erfindungsgemäß hergestellten porösen Gläser mit zeolithischen Eigenschaften im Vergleich zu einem H-ZSM-5-Zeolithen nach Beispiel 7 gezeigt. Zur Charakterisierung der Acidität wurde die Ammoniakadsorption bei Temperaturen von 773 K herangezogen. Die Messungen erfolgten nach einem gaschromatographischen Impulsverfahren üblicher Art. Es wurden die folgenden Aciditäten, ausgedrückt als NH_3 -Adsorption bei 573 bzw. 773 K, erhalten:

Poröses Glas	Aluminium- gehalt in Ma.-%	Ammoniakadsorption in $\mu\text{mol/g}$	
		573 K	773 K
nach Beispiel 1	1,3	195	72
nach Beispiel 2	1,3	197	85
nach Beispiel 3	1,4	200	96
nach Beispiel 4	1,3	195	113
nach Beispiel 5	1,5	180	97
nach Beispiel 6	2,1	381	140
nach Beispiel 6	2,5	268	140
nach Beispiel 4	0	-	31
Zeolith H-ZSM-5	2,6	609	296

Beispiel 9:

In diesem Beispiel wird die katalytische Aktivität der erfindungsgemäß hergestellten porösen Gläser für die Cracking von Cumen bzw. tertiär-Butylbenzen demonstriert.

In einen Mikropulsreaktor werden 0,6 g der erfindungsgemäß hergestellten porösen Gläser nach Beispiel 4 bzw. 6 eingebaut und im Wasserstoffgasstrom bei 773 K für 30 Minuten aktiviert. Danach wurden 1,5 μmol Cumen bzw. tertiär-Butylbenzen dosiert. Nach der gaschromatographischen Analyse wurden die folgenden Reaktionsprodukte erhalten:

t.-Butylbenzen:

poröses Glas nach Beispiel 4

Umsatz:	77,5 %
i-Buten:	34,2 Ma.-%
Benzen:	43,3 Ma.-%
t.-Butyl- benzen:	22,5 Ma.-%

Cumen:

poröses Glas nach Beispiel 4

Umsatz:	28,0 %
Propen:	12,7 Ma.-%
Benzen:	15,3 Ma.-%
Cumen:	72,0 Ma.-%

poröses Glas nach Beispiel 6

Umsatz:	53,1 %
Propen:	29,4 Ma.-%
Benzen:	28,2 Ma.-%
Cumen:	46,9 Ma.-%

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung poröser Gläser mit zeolithischen Eigenschaften durch Nachbehandlung poröser Gläser definierter Porengröße und enger Porenverteilung mit Aluminiumsalzlösungen, gekennzeichnet dadurch, daß die porösen Gläser bei Temperaturen von 303 bis 373 K, bevorzugt bei 363 K, mit Aluminiumsalzlösungen nachbehandelt und gegebenenfalls durch Calcinierung formiert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1., gekennzeichnet dadurch, daß die Nachbehandlung mit 0,5 bis 3 m Aluminiumsalzlösung, vorzugsweise Aluminiumnitrat, für 1 bis 10 Stunden erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1., gekennzeichnet dadurch, daß die Calcinierung bei 673 bis 973 K, bevorzugt bei 773 K, für 2 bis 12 Stunden erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1. bis 3., gekennzeichnet dadurch, daß poröse Gläser sowohl im Submikroporenbereich $< 0,6$ nm, im Mikroporenbereich von 0,6 bis 1,5 nm, im Mesoporenbereich von 1,5 bis 10 nm, als auch im Makroporenbereich von 10 bis 1000 nm zur Behandlung mit Aluminiumsalzlösungen eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 1. bis 4., gekennzeichnet dadurch, daß die porösen Gläser als Kugeln, Formkörper oder Granulat zur Behandlung mit Aluminiumsalzlösungen eingesetzt werden.