



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **273 779 A1**

4(51) **B 01 J 35/00** **C 01 F 7/02**
B 01 J 32/00 **C 01 B 33/26**
B 01 J 29/06
B 01 J 21/04
B 01 J 20/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J / 317 701 6

(22) 08.07.88

(44) 29.11.89

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Becker, Kurt, Dr. sc. nat.; Berronschot, Hans-Dieter; Neubauer, Hans-Dieter, Dr. rer. nat.; Weber, Manfred, Dr. rer. nat.; John, Heiner, Dr. rer. nat.; Hodek, Evelin; Birke, Peter, Dr. sc. nat.; Zubowa, Heide-Lore, Dr. rer. nat.; Hennig, Hans-Peter, Dr. rer. nat.; Steinike, Ursula, Prof. Dr. habil., DD

(54) Verfahren zur Herstellung hochporöser kugelförmiger zeolithhaltiger Aluminiumoxidkörper

(55) Aluminiumoxidkörper, hochporös, kugelförmig, zeolithhaltig, heterogenkatalytische Umsetzungen, Mikro-, Übergangs- und Makroporen, Pseudoböhmit, Oxalsäure, Monocarbonsäuren, Modulbereich

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochporöser kugelförmiger zeolithhaltiger Aluminiumoxidkörper und findet bei heterogenkatalytischen Umsetzungen Anwendung. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin ein verbessertes, wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung kugelförmiger und hochporöser Al_2O_3 -Zeolith-Formlinge mit variablen Anteil von Mikro-, Übergangs- und Makroporen sowie hoher mechanischer Festigkeit zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird das dadurch gelöst, daß die Behandlung des Pseudoböhmits, der 0 bis 8 Masseanteile in % Nitrat enthalten kann, im Gemisch mit dem Zeolith mit verdünnter Oxalsäure dieses Modulbereiches im Gemisch mit einer Monocarbonsäure mit 1–5 C-Atomen, mit einem Molverhältnis MCS/Al_2O_3 in den Grenzen von 0,01 bis 0,5, bei einem Feststoffgehalt in der Suspension von 20 bis 60 Masseanteilen in %, einer Temperatur von 20 bis 90°C und einer Behandlungszeit von 20 bis 180 min erfolgt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung hochporöser, kugelförmiger zeolithhaltiger Aluminiumoxidkörper, die für heterogenkatalytische Umsetzungen oder als Komponenten dafür geeignet sind, durch Behandlung von Pseudoböhmit/Zeolith-Gemischen in einer wässrigen Suspension, Vertropfen in bekannten Vorrichtungen, Verfestigung der Kugeln in Ammoniakwasser und thermische Nachbehandlung derselben, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Behandlung des Pseudoböhmits, der 0 bis 8 Masseanteile in % Nitrat enthalten kann, im Gemisch mit dem Zeolith mit verdünnter Oxalsäure (OS) bei einem Molverhältnis (Modul) OS/Al₂O₃ im Bereich von 0,005 bis max. 0,025 oder verdünnter Oxalsäure dieses Modulbereiches im Gemisch mit einer Monocarbonsäure (MCS) mit 1 bis 5 C-Atomen, mit einem Molverhältnis MCS/Al₂O₃ in den Grenzen von 0,01 bis 0,5, bei einem Feststoffgehalt in der Suspension von 20 bis 60 Masseanteile in %, einer Temperatur von 20 bis 90°C und einer Behandlungszeit von 20 bis 180 Minuten durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das zu verwendende Gemisch 1 bis 80 Masseanteile in % Zeolith enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Pseudoböhmit ein solcher aus der kontinuierlichen Fällung durch Zusammenführen von Aluminiumnitratlösung und Natriumaluminatlösung eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Monocarbonsäure Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochporöser kugelförmiger zeolithhaltiger Aluminiumoxidkörper mit variablem Verhältnis zwischen Mikro-, Übergangs- und Makroporen für heterogenkatalytische Umsetzungen bzw. Komponenten dafür.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Poröses Aluminiumoxid als solches oder im Gemisch mit anderen anorganischen Oxiden ist wesentlicher Bestandteil vieler technischer Katalysatoren. Von den über die Aluminiumoxidaquivalente Böhmit, Bayerit und Hydrargillit zugänglichen Tieftemperaturphasen gamma-Al₂O₃, eta-Al₂O₃, und chi-Al₂O₃ ist aus verschiedenen Gründen ersteres favorisiert. Der Hauptgrund ist, daß Böhmit mit einer Reihe von Säuren (technisch z. B. Salpetersäure) peptisierbar ist, d. h. durch Einwirkung dieser Säuren bilden sich basische Aluminiumsalze aus, wodurch die rheologischen Eigenschaften des feuchten Hydrogels in einer für die Formgebung geeigneten Weise verändert werden. Im Gemisch mit anderen Komponenten ist das Al₂O₃ Katalysatorbestandteil und/oder die mechanische Stabilität sicherndes Bindemittel.

Die Leistungsfähigkeit technischer Katalysatoren wird in den meisten Fällen durch deren Porenstruktur mitbestimmt, d. h. dadurch, wie gut diese den reaktions- und/oder transportkinetischen Anforderungen des jeweiligen Prozesses angepaßt sind. Die „Reaktionsporen“, die die Größe der Oberfläche der Formlinge im wesentlichen bestimmen, sind vzw. im Bereich kleiner Porenradien (Mikroporen, $r < 10\text{ nm}$) zu finden. Die „Transportporen“, deren Anteil sowohl den Stofftransport im Formling als auch dessen Festigkeit bestimmt, befinden sich im Bereich größerer Porenradien (Übergangsporen, $r = 10\text{--}50\text{ nm}$, Makroporen, $r > 50\text{ nm}$).

Um die Porenstruktur eines Katalysators den spezifischen Besonderheiten einer Reaktion oder einem Komplex von Reaktionen optimal anzupassen, sind Methoden erforderlich, diese bei der Katalysatorherstellung gezielt zu beeinflussen.

Die Natur und Genese der Poren wird im wesentlichen durch folgende Faktoren beeinflusst:

- durch die Art und Herstellung der verwendeten Komponenten,
- durch die Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung und die Teilchenform, die z. B. durch Mahlen beeinflussbar ist,
- durch die Art der Vorbehandlung z. B. der Peptisation in Vorstufen der Formgebung und die Wahl des Peptisationsmittels, z. B. starke oder schwache Säuren,
- durch die Zugabe von Porenbildnern während der Herstellung des Aluminiumoxidhydrogels oder -hydrosols und
- durch die Art und Intensität der thermischen Nachbehandlung.

Eine Übersicht über den gegenwärtigen Wissensstand auf dem Gebiet der Herstellung von Al₂O₃-haltigen Katalysatorträgern mit kontrollierter Porenstruktur geben D. L. Trimm und A. Stanislaus (Appl. Catalysis, 21 [1986] 215-238). Die ausgeführten Arbeiten und Patentschriften befassen sich jedoch nahezu ausschließlich mit der Herstellung strangförmiger Materialien durch Plastifizieren und Extrusion und geben Methoden an, mit denen die Porenverteilung im Bereich kleiner und/oder großer Poren beeinflusst werden kann.

Es ist jedoch allgemein bekannt, daß man bei der Herstellung von Extrudaten gewonnenen Erkenntnisse nicht ohne weiteres auf die Herstellung kugelförmiger Teilchen durch Vertropfen von Hydrosolen übertragen werden kann. Zur Herstellung von kugelförmigen Al₂O₃-haltigen Formlingen durch Vertropfung sind im wesentlichen zwei Verfahrensweisen bekannt:

- die Herstellung von Hydrosolen von Aluminiumsalzen, die weitere Komponenten enthalten können, mit Mineralsäuren, z. B. AlCl_3/HCl , unter Zugabe von NH_3 -bildenden Substanzen, z. B. Hexamethylentetramin (etwa 12 Masseanteile in %), Vertropfen des Hydrosols in heißes Öl, wobei durch das freigesetzte NH_3 eine Verfestigung der Kugeln erfolgt und thermische Nachbehandlung derselben (z. B. US-2620314).
Sehr mikroporöse Formlinge erhält man durch Waschen der ausgehärteten Kugeln mit wasserlöslichen Alkoholen (z. B. US-3972990). Dieses Verfahren hat den Nachteil eines hohen Hexamin- und Alkoholverbrauchs, ferner ist der Umgang mit heißem Öl technisch aufwendig und bei der Calcination entstehen korrosiv wirkende Abgase.
 - Herstellung von Hydrosolen durch Peptisation von Böhmit bzw. böhmithaltigen Stoffgemischen mit starken Mineralsäuren (vzw. HNO_3), Vertropfen des Hydrosols und Aushärten der Kugeln in einer Säule mit NH_3 -Wasser bei Umgebungstemperatur (z. B.: DD-WP-150382).
Nach diesem Verfahren ist die Porenverteilung durch die Wahl der Peptisationsbedingungen in geringem Umfange beeinflussbar. Allerdings sind diese Bedingungen dadurch begrenzt, daß das Hydrosol bei hohen Säuregehalten instabil ist (starker Viskositätsanstieg), wodurch die technische Verarbeitung erschwert und die Gewährleistung einer gleichmäßigen Qualität nicht gesichert ist. Auch bei diesem Verfahren entstehen in der Calcinationsstufe giftige korrosive Abgase, die beseitigt werden müssen.
- In beiden Verfahren ist es möglich, die Porenverteilung z. B. gemäß US-3 968 225 zu steuern, indem das Hydrosol oder Hydrogel vor der Formung mit einem wasserlöslichen, zur Polymerisation befähigten Monomeren, z. B. Acrylsäure, Methacrylamid o. ä. (bis 20 Masseanteile in %) versetzt wird. Bei der thermischen Nachbehandlung der Kugeln wird die Polymerisation ausgelöst und durch das Ausbrennen der Polymerenmoleküle werden entsprechende Poren gebildet.
- Dieses Verfahren hat den Nachteil eines hohen Verbrauchs der o. g. Monomeren, ferner entstehen auch hier in der Calcinationsstufe unangenehme Abgase. Die Formung von Gemischen mit säureempfindlichen Komponenten (z. B. eine Reihe von Zeolithen) ist auf diese Weise nicht möglich.
- Der für die Herstellung von Extrudaten, deren Festigkeit u. a. durch die starke Verdichtung bewirkt wird (z. B. USP-4081406), empfohlene Einsatz von Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren (z. B. US-3917808) in der Stufe der Plastifizierung, war für die Vertropfung nicht naheliegend, da die Auffassung besteht, daß zumindestens Oxalsäure und Ameisensäure nicht peptisierend wirken (s. M. B. Saliwerstowa, E. B. Wlassow, B. J. Derpjaschkina, J. prikl. Chem. 3 [1984] 683). Diese Peptisation ist bei der Kugelherstellung Voraussetzung für die Formung und für eine ausreichende Festigkeit.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines verbesserten einfachen, wirtschaftlichen und umweltfreundlichen Verfahrens zur Herstellung kugelförmiger und hochporöser zeolithhaltiger Al_2O_3 -Formlinge.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein verbessertes, einfaches, wirtschaftliches und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung kugelförmiger und hochporöser Al_2O_3 -Zeolith-Formlinge, mit variablem Anteil von Mikro-, Übergangs- und Makroporen sowie ausreichender mechanischer Festigkeit, die für heterogenkatalytische Umsetzungen oder Komponenten dafür geeignet sind, durch Behandlung von Pseudoböhmit/Zeolith-Gemischen in einer wässrigen Suspension, Vertropfen derselben in bekannten stationären oder dynamischen Vorrichtungen, Verfestigung der Kugelformlinge in Ammoniakwasser und thermische Nachbehandlung derselben zu entwickeln.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Behandlung der Pseudoböhmit/Zeolith-Suspension, die 1 bis 80 Masseanteile in % des Zeolithen enthalten kann, mit verdünnter Oxalsäure (OS) bei einem Molverhältnis $\text{OS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0,005 bis 0,025 ggf. im Gemisch in einer organischen Monocarbonsäure (MCS) der C-Zahl 1 bis 5, bei einem Molverhältnis $\text{MCS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ von 0,01 bis 0,5, bei einem Feststoffgehalt in der Suspension von 20 bis 60 Masseanteilen in %, einer Temperatur von 20 bis 90°C in einer Zeit von 20 bis 180 Minuten durchgeführt wird.

Eine vorzugsweise Ausführung des Verfahrens besteht darin, daß als Pseudoböhmit ein solcher aus der kontinuierlichen Fällung durch Zusammenführung von Aluminiumnitratlösung und Natriumaluminatlösung, mit einem Restnitratgehalt von 0 bis 6 Masseanteilen in % eingesetzt wird.

Erfindungswesentlich ist weiterhin, daß besonders geeignete Monocarbonsäuren Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure sind.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, hochporöse Formlinge herzustellen, die sich im Anteil an Mikro-, Übergangs- und Makroporen voneinander unterscheiden und eine hohe Festigkeit aufweisen. Entgegen der bisherigen Auffassung der Fachwelt wurde gefunden, daß organische Säuren wie Oxalsäure, Ameisensäure für Pseudoböhmit peptisierende Wirkung besitzen. Als Vorteil erweist sich, daß keine korrosiven Gase beim calcinieren entstehen.

Ausführungsbeispiele

Für die Ausführungsbeispiele wurden Böhmit mit folgenden Eigenschaften verwendet (Herstellung durch kontinuierliches Fällern aus Aluminiumnitratlösung und Natriumaluminatlösung).

	Bö 1	Bö 2
kristalliner Anteil (bezogen auf einen Standardböhmit = 100 %):	95	88
Glührückstand/800 °C		
NO ₃ -Gehalt in Ma.-%:	75,9	76,4
Primärteilchengröße (röntgenographisch) in nm:	0,0	5,7
Agglomerate 63 nm in Ma.-%:	3,1–3,5	
Porrenvolumen in cm ³ /g:	0,5–3	
Oberfläche in m ² /g:	1,1–1,3	
	250–270 ¹⁾	

¹⁾ Böhmit dieser Oberfläche sind grundsätzlich Pseudoböhmit.

Beispiel 1

250 g eines Gemisches von Pseudoböhmit des Typs Bö 1 und 400 g eines Zeolithen vom Typ HZSM-5 wurden erfindungsgemäß in wässriger Suspension bei einem Feststoffgehalt von 40,2 Masseanteilen in % mit Oxalsäure (OS) bei einem Molverhältnis OS/Al₂O₃ von 0,01 100 Minuten bei einer Temperatur von 40 °C behandelt. Das resultierende Gemisch wurde durch eine stationäre Lochplatte gemäß DD-150382 mit Düsen des Durchmessers von 2,5 mm gedrückt und die Formlinge in einer Säule mit 15%igem Ammoniakwasser verfestigt. Die gehärteten Kugeln wurden dann gewaschen, bei 120 °C getrocknet und bei 550 °C calciniert.

Die calcinierten Kugeln hatten einen Durchmesser im Bereich von 2,5 bis 3,2 mm. Die Textur ist in Tafel 1 aufgeführt.

Beispiel 2

250 g eines Pseudoböhmits vom Typ Bö 2 und 400 g eines HZSM-5-Zeolithen wurden nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode erfindungsgemäß behandelt, geformt, getrocknet und calciniert. Der Modul OS/Al₂O₃ betrug 0,015, der Feststoffgehalt 38,2 Masseanteile in %, die Temperatur 55 °C und die Zeit der Behandlung 110 Minuten. Die Eigenschaften der Formlinge zeigt ebenfalls Tafel 1.

Beispiel 3

250 g eines Pseudoböhmits vom Typ Bö 1 und 50 g eines Eisensilikats vom ZSM-5-Typ mit einem Feststoffgehalt im Hydrosol von 39,6 Masseanteilen in % wurden nach der im Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise erfindungsgemäß behandelt, geformt, getrocknet und calciniert. Der Modul OS/Al₂O₃ betrug 0,015, zusätzlich wurde Essigsäure (MCS) entsprechend einem Modul von MCS/Al₂O₃ von 0,03 zugegeben. Die Temperatur betrug 30 °C, die Behandlungsdauer 100 Minuten, die Suspension war mehr als 20 Stunden stabil.

Die Eigenschaften der Formlinge zeigt Tafel 1.

Beispiel 4

300 g eines Gemischs gemäß Beispiel 3 wurden nach der im Beispiel 3 beschriebenen Weise erfindungsgemäß behandelt, geformt, getrocknet und calciniert. Anstelle von Essigsäure wurde Ameisensäure mit einem Modul MCS/Al₂O₃ von 0,075 zugegeben.

Die Viskosität der Suspension war mehr als 20 Stunden weitgehend stabil.

Die Eigenschaften der Formlinge zeigt Tafel 1.

Beispiel 5

300 g eines Gemischs gemäß Beispiel 1 wurden nach der im Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise erfindungsgemäß behandelt, geformt, getrocknet und calciniert. Der Feststoffgehalt der Suspension betrug 28,8 Masseanteile in %, die Temperatur 75 °C und die Behandlungszeit 90 Minuten.

Die Eigenschaften der Formlinge zeigt Tafel 1.

Beispiel 6

Herstellung von Kugeln gemäß Beispiel 1. Das Verropfen wurde in einer rotierenden, kegelförmigen Tröpfvorrichtung gemäß DD-PS-220508 durchgeführt. Die calcinierten Formlinge hatten einen Durchmesser im Bereich von 1,5 bis 2,5 mm.

Beispiel 7

650 g eines Gemischs gemäß Beispiel 1 wurden nach der im Beispiel 1 beschriebenen Weise nach herkömmlichen Verfahren mit HNO₃ zu einem Hydrosol peptisiert, geformt, getrocknet und calciniert. Der Modul HNO₃/Al₂O₃ betrug 0,05, der Feststoffgehalt 40 Masseanteile in %, die Peptisationstemperatur 25 °C und die Peptisationszeit 100 Minuten. Das Hydrosol war nach 120 Minuten nicht mehr vertropfbar.

Die Eigenschaften der Formlinge zeigt Tafel 1.

Beispiel 8

650 g eines Gemischs gemäß Beispiel 2 wurden nach der im Beispiel 1 beschriebenen Weise nach herkömmlichen Verfahren mit HNO₃ zu einem Hydrosol peptisiert, geformt, getrocknet und calciniert. Der Modul HNO₃/Al₂O₃ betrug 0,075, der Feststoffgehalt 39,5 Masseanteile in %, die Peptisationstemperatur 45 °C und die Peptisationszeit 60 Minuten. Das Hydrosol war nach 100 Minuten nicht mehr vertropfbar.

Die Eigenschaften der Formlinge zeigt Tafel 1.

Für die im Beispiel 8 erhaltenen Formlinge war charakteristisch, daß mehr als 50 % bei Berührung mit Wasser (z. B. bei Tränken mit Aktivkomponenten) zu kleinen Stücken und Halbkugeln zerplatzten.

Die aufgeführten Beispiele lassen erkennen, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hochporöse Formlinge hergestellt werden können, die sich im Anteil an Mikro-, Übergangs- und Makroporen voneinander unterscheiden. Entgegen der o. g. Auffassung in der Fachwelt, nach der organische Säuren wie Oxalsäure und Ameisensäure für Pseudoböhmit keine peptisierende Wirkung besitzen sollen scheint dies doch der Fall zu sein, zumindestens sprechen die erhaltenen Ergebnisse dafür. Diese gewünschte Wirkung ist jedoch im Falle der Oxalsäure bei der Herstellung von Kugelformlingen durch Vertröpfen überraschenderweise nur in Bereichen geringer Konzentrationen ($\text{OS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ max. 0,025) vorhanden. Oberhalb dieser Grenzkonzentrationen ist ein starker Viskositätsanstieg zu beobachten, der eine Verarbeitung unmöglich macht. Überraschend war ferner die Beobachtung, daß auch in nitrathaltigen Pseudoböhmiten eine derartige Wirkung vorhanden ist und die Kombination von Oxalsäure mit Monocarbonsäuren geringer C-Zahl wie auch mit Monocarbonsäuren selbst, eine über längere Zeit sehr stabile und gut verarbeitbare Suspension erhalten wird.

Tafel 1 Eigenschaften der nach den Beispielen 1-8 hergestellten Formlinge

Beispiel	SG	Vp	Vp (< 10 nm)	Vp (10-50 nm)	Vp (> 50 nm)	O	Festigkeit
1	0,62	0,45	0,20	0,09	0,16	337	0,9
2	0,69	0,43	0,21	0,04	0,18	325	1,0
3	0,59	0,57	0,22	0,06	0,29	385	0,85
4	0,60	0,52	0,36	0,09	0,07	382	1,0
5	0,55	0,51	0,27	0,08	0,16	377	0,9
6	0,67	0,43	0,25	0,18 (10 nm)	—	327	0,95
7	0,73	0,43	0,37	0,04	0,02	325	1,0
8	0,75	0,41	0,34	0,06	0,01	—	instabil

SG: Schüttgewicht in $\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$

Vp: Gesamtporenvolumen in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, ermittelt über die Cyclohexan- und Quecksilberdichte der Formlinge

Vp (< 10 nm): Porenvolumenanteil bezogen auf Poren mit einem Radius < 10 nm (Hg-Poros.)

Vp (10-50 nm): Porenvolumenanteil bezogen auf Poren mit einem Radienbereich 10-50 nm (Hg-Poros.)

Vp (> 50 nm): Porenvolumenanteil bezogen auf Poren mit Radien > 50 nm (Hg-Poros.)

O: Oberfläche in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Festigkeit: Bestimmung des Abriebs in einer rotierenden Trommel Abrieb der Probe 7 als Vergleichswert