



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 364 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 33/26
B 01 J 29/28

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 333 612 8	(22)	16. 10. 89	(44)	28. 03. 91
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna 3, DE				
(72)	Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem., Bergk, Karl-Heinz, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Berrouschot, Hans-Dieter; Burmeister, Jan, Dipl.-Chem.; Nau, Paul-Erich, Dr. Dipl.-Phys.; Neubauer, Hans-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Schwieger, Wilhelm, Dr. Dipl.-Chem.; Toufar, Helge, Dipl.-Chem.; Tschritter, Hartmut, Dipl.-Chem.; Unger, Baldur, Dr. Dipl.-Chem.; Wendlandt, Klaus-Peter, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna 3; Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, O - 4200 Merseburg; Martin-Luther-Universität, O - 4020 Halle; VEB Chemiewerk Bad Köstritz, O - 6504 Bad Köstritz, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von feinkristallinen Alumosilikaten mit Pentasilstruktur				

(55) Alumosilikate; Pentasilstruktur, feinkristallin; hydrothermale Kristallisation; Template-frei

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinkristallinen Alumosilikaten mit Pentasilstruktur, die sich vorteilhaft als Katalysatoren bzw. Katalysatorkomponenten in Prozessen der Umwandlung organischer Verbindungen einsetzen lassen. Erfindungsgemäß erfolgt dies, indem Alumosilikate aus einer Reaktionsmischung, die Verbindungen von Silizium, Aluminium, Natrium und mindestens einem Nebengruppenelement der 4. Periode des Periodensystems der Elemente, insbesondere Chromium, Nickel, Kobalt oder Eisen, neben Hydroxidionen und Wasser, jedoch keine als Template wirkende organische Verbindung enthalten, in einem einstufigen Kristallisationsprozeß unter hydrothermalen Bedingungen im Autoklaven bei 403 K bis 493 K über einen Zeitraum von 1 bis 48 Stunden und unter Einhaltung eines molaren Verhältnisses M/Al von 0,05 bis 5 auskristallisiert werden. Es bedeutet M = Nebengruppenelement der 4. Periode des Periodensystems der Elemente.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von feinkristallinen Alumosililikaten mit Pentasilstruktur, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus einer Reaktionsmischung, die Verbindungen von Silizium, Aluminium, Natrium und mindestens einem Nebengruppenelement der 4. Periode des Periodensystems der Elemente, insbesondere Chromium, Nickel, Kobalt oder Eisen, neben Hydroxidionen und Wasser, jedoch keine als Template wirkende organische Verbindung enthält in einem einstufigen Kristallisationsprozeß unter hydrothermalen Bedingungen im Autoklaven bei 403 K bis 493 K über einen Zeitraum von 1 bis 48 Stunden und Einhaltung eines molaren Verhältnisses M/Al von 0,05 bis 5 erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, ausgedrückt in Molverhältnissen der beteiligten Elemente bzw. deren Oxide:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20 bis 80
M/Al	0,05 bis 5
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,05 bis 0,5 und
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	5 bis 150

beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elemente der Nebengruppen der 4. Periode des PSE der Reaktionsmischung als Nitrate, Sulfate, Chloride oder hydratisierte bzw. hydratisierbare Oxide zugesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung diskontinuierlich in den für die Reaktion vorgesehenen Gefäßen oder aber kontinuierlich in einer der Kristallisation vorgelagerten Stufe hergestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung nach der Herstellung 1 bis 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Reaktionsmischung vor der hydrothermalen Kristallisation 0,5 Ma.-% bis 10 Ma.-%, vorzugsweise 5 Ma.-% eines pentasiltypischen Kristallisats zugesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinkristallinen Alumosililikaten mit Pentasilstruktur, die sich vorteilhaft als Katalysatoren bzw. Katalysatorkomponenten in Prozessen der Umwandlung organischer Verbindungen einsetzen lassen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Aufgrund ihrer spezifischen strukturellen und oberflächenchemischen Eigenschaften erweisen sich kristalline alumosilikatische Molekularsiebe als für katalytische und Adsorptionszwecke außerordentlich geeignete Substanzen. Neuere Entwicklungen auf diesem Gebiet umfassen die Zeolithe vom sogenannten Pentasiltyp, als deren Hauptvertreter der ZSM-5 und der ZSM-11 bekanntgeworden sind (P. A. Jacobs u. J. A. Martens, „Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites“, Elsevier, Amsterdam, 1987). Zeolithe dieses Typs zeichnen sich durch eine hohe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Mineralsäuren, Wasserdampf und hohen Temperaturen sowie durch eine große Variationsbreite in ihrer Zusammensetzung aus und können deshalb für eine ganze Reihe, insbesondere molekülformselektiver Umwandlungen als Katalysator bzw. Katalysatorkomponente eingesetzt werden. Zu solchen Reaktionen zählen bekanntermaßen die Umwandlung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen im VK-Siedebereich bzw. zu Alkenen (US-PS 3.333.250), die selektive Umsetzung von n-Paraffinen in technischen Kohlenwasserstoffgemischen in Hinblick auf eine Verbesserung des Kälteverhaltens von DK-Fractionen (DD-PS 160.385), die paraselektive Umwandlung oder Herstellung von Alkylaromaten (US-PS 4.097.543, US-PS 4.052.476) oder auch die Umsetzung von Alkoholen oder Ethern zu Aminen (US-PS 4.082.805). Bekanntlich werden die in katalytischen Reaktionen wesentlichen Parameter zeolithhaltiger Katalysatoren, wie Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität, insbesondere von der Zusammensetzung der Zeolithkomponente, speziell vom Gitteraluminiumgehalt und von der Art und der Menge im Zeolith enthaltener Kationen bestimmt. Wie bereits erwähnt, sind Pentasilzeolithe aufgrund der ihnen eigenen Variabilität bezüglich ihrer Zusammensetzung für eine zweckgerichtete Herstellung katalytischer Aktivkomponenten, teils durch Direktsynthese, teils durch Nachbehandlung besonders geeignet. Neben den genannten Einflußgrößen ist es aber insbesondere die Morphologie, speziell die Größe und die Homogenität des eingesetzten Zeolithkristallisats, die die katalytischen Parameter derartiger Systeme, besonders deren Langzeitstabilität in wesentlichem Maße mitbestimmen (M. Sugimoto et al., Zeolites 7 [1987] 503). Zur Herstellung von feinteiligem Pentasilzeolithkristallinat sind verschiedene Verfahren beschrieben. Dazu zählen u. a.: die Einhaltung eines bestimmten pH-Wertes und Temperaturregimes während der Synthese (z. B. EP 186.480), Veränderungen in der Art und Menge an zugesetzten

Kristallkeimen (z.B. EP 173.901), Zusatz von NaCl zur Synthesemischung (Z. Zhao, Hunan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao 10 [1987] 47), Veränderung der Menge an freier Template-Verbindung (V.N. Romannikov et al., Zeolites 3 [1983] 311) sowie unterschiedliche Verfahren einer thermischen oder mechanischen Nachbehandlung.

Nachteilig ist bei allen beschriebenen Verfahren, daß die Zeolithsynthese stets in Anwesenheit einer als sogenanntes Template wirkenden organischen Verbindung durchgeführt wird, bzw. zur Nachbehandlung in Gegenwart organischer Template-Verbindungen hergestellte Zeolithe eingesetzt werden. Auf diese Art und Weise hergestellte Zeolithe erfordern einen hohen technischen und ökonomischen Aufwand, der sowohl die Kosten für die Bereitstellung des meist verhältnismäßig teuren Templates als auch die Rückgewinnung der unumgesetzten Template-Verbindung aus der Syntheseablaufe umfaßt. Weiterhin nachteilig wirkt sich aus, daß die in Anwesenheit von organischen Verbindungen synthetisierten Zeolithe einen Teil dieser Substanzen im Zeolithgefüge eingebaut enthalten. Die notwendige Entfernung dieser Stoffe erfolgt generell durch Abbrennen bei höheren Temperaturen, einem Vorgang, der einmal mit einem erhöhten Energieaufwand verbunden ist, zum anderen erhöhte Aufwendungen zur Entsorgung der toxikologisch meist nicht unbedenklichen Abgase erfordert und letztlich oft unvermeidlich zu einer durch thermische Belastungen hervorgerufene partielle Schädigung des Zeoliths führt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein flexibles, umweltfreundliches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von feinkristallinen Alumosilikaten mit Pentasilstruktur.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein flexibles, umweltfreundliches und kostengünstiges Verfahren zu schaffen, welches die Herstellung von feinkristallinen Alumosilikaten mit Pentasilstruktur und sehr guter morphologischer Homogenität gestattet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem Alumosilikate aus einer Reaktionsmischung, die Verbindungen von Silizium, Aluminium, Natrium und mindestens einem Nebengruppenelement der 4. Periode des Periodensystems der Elemente, insbesondere Chromium, Nickel, Kobalt oder Eisen, neben Hydroxidionen und Wasser, jedoch keine als Template wirkende organische Verbindung enthalten, in einem einstufigen Kristallisationsprozeß unter hydrothermalen Bedingungen im Autoklaven bei 403 K bis 493 K über einen Zeitraum von 1 bis 48 Stunden und Einhaltung eines molaren Verhältnisses M/Al von 0,05 bis 5 auskristallisiert werden.

Es bedeutet M = Nebengruppenelement der 4. Periode des Periodensystems der Elemente.

Es war überraschend, daß nur durch Zusatz von Verbindungen der genannten Nebengruppenelemente im angegebenen Konzentrationsbereich ein feinteiliges und morphologisch einheitliches pentasiltypisches Kristallisat mit Kristallitgrößen im wesentlichen unter 1 µm entsteht.

Als Quellen der in der Reaktionsmischung enthaltenen Elemente können dienen:

- für Natrium: Natriumhydroxid und/oder Natriumnitrat;
- für Aluminium: hydratisierte bzw. hydratisierbare Aluminiumoxide, Aluminiumsalze (insb. Aluminiumnitrat) und/oder Aluminatlösungen;
- für Silizium: pyrogene und Fällungskieselsäuren, Kieselsäuresole, Silikagel, Alkalimetallsilikate und/oder Wasserglaslösungen;
- für die genannten Nebengruppenelemente: Salze (insb. Nitrate) und/oder hydratisierte bzw. hydratisierbare Oxide.

Die Vermischung kann diskontinuierlich in den für die Reaktion vorgesehenen Gefäßen oder auch kontinuierlich in einer der Kristallisation vorgelagerten Stufe erfolgen.

Typische Zusammensetzungen der Reaktionsmischung, ausgedrückt in Molverhältnissen der eingesetzten Elemente bzw. deren Oxide sind:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20 bis 80
M/Al	0,05 bis 5
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,05 bis 0,5
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	5 bis 150.

Bei einer Reaktionstemperatur von 403 K bis 493 K wird diese Mischung unter hydrothermalen Bedingungen bis zur Kristallbildung gehalten, anschließend das Kristallisat von der Mutterlauge getrennt, gewaschen und bei 383 K getrocknet. Durch 1- bis 24stündiges Altern der Reaktionsmischung kann die Kristallisation beschleunigt und die Einheitlichkeit des Produkts verbessert werden. Eine Beschleunigung der Kristallisation ist darüber hinaus durch die dem Fachmann bekannte Technik des Animpfens möglich.

Die so erhaltenen Alumosilikate mit Pentasilstruktur besitzen charakteristische Röntgenbeugungslinien, sind frei von organischen Bestandteilen und haben im dehydratisierten Zustand eine Zusammensetzung von:

$0,8 \text{ bis } 1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ M}_2\text{O}_3 \cdot 20 \text{ bis } 80 \text{ SiO}_2$ mit $x = 0,05 \text{ bis } 5$.

Die erfindungsgemäßen Alumosilikate können für den Einsatz z.B. in Katalysatoren durch auf dem Fachgebiet bekannte Techniken modifiziert und/oder geformt werden.

Ausführungsbeispiele

Es bedeuten Ma.-% Masseanteile in %.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Entsprechend DD 207.186 wird eine Lösung hergestellt aus 8,46g Natriumaluminat (ca. 13 Ma.-% Al_2O_3), 2,21g Natriumhydroxid (p.a.) und 243g Wasser. Zu dieser alkalischen Lösung werden bei Raumtemperatur unter starkem Rühren 86,05g Natriumstabilisiertes Kieselol (ca. 31 Ma.-% SiO_2) gegeben und intensiv homogenisiert. Die Zusammensetzung der Synthesemischung ergibt sich zu folgenden Molverhältnissen:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	40
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,1
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	300

Das Reaktionsgemisch wird unter Eigendruck bei 473K zur Kristallisation gebracht. Nach einer Kristallisationszeit von 9 Stunden wird ein Produkt erhalten, das Pentasilstruktur besitzt und die in Tabelle 1 angeführten typischen Röntgenbeugungslinien (hier in Werten der entsprechenden Netzebenenabstände ausgedrückt) hervorruft. Diese Probe besitzt Vergleichscharakter.

Tabelle 1: Werte der charakteristischen Röntgenbeugungslinien der Vergleichsprobe entsprechend Bsp. 1

Netzebenenabstand (nm)	relative Intensität
$1,11 \pm 0,02$	st
$0,980 \pm 0,02$	st
$0,587 \pm 0,01$	s
0,557	s
0,548	ss
$0,421 \pm 0,01$	s
$0,386 \pm 0,007$	ssst
$0,381 \pm 0,007$	st
$0,372 \pm 0,005$	m
$0,369 \pm 0,005$	m
0,362	m
0,340	s
$0,329 \pm 0,003$	ss
0,302	s
0,297	s
0,294	s

Beispiel 2

Es wird eine Lösung, bestehend aus 8,46g Natriumaluminat, 3,58g Natriumhydroxid, 4,56g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 243g Wasser bereitet, unter kräftigem Rühren 86,05g natriumstabilisiertes Kieselol zugesetzt und das Reaktionsgemisch intensiv homogenisiert. Die molare Zusammensetzung der Reaktionspartner ergibt sich zu:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	40
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	1
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,16
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	185
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,16
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	185.

Das Reaktionsgemisch wird unter Eigendruck bei 473K zur Kristallisation gebracht. Nach 16 Stunden wird ein Produkt erhalten, das sich als pentasiltypisches Alumosilikat erweist, die der Tabelle 1 entsprechenden charakteristischen Röntgenbeugungslinien hervorruft und sich durch Feinteiligkeit und Homogenität des Kristallisats auszeichnet.

Beispiel 3

Es wird eine Reaktionsmischung aus 8,46g Natriumaluminat, 4,95g Natriumhydroxid, 243g Wasser und 9,12g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bereitet, in dieses Gemisch 86,05g natriumstabilisiertes Kieselol eingerührt und intensiv homogenisiert. Die Zusammensetzung ergibt sich zu folgenden Molverhältnissen:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	40
$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	2
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,22
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	134.

Das Reaktionsgemisch wird unter Eigendruck bei 458K zur Kristallisation gebracht. Nach 26 Stunden wird ein kristallines Alumosilikat mit Pentasilstruktur und dem charakteristischen Röntgenbeugungsverhalten (siehe Tabelle 1) abgetrennt. Dieses besteht aus Kristalliten mit einer einheitlichen Größe von weniger als $0,5\mu\text{m}$.

Beispiel 4

Es wird eine Lösung hergestellt aus 8,46g Natriumaluminat, 3,12g Natriumhydroxid, 243g Wasser und 3,32g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in diese Lösung 86,05g natriumstabilisiertes Kieselol eingebracht und intensiv homogenisiert. Die molare Zusammensetzung der Reaktionsmischung ergibt sich zu:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	40
Ni/Al	1
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,14
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	212.

Das Reaktionsgemisch wird unter Eigendruck bei 448K zur Kristallisation gebracht und nach 20 Stunden ein Produkt abgetrennt, dessen Röntgenbeugungsverhalten dem in Tabelle 1 beschriebenen entspricht.

Beispiel 5

Es wird eine Lösung hergestellt aus 8,46g Natriumaluminat, 3,12g Natriumhydroxid, 243g Wasser und 3,32g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in dieses 86,05g natriumstabilisiertes Kieselsol eingerührt und intensiv homogenisiert. Die molare Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ergibt sich zu:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	40
Co/Al	1
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,14
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	212.

Das Reaktionsgemisch wird unter Eigendruck bei 473K zur Kristallisation gebracht. Nach 12 Stunden entsteht ein kristallines Alumosilikat mit dem typischen Röntgenbeugungsverhalten eines Pentasilzeoliths (Tabelle 1) und einer einheitlichen Morphologie.