



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 365 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 / 333 613 6	(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; Birke, Peter, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Czerny, Matthias; Neubauer, Hans-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.; Schödel, Rainer, 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“, O - 4200 Merseburg; Martin-Luther-Universität Halle, O - 4020 Halle; VEB Chemiewerk Bad Köstritz, O - 6504 Bad Köstritz, DE

(54) Verfahren zur Herstellung borhaltiger Multimetallsilikate mit Pentasilstruktur

(55) Multimetallsilikate, borhaltig; Pentasilstruktur; hydrothermale Kristallisation; Template-frei

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung borhaltiger Multimetallsilikate mit Pentasilstruktur, die sich vorteilhaft in Prozessen zur selektiven, insbesondere molekülformselektiven Umwandlung von organischen Verbindungen als Katalysator bzw. Katalysatorkomponente einsetzen lassen. Erfindungsgemäß erfolgt dies, indem eine Reaktionsmischung, die Verbindungen von Silizium, Aluminium, Bor, 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, bei Einhaltung eines molaren Verhältnisses $B/(B+Al)$ von 0,1 bis 0,8 sowie eines molaren Verhältnisses $M/(B+Al)$ von 0,05 bis 5 über einen Zeitraum von 1 bis 48 Stunden, vorzugsweise 5 bis 20 Stunden im Autoklaven unter hydrothermalen Bedingungen bei 403 K bis 493 K in einem einstufigen Kristallisationsprozeß unterworfen wird. M bedeutet Nebengruppenelement der 4. Periode des Periodensystems der Elemente.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung borhaltiger Multimetallsilikate mit Pentasilstruktur, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Reaktionsmischung, die Verbindungen von Silizium, Aluminium, Bor, 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, bei Einhaltung eines molaren Verhältnisses $B/(B + Al)$ von 0,1 bis 0,8, sowie eines molaren Verhältnisses $M/(B + Al)$ von 0,05 bis 0,5 über einen Zeitraum von 1 bis 48 Stunden, im Autoklaven unter hydrothermalen Bedingungen bei 403K bis 493K einem einstufigen Kristallisationsprozeß unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, ausgedrückt in Molverhältnissen der Elemente bzw. deren Oxide:

SiO_2/Al_2O_3	20 bis 80
$B/(B + Al)$	0,1 bis 0,8
$M/(B + Al)$	0,05 bis 5
Na_2O/SiO_2	0,05 bis 0,5 und
H_2O/SiO_2	5 bis 150

beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß Bor der Reaktionsmischung in Form von Borsäure, Bortrifluorid oder Borax zugesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elemente der Nebengruppen der 4. Periode des PSE der Reaktionsmischung als Salze, insbesondere als Nitrate, oder als hydratisierte bzw. hydratisierbare Oxide zugesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vermischung der Ausgangsstoffe diskontinuierlich in den für die Reaktion vorgesehenen Gefäßen oder aber kontinuierlich in einer der Kristallisation vorgelagerten Stufe erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionsmischung nach der Herstellung 1 bis 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Reaktionsmischung vor der hydrothermalen Kristallisation 0,5Ma.-% bis 10Ma.-% eines pentasiltypischen Kristallisats zugesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydrothermale Kristallisation über einen Zeitraum von 5 bis 20 Stunden durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung borhaltiger Multimetallsilikate mit Pentasilstruktur, die sich vorteilhaft in Prozessen zur selektiven, insbesondere molekülformselektiven Umwandlung von organischen Verbindungen als Katalysator bzw. Katalysatorkomponente einsetzen lassen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zeolithe mit Pentasilstruktur, als deren bekannteste Vertreter der ZSM-5 und der ZSM-11 gelten, werden als wirksame Katalysatoren bzw. Katalysatorkomponenten für die nichtoxydative Umwandlung von Kohlenwasserstoffen sowie von sauerstoff- und anderen heteroatomfunktionalisierten organischen Verbindungen beschrieben. Es ist bekannt, daß derartige Zeolithe für die Umwandlung von Methanol oder Dimethylether zu Kohlenwasserstoffen (z. B. US-PS 3.333.250) zur spaltenden Bearbeitung von höhersiedenden Kohlenwasserstoffreaktionen (US-PS 3.758.403), zur Isomerisierung von C_6 -Aromaten (z. B. US-PS 4.224.141), zur paraselektiven Alkylierung oder Disproportionierung von Toluol (US-PS 4.097.543, US-PS 4.052.476) sowie für viele andere spezielle Reaktionen angewandt werden können. Eine Besonderheit der Pentasilzeolithe besteht darin, daß sie über eine große Variabilität in der Zusammensetzung verfügen und demnach praktisch ein für jede Reaktion optimiertes pentasilhaltiges Katalysatorsystem herstellbar ist. Die Herstellung eines definierten Zeoliths, speziell mit definiertem Si/Al-Molverhältnis, läßt sich relativ unkompliziert realisieren, wenn man den zur hydrothermalen Kristallisation verwendeten Alumosilikathydrogelen eine oder mehrere strukturdirigierende organische Substanzen, sogenannte Template-Verbindungen, wie z. B. quarternäre Alkylammoniumsalze, Amine, Alkohole u. a. zusetzt (US-PS 3.702.886, US-PS 3.941.871, US-PS 4.112.056, DE-OS 2.442.240, DE-OS 2.817.576, DE-OS 2.913.552). Nachteilig bei diesen Syntheseverfahren unter Zusatz von Template-Verbindungen ist der hohe technische und ökonomische Aufwand zur Rückgewinnung nicht umgesetzten Templates sowie das unumgängliche Abbrennen von im Zeolithgefüge eingebauten organischen Substanzen, das einerseits einen hohen Aufwand zur Entsorgung erfordert andererseits zu mitunter erheblichen irreversiblen Schädigungen am Zeolith selbst führt.

Als Alternative dazu sind Verfahren zur Kristallisation von Pentasilzeolithen bekannt, die auf den Einsatz organischer Template-Verbindungen verzichten (DE-OS 3.242.352, DD-PS 207.186). Der Nachteil dieser Verfahren besteht jedoch darin, daß im Ergebnis der Synthese nur Produkte mit geringem Si/Al-Molverhältnis im Gitter zugänglich sind. In vielen katalytischen Umwandlungen zeigen Katalysatoren auf der Basis templatefrei hergestellter Pentasilzeolithe eine verstärkte Neigung zum Verkoken und damit eine relativ geringe Standzeit.

Bekannt sind weiterhin Verfahren, bei denen eine Verbesserung insbesondere der katalytischen Eigenschaften entsprechender Zeolithe durch die Zugabe von Substanzen, die Elemente enthalten, welche als potentielle Substituenten von Silizium bzw. Aluminium im Zeolithgitter in Frage kommen, zur Synthesemischung erreicht wurde (US-PS 4.263.813, US-PS 4.337.176). Dabei konnte in einer Reihe von Fällen nachgewiesen werden, daß zumindest ein Teil der zugefügten Elemente anstelle von Silizium und/oder Aluminium isomorph im Gerüst eingebaut wird. Dies führt z.B. bei borhaltigen Pentasilzeolithen zu einer Erhöhung der Formselektivität, bei höheren Borgehalten jedoch auch zu einer verstärkten Neigung zum Desaktivieren. Außerdem bekannt sind Pentasilzeolithsynthesevarianten, bei denen der Synthesemischung schwermetallionenhaltige Substanzen zugesetzt werden (DE-OS 2.831.630, GB-PS 2.024.790, EP 10.572). Nachteilig wirkt sich in diesen Fällen jedoch zumindest aus, daß die substituierende Komponente im allgemeinen nicht vollständig im Gitter eingebaut wird und damit einerseits katalytisch aktive Säurezentren vergiften, andererseits als potentieller Faktor der Desaktivierung in katalytischen Prozessen wirken kann.

Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung borhaltiger Multimetallsilikate mit Pentasilstruktur zu schaffen, welches kostengünstig und umweltfreundlich betrieben werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung borhaltiger Multimetallsilikate mit Pentasilstruktur zu schaffen, welches die Herstellung von Multimetallsilikaten mit Zeolithgefüge und Pentasilstruktur, bestehend aus einem Haufwerk kleiner Kristallite einheitlicher Morphologie gestattet.

Die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung borhaltiger Multimetallsilikate mit Pentasilstruktur zu schaffen, wird erfindungsgemäß gelöst, indem eine Reaktionsmischung, die Verbindungen von Silizium, Aluminium, Bor, 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, bei Einhaltung eines molaren Verhältnisses $B/(B + Al)$ von 0,1 bis 0,8 sowie eines molaren Verhältnisses $M/(B + Al)$ von 0,05 bis 5 über einen Zeitraum von 1 bis 48 Stunden, vorzugsweise 5 bis 20 Stunden im Autoklaven unter hydrothermalen Bedingungen bei 403K bis 493K in einem einstufigen Kristallisationsprozeß unterworfen wird.

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

Überraschend war, daß auf diese Weise ohne Zusatz von als Template wirkenden organischen Substanzen Metallsilikate mit Pentasilstruktur und vorteilhaften katalytischen Eigenschaften erhalten werden.

Als Quellen der zur Synthese verwendeten Elemente bzw. deren Oxide können beispielsweise dienen:

- für Natriumoxid: Natriumhydroxid oder Natriumnitrat;
- für Aluminiumoxid: hydratisiertes oder hydratisierbares Aluminiumoxid, Aluminiumsalze, insb. Aluminiumnitrat und/oder Aluminatlösungen;
- für Siliziumdioxid: pyrogene oder Fällungskieselsäuren, Kieselsäuresole, Alkalimetallsilikate und/oder Wasserglaslösungen;
- für Boroxid: Borsäure, Bortrifluorid oder Borax;
- für die genannten Nebengruppenelemente: Salze (insb. Nitrate), hydratisierte bzw. hydratisierbare Oxide.

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

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

SiO_2/Al_2O_3	20 bis 80
$B/(B + Al)$	0,1 bis 0,8
$M/(Al + B)$	0,05 bis 5
Na_2O/SiO_2	0,05 bis 0,5
H_2O/SiO_2	5 bis 150.

Bei einer Reaktionstemperatur von 403K bis 493K wird diese Mischung unter hydrothermalen Bedingungen bis zur Kristallisation gehalten, das Kristallisat anschließend von der Mutterlauge getrennt, gewaschen und bei 383K getrocknet. Durch 1 bis 24stündiges Altern der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur und/oder durch Zugabe von Kristallkeimen können die Kristallisation beschleunigt und die Einheitlichkeit des Kristallisats verbessert werden.

Die auf diese Weise erhaltenen Metallsilikate mit Pentasilstruktur erzeugen charakteristische Röntgenbeugungslinien, sind frei von organischen Bestandteilen und weisen im dehydratisierten Zustand folgende Zusammensetzung auf:

$0,8 \text{ bis } 1,5 Na_2O \cdot (x Al_2O_3 + y B_2O_3) \cdot z M_2O_3 \cdot 20 \text{ bis } 60 SiO_2$
mit $x + y = 1$, $y/(x + y) = 0,1 \text{ bis } 0,8$ und $z/(x + y) = 0,05 \text{ bis } 5$.

Die erfindungsgemäßen Metallsilikate 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)

In Anlehnung an DD 207.186 wird eine Lösung hergestellt aus 8,46 g Natriumaluminat (ca. 13 Ma.-% Al_2O_3), 2,21 g Natriumhydroxid (p. a.) und 243 g Wasser. Zu dieser alkalischen Lösung werden bei Raumtemperatur unter intensivem Rühren 86,05 g natriumstabilisiertes Kieselsol (ca. 31 Ma.-% SiO_2) zugefügt und homogenisiert. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung 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 ausgedrückt in Werten der entsprechenden Netzebenenabstände) hervorruft. Die auf beschriebene Weise hergestellte Probe besitzt Vergleichscharakter. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Kristallisats ist in Bild 1 dargestellt. Als einen, das Volumen der Elementarzelle beschreibenden Parameter wurde, ähnlich, wie von Meyers (B. L. Meyers et al., J. Catal. 91 [1985] 352) vorgestellt, die Summe der Netzebenenabstände, abgeleitet aus der Lage der 5 intensivsten Reflexe im Glanzwinkelbereich von 45 Grad bis 52 Grad (2 Theta) des Röntgendiffraktogramms der untersuchten Proben herangezogen. Bei der nach Beispiel 1 hergestellten Vergleichsprobe wird der Wert dieses Parameters zu 974,82 pm bestimmt.

Tabelle 1: Werte der charakteristischen Röntgenbeugungslinien der Vergleichsprobe entsprechend Beispiel 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
$0,386 \pm 0,007$	ssü
$0,381 \pm 0,007$	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 4,23 g Natriumaluminat, 2,88 g Natriumhydroxid, 0,67 g Borsäure und 243 g Wasser bereitet, unter kräftigem Rühren 86,05 g natriumstabilisiertes Kieselsol zugesetzt und das Reaktionsgemisch intensiv homogenisiert. Die molare Zusammensetzung der Reaktionspartner ergibt sich zu:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	80
$\text{B}/(\text{B} + \text{Al})$	0,5
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,16
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	185.

Das Reaktionsgemisch wird unter Eigendruck bei 448K zur Kristallisation gebracht. Nach 20 Stunden wird ein Produkt erhalten, das ein pentasiltypisches Röntgendiffraktogramm hervorruft. Der elementarzellenvolumenproportionale Parameter nimmt einen Wert von 972,9 pm an.

Beispiel 3

Es wird eine Lösung, bestehend aus 4,23 g Natriumaluminat, 4,25 g Natriumhydroxid, 0,36 g Borsäure, 2,28 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 243 g Wasser bereitet, unter kräftigem Rühren 86,05 g natriumstabilisiertes Kieselsol zugesetzt und das Reaktionsgemisch intensiv homogenisiert. Die molare Zusammensetzung der Reaktionspartner ergibt sich zu:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	80
$\text{B}/(\text{B} + \text{Al})$	0,5
Cr/Al	1
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,16
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	185.

Das Reaktionsgemisch wird unter Eigendruck bei 448K zur Kristallisation gebracht. Nach 20 Stunden wird ein Produkt erhalten, das ein pentasiltypisches Röntgendiffraktogramm hervorruft. Der elementarzellenvolumenproportionale Parameter nimmt einen Wert von 973,3pm an.

Beispiel 4

Es wird eine Lösung hergestellt aus 5,58g Natriumaluminat, 3,58g Natriumhydroxid, 2,19g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,44g Borsäure, 243g Wasser, in diese Lösung 86,05g natriumstabilisiertes Kieselsol eingebracht und intensiv homogenisiert. Die molare Zusammensetzung der Reaktionsmischung ergibt sich zu:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	61
$\text{B}/(\text{B} + \text{Al})$	0,33
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 453K zur Kristallisation gebracht und nach 17 Stunden ein Produkt abgetrennt, das sich röntgenographisch als pentasiltypisches Kristallinat erweist. Der das Elementarzellenvolumen charakterisierende Parameter nimmt einen Wert von 974,2pm an.

Beispiel 5

Es wird eine Lösung hergestellt aus 4,23g Natriumaluminat, 3,79g Natriumhydroxid, 0,67g Borsäure, 3,32g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 243g Wasser, in diese 86,05g natriumstabilisiertes Kieselsol eingerührt und intensiv homogenisiert. Die molare Zusammensetzung des Reaktionsgemisches beträgt:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	80
$\text{B}/(\text{B} + \text{Al})$	0,5
Co/Al	2
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,14
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	212.

Die Synthesemischung wird unter Eigendruck bei 473K zur Kristallisation gebracht. Nach 15 Stunden entsteht ein pentasiltypisches Kristallinat. Der das Elementarzellenvolumen charakterisierende Parameter beträgt 973,9pm.