



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 06 771 T2 2004.09.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 090 882 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C01B 39/48**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 06 771.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 402 599.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.04.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.09.2004**

(30) Unionspriorität:

9912267 29.09.1999 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

**Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison,
Hauts-de-Seine, FR**

(72) Erfinder:

**Rouleau, Loic, 69390 Charly, FR; Kolenda,
Frederic, 69630 Chaponost, FR; Benazzi, Eric,
78400 Chatou, FR**

(74) Vertreter:

Vonnemann, Kloiber & Kollegen, 80796 München

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Zeoliths des EUO-Typs unter Verwendung von zeolithischen Keimen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung eines zeolithischen Materials vom MTT-Strukturtyp. Dieser Zeolith hat im allgemeinen die folgende Formel in wasserfreier Form: $0 \text{ bis } 20 \text{ R}_2\text{O} : 0\text{--}10 \text{ T}_2\text{O} : 100 \text{ XO}_2$; wo R ein monovalentes Kation oder $1/n$ eines Kations von der Valenz n darstellt; X steht für Silicium und/oder Germanium, T stellt wenigstens ein Element dar, gewählt aus Aluminium, Eisen, Gallium, Bor, Titan, Vanadium, Zirkonium, Molybdän, Arsen, Antimon, Chrom und Mangan.

[0002] Die Zeolithe vom MTT-Strukturtyp, so wie der ZSM-23-Zeolith, werden im allgemeinen durch Mischen in wässriger Umgebung einer Quelle für Siliciumoxid und/oder Germanium und einer Quelle wenigstens eines Elementes synthetisiert, das gewählt ist aus Aluminium, Eisen, Gallium, Bor, Titan, Vanadium, Zirkonium, Molybdän, Arsen, Antimon, Chrom und Mangan in Gegenwart wenigstens einer organischen stickstoffhaltigen Verbindung, die die Rolle des Strukturbildners oder der Vorläufer der organischen Verbindung spielt. Das Gemisch wird im allgemeinen auf einer gewissen Temperatur bis zur Kristallisation des Zeolith gehalten.

Stand der Technik

[0003] Der Zeolith ZSM-23 vom MTT-Strukturtyp, der im Stand der Technik bereits beschrieben wurde, verfügt über ein monodimensionales mikroporöses Netz, bei dem der Durchmesser der Poren bei $4,5 \times 5,2 \text{ \AA}$ liegt ($1 \text{ \AA} = 1 \text{ Angström} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) ("Atlas of Zeolites Structure types", W. M. Meier und D. H. Olson, 4. Ausgabe, 1996). Andererseits haben A. C. Rohmann et al. (Zeolites, 5, 352, 1985), J. L. Schlenker et al. (private communication, 1992) und B. Marler et al. (J. Appl. Cryst. 26; 636, 1993) gelehrt, dass das kristalline Netz von orthorhombischer Symmetrie war ($Pmn2_1$, $a = 21,5 \text{ \AA}$, $b = 11,1 \text{ \AA}$, $c = 5,0 \text{ \AA}$), das Kanäle parallel zur Achse c besitzt, welche durch Zyklen zu 10 Tetraedern begrenzt sind. Die Art der Synthese und die physikochemischen Charakteristiken des ZSM-23-Zeolith wurden in verschiedenen Patentschriften beschrieben, die sich durch die Natur des verwendeten organischen Strukturbildners unterscheiden. Die Synthese des Zeolith kann erreicht werden mit wenigstens einem organischen Strukturbildner, gewählt aus Pyrrolidin (US 4,076,842), Diisopropylamin (GB 2190910), den Verbindungen des quaternären Diammoniums wie Heptamethoniumbromid (US 4,490,342), Octamethoniumbromid (GB 2202838), Dodecamethoniumbromid (US 5,405,596) und den Verbindungen quaternären Triammoniums (US 5,332,566). Die Art der Synthese umfasst das Mischen eines Oxids, im allgemeinen von Silicium und eines Oxids, im allgemeinen von Aluminium in Anwesenheit des Strukturbildners.

[0004] Andere Zeolithe verfügen über die MTT-Struktur und unterscheiden sich vom ZSM-23-Zeolith durch die Art der Herstellung, insbesondere durch den verwendeten organischen Strukturbildner. Es handelt sich um Zeolith EU-13 (EP 108486), der mit einem Ammoniumsalz oder methyliertem quaternären Phosphonium realisiert wurde, um den Zeolith ISI-4 (EP 102497), realisiert mit Ethylenglycol oder einem Monoethanolamin, um den Zeolithen SSZ-32 (US 4,483,835), realisiert mit den Imidazolderivaten oder den Zeolith KZ-1, realisiert mit verschiedenen Aminen (L. M. Parker et al., Zeolites, 3, 8, 1988).

Resümee der Erfindung

[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Zeolith vom MTT-Strukturtyp, der über wenigstens ein Element X verfügt, das gewählt ist aus Silicium und Germanium und wenigstens ein Element T, das gewählt ist aus Eisen, Aluminium, Gallium, Bor, Titan, Vanadium, Zirkonium, Molybdän, Arsen, Antimon, Chrom und Mangan und zeichnet sich dadurch aus, dass man Keime wenigstens eines zeolithischen Materials verwendet, das wenigstens ein Element X' umfasst, das gewählt ist aus Silicium und Germanium und wenigstens ein Element T', gewählt aus Eisen, Aluminium, Gallium, Bor, Titan, Vanadium, Zirkonium, Molybdän, Arsen, Antimon, Chrom und Mangan, wobei diese Keime unterschiedlich vom Zeolith des MTT-Strukturtyps, den man herstellt, sind.

Das Interesse an der Erfindung

[0006] Das Verfahren nach der Erfindung ermöglicht es, die Kristallisationszeit des MTT-Zeolith nach Bildung des Gemisches zu vermindern und ermöglicht es, eine maximale Ausbeute an reinem Produkt zu erreichen, was einen Kostengewinn bringt. Die Zusammensetzung des Reaktionsmediums kann größer sein, was einen Flexibilitätsgewinn mit sich bringt.

[0007] So hat die Anmelderin entdeckt, dass die Synthese eines Zeolith vom MTT-Strukturtyp, charakterisiert durch die Verwendung von Keimen wenigstens eines zeolithischen Materials, das sich vom Material unterscheidet, das man synthetisieren will, es ermöglichte, insbesondere die vorgenannten Vorteile zu erreichen, d.

h. ein Gewinn an Zeit, Ausbeute an reinerem Produkt und eine Flexibilität der Reaktionsgemischzusammensetzung.

Beschreibung der Erfindung

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines zeolithischen Materials vom MTT-Strukturtyp, das wenigstens ein Element X umfasst, welches gewählt ist aus Silicium und Germanium und wenigstens ein Element T, das gewählt ist aus Eisen, Aluminium, Gallium, Bor, Titan, Vanadium, Zirkonium, Molybdän, Arsen, Antimon, Chrom und Mangan. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass man Keime wenigstens eines zeolithischen Materials verwendet, das wenigstens ein Element X' umfasst, das gewählt ist aus Silicium und Germanium und wenigstens ein Element T', das gewählt ist aus Eisen, Aluminium, Gallium, Bor, Titan, Vanadium, Zirkonium, Molybdän, Arsen, Antimon, Chrom und Mangan, wobei diese Keime unterschiedlich zum Zeolith des MTT-Strukturtyps, den man herstellt, sind.

[0009] Der Unterschied zwischen dem Zeolith vom MTT-Strukturtyp, den man zu synthetisieren wünscht und dem eingeführten zeolithischen Material in Form von Keimen, besteht entweder in der Differenz des Strukturtyps oder in der Differenz der chemischen Zusammensetzung des kristallinen Gerüsts oder in der Differenz des Strukturtyps und der Differenz der chemischen Zusammensetzung des kristallinen Gerüsts.

[0010] Das Verfahren zur Herstellung gemäß der Erfindung umfasst das Mischen in wässriger Umgebung wenigstens einer Quelle wenigstens eines Elements X, gewählt aus Silicium und Germanium, wenigstens einer Quelle wenigstens eines Elements T, gewählt aus Aluminium, Eisen, Gallium, Bor, Titan, Vanadium, Zirkonium, Molybdän, Arsen, Antimon, Chrom und Mangan, wenigstens einer organischen stickstoffhaltigen Verbindung Q, gewählt aus den alkylierten Derivaten von α - ω Diammoniumpolymethylen, Vorläufern entsprechend dieser organischen Verbindung Q und Keimem wenigstens eines zeolithischen Materials S. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass man als Keime wenigstens ein zeolithisches, sich vom MTT-Zeolith, den man herzustellen sucht, unterscheidendes Material verwendet. Die Gemischreaktion wird bis zur Kristallisation des Zeolith aufrechterhalten.

[0011] Das alkylierte Derivat von α - ω Diammoniumpolymethylen, das die Rolle des organischen Strukturbildners spielt, und insbesondere zur Synthese des ZSM-23-Zeolith verwendet, wird definiert durch die Formel: $R_1R_2R_3N^+(CH_2)_nN^+R_4R_5R_6$, wobei n zwischen 3 und 14 und R_1 bis R_6 identisch oder unterschiedlich sind und Alkyldradikale oder Hydroxyalkyldradikale mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen können, wobei bis zu fünf Radikale R_1 bis R_6 Wasserstoff sein können.

[0012] So kann man Keime wenigstens eines Feststoffs vom Strukturtyp LTA verwenden, wie den Zeolith A vom LTL-Strukturtyp, vom Strukturtyp FAU wie die Zeolithe X und Y, vom Strukturtyp MOR, vom MAZ-Strukturtyp, vom OFF-Strukturtyp, vom FER-Strukturtyp, vom ERI-Strukturtyp, vom BEA-Strukturtyp, vom MFI-Strukturtyp wie ZSM-5 und Silicalit, vom MTW-Strukturtyp, vom EUO-Strukturtyp, vom LEV-Strukturtyp, vom TON-Strukturtyp, vom NES-Strukturtyp wie der Zeolith NU-87 oder einen NU-85-, NU-86-, NU-88, IM-5-Zeolith oder einen Zeolith vom MTT-Strukturtyp der chemischen Zusammensetzung des kristallinen Gerüsts, die sich von der chemischen Zusammensetzung des kristallinen Gerüsts des MTT-Zeolithen, den man herstellt, unterscheidet, insbesondere mit unterschiedlichen Verhältnissen von X'/T'. Bevorzugt verwendet man als Keime für die Synthese eines Zeolith vom MTT-Strukturtyp, Keime von Zeolithen vom Strukturtyp LTA, FAU, MOR, MFI und MTT, wobei die Keime vom Strukturtyp MTT ein Verhältnis X'/T' unterschiedlich zu dem des synthetisierten Zeolithen haben.

[0013] Die die Rolle von Keimen spielenden zeolithischen Materialien können in jedem beliebigen Moment der Herstellung des Zeoliths, den man zu synthetisieren wünscht, eingeführt werden. Die Keime können gleichzeitig wie die Quellen der Elemente X und T, wie der organische Strukturbildner Q eingeführt werden oder die Keime können eingeführt werden als erstes in das wässrige Gemisch oder die Keime können auch eingeführt werden nach Einführen der Quellen der Elemente X und T und des Strukturbildners. Bevorzugt werden die Keime nach wenigstens teilweiser Homogenisierung des wässrigen Gemisches eingeführt, das die Quellen für die Elemente X und T und den Strukturbildner enthält.

[0014] Die die Rolle von Keimen spielenden zeolithischen Materialien können eingeführt werden während der Synthese des Zeolith, den man zu synthetisieren wünscht, und zwar in mehreren Formen. So können die Keime eingeführt werden, nachdem sie wenigstens eine der Stufen erfahren haben, die gewählt ist aus den folgenden Stufen: Waschen, Trocknen, Kalzinieren und Ionenaustausch. Die Keime können ebenfalls in roher Syntheseform eingeführt werden.

[0015] Die Abmessung der Partikel der Keime kann einen Einfluss auf den Syntheseprozess haben und soll bevorzugt das gewünschte Kaliber darstellen. Man versteht unter Partikel zeolithischer Keime entweder einen Zeolithkristall oder ein Aggregat von Zeolithkristallen. So haben wenigstens der größere Teil der während der Herstellung des zeolithischen Materials eingeführten Keimpartikel eine Abmessung zwischen 0,001 und 500 μ m, bevorzugt zwischen 0,005 und 250 μ m.

[0016] Nach einer besonderen Verwirklichungsform, die ggf. unabhängig von der vorbeschriebenen ist, kann

es vorteilhaft sein, dem Reaktionsmilieu wenigstens ein Salz des Alkalimetalls oder des Ammoniums P zuzugeben. Genannt seien beispielsweise stark saure Radikale wie Bromid, Chlorid, Jodid, Sulfat, Phosphat oder Nitrat oder saure Radikale wie die organischen sauren Radikale beispielsweise Citrat oder Acetat. Dieses Salz kann die Kristallisation der Zeolithe MTT ausgehend vom Reaktionsgemisch beschleunigen.

[0017] Im Verfahren nach der Erfindung hat das Reaktionsgemisch die folgende Zusammensetzung, ausgedrückt als Oxid:

XO_2/T_2O_3 (Mol/Mol)	wenigstens 10
OH^-/XO_2 (Mol/Mol)	0,002 bis 2,0
Q/XO_2 (Mol/Mol)	0,002 bis 2,0
$Q/(M^+ + Q)$ (Mol/Mol)	0,1 bis 1,0
H_2O/XO_2 (Mol/Mol)	1 bis 500
P/XO_2 (Mol/Mol)	0 bis 5
S/XO_2 (g/g)	0,0001 bis 0,1

bevorzugt liegt das Reaktionsgemisch in der folgenden Zusammensetzung, ausgedrückt in der Oxidform vor:

XO_2/T_2O_3 (Mol/Mol)	wenigstens 12
OH^-/XO_2 (Mol/Mol)	0,005 bis 1,5
Q/XO_2 (Mol/Mol)	0,005 bis 1,5
$Q/(M^+ + Q)$ (Mol/Mol)	0,1 bis 1,0
H_2O/XO_2 (Mol/Mol)	3 bis 250
P/XO_2 (Mol/Mol)	0 bis 1
S/XO_2 (g/g)	0,0005 bis 0,07

und noch bevorzugter hat das Reaktionsgemisch die folgende Zusammensetzung ausgedrückt in der Oxidform:

XO_2/T_2O_3 (Mol/Mol)	wenigstens 15
OH^-/XO_2 (Mol/Mol)	0,01 bis 1,0
Q/XO_2 (Mol/Mol)	0,01 bis 1,0
$Q/(M^+ + Q)$ (Mol/Mol)	0,1 bis 1,0
H^2O/XO^2 (Mol/Mol)	5 bis 100
P/XO_2 (Mol/Mol)	0 bis 0,25
S/XO_2 (g/g)	0,001 bis 0,04

wo

X Silicium und/oder Germanium ist,

T ist wenigstens ein Element gewählt aus Aluminium, Eisen, Gallium, Bor, Titan, Vanadium, Zirkonium, Molybdän, Arsen, Antimon, Chrom und Mangan,

M^+ ein Alkalimetall oder ein Ammoniumion darstellt,

Q den organischen Strukturbildner oder die Vorläufer dieses Derivats darstellen,

S die Zeolithkeime darstellt, die in roher, getrockneter, kalzinierter oder ausgetauschter Form bei einem Verhältnis X'/T' kleiner 200 vorhanden sind,

P das Alkalimetallsalz oder Ammoniumsalz darstellt.

[0018] M und/oder Q können in Form von Hydroxiden oder Salzen anorganischer oder organischer Säuren unter der Bedingung vorhanden sein, dass das Kriterium OH^-/XO_2 erfüllt wird.

[0019] Die Menge an bezüglich der Oxid XO_2 eingeführten Keimen liegt zwischen 0,001 und 10% und bevorzugt zwischen 0,05 und 7% und noch bevorzugter zwischen 0,1 und 4%.

[0020] Die Synthese des MTT-Zeolith gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird durchgeführt mit Hilfe einer organischen Verbindung Q, die die Rolle des Strukturbildners hat.

[0021] Im Falle der Synthese des ZSM-23-Zeolithen sind die alkylierten Derivate von α - ω Polymethyldiammonium Q bevorzugt als Ausgangsprodukte, unter anderem die alkylierten Derivate von α - ω Diammoniumheptamethylen, α - ω Diammoniumoctamethylen, α - ω Diammoniumundecamethylen, α - ω Diammoniumdodecamethylen, und speziell die methylierten Derivate von α - ω Diammoniumheptamethylen, α - ω Diammoniumoctamethylen, α - ω Diammoniumundecamethylen, α - ω Diammoniumdodecamethylen und noch bevorzugter die Salze von 1,7- α - ω Diammonium-N,N,N,N',N',N'-Hexamethylenheptamethylen, von 1,8- α - ω Diammonium-N,N,N,N',N',N'-Hexamethyloctamethylen, von 1,11- α - ω Diammonium-N,N,N,N',N',N'-Hexamethylundecamethylen, von 1,12- α - ω Diammonium-N,N,N,N',N',N'-Hexamethyldodecamethylen, beispielsweise das Halogenid, Hydroxid, Sulfat, das Silicat, das Aluminat.

[0022] Die alkylierten Derivate von α - ω Diammoniumpolymethylen können erhalten werden ausgehend von

Vorläufern. Die geeigneten Vorläufer der alkylierten Derivate von dem Ausgangsprodukt α - ω Diammoniumpolymethylen und insbesondere die verwandten Diamine gemeinsam mit Alkoholen, Alkylhalogeniden, Alkandiolen oder verwandte Alkandihalogenide gemeinsam mit Alkylaminen. Sie können so wie sie sind mit anderen Reaktionsteilnehmern gemischt werden oder sie können gemeinsam im Reaktionsgefäß bevorzugt in Lösung vor Zugabe anderer Reaktionsteilnehmer vorgewärmt werden, die für die Synthese des MTT-Zeolithen notwendig sind.

[0023] Das bevorzugte Alkalimetall (M^+) ist Natrium. Das bevorzugte Element X ist Silicium. Das bevorzugte Element T ist Aluminium.

[0024] Die Quelle für Silicium kann von beliebiger Art aus denen gewählt werden, deren Verwendung normalerweise für die Synthese der Zeolithe in Betracht gezogen wird, beispielsweise das feste Siliciumoxid in Pulverform, Kieselsäure, kolloidales Siliciumoxid oder Siliciumoxid in Lösung. Unter den verwendbaren Siliciumoxiden in Pulverform ist es zweckmäßig die vorgenannten Siliciumoxide insbesondere die zu nennen, die durch Abscheiden aus einer Lösung eines Alkalimetallsilicats erhalten wurden, wie die "Zeosil" oder die "Tixosil", hergestellt von Rhône-Poulenc, die pyrogenierten Siliciumoxide wie die "Aerosil", hergestellt von Degussa oder die "Cabosil", erzeugt durch Cabot und die Siliciumoxidgele. Die kolloidalen Siliciumoxidgele verschiedener Granulometrien können verwendet werden, wie die, die verkauft werden unter den Marken "LUDOX" von Dupont und "SYTON" von Monsanto.

[0025] Die gelösten Silicium(di)oxide, die einsetzbar sind, sind insbesondere die löslichen Gläser oder im Handel erhältlichen Silicate, welche 0,5 bis 6,0 und insbesondere 2,0 bis 4,0 Mol an SiO_2 pro Mol Alkalimetall-oxid enthalten sowie die Silicate, die durch Auflösen von Siliciumoxid in einem Alkalimetallhydroxid, einem quaternären Ammoniumhydroxid oder einem Gemisch dieser beiden erhalten wurden.

[0026] Die Quelle für Aluminium ist besonders bevorzugt Natriumaluminat, kann aber auch Aluminium, ein Aluminiumsalz, beispielsweise das Chlorid, das Nitrat oder das Sulfat, ein Alkoholat von Aluminium oder das Aluminiumoxid selbst sein, welches sich bevorzugt in einer hydratisierten oder hydratisierbaren Form befindet wie kolloidales Aluminiumoxid, Pseudo-boehmit, Boehmit, Gamma-Aluminiumoxid oder die Trihydrate.

[0027] Verwenden kann man Gemische der vorgenannten Quellen. Kombinierte Quellen von Silicium und Aluminium können auch eingesetzt werden wie die amorphen Siliciumoxid-Aluminiumoxide oder gewisse Tone.

[0028] Das Reaktionsgemisch wird üblicherweise dazu gebracht, unter dem autogenen Druck, ggf. mit einem Gaszusatz, beispielsweise Stickstoff bei einer Temperatur zwischen 85 und 250°C zu reagieren, bis sich Kristalle des Zeolithen bilden, was 1 Minute bis mehrere Monate entsprechend der Zusammensetzung der Reaktionsteilnehmer, der Art der Erhitzung und der Mischung, der Arbeitstemperatur und des Durchrührens dauern kann. Das Durchrühren ist fakultativ, jedoch zu bevorzugen, da es die Dauer der Reaktion abkürzt.

[0029] Was die Reaktion angeht, so wird die feste Phase auf einem Filter gesammelt und gewaschen und ist dann für die folgenden Vorgänge wie Trocknen, Kalzinieren und Ionenaustausch bereit.

[0030] Um also die Wasserstoffform des Zeolithen von MTT-Struktur zu erhalten, kann man einen Ionenaustausch mit einer Säure, insbesondere einer starken Mineralsäure wie Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure oder mit einer Verbindung wie dem Chlorid, dem Sulfat oder dem Nitrat des Ammoniums vornehmen. Der Ionenaustausch kann erfolgen durch Verdünnung auf einmal oder in mehreren Malen mit der Ionenaustauscherlösung. Der Zeolith kann kalziniert werden vor oder nach dem Ionenaustausch oder zwischen zwei Ionenaustauscherstufen, bevorzugt vor dem Ionenaustausch, um jede eingeschlossene organische Substanz in dem Ausmaß zu eliminieren, wo der Ionenaustausch hierdurch erleichtert wird.

[0031] Allgemein kann das Kation oder die Kationen des Zeolith vom MTT-Strukturtyp ersetzt werden durch ein oder beliebige Kationen von Metallen und insbesondere denen der Gruppen IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB (einschließlich der Seltenen Erden), VIII (einschließlich der Edelmetalle), wobei das gleiche für Blei, Zinn, Wismut gilt (das Periodensystem ist so wie im "Handbook of Physic Chemistry", 76. Ausgabe, dargestellt). Der Ionenaustausch wird mittels beliebiger hydrolysierbarer Salze, die das geeignete Kation enthalten vorgenommen.

[0032] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des Zeolith so wie er nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde als Adsorbens zur Regelung der Verunreinigung, als Molekularsieb für die Trennung und als saurer Feststoff für die Katalyse auf den Gebieten der Raffinierung und der Petrochemie.

[0033] Wenn zum Beispiel als Katalysator verwendet, kann der Zeolith von MTT-Struktur zugeordnet werden einer anorganischen Matrix, die inert oder katalytisch aktiv sein und über eine metallische Phase verfügen kann. Die anorganische Matrix kann einfach als Bindemittel vorhanden sein, um die Gesamtheit der kleinen Partikel des Zeolith unter den verschiedenen Kantenformen der Katalysatoren (Extrudate, Kugeln, Pulver) zusammenzuhalten oder kann auch als Auflösungsmittel zugesetzt werden, um den Umwandlungsgrad in einem Prozess festzulegen, der sonst einen zu schnellen Verlauf hätte, was zu einer Verschmutzung des Katalysators und damit zu einer übermäßigen Bildung von Koks führen würde. Anorganische typische Matrices sind insbesondere Trägermaterialien für Katalysatoren wie das Siliciumoxid, die verschiedenen Formen von Aluminiumoxid und die kaolinischen Tone, die Bentonite, die Montmorillonite, das Sepiolit, das Attapulgit, die Fuller-Erde,

- die synthetischen porösen Materialien wie $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-BeO}$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ oder jede Kombination dieser Verbindungen.
- [0034] Der Zeolith vom MTT-Strukturtyp kann auch wenigstens einem anderen Zeolith zugeordnet werden und die Rolle der aktiven Hauptphase oder eines Additivs bilden.
- [0035] Die anorganische Matrix kann ein Gemisch verschiedener Verbindungen, insbesondere einer inerten Phase und einer anorganischen Phase sein.
- [0036] Die metallische Phase wird eingeführt auf dem Zeolith allein, die anorganische Matrix allein oder die Gesamtheit aus anorganischer Phase-Zeolith durch Ionenaustausch oder Imprägnierung mit Kationen oder Oxiden, die gewählt werden aus den folgenden Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir und jedes andere Element des Periodensystems der Elemente.
- [0037] Die den Zeolith vom MTT-Strukturtyp umfassenden katalytischen Zusammensetzungen können ihre Anwendung den Reaktionen der Isomerisierung, der Transalkylierung und der Dismutierung, der Alkylierung und der Dealkylierung, der Hydratation und der Dehydratation, der Oligomerisation und der Polymerisation, der Zyklierung, der Aromatisierung, des Crackens und des Hydrocrackens, des Reformierens, der Hydrierung und der Dehydrierung, der Oxidation, der Halogenierung, den Synthesen von Aminen, der Hydrodesulfurierung und der Hydrodenitrifizierung, der katalytischen Eliminierung der Stickoxide, der Bildung von Ether und der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen sowie der Synthese organischer Verbindungen im allgemeinen binden, wobei die Reaktionen gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, sauerstoffhaltige organische Verbindungen und organische Verbindungen umfassen, die Stickstoff und/oder Schwefel enthalten sowie organische Zusammensetzungen, die andere funktionelle Gruppen enthalten.
- [0038] Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung des Zeolith vom MTT-Strukturtyp als Katalysator zu Isomerisierung der linearen Paraffine.
- [0039] Die Isomerisierung (Hydroisomerisierung) der linearen Paraffine mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Molekül kann realisiert werden mit bifunktionellen Katalysatoren, die eine saure Funktion und eine hydrierende-dehydrierende Funktion assoziieren.
- [0040] Der Katalysator nach der Erfindung, der wenigstens einen Zeolith vom MTT-Strukturtyp umfasst, kann bei jedem anderen Verfahren der Isomerisierung (oder Hydroisomerisierung) von $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ -Paraffinen, bevorzugt $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Paraffinen und noch bevorzugter $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Paraffinen und noch weiter bevorzugter $\text{C}_7\text{-C}_8$ -Paraffinen Verwendung finden. Der Katalysator nach der Erfindung ist besonders gut geeignet für ein Verfahren zur Herstellung von Benzinen mit hoher Octanzahl, die eine katalytische Isomerisierung und eine Trennung assoziieren.
- [0041] Besonders geeignet ist er für das Verfahren, das in der Patentanmeldung FR 97/14891 beschrieben ist, das einen Isomerisierungsabschnitt und wenigstens einen Abschnitt umfasst, der die Trennung der Paraffine mit zwei Zweigen und solchen mit drei Zweigen ermöglicht.
- [0042] Der Katalysator auf der Basis des MTT-Zeolithen nach der Erfindung enthält wenigstens eine Matrix mit einem Gehalt zwischen 1 und 90%, bevorzugt zwischen 5 und 90% und noch bevorzugter zwischen 10 und 85%.
- [0043] Die zur Realisierung der Formgebung des Katalysators verwendeten Matrices sind beispielsweise aber nicht als begrenzend anzusehen, die Aluminiumoxidgele, die Aluminiumoxide, das Magnesiumoxid, die amorphen Siliciumoxid-Aluminiumoxide und ihre Gemische. Techniken wie die Extrusion, die Pastillierung und die Drageefizierung können verwendet werden, um den Formgebungsvorgang zu realisieren.
- [0044] Der Katalysator umfasst eine hydrierende-dehydrierende Funktion, die beispielsweise gesichert wird durch wenigstens ein Element der Gruppe VIII und bevorzugt wenigstens ein Element, das aus der Gesamtheit genommen ist, die durch Platin und Palladium gebildet ist. Der Gewichtsanteil an nichtedlem Metall der Gruppe VIII, bezogen auf den fertigen Katalysator, liegt zwischen 1 und 40%, bevorzugt zwischen 10 und 30%. In diesem Fall ist das nichtedle Metall oft wenigstens einem Metall der Gruppe VIB (Mo und W sind bevorzugt) zugeordnet. Handelt es sich wenigstens um ein Edelmetall der Gruppe VIII, dann liegt der Gewichtsanteil, bezogen auf den fertigen Katalysator, unter 5%, bevorzugt unter 3% und noch bevorzugter unter 1,5%.
- [0045] Für den Fall der Verwendung von Edelmetallen der Gruppe VIII, sind Platin und/oder Palladium bevorzugt auf der Matrix, wie sie oben definiert wurde, lokalisiert.
- [0046] Die Isomerisierung (Hydroisomerisierung) wird vorgenommen in wenigstens einem Reaktor. Die Temperatur liegt zwischen 150 und 350°C, bevorzugt zwischen 200 und 300°C und der Wasserstoffpartialdruck liegt zwischen 0,1 und 7 MPa, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 MPa. Die Raumgeschwindigkeit liegt zwischen 0,2 und 10 Liter flüssige Kohlenwasserstoffe pro Liter Katalysator und Stunde, bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Liter flüssige Kohlenwasserstoffe pro Liter Katalysator und Stunde. Das Mol-verhältnis Wasserstoff/Charge am Eintritt in den Reaktor ist derart, dass das Mol-verhältnis Wasserstoff/Charge in dem aus dem Reaktor austretenden Abstrom im allgemeinen größer als 0,01 ist, bevorzugt zwischen 0,01 und 50 und noch bevorzugter zwischen 0,06 und 20 liegt.
- [0047] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

BEISPIELE 1 bis 8:

[0048] Die folgenden Beispiele illustrieren die Synthese eines ZSM-23-Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis benachbart 18 mit Octamethoniumbromid als organischer Strukturbildner und Keimen von Strukturzeolithen und/oder von verschiedenen Si/Al-Verhältnissen.

[0049] Die Beispiele 1 und 12 entsprechen Synthesen, wie sie ohne Zusatz von Keimen durch Vergleich realisiert wurden. Die Beispiele 3 bis 7 entsprechen Synthesen, wie sie mit Zeolithkeimen realisiert wurden, deren Charakteristiken untenstehend aufgetragen sind.

[0050] Die als Keime zugesetzten Zeolithe präsentieren sich in unterschiedlichster kationischer Gestalt (Na, NH₄, NH₄ + Octa, NH₄ + Deca, H) sowie in Form von Partikeln variabler Größe (von 3 bis 115 µm für den mittleren Durchmesser Dv,50). Diese Keime sind unterschiedlich zum Feststoff ZSM-23, der synthetisiert wurde als Strukturbildner und/oder vom Verhältnis Si/Al sind.

Beispiele	Keime						
	Zeolith	Strukturtyp	Si/Al (Mol/Mol)	Form (Kationen)	Dv,10 (µm)	Dv,50 (µm)	Dv,90 (µm)
1 (Vergleich)	ohne Keime						
2 (Vergleich)	ohne Keime						
3 (Erfindung)	ZSM-5	MFI	27,7	H	48	115	205
4 (Erfindung)	X	FAU	1,3	Na-	1,3	3,4	8,7
5 (Erfindung)	Y	FAU	2,8	NH ₄	1,4	3,1	7,0
6 (Erfindung)	Mordenit	MOR	118	H	5,1	15	26
7 (Erfindung)	NU-87	NES	17,0	Na+Deca	7	23	36
8 (Erfindung)	ZSM-23	MTT	57	Na+Octa	5	19	29

[0051]

Octa Octamethonium

Deca Decamethonium

Dv,X Durchmesser des Kugeläquivalents der Partikel, derart, dass X% Volumen der Partikel eine Abmessung kleiner als dieser Durchmesser haben.

[0052] Das Synthesegemisch hat die folgende Zusammensetzung:

SiO ₂ (Mol)	60
Al ₂ O ₃ (Mol)	1,5
Na ₂ O (Mol)	9
OctaBr ₂ (Mol)	10
H ₂ O (Mol)	3000
Keime/SiO ₂ (g/g)	0 (Bsp. 1 und 2) oder 0,04 (Bsp. 3 bis 8)

OctaBr₂ Octamethoniumbromid = Me₃ N(CH₂)₈ N Me₃²⁺(Br⁻)₂

[0053] Man stellt die Lösung A, zusammengesetzt aus Silicium und Strukturbildner her, indem man das Octamethoniumbromid (Fluka, 97%) in 80% des Wassers auflöst, das zur Bildung des Gels notwendig ist, wobei man dann das kolloidale Siliciumoxidsol (Ludox HS40, Dupont, 40% SiO₂) zugibt. Man löst anschließend das feste Natriumhydroxid (Prolabo, 99%) und das feste Natriumaluminat (Prolabo, 46% Al₂O₃, 33 Na₂O) in 10% des Wassers, das zur Gelbildung, um die Lösung B zu formen, notwendig ist. Man gibt die Lösung B in die Lösung A unter Rühren, dann den Rest Wassers (10%). Man mischt bis zur Homogenisierung und gibt Keime getrockneten Zeoliths zu. Man lässt das resultierende Gemisch in einem Autoklaven von 125 ml unter Rühren bei 180°C unter dem autogenen Druck bis zur Kristallisation des Zeolithen reagieren. Nach Kühlen filtert man das Produkt und wäscht es mit 0,5 Liter demineralisiertem Wasser und trocknet es dann im ventilierten Trockenschrank bei 120°C.

[0054] Die Röntgenstrahldiffraktionsergebnisse und die der chemischen Analyse sind in der folgenden Tafel

als Funktion der Kristallisationsbedingungen aufgetragen.

Beispiele	Temperatur (°C)	Zeit (j)	ZSM-23 (%,DRX)	Si/Al (Mol/Mol,FX)	Ausbeute (%)
1 (Vergleich)	180	12	100	18,9	4,7
2 (Vergleich)	180	8,1	25 (+AMO)	Nd	4,9
3 (Erfindung)	180	8,1	101	18,5	3,8
4 (Erfindung)	180	8,1	98	18,6	4,6
5 (Erfindung)	180	8,1	100	18,3	4,5
6 (Erfindung)	180	8,1	102	18,2	4,7
7 (Erfindung)	180	8,1	100	17,8	4,8
8 (Erfindung)	180	8,1	101	18,6	4,6

[0055]

AMO amorph
DRX Diffraktion der Röntgenstrahlen mit Bezug auf Beispiel 1
FX Röntgenstrahlfluoreszenz

[0056] Die Verwendung der verschiedenen Strukturzeolithe oder von unterschiedlichem Si/Al-Verhältnis des Zeolith ZSM-23, synthetisiert als solcher in Form von Keimen (Beispiele 3 bis 8) führt zu reinem ZSM-23-Zeolith (Kristallinität von 100% ± 3, Si/Al-Verhältnis benachbart 18), zu einer maximalen Ausbeute (etwa 5%) in 8 Tagen bei 180°C. Unter identischen Bedingungen erzeugt der Versuch ohne Zugabe von Keimen (Beispiel 2) nicht vollständig den ZSM-23-Zeolith. So muss man nach Beispiel 1 bis zu 12 Tagen Synthesedauer gehen, um die Bildung reines ZSM-23-Zeolithen und maximale Ausbeute zu ermöglichen.

Beispiel 9: Herstellung des Katalysators C1 gemäß der Erfindung

[0057] Der ZSM-23-Zeolith wird nach Beispiel 5 hergestellt. Der so synthetisierte Feststoff wird einer Kalzinierung unter trockener Luft 12 Stunden lang bei 550°C, dann drei aufeinanderfolgenden Ionenaustauschervorgängen durch eine Lösung von Ammoniumnitrat derart ausgesetzt, dass die NH_4^+ -Form des Zeolith erhalten wird.

[0058] Hierzu werden 10 Gramm des ZSM-23-Zeolith, der aus Beispiel 5 stammt, in 100 ml einer molaren Lösung von Ammoniumnitrat (5M) gegeben, dann unter Rückfluss 2 Stunden lang gerührt. Der Feststoff wird dann filtriert und gewaschen. Der Behandlungszyklus wird zwei zusätzliche Male wiederholt. Der erhaltene Feststoff wird dann bei 60°C 10 Stunden lang getrocknet.

[0059] Der ZSM-23-Zeolith besitzt nach dieser Behandlung ein Si/Al-Verhältnis = 18,7 und einen Gehalt an Na in der Größenordnung von 15 Gew.-ppm.

[0060] Der vorstehend hergestellte Zeolith wird dann unter Kneten mit einem Aluminiumoxidgel gerührt. Die knetgerührte Paste wird dann durch eine Düse von einem Durchmesser von 1,4 mm extrudiert. Der Gehalt an ZSM-23-Zeolith vom MTT-Strukturtyp im Träger (Zeolith + Matrix) beträgt 80 Gew.-%.

[0061] Eine Abscheidung von Platin unter Verwendung einer Lösung des Platinsalzes H_2PtCl_6 wird derart realisiert, dass man einen Platingehalt auf dem Träger von 0,5 Gew.-% erhält. Der so erhaltene Katalysator wird C1 genannt. Die Dispersion des Platins, gemessen nach N_2/O_2 Titrierung nach Kalzinierung bei 450°C, unter trockener Luft und Reduktion unter Wasserstoff bei 420°C beträgt etwa 82%.

Beispiel 10: Katalytische Bewertung des C1-Katalysators bei der Hydroisomerisierung des n-Heptans

[0062] Vor seiner katalytischen Bewertung wird der Katalysator C1 einer Kalzinierung bei 450°C unter trockener Luft 4 Stunden lang ausgesetzt. Der Temperaturanstieg wird bei einer Geschwindigkeit von 5°C/Minute und zwei Stufen von je einer Stunde, wobei 150°C und 300°C eingehalten werden, durchgeführt.

[0063] Die Reduktion der metallischen Phase wird in situ in dem katalytischen Reaktor kurz vor der Testdurch-

führung realisiert.

[0064] Die Reduktionsbedingungen für die drei Katalysatoren sind die folgenden:

- Temperaturanstieg bei 7°C/Minute bis 150°C unter Wasserstoffstrom, Stufen von 30 Minuten,
- dann von neuem Temperaturanstieg bei 7°C/Minute bis zu 300°C unter Wasserstoffstrom, Stufen von 30 Minuten,
- dann schließlich Temperaturanstieg bei 7°C/Minute bis 450°C unter Wasserstoffstrom, Stufen von 60 Minuten.

[0065] Die Temperatur wird dann bis zum Wert der Reaktionstemperatur, die bei 230°C liegt, vermindert. Die katalytischen Tests werden in einem Reaktor bei festem Bett in gasförmiger Phase durchgeführt. Das isomere Moleküle (Hydroisomerierung) in Anwesenheit von Wasserstoff ist n-Heptan (Reinheit 99,9%) und das Molverhältnis von Wasserstoff zu n-Heptan, verwendet in den verschiedenen katalytischen Tests, liegt bei 2. Die Raumgeschwindigkeit, d. h. die Masse von pro Gramm Katalysator eingeführtem oder eingespritztem n-Heptan pro Stunde liegt bei 2,4 h⁻¹.

[0066] Die gebildeten Produkte sind entweder C₁- bis C₆-Crackprodukte oder Produkte mit 7 Kohlenstoffatomen pro Molekül, Isomere des n-Heptans oder auch noch aromatische Produkte, die aus Aromatisierungsreaktionen des n-Heptans stammen.

[0067] Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tafel zusammengefasst.

Gew.-%	Katalysator C1, den ZSM-23-Zeolith nach der Erfindung enthaltend
n-C ₇ -Umwandlung	73
Ausbeute an C ₁ -C ₆ -Crackprodukten	14
Isomerisierungsausbeute	59

[0068] Diese Tafel zeigt, dass die Verwendung eines Katalysators, der einen ZSM-23-Zeolith nach der Erfindung (Katalysator C1) umfasst, eine Hydroisomerierung des n-Heptans ermöglicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines zeolithischen Materials vom MTT-Strukturtyp, umfassend: wenigstens ein Element X, gewählt aus Silizium und Germanium und wenigstens ein Element T, gewählt aus Eisen, Aluminium, Gallium, Bor, Titan, Vanadium, Zirkonium, Molybdän, Arsen, Antimon, Chrom und Mangan, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Keime wenigstens eines zeolithischen Materials verwendet, umfassend: wenigstens ein Element X', gewählt aus Silizium und Germanium und wenigstens ein Element T', gewählt aus Eisen, Aluminium, Gallium, Bor, Titan, Vanadium, Zirkonium, Molybdän, Arsen, Antimon, Chrom und Mangan, wobei das Verhältnis X'/T' kleiner als 200 ist und diese Keime verschieden vom Zeolithen des MTT-Strukturtyps, den man herstellt, sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Keime des zeolithischen Materials einen Strukturtyp unterschiedlich vom MTT-Strukturtyp haben.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, der Art, dass die Keime eine chemische Zusammensetzung des kristallinen Gerüsts unterschiedlich zur chemischen Zusammensetzung des kristallinen Gerüsts des Zeolithen vom MTT-Strukturtyp, den man herstellt, haben.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, der Art, dass das zeolithische als Keime gewählte Material gewählt ist aus den Zeolithen vom LTA-Strukturtyp wie Zeolith A, vom LTL-Strukturtyp, vom FAU-Strukturtyp wie die X- und Y-Zeolithe, vom MOR-Strukturtyp, vom MAZ-Strukturtyp, vom OFF-Strukturtyp, vom FER-Strukturtyp, vom ERI-Strukturtyp, vom BEA-Strukturtyp, vom MFI-Strukturtyp wie die ZSM-5-Zeolithe und Silicalit vom Strukturtyp MTW, vom Strukturtyp EUO, vom Strukturtyp LEV, vom Strukturtyp TON, vom Strukturtyp NES wie der NU-87-Zeolith, die NU-85-, NU-86-, NU-88-, IM-5-Zeolithe oder die Zeolithe vom MTT-Strukturtyp einer chemischen Zusammensetzung des kristallinen Gerüsts unterschiedlich zum MTT-Zeolithen, den man herstellt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten Keime gewählt sind aus den Keimen wenigstens eines zeolithischen Materials vom Strukturtyp LTA, FAU, MOR, MFI

und MTT.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfassend die Synthese eines wässrigen Gemisches, das wenigstens eine Quelle wenigstens eines Elements X und wenigstens eine Quelle wenigstens eines Elements T, wenigstens eine Quelle eines organischen Strukturbildners und Keime wenigstens eines zeolithischen Materials umfasst.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Keime des zeolithischen Materials zu einem beliebigen Moment der Herstellung eingeführt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die Keime des zeolithischen Materials nach wenigstens teilweiser Homogenisierung des wässrigen Gemisches, das die Quelle für das Element X, die Quelle für das Element T und die Quelle für den organischen Strukturbildner enthält, eingeführt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, der Art, dass das Element X Silizium und das Element T Aluminium ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, der Art, dass der organische Strukturbildner ein alkylhaltiges Derivat von Polymethylen α - ω Diammonium der Formel ist: $R_1R_2R_3 N^+ (CH_2)_n N^+ R_4R_5R_6$ und/oder ein Abbauprodukt des Amins entsprechend dem Derivat und/oder einem Vorläufer entsprechend diesem Derivat, wobei n zwischen 3 und 14 und R_1 bis R_6 identisch oder unterschiedlich sind und Alkylradikale oder Hydroxyalkylradikale mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellen können, wobei bis zu fünf der Radikale R_1 bis R_6 Wasserstoff sein können.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, der Art, dass man wenigstens ein Salz P von Alkalimetall oder Ammonium einführt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem das Reaktionsgemisch die folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Form von Oxiden, hat:

XO_2/T_2O_3 (Mol/Mol)	wenigstens 10
OH^-/XO_2 (Mol/Mol)	0,002 bis 2,0
Q/XO_2 (Mol/Mol)	0,002 bis 2
$Q/(M^+ + Q)$ (Mol/Mol)	0,1 bis 1,0
H_2O/XO_2 (Mol/Mol)	1 bis 500
P/XO_2 (Mol/Mol)	0 bis 5
S/XO_2 (g/g)	0,0001 bis 0,1

wo

X Silizium und/oder Germanium ist,

T wenigstens ein Element gewählt aus Aluminium, Eisen, Gallium, Bor, Titan, Vanadium, Zirkonium, Molybdän, Arsen, Antimon, Chrom und Mangan ist,

M^+ ein Alkalimetall oder ein Ammoniumion darstellt,

Q der organische Strukturbildner oder die Zersetzungsprodukte entsprechend dem Derivat oder den Vorläufern dieses Derivats sind,

S die Zeolithkeime bedeutet, die in roher, getrockneter, kalzinierter oder ausgetauschter Form bei einem Verhältnis X'/T' kleiner 200 vorhanden sind und

P das Salz des Alkalimetalls oder Ammoniums darstellt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen