

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

208 463

Int.Cl.³

3(51) C 01 B 33/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 01 B/ 2376 111

(22) 23.02.82

(45) 02.05.84

(71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT"; LEUNA, DD

(72) BECKER, KARL, DR. DIPL.-CHEM.; PRAG, MANFRED, DR. DIPL.-CHEM.; VOGT, FRITZ, DR. DIPL.-CHEM.;
WEBER, MANFRED, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) HERSTELLUNG METALLHALTIGER KRISTALLINER SILICATE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung metallhaltiger kristalliner Silicate. Das Ziel der Erfindung ist ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Synthese metallhaltiger kristalliner Silicate mit definierter Gitter- und Porenstruktur, bei dem zur Erzielung einheitlicher und gut kristallisierter Produkte nur sehr geringe Kristallisationszeiten sowie technisch leicht zugänglich und umweltfreundliche Substanzen benötigt werden. Die Aufgabe, ein großtechnisch praktikables Verfahren zur Kurzzeitsynthese metallhaltiger kristalliner Silicate zu entwickeln, wird gelöst, indem man eine anorganische Siliciumkomponente mit einer technisch leicht zugänglichen Substanz vom anionischen oder nichtionischen Typ bzw. einem Gemisch dieser Stoffe, gegebenenfalls in Kombination mit einer anorganischen Base, mit einer oder mehreren, zu Ausbildung einer Raumnetzstruktur befähigten Metallverbindung umsetzt und bei einer Temperatur von 350 bis 500 K und einem Druck bis 5,0 MPa in einer Zeit bis maximal 20 Stunden kristallisiert. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Silicate sind als Katalysatorkomponenten oder Adsorbentien geeignet.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 17.11.81

LP 81 121

Titel der Erfindung

Herstellung metallhaltiger kristalliner Silicate

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung metallhaltiger kristalliner Silicate mit definierter Gitter- und Porenstruktur, die sich als Katalysatorkomponenten oder Adsorbentien eignen.

Charakteristik der bekannten technischen Loesungen

Die Synthese von siliciumreichen kristallinen Aluminosilicaten (Zeolithen) ist seit geraumer Zeit bekannt. Dabei wurden fuer die Synthese von Zeolithen des ZSM-Typs Tetraalkylammonium-Verbindungen, aliphatische Amine sowie Gemische aus niederen Alkoholen und Ammoniak eingesetzt. Unter Anwendung quaternaerer organischer N-haltiger Kationen werden z.B. in den US-PS 3702886, 3709979, 3832449 die Synthesen der Zeolithtypen ZSM-5, ZSM-11 bzw. ZSM-12 beschrieben. In der DE-OS 2442240 werden primaeere Amine und in der DE-OS 2913552 Butanol und NH_3 als kristallisationsdirigierende Substanzen fuer die Herstellung von ZSM-5 beansprucht.

Aluminiummodifizierte kristalline Kieselsaeuren werden schliesslich in den DD-PS 144397 und 144398 beschrieben, die hergestellt werden unter Verwendung von Tetraalkylortho-silikat bzw. Silicagel. Die beschriebenen Produkte eignen sich hervorragend als Adsorbentien oder Katalysatorkomponenten. Zur Gewaehrleistung der hierfuer besonders bedeutsamen Selektivitaeten, ist man bestrebt, ausgesprochen phasenreine Produkte zu gewinnen. Um zu phasenreinen und gut kristallisierten Produkten zu gelangen, werden ueblicherweise lange Kristallisationszeiten (wenigstens 24 bis ueber 100 h) und/oder spezielle komplizierte und damit wertvolle, technisch schwer zugangliche organische Verbindungen benoetigt, die zudem vom sicherheitstechnischen und oekologischen Gesichtspunkt her bedenklich bis gefaehrlich sind und von daher zu aufwendigen Rueckgewinnungs- bzw. Unschaedlichmachungsverfahren zwingen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein einfaches und kostenguenstiges Verfahren zur Synthese metallhaltiger kristalliner Silicate mit definierter Gitter- und Porenstruktur, bei dem zur Erzielung einheitlicher und gut kristallisierter Produkte nur sehr geringe Kristallisationszeiten sowie technisch leicht zugangliche und umweltfreundliche Substanzen benoetigt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein grosstechnisch praktikables Verfahren zur Kurzzeitsynthese metallhaltiger kristalliner Silicate zu entwickeln, bei dem unter Nutzung von technisch in grossen Mengen hergestellten, hydrophil funktionalisierten Kohlenwasserstoffen, Produkte entstehen, die sich aufgrund ihres regelmaessigen Gitterbaus und ihrer definierten Porenstruktur als Adsorbentien und Katalysatorkomponenten fuer zahlreiche Anwendungsfaelle eignen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemaess dadurch geloesst, dass man eine anorganische Siliciumkomponente mit einer technisch leicht zuganglichen oberflaechen-

aktiven Substanz vom anionischen oder nichtionischen Typ bzw. einem Gemisch dieser Stoffe, gegebenenfalls in Kombination mit einer anorganischen Base, mit einer oder mehreren, zur Ausbildung einer Raumnetzstruktur befähigten Metallverbindung, umgesetzt und bei einer Temperatur von 350 bis 500 K und einem Druck bis 5,0 MPa in einer Zeit bis maximal 20 h kristallisiert.

Überraschend wurde gefunden, dass durch den Zusatz von Tensiden des anionischen und/oder nichtionischen Typs in vergleichsweise geringen Mengen, die hydrothermale Behandlung einer Mischung von anorganischer Siliciumverbindung mit vorzugsweise einer Aluminiumverbindung in Gegenwart einer anorganischen Base in sehr kurzer Zeit zu hochkristallinen Silicaten führt, deren Porosität und definierte Raumnetzstruktur sie zu wertvollen Adsorbentien bzw. Katalysatorkomponenten macht.

Als anorganische Siliciumkomponente eignet sich vorzugsweise ein roentgenamorphes Alumosilicat oder -hydrogel mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 1 bis 1000. Ferner können auch Wasserglas, Kiesel säurehydrogel oder Kiesel sol eingesetzt werden.

Als oberflächenaktive Substanz vom anionischen Typ eignen sich besonders gut Waschmittelgrundstoffe, wie z.B. n-Alkansulfonate oder Taurate.

Vorteilhafterweise können auch amphotere Tenside (Betaine), wie sie z.B. in der kosmetischen Industrie verwendet werden, eingesetzt werden, da sie im alkalischen Synthesemilieu als anionische Tenside wirksam werden.

Als oberflächenaktive Substanz vom nichtionischen Typ können mit Erfolg z.B. Textilhilfsmittel, wie Alkylphenylpolyethylene oder Polyvinylalkohol, eingesetzt werden. Als Metallverbindung, die zur Ausbildung von Raumnetzstrukturen befähigt ist, wird vorzugsweise eine Aluminiumverbindung eingesetzt, die Aluminiumnitrat oder Natriumaluminat sein kann.

Ammoniak und/oder Alkali- und oder Erdalkalihydroxid und/oder Alkalialuminat können als anorganische Base verwendet werden.

Die vorzugsweise Kristallisationstemperatur betraegt 400 bis 480 K, die vorzugsweise Kristallisationsdauer 5 bis 15 h. Die gemaess der Erfindung hergestellten metallhaltigen Silicate sind ausgezeichnet kristallisiert und eignen sich hervorragend als Katalysatorkomponenten oder Adsorbentien. Die nachstehenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung naeher erlaeuern:

Ausfuehrungsbeispiele

Beispiel 1:

In einem Schuettelaufoklaven werden 880 g Wasserglas ($350 \text{ gl}^{-1} \text{ SiO}_2$, $130 \text{ gl}^{-1} \text{ NaOH}$) mit 1150 g Wasser gemischt. Dazu fuegt man eine Losung, die als oberflaechenaktive Substanz vom anionischen Typ ein grosstechnisch verfuegbares n-Alkylsulfonat mit einer Kettenlaenge von C_{12} - C_{18} (E 30) in einer Menge von 40 g, Wasser in einer Menge von 500 g und Ammoniak ($\rho = 0,910 \text{ gl}^{-1}$) in einer Menge von 240 g enthaelt. Schliesslich setzt man ebenfalls unter Ruehren eine Loesung zu, die durch Loesen von 40 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 1000 g Wasser und 185 g Salpetersaeure ($\rho = 1,31 \text{ gl}^{-1}$) hergestellt wird. Nach dem Verschliessen wird der Autoklav innerhalb von 4 h auf 460 K aufgeheizt und 10 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkuehlen des Autoklaven wird das Kristallisat filtriert und gewaschen und der Filterkuchen bei 393 K getrocknet. Es wird ein zu 100 % kristallines Produkt mit einem geringen α -Quarz- und Cristobalit-Anteil erhalten. Die Kristallitgroesse betraegt 1 bis $2 \mu\text{m}$. Das Produkt hat nach der thermischen Behandlung (5h bei 873K) folgende chemische Zusammensetzung:

SiO_2	-	95,8	Masse-%
Al_2O_3	-	2,9	Masse-%
Na_2O	-	1,3	Masse-%

Die gegluete Probe adsorbierte bei 298 K 10,3 Masse-% n-Hexan, 8,8 Masse-% Benzen und 6,3 Masse-% Wasser.

Die Abbildung 1 enthaelt das Roentgenbeugungsdiagramm fuer das ungegluete Produkt.

Beispiel 2

300 g, berechnet als wasserfreies Material, eines roentgenamorphen Alumosilicathydrogels mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhaeltnis von 55 wird unter kraeftigem Ruehren in einer Loesung suspendiert, die 60 g NaOH, 10 g Natriumaluminatloesung ($290 \text{ gl}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$; $273 \text{ gl}^{-1} \text{NaOH}$) sowie 20 g eines grosstechnisch verfuegbaren Oleylmethyltaurits (Metaupon) in 2 l Wasser enthaelt.

Das Gemisch wird in einen Autoklaven eingefuellt und unter weiterem intensiven Ruehren 300 ml Ammoniakloesung ($250 \text{ gl}^{-1} \text{NH}_3$) zugesetzt, der Autoklav sofort verschlossen und unter bestaendigem Ruehren innerhalb von ca. 4 h auf 480 K aufgeheizt und 5 h bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen zeigt das Produkt ein Roentgendiffraktogramm gemaess Abb. 1 mit geringen amorphen Anteilen. Die mittlere Teilchengroesse der kristallinen Partikel betraegt 0,5 bis $2 \mu\text{m}$.

Nach 5 stuendigem Gluehen bei 373 K ergab die chemische Analyse folgende Zusammensetzung:

SiO_2	:	95,7	Masse %
Al_2O_3	:	2,4	" "
Na_2O	:	1,8	" "

Es wurden adsorbiert bei 298 K:

9,5 Masse % n-Hexan

10,1 Masse % Benzen

7,0 Masse % Wasser.

Beispiel 3

Es wird bei der Synthese wie im Beispiel 1 verfahren.

Als oberflaechenaktive Substanz vom nichtionischen Typ wird ein grosstechnisch verfuegbares Alkylphenylpolyethylenoxid (Praewozell OH) in einer Menge von 50 g zugesetzt. Die Synthesedauer betraegt 10 h bei 430 K. Es wird ein phasenreines und zu 100 % kristallines Produkt mit einer durchschnittlichen Kristallitgroesse von $1,5-3 \mu\text{m}$ erhalten.

Das Roentgendiffraktogramm ist mit dem in Abb. 2 dargestellten identisch.

Das kristalline Produkt besitzt nach der thermischen Behandlung (5 h bei 873 K) die folgende chemische Zusammensetzung:

SiO_2	:	95,2 Masse-%
Al_2O_3	:	2,6 Masse-%
Na_2O	:	2,2 Masse-%

und adsorbiert bei 298 K 10,9 Masse-% n-Hexan, 10,4 Masse-% Benzen und 6,8 Masse-% Wasser.

Beispiel 4

1000 g Kieselöl ($280 \text{ gl}^{-1} \text{SiO}_2$) werden nach Zusatz eines Gemisches von 30 g Polyvinylalkohol und 10 g E30, gelöst in 1000 g H_2O , mit einer Lösung versetzt, die 25 g Natriumaluminat ($290 \text{ gl}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$; $273 \text{ gl}^{-1} \text{NaOH}$) sowie 50 g KOH in 500 ml Wasser enthält. Nach gründlichem Durchmischen werden 1000 ml einer Ammoniaklösung ($120 \text{ gl}^{-1} \text{NH}_3$) unter Rühren zugesetzt und das Reaktionsgemisch in einem Reaktionskessel unter fortwährendem Rühren innerhalb von ca. 3 h auf 480 K aufgeheizt und 15 h bei dieser Temperatur belassen. Das gewaschene und getrocknete Produkt ist hochkristallin bei einer Teilchengröße von im Mittel 3 bis 5 μm . Sein Roentgendiffraktogramm entspricht dem der Abb. 2, jedoch sind Anteile von α -Quarz zu beobachten. Nach dem Glühen bei 873 K an Luft für 5 h zeigt das Produkt folgende chemische Zusammensetzung:

SiO_2	97,1 Masse%
Al_2O_3	1,7 " "
Na_2O	1,1 " "

Bei 298 K werden 9,3 Masse% n-Hexan, 7,5 Masse% Benzen und 5,3 Masse% H_2O adsorbiert.

Beispiel 5

Das kristalline Silicat aus Beispiel 1 wird in bekannter Weise einem Ionenaustausch mit NH_4^+ -Ionen unterworfen, gewaschen und getrocknet. Unter Zusatz von 30 Masse% eines Tonerdehydrats vom Boehmit-Typ sowie von 3 Masse% Ca-Stearat (als Binde- bzw. Gleitmittel) wird es anschliessend zu Zylinderformlingen von 5x5 mm verpresst, die danach 5 h bei 823 K an Luft gegluet werden. Unter folgenden Bedingungen werden die Zylinderformlinge in der Methanolumwandlungsreaktion katalytisch geprueft:

Rohstoff: Methanol techn.

Begleitgas: Wasserstoff

Druck: 1,0 MPa

Belastung: 2 g/g·h

Gas/Produkt-Verhaeltnis: 500:1 NL/l

Bei einer Temperatur von 648 K bestand das Reaktionsgemisch aus 70 Vol.-% einer waessrigen und 30 Vol.-% einer organischen Phase. Der Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen in der organischen Phase betrug 56 Vol.-%.

Beispiel 6

Unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 5 wird das kristalline Silicat aus Beispiel 3 ionenausgetauscht, verformt und gegluet.

Unter folgenden Bedingungen werden die Zylinderformlinge katalytisch geprueft:

Rohstoff: hydroraf-finierter DK-Schnitt der Siedelage 453
bis 633 K

Begleitgas: Wasserstoff

Druck: 3,8 MPa

Belastung: 5 l/l·h

Gas/Produkt-Verhaeltnis: 200:1 NL/l

Bei einer Temperatur von 653 K wurde das Kaelteverhalten des Rohstoffs wie folgt beeinflusst:

Es sanken: der Stockpunkt von 264 K auf 235 K
der BPA-Punkt von 271 K auf 249 K.

Die Fluessigausbente betrug 94,3 Masse% und es entstanden
im Ergebnis der Reaktion 5 Masse% an C_3 -, C_4 -Kohlenwasser-
stoffen.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung metallhaltiger kristalliner Silicate mit definierter Raumnetzstruktur, die als Adsorbentien oder Katalysatorkomponenten geeignet sind, durch hydrothermale Kristallisation von Alumosilicat-Hydrogelen, gekennzeichnet dadurch, daß man eine anorganische Siliciumkomponente mit einer technisch leicht zugänglichen oberflächenaktiven Substanz vom anionischen oder nichtionischen Typ bzw. einem Gemisch dieser Stoffe, im Kombination mit einer anorganischen Base, mit Aluminiumsalzen umsetzt und bei einer Temperatur von 350 bis 500 K und einem Druck bei 5,0 MPa in einer Zeit bis maximal 20 h kristallisiert.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als anorganische Siliciumkomponente ein röntgenamorphes Alumosilicat oder Alumosilicathydrogel mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 1 bis 1000 verwendet.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als anorganische Siliciumkomponente Wasserglas, Kieselsäurehydrogel oder Kieselsoil einsetzt.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als oberflächenaktive Substanzen anionischen Typs Waschmittelgrundstoffe, wie n-Alkansulfonate bzw. Taurite, einsetzt.
5. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als oberflächenaktive Substanzen vom nichtionischen Typ Netzmittel, wie Alkylphenylpolyethylene, oder Textilhilfsmittel, wie Polyvinylalkohol, einsetzt.
6. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Aluminiumverbindung Aluminiumnitrat oder Natriumaluminat verwendet.

7. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß man als anorganische Base Ammoniak und/oder Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide und/oder Alkalialuminat verwendet.
8. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Kristallisationstemperatur 400 bis 480 K beträgt.
9. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Kristallisationsdauer 5 bis 15 h beträgt.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

Abb. 1.

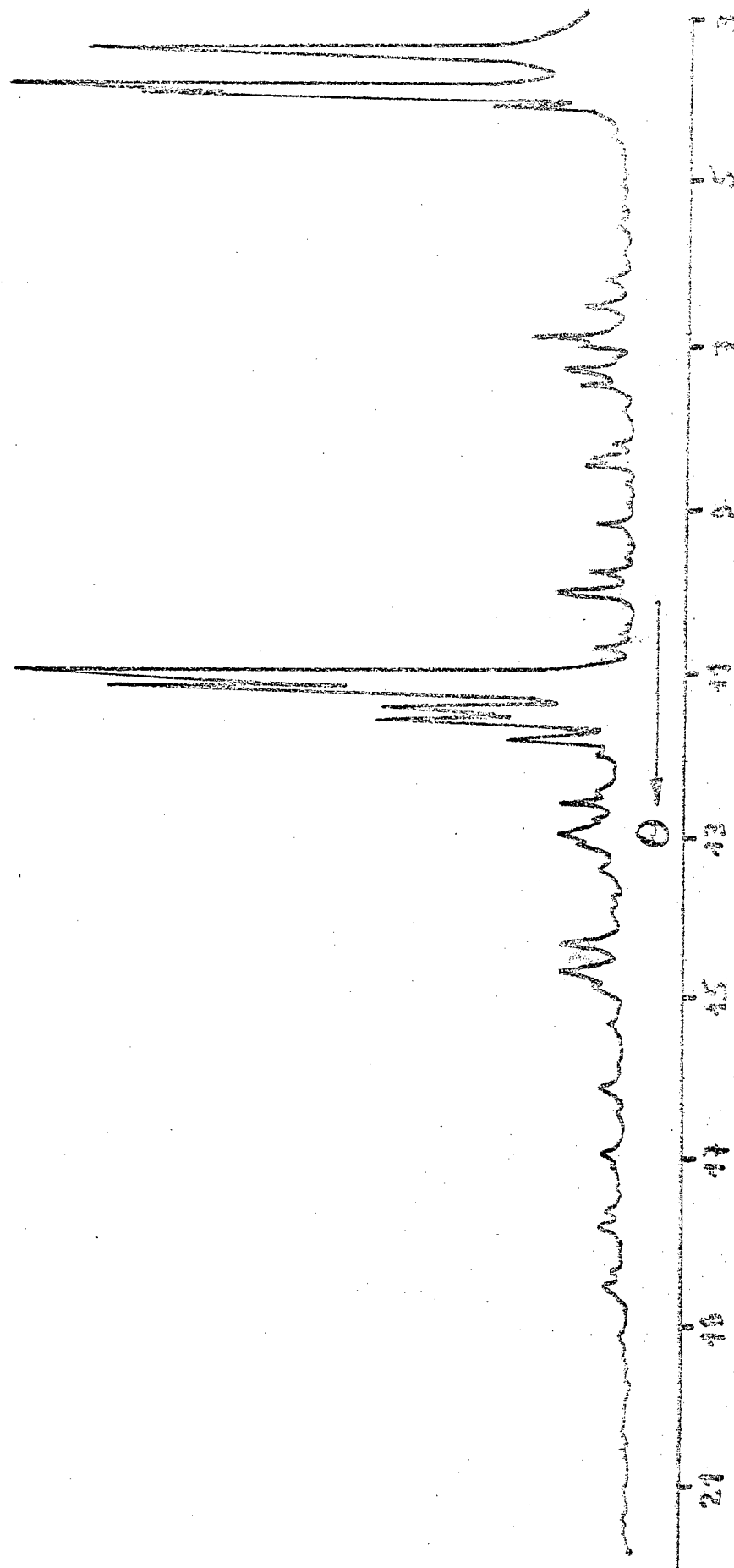


Abb. 2.

