

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 287 932 A5**

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

5(51) C 01 B 25/36

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 333 002 6	(22)	27.09.89	(44)	14.03.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Wohlrab, Sylvia, Dipl.-Chem.; Rademacher, Otto, Dr. rer. nat.; Scheler, Hermann, Prof. Dr. rer. nat. habil., DE				
(73)	Technische Universität Dresden, Direktorat Forschung, BfSN, Mommsenstr. 13, O - 8027 Dresden, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung von eisenhaltigen Aluminiumphosphaten des Typs $AlPO_4-5$				

(55) eisenhaltige Aluminiumphosphate; Molsieb- und Adsorptionseigenschaften; hydrothermale Synthese; Template; quaternäre asymmetrisch substituierte Tetraalkylammoniumverbindungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von eisenhaltigen Aluminiumphosphaten des Typs $AlPO_4-5$. Die Synthese erfolgt hydrothermal aus einer Reaktionsmischung, die neben reaktiven Fe-, Al- und P-Komponenten strukturbildende organische Verbindungen (Templates) enthält. Als Template kommen zum Einsatz: Quaternäre asymmetrisch substituierte Ammoniumverbindungen des Typs $R^1R^2R^3R^4NY$, wobei die Substituenten R^1 bis R^4 Alkyl- und/oder substituierte Alkylgruppen und Y ein Anion darstellen. Das in der Reaktionsmischung vorliegende Verhältnis Fe:Al:P beeinflusst den Eisengehalt des nach diesem Verfahren hergestellten Produktes, d. h., es können Molsiebe des Typs $AlPO_4-5$ mit verschiedenem Eisengehalt hergestellt werden. Das Verfahren ermöglicht es, eisenhaltige Aluminiumphosphate des Typs $AlPO_4-5$ aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen günstig herzustellen und öffnet damit den Weg zur großtechnischen Synthese.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von eisenhaltigen Aluminiumphosphaten des Typs $\text{AlPO}_4\text{-5}$ durch Kristallisation unter hydrothermalen Bedingungen aus Reaktionsmischungen, die neben Eisen, Aluminium und Phosphor enthaltenden Verbindungen Strukturbildner (Templates) enthalten, **gekennzeichnet dadurch**, daß Reaktionsmischungen zur Synthese gebracht werden, die eine Eisen-, Aluminium- und Phosphorkomponente und als Template eine asymmetrisch substituierte Ammoniumverbindung der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{NY}$ enthalten, wobei die Gruppen R^1 bis R^4 Alkylgruppen und/oder substituierte Alkylgruppen darstellen und sich in mindestens einer Gruppe unterscheiden und Y ein Anion darstellt und die so hergestellten kristallinen Produkte durch thermische Behandlung in das Molsieb umgewandelt werden, sowie das in der Reaktionsmischung vorgegebene Verhältnis Fe:Al:P den Eisengehalt des Produktes steuert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Template vorzugsweise solche Ammoniumverbindungen verwendet werden, in denen die Substituenten R^1 , R^2 und R^3 Alkylgruppen mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen und der Substituent R^4 Hydroxyalkylgruppen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen darstellen und Y Hydroxid, Carbonat oder Hydrogencarbonat darstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Eisenkomponente vorzugsweise Eisenhydroxide wie $\alpha\text{-FeOOH}$, Fe(OH)_3 oder wasserlösliche Eisensalze wie Eisen(III)chlorid, Eisen(II)sulfat, Eisen(III)nitrat, wobei gleichzeitig Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen in der Reaktionsmischung vorliegen können, sowie als Aluminiumkomponente Pseudoböhmite und als Phosphorkomponente Phosphorsäure eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Ausgangsstoffe Fe-Komponente, Al-Komponente, P-Komponente und Template in folgendem molaren Verhältnis, abgekürzt als MV Fe:Al:P:N = (0,01–0,4):(0,6–0,99):1:(0,3–1,5) zur Reaktion gebracht werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die hydrothermale Kristallisation bei Temperaturen zwischen 130 und 230°C und Kristallisationszeiten zwischen 2 und 120 Stunden durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die thermische Behandlung in Gegenwart von Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C während einer Zeit von 1 bis 8 Stunden erfolgt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von eisenhaltigen Aluminiumphosphaten des Typs $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Diese kristallinen Verbindungen weisen Molsieb- und Adsorptionseigenschaften auf und eignen sich generell für die allgemein bekannten Anwendungsgebiete für Substanzen mit porösen Strukturen definierter Porengröße, wie z. B. Zeolithstrukturen, u. a. zur Sorption und Stofftrennung sowie als Katalysator bzw. Komponente in Katalysatorsystemen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung mikroporöser Aluminiumphosphate wird erstmals in der US-Patentschrift 4310440 beschrieben. Wie bei den Zeolithen ergeben sich durch den Einbau weiterer Elemente in das Aluminiumphosphatgitter Möglichkeiten, die Eigenschaften der Substanzen gezielt zu verändern und so für katalytische Verwendung nutzbar zu machen.

Das erste Element, welches in das AlPO_4 -Gitter eingebaut wurde, war Silicium und die Herstellung der entsprechenden porösen Siliciumaluminiumphosphate wurde im US-Patent 440871 dargelegt. Inzwischen sind Syntheseverfahren für zahlreiche weitere Metall- Aluminiumphosphate beschrieben worden.

Für eisenhaltige Aluminiumphosphate wurde von der Firma United Corp. im US-Patent 4554143 der Begriff FAPO eingeführt. Auch die britische Firma Imperial Chemical Industries veröffentlichte Syntheseverfahren für metallmodifizierte Aluminiumphosphate (GB 2155916).

Für das eisenmodifizierte Strukturanaloga des mikroporösen Aluminiumphosphates $\text{AlPO}_4\text{-5}$, im folgenden Fe- $\text{AlPO}_4\text{-5}$ genannt, wird die hydrothermale Synthese aus einem Reaktionsgemisch als einzig möglicher Herstellungsweg genannt. Dieses Reaktionsgemisch enthält neben den reaktiven Fe-, Al- und P-Komponenten einen Strukturbildner (Template). Als Template-Verbindungen für Fe- $\text{AlPO}_4\text{-5}$ eignen sich nach den in der Literatur angegebenen Verfahren (US 4554143, Beispiel 1–4 und

GB 2155916, Beispiel 9) quaternäre symmetrisch substituierte Tetraalkylammoniumverbindungen, insbesondere Tetraethylammoniumhydroxid. Diese Verbindungen haben den Nachteil, daß sie sehr teuer sind und auch nur in begrenztem Umfang zur Verfügung stehen. Ein weiterer Nachteil der angegebenen Verfahren besteht darin, daß die Fe-, Al- und P-Komponente nach einem ganz bestimmten Regime miteinander vermischt werden müssen, was den Verfahrensweg kompliziert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, eisenhaltige Aluminiumphosphate des Typs $AlPO_4-5$ mit unterschiedlichem Eisengehalt und Einsatz von leicht zugänglichen quaternären Alkylammoniumverbindungen ökonomisch günstig mit unkomplizierten Verfahrensschritten herzustellen und damit den Weg zur großtechnischen Synthese zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von eisenhaltigen Aluminiumphosphaten des Typs $AlPO_4-5$ zu finden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß anstelle der bisher verwendeten quaternären symmetrisch substituierten Tetraalkylammoniumverbindungen zur Synthese asymmetrisch substituierte Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel $R^1R^2R^3R^4NY$ als Template verwendet werden, wobei die Reste R^1 bis R^4 Alkylgruppen und/oder substituierte Alkylgruppen darstellen und sich mindestens in einer Gruppe unterscheiden und Y ein Anion darstellt. Ein wesentliches Merkmal der Erfindung besteht darin, daß in den als Templates verwendeten Verbindungen neben Alkylgruppen mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen auch substituierte Alkylgruppen, insbesondere Hydroxyalkylgruppen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}(OH)$, wie z. B. 2-Hydroxyethylgruppen und 2-Hydroxypropylgruppen am quaternären Stickstoff gebunden sind. Das Anion kann Hydroxid oder ein anderes anorganisches Anion, wie z. B. Carbonat sein.

Zur Synthese des eisenhaltigen $AlPO_4-5$ wird zunächst eine Reaktionsmischung hergestellt, die reaktive Formen der Fe-, Al- und P-Komponente und die strukturbildende Ammoniumverbindungen (Template) enthält. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, ausgedrückt als molares Verhältnis der eingesetzten Komponenten, abgekürzt als MV Fe:Al:P:N liegt dabei in den Grenzen $(0,01-0,4):(0,6-0,99):1:(0,3-1,5)$.

Die Reaktionsmischung wird in einem Druckgefäß einer hydrothermalen Kristallisation unterworfen. Abhängig von der Reaktionstemperatur – sie liegt zwischen 130 und 230°C und von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung beträgt die Kristallisationszeit zwischen 2 und 120 Stunden. Nach Ablauf der hydrothermalen Reaktion wird das entstandene kristalline Produkt von der Mutterlauge abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Zur Umwandlung in das Molsieb schließt sich eine thermische Behandlung an. Diese erfolgt durch Erhitzen des Produktes bei Gegenwart von Sauerstoff auf Temperaturen zwischen 300 und 800°C.

Ein weiteres Merkmal der Erfindung besteht darin, daß in der Reaktionsmischung gleichzeitig Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen vorliegen können.

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß mit billigen und leicht zugänglichen quaternären Ammoniumverbindungen eisenhaltige Aluminiumphosphate des Typs $AlPO_4-5$ hergestellt werden können. Ein weiterer Vorteil ist die unkomplizierte Herstellung der Reaktionsmischung, da die Fe-, Al- und P-Komponente in beliebiger Reihenfolge miteinander vermischt werden können.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß das in der Reaktionsmischung vorliegende Verhältnis Fe:Al:P den Eisengehalt des nach diesem Verfahren hergestellten Produktes beeinflusst, d. h., es können Molsiebe des Typs $AlPO_4-5$ mit verschiedenem Eisengehalt hergestellt werden.

Das Verfahren stellt einen möglichen Zugang zur großtechnischen Synthese dar, da die als Template genutzten quaternären asymmetrisch substituierten Ammoniumverbindungen als großtechnisch produzierten Ausgangsstoffen auf bekanntem Weg (durch Umsetzung von Alkylaminen mit Alkylnoxiden) produziert werden können.

Ausführungsbispiele

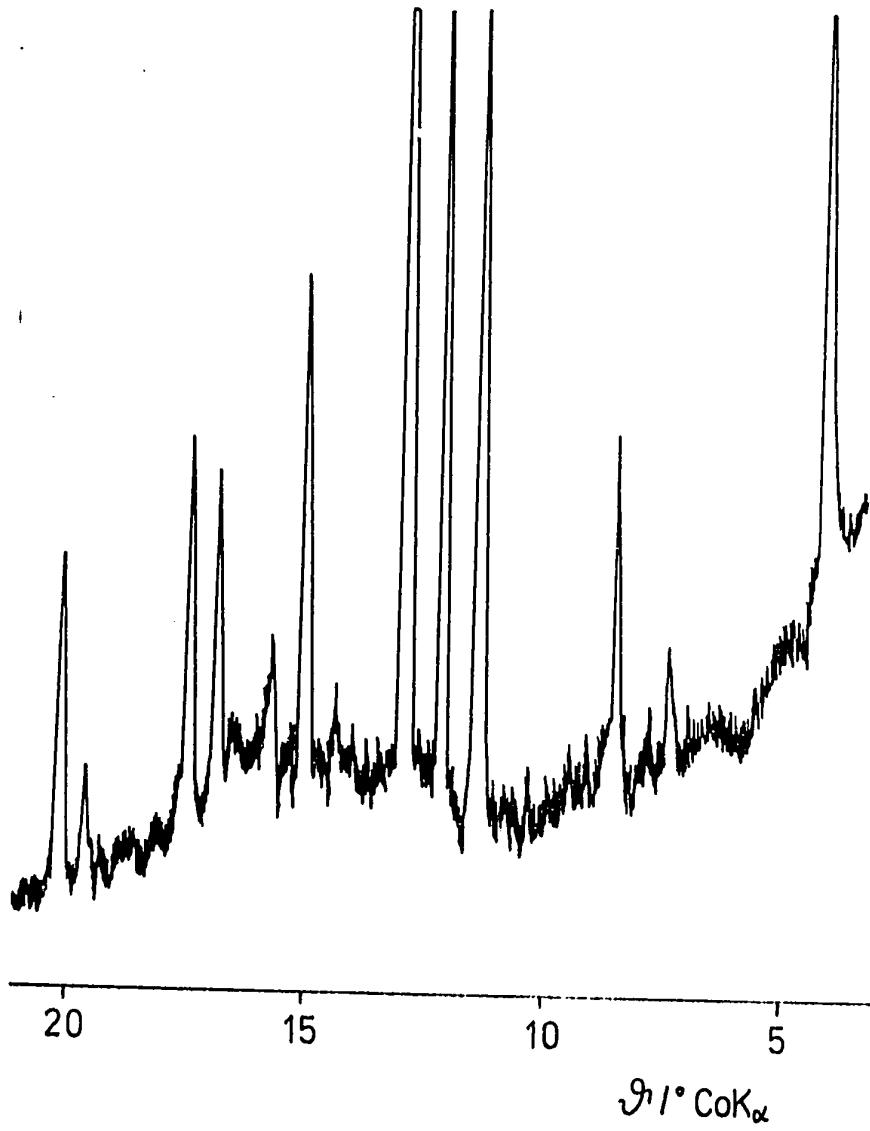
1. Eine Reaktionsmischung wird in folgender Weise hergestellt: Zu 16,5 g einer 23,7%(m/m)igen Phosphorsäurelösung werden 1,11 g Eisen(II)-sulfat-7-Hydrat und 2,48 g Pseudoböhmit unter Rühren zugegeben. Der Mischung werden portionsweise 23 g Triethyl-(2-hydroxyethyl)ammoniumcarbonatlösung mit einem Gehalt von 1,8 mol/kg versetzt. Die Zusammensetzung der Ausgangsmischung ist Fe:Al:P:N = 0,1:0,9:1:0,75. Nach einer 3tägigen hydrothermalen Behandlung bei 150°C wird das Produkt abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die erhaltene kristalline Präform des Molsiebes hat das in Fig. 1 dargestellte Röntgenbeugungsdiagramm. Nach einer 4stündigen thermischen Behandlung bei 600°C in Gegenwart von Sauerstoff zur Umwandlung in das Molsieb zeigt das eisenhaltige Aluminiumphosphat das in Fig. 2 dargestellte Röntgenbeugungsdiagramm. Daraus geht hervor, daß es sich bei dem hergestellten Produkt um ein eisenhaltiges Aluminiumphosphat des Typs $AlPO_4-5$ handelt, entsprechend den Angaben in US 4554143 zu FAPO-5. Die chemische Analyse ergab ein Fe:Al-Verhältnis von 0,1:0,9.
2. Eine Reaktionsmischung der in Beispiel 1 angeführten Zusammensetzung, mit dem Unterschied, daß als Fe-Komponente Eisen(III)nitrat-9-Hydrat verwendet wird, wird den gleichen Reaktionsparametern unterworfen. Das Produkt zeigt die für Fe- $AlPO_4-5$ typischen Reflexe.

3. Eine Reaktionsmischung der in Beispiel 1 angeführten Zusammensetzung mit dem Unterschied, daß als Fe-Komponente ein Gemisch aus Eisen(III)chlorid-6-Hydrat und Eisen(II)sulfat-7-Hydrat im Molverhältnis $\text{Fe(III):Fe(II)} = 3:1$ verwendet wird, wird den gleichen Reaktionsparametern unterworfen. Das Produkt zeigt die für $\text{Fe-AlPO}_4\text{-5}$ typischen Reflexe.
4. Eine Reaktionsmischung aus Eisen(III)chlorid-6-Hydrat, Pseudoböhmit, Phosphorsäure und Triethyl-(2-Hydroxyethyl)ammoniumcarbonatlösung mit der Zusammensetzung $\text{Fe:Al:P:N} = 0,1:0,9:1:1$ wird 3 Tage bei 150°C hydrothermal behandelt. Die entstandene kristalline Präform des Molsiebes (Röntgenbeugungsdiagramm entsprechend Fig. 1) wird nach Absaugen, Waschen und Trocknen 2 Stunden bei 550°C thermisch behandelt und so in das eisenhaltige $\text{AlPO}_4\text{-5}$ umgewandelt. Das Produkt wurde röntgenographisch identifiziert.
5. Mit einer Reaktionsmischung mit den in Beispiel 4 angeführten Ausgangsstoffen, aber der Zusammensetzung $\text{Fe:Al:P:N} = 0,2:0,8:1:1$ wird den gleichen Reaktionsparametern unterworfen. Das Produkt zeigt die für $\text{AlPO}_4\text{-5}$ typischen Reflexe. Die chemische Analyse ergab ein Fe:Al-Verhältnis von 0,2:0,8.
6. Eine Reaktionsmischung der in Beispiel 4 angeführten Zusammensetzung, mit dem Unterschied, daß als Template Triethyl-(2-Hydroxypropyl)ammoniumhydroxidlösung verwendet wird, wird den gleichen Reaktionsparametern unterworfen. Das Produkt zeigt die für $\text{Fe-AlPO}_4\text{-5}$ typischen Reflexe.
7. Eine Reaktionsmischung der in Beispiel 4 angeführten Zusammensetzung, mit dem Unterschied, daß als Fe-Komponente aus Eisen(III)chlorid-Lösung und Ammoniak gefälltes Eisenhydroxid verwendet wird, wird nach hydrothermale Synthese (3 Tage bei 200°C) abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Die anschließende thermische Behandlung (4 Stunden bei 500°C) ergibt das durch Röntgenbeugungsanalyse nachgewiesene $\text{Fe-AlPO}_4\text{-5}$.
8. Eine Reaktionsmischung aus 0,768 g $\alpha\text{-FeO(OH)}$, 2,2 g Pseudoböhmit, 4,6 g 84%(m/m)iger Phosphorsäure in 12 g Wasser, 5,5 g Triethyl-(2-Hydroxyethyl)ammoniumcarbonatlösung einer Konzentration von 3,62 mol/kg und 6 g Wasser hat eine Zusammensetzung $\text{Fe:Al:P:N} = 0,2:0,8:1:0,5$. Sie wird einer 48stündigen hydrothermalen Behandlung bei 150°C unterworfen. Die entstandene kristalline Präform des Molsiebes (Röntgenbeugungsdiagramm entsprechend Fig. 1) wird nach Absaugen, Waschen und Trocknen 2 Stunden bei 600°C thermisch behandelt. Das erhaltene eisenhaltige Aluminiumphosphat wurde anhand des Röntgenbeugungsdiagramms (entsprechend Fig. 2) als $\text{Fe-AlPO}_4\text{-5}$ identifiziert.

287932

-4-

Figur 1



-5-

287932

Figur 2

