



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 426 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1

5(51) B 01 J 29/28

Patentgesetz der DDR

vom 27.10.1983

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD B 01 J / 342 551 4

(22) 05.07.90

(44) 05.12.91

(71) Leuna-Werke AG, O - 4220 Leuna 3, DE

(72) Jahn, Elke, Dr. Dipl.-Chem.; Bülow, Martin, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Becker, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Kraak, Peter, Dr. Dipl.-Phys.; Thome, Roland, Dr. Dipl.-Chem.; Tißler, Arno, Dr. Dipl.-Chem., DE

(73) Leuna-Werke AG, O - 4220 Leuna 3; Akademie der Wissenschaften, ZIPC, O - 1199 Berlin-Adlershof; Vereinigte Aluminium-Werke AG, W - 5300 Bonn 1, DE

(54) **Ökonomisches und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung eines weitporigen kristallinen Molekularsiebes**

(55) Verfahren; Herstellung; Molekularsieb, weitporig; Hohlraumstruktur; Katalysator; Reaktionsgemisch, gelartig; Kühlung; Kristallisation, hydrothermal; Kristallinat

(57) Die Erfindung betrifft ein ökonomisches und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung eines weitporigen kristallinen Molekularsiebes sowie seiner Si-freien Modifikation mit definierter Hohlraumstruktur und Porenöffnungen, deren kinetischer Durchmesser mindestens 0,8 nm beträgt, das sich als Katalysator, Katalysatorkomponente, selektives Adsorbens oder als Sensormatrix eignet. Eine ökonomische und umweltfreundliche Herstellung eines weitporigen Molekularsiebes wird erreicht, wenn ein gelartiges Reaktionsgemisch, bestehend aus einer Aluminiumverbindung, einer Phosphorverbindung, ggf. einer Siliciumverbindung und Wasser, das vorteilhafterweise für die Dauer von 15 Minuten bis 24 Stunden auf Temperaturen kleiner 5°C abgekühlt, danach in einem Druckgefäß 10 bis 150 Stunden bei Temperaturen von 110 bis 230°C einer hydrothermalen Kristallisation unterworfen wird, erfindungsgemäß vor der hydrothermalen Kristallisation 2 bis 30%, bezogen auf den eingesetzten Feststoffanteil des Gels, eines kristallinen Produktes zugesetzt werden, das im Röntgenbeugungsdiagramm mit Cu-K_α-Strahlen mindestens einen deutlichen Reflex im Winkelbereich $2\theta = 5,2$ bis 5,6 besitzt.

Patentansprüche:

1. Ökonomisches und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Silico-Alumophosphats sowie einer Si-freien Modifikation mit mikroporöser Raumnetzstruktur und Porenöffnungen, deren kinetischer Durchmesser mind. 0,8nm beträgt, bestehend aus AlO_2^- - und PO_2^+ -, ggf. zusätzlich SiO_2^- -Tetraederbausteinen, durch Umsetzung eines gelartigen Reaktionsgemisches, bestehend aus einer Aluminiumverbindung, einer Phosphorverbindung, ggf. einer Siliciumverbindung und Wasser, das vor der Umsetzung vorteilhafterweise für die Dauer von 15 Minuten bis 24 Stunden auf Temperaturen kleiner 5°C abgekühlt wird, bevor es in einem Druckgefäß für die Dauer von 10 bis 150 Stunden bei Temperaturen von 110 bis 230°C einer hydrothermalen Kristallisation unterworfen wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem gelartigen Reaktionsgemisch vor der hydrothermalen Kristallisation 2 bis 30%, bezogen auf den eingesetzten Feststoffanteil des Gels, eines kristallinen Produktes zugesetzt werden, das im Röntgenbeugungsdiagramm mit Cu-K α -Strahlung mindestens einen deutlichen Reflex im Winkelbereich $2\theta = 5,2$ bis $5,6$ besitzt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Zugabe des kristallinen Produktes als Feststoff oder als Suspension oder als Hydrosol erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Kristallinat durch hydrothermale Kristallisation gewonnen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Aluminiumverbindung ein Aluminiumoxidaquat, bzw. Pseudoböhmit oder Aluminiumisopropoxid, eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Phosphorverbindung H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Siliciumverbindung Kieselgel, Kieselöl, Aerosil oder ein Siliciumalkoxylat, bzw. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das molare $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis im Reaktionsgemisch 0,8 bis 2,6 beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das molare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis im Reaktionsgemisch 0 bis 5 beträgt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß das molare $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis im Reaktionsgemisch 30 bis 500 beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein ökonomisches und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung eines Silico-Alumophosphat-Molekularsiebes sowie seiner Si-freien Modifikation mit definierter Hohlraumstruktur und Porenöffnungen deren kinetischer Durchmesser mind. 0,8nm beträgt, das sich als Katalysator, Katalysatorkomponente, selektives Adsorbens oder als Sensormatrix eignet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Molekularsiebe, die zum zeolithischen Typ der Alumosilikate gehören, sind bereits seit langem bekannt. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Struktur aus AlO_2^- - und SiO_2^- -Tetraedern aufgebaut ist, deren Abfolge im Gitter zu einer charakteristischen Porenstruktur führt. Diese und andere Eigenschaften verleihen diesen Festkörpern zum Teil hervorragende Eigenschaften bei katalytischen Umwandlungen sowie bei Stofftrennprozessen. Durch Modifizierung der Grundtypen dieser Zeolithe lassen sich z. B. mit Metallverbindungen bestimmte Eigenschaften der Zeolithe gezielt verändern.

Die Verwendung von Molekularsieben, die neben Aluminium und Silizium auch noch Phosphor enthalten, wird in zahlreichen Patentschriften beschrieben (z. B. in US-PS 3972832, 3911041, 4665251, DE-OS 2542230 und DD-PS 123446). Im Falle der zeolithischen Molekularsiebe wird diese Zusammensetzung im wesentlichen durch eine nachträgliche Modifizierung eines Alumosilikates mit einer phosphorhaltigen Verbindung erreicht. In der US-PS 4440871 wird demgegenüber eine neue Klasse von Silico-Alumophosphaten mit der Kurzbezeichnung SAPO beschrieben, die sich durch zeolithähnliche Struktur und Eigenschaften auszeichnet und bei der bereits im Verlaufe der hydrothermalen Kristallisation alle chemischen Bestandteile des Molekularsieb-Produkts anwesend sind.

Aus den EP 146385 bis 146390 sind verschiedene Typen von Silico-Alumophosphaten (Kurzbezeichnung MCM) bekannt, die sich hinsichtlich der Vorschriften ihrer Herstellung und teilweise ihrer Strukturdaten von den vorgenannten unterscheiden. Allen genannten Typen werden charakteristische katalytische Eigenschaften zugeschrieben, ebenso wie ihre spezifischen Fähigkeiten, auf Grund einer bestimmten Größe ihrer Porenöffnungen sowie ihrer Porengeometrie, anorganische und organische Moleküle bis zu einer bestimmten, für jeden Typ charakteristischen Größe, ad- und desorbieren zu können. Der Nachteil, der für die in den oben aufgeführten Patentschriften (außer EP 0 146389) beschriebenen Molekularsieb-Typen darin besteht, daß ihre Porenöffnungen zwischen etwa 0,21 bis 0,74 nm betragen und sie daher nicht befähigt sind, Moleküle mit effektiven Querschnitten, die größer als diese Porenweiten wären, zu adsorbieren, wird mit dem Anspruch des Patents – das Molekularsieb VPI-5 betreffend – US 88/02910 überwunden.

Die großen Poren des Molekularsiebes VPI-5, das eine Phase auf Aluminiumphosphatbasis darstellt, werden durch 18gliedrige Ringe begrenzt. Die gleiche Struktur wie VPI-5 soll das Silico-Alumophosphat-Molekularsieb MCM-9 (EP 0 146 389) aufweisen (E. G. Deronane et al, MCM-9 A very large pore Silico-Alumophosphate-Molecular Sieve, in P. A. Jacobs and R. A. van Santen [Eds.], Zeolites in the Nineties, Elsevier, Amsterdam 1989, p. 119).

Ein wesentlicher Nachteil besteht darin, daß die erfolgreiche Synthese der Molekularsiebe VPI-5 und MCM-9 entsprechend den Patentschriften an den Einsatz einer strukturdirektierenden organischen Substanz gebunden ist. Diese Forderung beeinträchtigt einerseits die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, und andererseits enthalten diese Syntheseverfahren umweltgefährdende Prozeßstufen, die als strukturdirektierende Verbindungen bevorzugt organische Amin- bzw. quarternäre Ammoniumverbindungen eingesetzt werden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein ökonomisch und ökologisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines Silico-Alumophosphat-Molekularsiebs bzw. seiner Si-freien Modifikation mit definierter Struktur und Porenöffnungen, deren kinetischer Durchmesser mind. 0,8 nm beträgt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines ökonomischen und umweltfreundlichen Verfahrens zur Herstellung eines kristallinen Silico-Alumophosphates sowie seiner Si-freien Modifikation mit mikroporöser Raumnetzstruktur und Porenöffnungen, deren kinetischer Durchmesser mind. 0,8 nm beträgt, bestehend aus AlO_2^- - und PO_2^+ - ggf. zuzüglich SiO_2 -Tetraederbausteinen.

Die Aufgabe wird gelöst, indem ein gelartiges Reaktionsgemisch, bestehend aus einer Aluminiumverbindung, einer Phosphorverbindung, ggf. einer Siliciumverbindung und Wasser, das vorteilhafterweise für die Dauer von 15 Minuten bis 24 Stunden auf Temperaturen kleiner 5°C abgekühlt, danach in einem Druckgefäß 10 bis 150 Stunden bei Temperaturen von 110 bis 230°C einer hydrothermalen Kristallisation unterworfen wird, erfindungsgemäß vor der hydrothermalen Kristallisation 2 bis 30%, bezogen auf den eingesetzten Feststoffanteil des Gels, eines kristallinen Produktes zugesetzt werden, das im Röntgenbeugungsdiagramm mit Cu-K α -Strahlung mindestens einen deutlichen Reflex im Winkelbereich $2\theta = 5,2$ bis $5,6$ besitzt.

Die Zugabe dieser kristallinen Substanz kann als Feststoff oder in Form einer Suspension oder eines Hydrosols erfolgen. Die kristalline Substanz kann separat hergestellt werden. Es kann aber auch ein bei einer vorangegangenen hydrothermalen Kristallisation gewonnenes Kristallinat eingesetzt werden, wenn es mindestens den im Röntgenbeugungsdiagramm geforderten Reflex aufweist.

Als Aluminiumverbindung eignen sich Aluminiumoxidaquate, bzw. Pseudoböhmit oder Aluminiumisopropoxid, als Phosphorverbindung H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Als Siliciumverbindungen sind Kieselgel, Kieselöl, Aerosil oder ein Siliciumalkoxylat, bzw. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ bevorzugt. Das $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis im Reaktionsgemisch beträgt 0,8 bis 2,6, das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis 0 bis 5. Das bevorzugte molare Verhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ liegt im Bereich von 30 bis 500.

Ausführungsbeispiele

In der Beschreibung sind alle Prozentangaben auf Masseanteile in % bezogen.

Beispiel 1

Ausgangskristallinat

Unter Eiskühlung und Rühren werden zu einer Mischung aus 65 g Wasser und 13,6 g Pseudoböhmit (25% H_2O) 18 g Pyrophosphorsäure (100% $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) gegeben. In dieses Gemisch werden 10 g Di-n-propylamin eingerührt und das Hydrogel unter weiterer Eiskühlung bei 3°C 7 Stunden gerührt. Anschließend wird das Gemisch in einen Autoklaven überführt und unter Eigendruck bei 130°C für eine Dauer von 20 Stunden hydrothermal behandelt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsprodukt abfiltriert, gewaschen und der Filterkuchen bei 50°C getrocknet. Das Röntgenbeugungsdiagramm (Cu-K α -Strahlung) zeigte folgende Reflexe:

2θ	Intensität
5,2 bis 5,6	sehr stark
10,65 bis 10,8	schwach
21,4 bis 21,8	schwach
21,65 bis 22,0	schwach
22,2 bis 22,6	schwach
23,6 bis 23,7	schwach
27,1 bis 27,3	schwach
28,7 bis 29,1	sehr schwach
30,0 bis 30,5	sehr schwach
32,7 bis 32,9	sehr schwach

Ein derartiges Diffraktogramm ist für Molekularsiebe vom Typ VPI-5 (US 88/02910) oder MCM-9 (EP 0146389) bekannt, deren Porenöffnungen durch 18gliedrige Ringe begrenzt werden und deren Poreneingangsgrößen oberhalb 0,8 nm liegen. Die Aufnahmekapazität des bei 600°C an der Luft vorbehandelten Molekularsiebes für Tri-iso-Propyl-Benzen beträgt bei einer Temperatur von 22°C und einem relativen Dampfdruck p/p_0 ca. 1 mehr als 0,1 cm³/g Festkörper. Damit ist erwiesen, daß es sich bei dem Syntheseprodukt um ein Molekularsieb handelt, dessen Porenöffnungen größer sind, als die der bisher bekannten Typen.

Beispiel 2

Entsprechend Beispiel 1, jedoch ohne Zusatz von Di-n-Propylamin, wird das Reaktionsgemisch umgesetzt. Das resultierende Produkt erwies sich auch nach Kristallisationszeiten bis zu 90 Stunden als röntgenamorph.

Beispiel 3

erfindungsgemäß

Unter Eiskühlung und Rühren werden zu einer Mischung von 65 g Wasser und 13,6 g Pseudoböhmit (25% H₂O) 33 g Phosphorsäure (100% H₃PO₄) gegeben. In dieses Gemisch werden 6 g des Kristallisats aus Beispiel 1 eingerührt und das Hydrogel unter weiterer Eiskühlung 7 Stunden bei 4°C gerührt. Anschließend wird das Gemisch in einen Autoklaven überführt und unter Eigendruck bei 130°C für eine Dauer von 20 Stunden hydrothermal behandelt. Nach dieser Zeit wird das Reaktionsprodukt abfiltriert, gewaschen und der Filterkuchen bei 50°C getrocknet. Das Röntgenbeugungsdiagramm des Kristallisats gleicht dem aus Beispiel 1.

Beispiel 4

erfindungsgemäß

Unter Rühren werden 27 g Pseudoböhmit (25% H₂O) und 120 g einer 30%igen (% SiO₂) Kieselsole gemischt und zu dieser Mischung 74 g H₃PO₄ (85%ig) zugegeben. Das resultierende Hydrogel wird homogenisiert und mit 10 g des Kristallisats aus Beispiel 3 versetzt. Das Gesamtgemisch wird dann in einem Autoklaven unter Eigendruck bei einer Temperatur von 130°C für die Dauer von 42 Stunden gehalten, das Kristallinat filtriert, gewaschen und der resultierende Filterkuchen bei einer Temperatur von 50°C getrocknet. Das Röntgenbeugungsdiagramm des Produktes gleicht dem aus Beispiel 1.