



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 28 938 T2 2008.02.21

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 328 475 B1

(51) Int Cl.⁸: **C01B 39/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 28 938.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/49938**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 987 732.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/032812**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.10.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **25.04.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.07.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **13.06.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.02.2008**

(30) Unionspriorität:

242110 P 20.10.2000 US

(73) Patentinhaber:

ABB Lummus Global Inc., Bloomfield, N.J., US

(74) Vertreter:

LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ, 90409 Nürnberg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**OVERBEEK, Rudolf A., NL-3742 DL Baarn, NL;
VAN DER PUIL, Nelleke, NL-1098 NH Amsterdam,
NL; YEH, Chuen Y., Edison, NJ 08820, US;
MURRELL, Lawrence L., Plainfield, NJ 07080, US;
CHANG, Yun-Feng, Kemah, TX 77565, US;
ANGEVINE, Philip Jay, Woodbury, NJ 08096, US;
KOEGLER, Johannes Hendrik, Montclair, New
Jersey 07042, DE**

(54) Bezeichnung: **ZEOLITHE UND DEREN VERWENDUNG**

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 eingelebt, 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

[0001] Die Erfindung betrifft Zeolithe und Molekularsiebe und insbesondere die Herstellung von Zeolithen und Molekularsieben und deren Verwendung.

[0002] Zeolithe und Molekularsiebe werden im allgemeinen bei einer Vielzahl von katalytischen Verfahren eingesetzt. Im allgemeinen lassen sich Zeolithe und Molekularsiebe nach einem Verfahren herstellen, das die Bildung der Struktur aus einem Reaktionsgemisch umfasst, das Siliciumdioxid und Aluminiumoxid und häufig ein organisches Dirigiermittel (häufig als "Templat" bezeichnet), z. B., aber ohne Beschränkung hierauf, lineare Amine, lineare Diamine und quaternäre Ammoniumsalze, enthält. Als ein Beispiel für ein derartiges quaternäres Ammoniumsalz lässt sich Tetraethylammoniumhydroxid erwähnen. Das organische Dirigiermittel kann aus dem erhaltenen Zeolith durch ein Wärmebehandlungsverfahren, das häufig als "Calcinierung" bezeichnet wird, bei einer erhöhten Temperatur entfernt werden. Die saure Form der gebildeten Zeolithstruktur oder des Molekularsiebs wird sodann durch Ionenaustausch hergestellt, z. B., aber ohne Beschränkung hierauf, durch Ammoniaustausch, gefolgt von einer weiteren Calcinierung. Bei einigen Verfahren erfolgt die Ammonium-Austauschstufe vor der Calcinierung, was die Abfolge der Stufen vereinfacht. In zahlreichen Fällen wird die (zusätzliche) Wärmebehandlung, die auch als Calcinierung bezeichnet wird, im Anschluss an eine Formungsstufe durchgeführt. Bei dieser Formungs- oder Formgebungsstufe wird der Zeolith oder das Molekularsieb in eine Gestalt gebracht, die beispielsweise die Verwendung in einem katalytischen Festbettverfahren ermöglicht.

[0003] Aus dem Stand der Technik weiß man, dass der Zustand oder die Eigenschaften des Zeoliths oder des Molekularsiebs durch die letzte Wärmebehandlungsstufe beeinflusst werden können. Man hat jedoch noch nicht erkannt, dass bei der Wärmebehandlung zur Entfernung des organischen Dirigiermittels das Verhalten des Zeoliths oder des Molekularsiebs in erheblichem Maße durch Veränderung des Zustands oder der Eigenschaften der Zeolith- oder Molekularsiebmaterialien beeinflusst werden können. Die Anmelderin hat in überraschender Weise festgestellt, dass eine kontrollierte Wärmebehandlung oder Calcinierung zur Entfernung des organischen Dirigiermittels und die Einwirkung von durchschnittlichen Temperaturen von nicht mehr als 550 °C auf den Zeolith oder das Molekularsieb während dieser Wärmebehandlung erstrebenswert sind, um saure Stellen mit einer spezifischen Natur und Festigkeit in einem Zeolith gemäß Anspruch 1 zu erzeugen. Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass diese erzeugten sauren Stellen, wie sie sich durch Messung durch temperaturgesteuerte Desorption von Ammoniak gemäß Beispiel 3 ("TPD") ergeben, in erheblichem Maße das katalytische Verhalten bei Reaktionen verstärken, z. B., aber ohne Beschränkung hierauf, bei Kohlenwasserstoff-Umwandlungstechniken und Techniken zur Beseitigung von Umweltschäden. Die Anmelderin hat festgestellt, dass im Gegensatz zu den Erkenntnissen des Stands der Technik das reichliche Auftreten dieser Stellen, die als "starke saure Stellen" bezeichnet werden und die durch temperaturgesteuerte Desorption von Ammoniak gemäß Beispiel 3 ("TPD") gemessen werden, sich günstig bei Techniken zur Alkylierung von Aromaten auswirkt, z. B., aber ohne Beschränkung hierauf, bei der Ethylierung von Benzol unter Bildung von Ethylbenzol. Die Anmelderin hat ferner festgestellt, dass zusätzlich zum Auftreten derartiger saurer Stellen eine erhebliche Restrukturierung des Zeoliths oder des Molekularsiebs erfolgt, wie unter Anwendung von Porositätsmessungen, z. B. N2-Physisorption und/oder Quecksilberporosimetrie, festgestellt werden kann. Gemäß dem derzeitigen Verständnis nimmt die Anmelderin an, dass eine Kombination der vorerwähnten Eigenschaften von Zeolithen und Molekularsieben bei der Optimierung des Verhaltens bei katalytischen Anwendungen erstrebenswert ist, insbesondere bei Anwendungen zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Die Kombination der vorerwähnten verbesserten Eigenschaften und des verstärkten katalytischen Verhaltens wird durch den Aziditäts-Aktivitäts-Index (AAI) charakterisiert. Der AAI-Wert, der in der Beschreibung und in den Ansprüchen verwendet wird, bedeutet das Verhältnis des gesamten Ammoniaks, der aus dem Zeolith bei einer Temperatur über 300 °C desorbiert wird, zum gesamten Ammoniak, der aus dem Zeolith bei einer Temperatur unter 300 °C desorbiert wird, gemessen durch die gemäß Beispiel 3 durchgeführte temperaturgesteuerte Desorption ("TPD").

[0004] Im Gegensatz zu den Befunden der Anmelderin lehrt das US-Patent 5 258 570, dass die katalytische Aktivität von β -Zeolith durch Aktivieren des gebildeten Zeoliths unter Erwärmen auf erhöhte Temperaturen von etwa 600 bis 675 °C verbessert werden kann, um so genannte "starke saure Stellen" zu verringern. Gemäß US-5 258 570 wird gemäß herkömmlichen Verfahren hergestellter β -Zeolith spezifisch behandelt, um die sauren Stellen zu verringern und um dadurch die katalytische Aktivität zu erhöhen.

[0005] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung werden ein Zeolith nach Anspruch 1 oder ein Molekularsieb bereitgestellt, die eine erhöhte Anzahl an so genannten "starken sauren Stellen" aufweisen, d. h. Stellen, die durch gemäß Beispiel 3 durchgeführte temperaturgesteuerte Desorption ("TPD") gemessen werden. Insbesondere hat die Anmelderin festgestellt, dass durch die Erhöhung der Anzahl an starken sauren

Stellen eine erhebliche Steigerung der katalytischen Aktivität erreicht wird.

[0006] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung werden ein Zeolith oder ein Molekularsieb mit erhöhter Mesoporosität, d. h. Poren mit einer Größe von mehr als 2 nm und kleiner als 50 nm, in Kombination mit einer erhöhten Anzahl an so genannten "starken sauren Stellen" bereitgestellt. Insbesondere hat die Anmelderin festgestellt, dass durch Erhöhung sowohl der Mesoporosität des Zeolith- oder Molekularsieb-Netzwerks als auch der Anzahl der so genannten "starken sauren Stellen" eine erhebliche Steigerung der katalytischen Aktivität erreicht wird.

[0007] Vorzugsweise weisen der Zeolith oder das Molekularsieb Poren auf, die einen durchschnittlichen Poren durchmesser von mehr als 100 Å aufweisen.

[0008] Gemäß einer weiteren Ausführungsform weisen der Zeolith oder das Molekularsieb ein Porenvolumen von mehr als 0,7 cm³/g auf.

[0009] Erfindungsgemäß weisen die Zeolithe oder Molekularsiebe einen Aziditäts-Aktivitäts-Index (AAI) von mindestens 1,2, insbesondere von mindestens 1,4 und ganz besonders von mindestens 1,6 auf, wobei es sich beim AAI-Wert, der in der Beschreibung und den Ansprüchen verwendet wird, um das Verhältnis des gesamten Ammoniaks, der aus den Zeolithen oder Molekularsieben bei einer Temperatur über 300 °C desorbiert wird, zum gesamten Ammoniak, der aus den Zeolithen oder Molekularsieben bei einer Temperatur unter 300 °C desorbiert wird, bei Messung durch temperaturgesteuerte Desorption gemäß Beispiel 3 ("TPD") handelt.

[0010] Insbesondere handelt es sich bei einer bevorzugten Ausführungsform bei den Zeolithen oder Molekularsieben um Produkte, die Siliciumdioxid und Aluminiumoxid in einem Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid von 6:1 oder mehr oder 15:1 oder mehr enthalten und die durch Verwendung eines Templatmittels oder eines organischen Dirigiermittels, das eine organische Stickstoffverbindung umfasst, hergestellt werden. Die Zeolithe werden aus der folgenden Gruppe ausgewählt: β-Zeolith, TEA-Mordenit und TEA-ZSM-12. Ein bevorzugter Zeolith ist β-Zeolith, obgleich die Erfindung nicht auf diesen bevorzugen Zeolith beschränkt ist.

[0011] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung hat die Anmelderin festgestellt, dass ein Zeolith oder Molekularsieb mit einer verbesserten katalytischen Aktivität durch Erhöhung von dessen starken sauren Stellen hergestellt werden kann. Diesbezüglich hat die Anmelderin festgestellt, dass während der Verfahren zur Herstellung von Zeolithen und Molekularsieben und insbesondere während des Verfahrens zur Entfernung des organischen Stickstoff enthaltenden Templatmittels die eingehaltenen Bedingungen so gesteuert werden sollen, dass die starken sauren Stellen erhalten bleiben. Diesbezüglich lassen sich die starken sauren Stellen aufrechterhalten, indem man Verfahrensbedingungen einhält, die einen Verlust an derartigen Stellen verhindern, für die eine günstige Wirkung bei katalytischen Umwandlungen nachgewiesen worden ist und die durch ihr AAI-Verhältnis charakterisiert werden. Es wird angenommen, dass diese Stellen als eine spezifische Art von tetraedrischen Aluminiumstellen in der Zeolith- oder Molekularsiebstruktur beschrieben werden können.

[0012] Dabei wird bei der Entfernung des organischen Stickstoff enthaltenden Templatmittels (im allgemeinen werden mindestens 50 % davon entfernt und in einer bevorzugten Ausführungsform wird im wesentlichen das gesamte Produkt entfernt) die Erwärmung so gesteuert, dass eine Einwirkung von durchschnittlichen Temperaturen, die über etwa 575 °C liegen, vermieden wird, wobei erfindungsgemäß die Erwärmung auf eine durchschnittliche Temperatur von nicht über 550 °C vorgenommen wird (im allgemeinen werden mindestens 50 % des Templatmittels entfernt und in einer bevorzugten Ausführungsform wird im wesentlichen das gesamte Templatmittel entfernt). Außerdem soll in einer bevorzugten Ausführungsform die Erwärmung so gesteuert werden, dass in kontrollierter Weise die Temperatur des Materials auf die endgültige Calcinierungstemperatur erhöht wird. Dabei bedeutet der Ausdruck "vorsichtig", dass die Temperaturerhöhung des Materials nicht so rasch erfolgt, dass eine lokale Überhitzung auf Temperaturen über etwa 575 °C vermieden und/oder auf ein Minimum beschränkt wird.

[0013] Ferner wird die Calcinierung zur Entfernung des Templatmittels in einem flachen Bett durchgeführt, um eine lokale Überhitzung oder ein Auftreten von heißen Flecken zu verringern. Alternativ kann ein tiefes Katalysatorbett verwendet werden, wenn das strömende Gas eine ausreichend hohe Oberflächengeschwindigkeit aufweist, dass die Wäremübertragungsrate die Katalysator-Betttemperatur an jeder beliebigen Stelle auf einem Wert hält, der sich um nicht mehr als 25 °C von der durchschnittlichen Betttemperatur unterscheidet. Bei einem weiteren Verfahren kann eine Überhitzung während der Calcinierung auf ein Minimum beschränkt werden, indem man bei der Temperaturerhöhung Zwischenstopps einlegt oder indem man heiße Flecken durch

Verringerung/Steuerung des Sauerstoffstroms steuert und dadurch die Erwärmung durch Verbrennung des organischen Dirigermittels steuert. Weitere aus dem Stand der Technik bekannte Möglichkeiten können dazu herangezogen werden, eine lokale Überhitzung oder das Auftreten von heißen Flecken auf ein Minimum zu beschränken.

[0014] Die Anmelderin hat ferner festgestellt, dass Wasserdampf die katalytische Aktivität der Zeolithe oder Molekularsiebe beeinträchtigen kann. Infolgedessen werden gemäß einer bevorzugten Ausführungsform bei der Calcinierung der Zeolithe oder Molekularsiebe diese langsam auf die endgültige Calcinierungstemperatur erwärmt. Durch eine gesteuerte Erwärmung auf Temperaturen bis zu 300 °C mit dem Ziel, eine Einwirkung von Temperaturen über 300 °C auf ein Minimum zu beschränken, wird Wasser entfernt, bevor hohe Temperaturen erreicht werden, so dass eine Dampfentwicklung verhindert wird und dadurch die starken sauren Stellen erhalten bleiben. Gemäß einer Ausführungsform kann dies durch langsame Erwärmungsgeschwindigkeiten erreicht werden, z. B. mit weniger als 10 °C/min und vorzugsweise mit weniger als 5 °C/min.

[0015] Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann ein Zwischenstopp in der Erwärmung bei 300 °C eingesetzt werden, um eine Einwirkung von Temperaturen, die erheblich über 300 °C liegen, auf ein Minimum zu beschränken.

[0016] Das derzeitige Arbeitsmodell besteht darin, dass die so genannten "starken sauren Stellen" vorwiegend aufgrund eines Verlustes eines spezifischen Typs von tetraedrischem Aluminium verringert werden. Infolgedessen sollen gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung bei der Herstellung von Zeolithen oder Molekularsieben Bearbeitungsbedingungen, die die Menge des spezifischen Typs von tetraedrischem Aluminium verringern und dadurch die Anzahl an starken sauren Stellen verringern, auf ein Minimum beschränkt oder vermieden werden, um für eine verbesserte Katalysatoraktivität zu sorgen. Wie vorstehend ausgeführt, sollen zur Minimierung des Verlustes an dem spezifischen tetraedrischen Aluminium und dadurch zur Aufrechterhaltung einer bestimmten minimalen Menge an starken sauren Stellen die Bedingungen, bei denen das Templatmittel entfernt wird, so gesteuert werden, dass eine Einwirkung von Temperaturen über etwa 550 °C für eine längere Zeitspanne verringert und/oder beseitigt wird. Ferner soll gemäß einer bevorzugten Ausführungsform eine Dampfentwicklung vermieden werden, beispielsweise (ohne Beschränkung hierauf) durch langsames Erwärmen auf die endgültige Calcinierungstemperatur.

[0017] Außerdem soll die Bearbeitung der Zeolithe oder Molekularsiebe nach Entfernung des Templatmittels ebenfalls gesteuert werden, um die Einwirkung von Temperaturen über etwa 550 °C zu verringern und/oder zu beseitigen. Beispielsweise sollen die Austauschstufen und die endgültige Calcinierung des dem Ionenaustausch unterzogenen Zeoliths oder Molekularsiebs bei mäßigen Temperaturen erfolgen. Der Ionenaustauschvorgang umfasst (ohne Beschränkung hierauf) einen Austausch von Na durch NH₄NO₃ unter Bildung der NH₄-Form des Zeoliths oder Molekularsiebs. Ferner soll auch die Verwendung von organischen Mitteln bei Verfahren zum Extrudieren der Zeolithe oder Molekularsiebe in eine angestrebte Gestalt oder Form auf ein Minimum beschränkt oder vermieden werden.

[0018] Im Stand der Technik wurde nicht erkannt, dass starke Säurestellen in Zeolithen und Molekularsieben die katalytische Aktivität erhöhen und dass die Bearbeitungsbedingungen zur Erzeugung von Zeolithen und Molekularsieben so gesteuert werden sollen, dass ein Verlust von starken Säurestellen vermieden wird. Im Stand der Technik verringerten die Bearbeitungsstufen nach Bildung der Zeolithe oder Molekularsiebe die Anzahl an starken Säurestellen auf Werte, die unter den erfindungsgemäßen Werten liegen. Eine derartige Verringerung führte zu einer Verminderung der katalytischen Aktivität.

[0019] Die erfindungsgemäßen Zeolithe und Molekularsiebe können mit anderen Materialien kombiniert werden, wie es aus dem Stand der Technik bekannt ist. Beispielsweise können Zeolithe und Molekularsiebe gegebenenfalls nach dem Kationenaustausch zur Bildung von Wasserstoff einem Metall-Kationenaustausch unterzogen werden. Wenn die Zeolithe und Molekularsiebe nach dem Kationenaustausch zur Bildung von Wasserstoff einem Metall-Kationenaustausch unterzogen werden, umfassen die Zeolithe oder deren Molekularsiebkomponenten vorzugsweise eine Anzahl an Säurestellen, wie vorstehend beschrieben worden ist. Als Vertreter für Metallkationen lassen sich Kationen der Gruppen IIA, IIIA und IIIB bis VIIB erwähnen. Die Verwendung derartiger Metallkationen ist aus dem Stand der Technik bekannt und die Einverleibung von derartigen zusätzlichen Metallkationen und deren Menge liegen unter Zugrundelegung der hier vermittelten Lehre im Rahmen des Fachwissens. Gleichermassen können die Zeolithe oder Molekularsiebe zusammen mit einer oder mehreren Matrixkomponenten auf der Basis eines anorganischen Oxids verwendet werden, das im allgemeinen mit Zeolithen und Molekularsieben während des Austausches mit einem Metall-Kation, sofern dieser erfolgt, kombiniert wird. Bei derartigen Matrixkomponenten handelt es sich um allgemeine anorganische Oxide,

wie Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Tone, Aluminiumoxide, Siliciumdioxide und dergl. Die Matrix kann in Form eines Sols, Hydrogels oder Gels vorliegen, wobei es sich im allgemeinen um eine Aluminiumoxid-, Siliciumdioxid- oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Komponente handelt, z. B. um einen herkömmlichen Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Katalysator. Die Matrix kann katalytisch aktiv oder inert sein. Bei einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Zeolith- oder Molekularsiebkomponenten bei Kombination mit einer Matrix eine Anzahl an starken Säurestellen auf, wie vorstehend ausgeführt wurde.

[0020] Wie vorstehend beschrieben, sollen zur Aufrechterhaltung von starken Säurestellen die Bearbeitungsbedingungen so gesteuert werden, dass eine Einwirkung von erhöhten Temperaturen über eine längere Zeitspanne hinweg auf den Zeolith oder das Molekularsieb vermieden wird.

[0021] Die erfindungsgemäßen Zeolithe und Molekularsiebe können zur katalytischen Umwandlung eines Einsatzmaterials verwendet werden, wobei die Zeolithe oder Molekularsiebe die Gesamtheit oder einen Teil eines Katalysators in einer Reaktionszone bilden. Ein Einsatzmaterial wird der Reaktionszone für den Kontakt mit dem Katalysator unter Bedingungen zugeführt, die eine Umwandlung des Einsatzmaterials in ein angestrebt Produkt bewirken.

[0022] Es können im wesentlichen beliebige Einsatzmaterialien oder Kombinationen von Einsatzmaterialien erfindungsgemäß verwendet werden. Ein derartiges Einsatzmaterial, d. h. Reaktionskomponente oder -komponenten, kann unter Umgebungsbedingungen, d. h. 20 °C und atmosphärischer Druck, gasförmig, fest oder flüssig sein. Das Einsatzmaterial kann von organischer Beschaffenheit sein oder es kann sich um eine Kombination von anorganischen und organischen Komponenten handeln. Das erfindungsgemäße System eignet sich in besonderer Weise für organische Einsatzmaterialien, vorzugsweise solche mit Molekülen, die Kohlenstoff und Wasserstoff und gegebenenfalls ein oder mehr weitere Elemente umfassen. Dieses weitere Element wird vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die aus Sauerstoff, Schwefel, Halogen, Stickstoff, Phosphor und Gemischen davon besteht.

[0023] Das oder die Produkte, die durch den Kontakt des Einsatzmaterials mit dem Zeolith- oder Molekularsieb-Katalysator erhalten worden sind, hängt selbstverständlich beispielsweise vom Einsatzmaterial, dem Katalysator und den angewandten Bedingungen ab. Wie beim Einsatzmaterial können das oder die Produkte von organischer Beschaffenheit sein oder es kann sich um eine Kombination von anorganischen und organischen Komponenten handeln. Vorzugsweise ist das angestrebte Produkt von organischer Natur. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass ein notwendiges und daher angestrebtes Reaktionsnebenprodukt von anorganischer Natur sein kann, selbst wenn das angestrebte Primärprodukt von organischer Beschaffenheit ist. Dies wird beispielhaft durch die Umwandlung von Methanol zu leichten Olefinen und Wasser belegt. Das oder die angestrebten organischen Produkte weisen vorzugsweise kinetische Durchmesser auf, die es ermöglichen, dass derartige Produkte aus den Poren der Zeolith- oder Molekularsieb-Katalysatorzusammensetzung entfernt werden können oder daraus entweichen.

[0024] Die Menge des Zeolith- oder Molekularsieb-Katalysators in der Reaktionszone kann innerhalb eines breiten Bereiches variieren, der beispielsweise von der angewandten speziellen Bearbeitung abhängt.

[0025] Zusätzlich zum Einsatzmaterial kann ein Verdünnungsmittel zusammen mit dem Einsatzmaterial verwendet werden, wenn dies angestrebt wird und/oder für das gesamte Verfahren günstig ist. Ein derartiges Verdünnungsmittel kann mit dem Einsatzmaterial vermischt oder vereinigt werden, bevor der Kontakt des Einsatzmaterials mit dem Zeolith- oder Molekularsieb-Katalysator erfolgt, oder es kann in die Reaktionszone getrennt vom Einsatzmaterial zugeführt werden. Ein derartiges Verdünnungsmittel bewirkt vorzugsweise eine Mässigung der Geschwindigkeit und möglicherweise auch des Ausmaßes der chemischen Umwandlung des Einsatzmaterials und kann auch eine Unterstützung der Temperatursteuerung bewirken. Bei bestimmten Ausführungsformen wird das Verdünnungsmittel vorzugsweise im wesentlichen kontinuierlich der Reaktionszone während des Verfahrens zugeführt. Typische Verdünnungsmittel, die im vorliegenden Verfahren verwendet werden können, sind Helium, Argon, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Gemische davon. Die Menge des gegebenenfalls verwendeten Verdünnungsmittels kann je nach der speziellen Anwendung innerhalb eines breiten Bereichs variieren. Beispielsweise kann die Menge des Verdünnungsmittels im Bereich von etwa 0,1 % oder weniger bis zum etwa 100-fachen oder mehr der Molmenge des Einsatzmaterials liegen.

[0026] Die Umwandlungsbedingungen, bei denen das Verfahren abläuft, können stark variieren, beispielsweise in Abhängigkeit vom speziellen Einsatzmaterial und vom Katalysator, die verwendet werden, und von dem oder den speziellen Produkten, die angestrebt werden. Das vorliegende Verfahren eignet sich insbesondere

für Kontakttemperaturen von Einsatzmaterial und Zeolith- oder Molekularsieb-Katalysator von mehr als etwa 50 °C, insbesondere von mehr als etwa 100 °C, und für Drücke von etwa atmosphärischem Druck bis etwa 2000 psig. Die Verweilzeit des Einsatzmaterials in der Reaktionszone kann in unabhängiger Weise ausgewählt werden, beispielsweise je nach dem speziellen Einsatzmaterial und dem Katalysator, die verwendet werden, und je nach dem oder den Produkten, die angestrebt werden.

[0027] Vorzugsweise handelt es sich beim organischen Einsatzmaterial um ein Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial und beim katalytischen Umwandlungsverfahren um ein Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren. Es können im wesentlichen sämtliche Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren, die durch eine Zeolith- oder Molekularsieb-Katalysatorzusammensetzung katalysiert werden können, erfindungsgemäß durchgeführt werden. Zu Beispielen für derartige Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren gehören das Cracken, Hydrocracken, Alkylierung sowohl von Aromaten als auch von Isoparaffinen, Isomerisierung, einschließlich n-Paraffin- oder Xylool-Isomerisierung, Polymerisation, Reformieren, Hydrieren, Dehydrieren, Transalkylieren, Dealkylieren, Hydrodecyclieren und Dehydrocyclieren.

[0028] Unter Verwendung von Zeolith- oder Molekularsieb-Katalysatorzusammensetzungen, die einen Hydrierungspromotor, wie Platin oder Palladium, enthalten, können schwere Petroleumrückstand-Einsatzmaterialien, cyclische Einsatzmaterialien und andere dem Hydrocracken zugängliche Einsatzmaterialien bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 450 °C unter Anwendung von Verhältnissen von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff im Bereich von 2 bis 80 dem Hydrocracking bei Wasserstoff-Partialdrücken von atmosphärischem Druck bis 200 bar und einer Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit (LHSV) pro Stunde von 0,1 bis 20 und vorzugsweise von 0,5 bis 10 unterworfen werden.

[0029] Die beim Hydrocracking verwendeten Zeolith- oder Molekularsieb-Katalysatorzusammensetzungen eignen sich auch zur Verwendung bei Reformierverfahren, bei denen die Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien bei Temperaturen von 350 bis 600 °C und Wasserstoffpartialdrücken von 1 bis 35 bar mit dem Katalysator in Kontakt gebracht werden. Dabei liegen die LHSV-Werte im Bereich von 0,1 bis 10 und die Verhältnisse von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff im Bereich von 1 bis 20 und vorzugsweise von 4 bis 12.

[0030] Weitere Isomerisierungsreaktionen werden unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt, wie sie vorstehend für das Reformieren beschrieben wurden. Olefine werden vorzugsweise bei Temperaturen von 200 bis 500 °C isomerisiert, während schwere Paraffine, Naphthene und Alkyaromaten bei Temperaturen von 300 bis 550 °C isomerisiert werden. Zu besonders erwünschten Isomerisierungsreaktionen, die hier zusätzlich zu der vorstehend beschriebenen normalen Paraffinisomerisierung in Betracht kommen, gehören die Umwandlung von n-Hepten und/oder n-Octen zu Isoheptenen und Isooctenen, von Methylcyclopentan zu Cyclohexan, von m-Xylool und/oder o-Xylool zu p-Xylool, von 1-Buten zu 2-Buten und/oder Isobuten, von n-Hexen zu Isohexen, von Cyclohexen zu Methylcyclopenten und dergl. Bei der bevorzugten kationischen Form handelt es sich um eine Kombination des β-Zeolith mit mehrwertigen Metallverbindungen (z. B. Sulfiden) von Metallen der Gruppen IIA und IIB und von Seltenerdmetallen.

[0031] Bei etwas höheren Temperaturen, d. h. von etwa 350 bis 550 °C und vorzugsweise von 450 bis 500 °C und üblicherweise bei etwas niedrigeren Drücken im Bereich von etwa 1 bis 5 bar werden die gleichen Katalysatorzusammensetzungen zur Hydroisomerisierung von Einsatzmaterialien mit einem Gehalt an schweren normalen Paraffinen verwendet. Vorzugsweise umfasst das schwere Paraffin-Einsatzmaterial normale Paraffine mit einer Kohlenstoffzahl im Bereich von 7–20. Die Kontaktzeit zwischen dem Einsatzmaterial und dem Katalysator ist im allgemeinen relativ kurz, um unerwünschte Nebenreaktionen, wie eine Olefin-Polymerisation und eine Paraffin-Crackung zu vermeiden. LHSV-Werte im Bereich von 0,1 bis 10 und vorzugsweise von 0,5 bis 6,0 sind geeignet.

[0032] Die Kristallstruktur der aktivierte Zeolith- oder Molekularsieb-Katalysatoren und ihre Verfügbarkeit in einer Form, die vollkommen frei von einem Alkalimetall gehalten ist, begünstigt deren Verwendung bei der Umwandlung von alkyaromatischen Verbindungen, insbesondere bei der katalytischen Disproportionierung von Toluol, Xylool, Trimethylbenzolen, Tetramethylbenzolen und dergl. Beim Disproportionierungsverfahren kann auch eine Isomerisierung und Transalkylierung ablaufen. Adjuvantien auf der Grundlage von Edelmetallen der Gruppe VIII allein oder in Verbindung mit der Gruppe VIB, wie Wolfram, Molybdän und Chrom, werden vorzugsweise der Katalysatorzusammensetzung in Mengen von etwa 3 bis 15 Gew.-% der gesamten Zusammensetzung zugesetzt. Von außen zugesetzter Wasserstoff kann (muss aber nicht) in der Reaktionszone vorliegen, die bei einer Temperatur von etwa 200 bis 400 °C, bei Drücken im Bereich von 5 bis 150 bar und bei LHSV-Werten im Bereich von 0,1 bis 15 gehalten wird.

[0033] Katalytische Crackverfahren werden vorzugsweise mit β -Zeolith-Zusammensetzungen unter Verwendung von Einsatzmaterialien, wie Gasölen, Schwerbenzinen, desasphaltierten Rohölrückständen und dergl., durchgeführt, wobei Benzin das angestrebte Hauptprodukt darstellt. Temperaturbedingungen von 450 bis 600 °C, LHSV-Werte von 0,5 bis 10 und Druckbedingungen von etwa atmosphärischem Druck bis 4 bar sind geeignet.

[0034] Dehydrocyclisierungsreaktionen unter Verwendung von paraffinischen Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien, vorzugsweise normalen Paraffinen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen, zur Bildung von Benzol, Xylenen, Toluol und dergl., werden im wesentlichen unter Anwendung der gleichen Reaktionsbedingungen wie für das katalytische Cracken durchgeführt. Für diese Reaktionen ist es bevorzugt, den aktivierte β -Zeolith-Katalysator in Verbindung mit einem Kation eines Edelmetalls der Gruppe VIII, wie Cobalt und Nickel, durchzuführen.

[0035] Bei der katalytischen Desalkylierung, bei der es angestrebt wird, Paraffin-Seitenketten von aromatischen Kernen ohne wesentliche Hydrogenierung der Ringstruktur abzuspalten, werden relativ hohe Temperaturen im Bereich von etwa 450 bis 600 °C bei mäßigen Wasserstoffdrücken von etwa 20 bis 70 bar angewandt, wobei die übrigen Bedingungen denen ähnlich sind, die vorstehend für das katalytische Hydrocracking beschrieben wurden. Bevorzugte Katalysatoren entsprechen dem Typ, der vorstehend in Zusammenhang mit der katalytischen Dehydrocyclierung beschrieben wurde. Besonders erstrebenswerte Desalkylierungsreaktionen, die hier in Betracht kommen, umfassen die Umwandlung von Methylnaphthalin in Naphthalin und von Toluol und/oder Xylen zu Benzol. Bei Anwendung für die Desalkylierung von Alkyaromaten beträgt die Temperatur üblicherweise mindestens 175 °C und reicht bis zu einer Temperatur, bei der ein erhebliches Cracken des Einsatzmaterials oder der Umwandlungsprodukte erfolgt, im allgemeinen bis etwa 370 °C. Die Temperatur beträgt vorzugsweise mindestens 230 °C und liegt nicht über der kritischen Temperatur der Verbindung, die der Desalkylierung unterliegt. Es werden Druckbedingungen angewandt, um mindestens das Aromaten-Einsatzmaterial in flüssigem Zustand zu halten. Für die Alkylierung kann eine niedere Temperatur von 120 °C angewandt werden, wobei die Temperatur vorzugsweise mindestens 175 °C beträgt. Bei der Alkylierung von Benzol, Toluol und Xylool wird das bevorzugte Alkylierungsmittel unter Olefinen, wie Ethylen und Propylen, ausgewählt.

[0036] Beim katalytischen Hydrofining besteht das Hauptziel in der Förderung der selektiven Hydrozersetzung von organischen Schwefel- und/oder Stickstoffverbindungen im Einsatzmaterial, ohne die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffmoleküle erheblich zu beeinflussen. Zu diesem Zweck ist es bevorzugt, die gleichen allgemeinen Bedingungen, wie sie vorstehend für das katalytische Hydrocracking beschrieben wurden, sowie Katalysatoren der allgemeinen gleichen Natur, wie sie in Verbindung mit Dehydrocyclierungsvorgängen beschrieben wurden, anzuwenden. Zu Einsatzmaterialien gehören Benzinfractionen, Kerosine, Düsenkraftstofffraktionen, Dieselfraktionen, leichte und schwere Gasöle, desasphaltierte Rohölrückstände und dergl., die jeweils bis zu etwa 5 Gew.-% Schwefel und etwa 3 Gew.-% Stickstoff enthalten können.

[0037] Die Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren können absatzweise, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Die Verfahren können in einer einzigen Reaktionszone oder in einer Anzahl von Reaktionszonen, die seriell oder parallel angeordnet sind, durchgeführt werden oder sie können intermittierend oder kontinuierlich in einer länglichen röhrenförmigen Zone oder in einer Anzahl derartiger Zonen durchgeführt werden. Bei Anwendung von mehrfachen Reaktionszonen kann es vorteilhaft sein, eine oder mehrere derartige β -Zeolith-Katalysatorzusammensetzungen in Serie zu verwenden, um für ein angestrebtes Produktgemisch zu sorgen. Aufgrund der Natur des Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahrens kann es wünschenswert sein, bestimmte Verfahren unter Verwendung der β -Zeolith-Katalysatorzusammensetzungen in einem dynamischen Bettsystem (Fließbett oder Bewegtbett) oder in einem beliebigen System einer Mehrzahl von Transportbetten anstelle eines Festbettsystems durchzuführen. Derartige Systeme sorgen bereitwillig für eine beliebige Regeneration (falls erforderlich) der β -Zeolith-Katalysatorzusammensetzungen nach einer gegebenen Zeitspanne. Wenn eine Regeneration erforderlich ist, können die β -Zeolith-Katalysatorzusammensetzungen kontinuierlich als ein Bewegtbett einer Regenerationszone zugeführt werden, wo sie regeneriert werden können, z. B. zur Entfernung von kohlenstoffhaltigen Materialien durch Oxidation in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Bei der bevorzugten praktischen Durchführung einiger Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren werden die β -Zeolith-Katalysatorzusammensetzungen einer Regenerationsstufe unterzogen, indem man kohlenstoffhaltige Ablagerungen, die sich während der Reaktionen angereichert haben, abbrennt.

[0038] Bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der erfindungsgemäße Zeolith oder Molekularsieb als ein Katalysator in einem Alkylierungsverfahren, z. B. bei der Alkylierung von Benzol, wie zur Herstellung von Ethylbenzol, verwendet. Insbesondere führt eine geringe Zunahme an Säurestellen zu einer starken Zunahme der katalytischen Aktivität.

[0039] Bei einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich beim Zeolith, der als Katalysator bei einem Alkylierungsverfahren, z. B. bei der Alkylierung von Benzol, wie zur Herstellung von Ethylbenzol, verwendet wird, um β -Zeolith.

[0040] Nachstehend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele näher beschrieben. Dadurch wird jedoch der Schutzmfang der Erfindung nicht beschränkt. Sofern nichts anderes angegeben ist, beziehen sich sämtliche Teil- und Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiel 1

[0041] β -Zeolith wurde gemäß US-Patent 6 004 527 (1999) (Murell et al.) hergestellt. Sprühgetrocknetes Siliciumdioxid (486 g, Davison 948, durchschnittliche Teilchengröße 60 μm) wurde mit einem Gemisch aus 202 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und 800 g destilliertem Wasser imprägniert, 2 Stunden bei 120 °C getrocknet und 2 Stunden bei 500 °C unter einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 5 °C/min calciniert. Das berechnete Siliciumdioxid-Aluminimumoxid-Verhältnis des Materials betrug 30.

[0042] Von dem erhaltenen Siliciumdioxid-Aluminimumoxid wurden 162 g mit 162 g 35 gew.-%igem TEAOH (Aldrich) und anschließend mit 80 g einer 3,76 gew.-%igen wässrigen NaNO_3 -Lösung imprägniert. Die Flüssigkeiten wurden unter Rühren in einem Becherglas langsam zugegeben. Die imprägnierten Feststoffe wurden in einen 2 Liter fassenden Parr-Autoklaven übertragen, der auf einer Motor-Wälzvorrichtung rotiert wurde. Das Gemisch wurde sodann 36 Stunden in einem Umluftofen auf 157 °C erwärmt. Anschließend wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Feststoffe wurden gewaschen und mit reichlich Wasser filtriert. Das Produkt wurde bei 120 °C an der Luft getrocknet. Die Röntgenbeugung ergab, dass das Produkt β -Zeolith mit einer relativen Kristallinität von 113 % enthielt. Als Vergleichsprodukt wurde handelsübliches β -Zeolithpulver verwendet.

[0043] Anschließend wurden 20 g des β -Produkts (Laborprobe 1) an der Luft unter Einhaltung des folgenden Programms calciniert: 5 °C/min auf 200 °C, Haltezeit 1 Stunde, 5 °C/min auf 650 °C, Haltezeit 6 Stunden und 5 °C/min auf Raumtemperatur. Eine weitere Portion von 20 g des β -Produkts (Laborprobe 2) wurde an der Luft unter Einhaltung des folgenden Programms calciniert: 5 °C/min auf 200 °C, Haltezeit 1 Stunde, 1 °C/min auf 500 °C, Haltezeit 12 Stunden und 10 °C/min auf Raumtemperatur. Die calcinierten Pulver wurden 5 Tage bei Raumtemperatur einem Ionenaustausch in einer 0,1 M NH_4NO_3 -Lösung unterzogen.

[0044] Von der dem Ionenaustausch unterzogenen Probe, die bei 650 °C calciniert worden war (Laborprobe 1) wurden 2,50 g mit 3,0 g Nyacol-Aluminimumoxidsol (20 Gew.-%) und 2,0 g entionisiertem Wasser vermischt. Die Paste wurde 2 Stunden bei 80 °C getrocknet und sodann 6 Stunden bei 550 °C unter Einhaltung einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 5 °C/min calciniert. Das erhaltene Produkt enthielt 80 Gew.-% β -Zeolith. Die Probe wurde gemahlen und auf eine Mesh-Größe von +20/-12 gesiebt. 1,0 g davon wurde in den Alkylierungsreaktor gegeben. Für die Probe wurde eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung bei der Alkylierung von Benzol zu Ethylbenzol von 0,31 $\text{cm}^3/\text{g/s}$ gemäß Beispiel 2 festgestellt.

[0045] Von der getrockneten Probe, die bei 500 °C calciniert worden war (Laborprobe 2), wurden 3,225 g mit 4,06 g Nyacol-Aluminimumsol (20 Gew.-%) und 3 g destilliertem Wasser vermischt. Die Paste wurde 2 Stunden bei 80 °C getrocknet und sodann unter Einhaltung des folgenden Programms calciniert: 5 °C/min auf 200 °C, Haltezeit 1 Stunde, 5 °C/min auf 500 °C, Haltezeit 6 Stunden. Das erhaltene Produkt enthielt 80 Gew.-% β -Zeolith. Die Probe wurde gemahlen und auf eine Mesh-Größe von +20/-12 gesiebt. 0,76 g davon wurden in den Alkylierungsreaktor gegeben. Für die Probe wurde eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung bei der Alkylierung von Benzol zu Ethylbenzol von 0,95 $\text{cm}^3/\text{g/s}$ gemäß Beispiel 2 festgestellt.

Beispiel 2

[0046] Nachstehend wird das Alkylierungsverfahren, das zum Testen der katalytischen Aktivität eines erfindungsgemäßen Zeolith-Katalysators (Laborprobe 2 von Beispiel 1), eines durch herkömmliche Technik calcinierten Zeolith-Katalysators (Laborprobe 1 von Beispiel 1) sowie bestimmter herkömmlicher Katalysatoren verwendet wurde, beschrieben.

[0047] Die katalytische Aktivität des Zeolith-Katalysators wurde bei der Modellreaktion der Alkylierung von Benzol mit Ethylen unter Bildung von Ethylbenzol (EB) bewertet.

[0048] Beim Testreaktor handelte es sich um einen Differenz-Drehzirkulationsfestbettreaktor. Die Testbedin-

gungen sind 300 psig bei 190 °C bei einer Rezirkulationsgeschwindigkeit von 200 g/min. Das Einsatzmaterial enthält 0,35 Gew.-% in Benzol gelöstes Ethylen bei einer Zufuhrgeschwindigkeit von 6,0 g pro Minute.

[0049] Die Katalysatorbeschickung beträgt 1,0000 g mit einer Teilchengröße von 12 bis 20 mesh. Der Katalysator wird etwa 7 Stunden auf normale Weise mit heißem Benzol gewaschen (zur Entfernung von Feuchtigkeit), bevor er mit einer Dosierpumpe gleichmäßig zugeführt wird. Der Test dauert 7 bis 8 Stunden, wobei alle 30 Minuten Proben für die GC-Analyse entnommen werden. Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung wird zur Angabe der Katalysatoraktivität berechnet.

Beispiel 3

[0050] Die in bezug auf die Temperatur programmierte Desorption (TPD) wurde in einer Mikroreaktor/Massenspektrometer-Anlage (Verbindung eines Quarz-Mikroreaktors mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Hiden Analytical HPR-20) durchgeführt.

[0051] Eine Probe in Pulverform wurde in einer Menge von 40–44 mg in einen Quarz-Mikroreaktor gegeben.

[0052] Die Probe wurde zunächst in einem Gasgemisch mit einem Gehalt an 5,2 % Sauerstoff in Helium bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 cm³/min unter Erwärmung von 30 °C auf 550 °C und Einhaltung einer 30-minütigen Haltezeit bei 550 °C (TPD) oxidiert. Nach der Oxidationsbehandlung wurde die Probe 20 Minuten in Helium bei 550 °C gespült, bevor sie auf 100 °C abgekühlt wurde.

[0053] Die Ammoniakadsorption wurde bei 100 °C in einem Gasgemisch, das 4–5 % Ammoniak in Helium enthielt, bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 27–30 cm³/min 30 Minuten durchgeführt.

[0054] Die mit Ammoniak behandelte Probe wurde 45 Minuten in Helium (30 cm³/min) bei 100 °C gespült (ausreichend, um das massenspektroskopische Ammoniaksignal auf Hintergrundniveau zurückzuführen), bevor mit der Temperatur-Desorption begonnen wurde.

[0055] Eine Ammoniak-TPD wurde mit 30 °C/min von 100 °C bis 600 °C durchgeführt. Es traten zwei getrennte Desorptionsmaximums auf: einer < 200 °C und der andere > 300 °C. Die Desorption unter 300 °C wird als schwache Säurestelle bewertet, während die Desorption bei > 300 °C als starke Säurestelle bewertet wird.

[0056] Für Ammoniak wurden die beiden Massen 16 und 17 verwendet. Das Signal für die Masse 17 wurde zur quantitativen Ammoniakbestimmung verwendet.

[0057] Die quantitative Bestimmung der Ammoniakdesorption beruhte auf einer Eichung des Massenspektrometers unter Verwendung von 4–5 % Ammoniak.

Beispiel 4

[0058] In Tabelle 1 sind die TPD-Ergebnisse, das AAI-Verhältnis und die katalytische Aktivität zusammengestellt.

Tabelle 1

Katalysator	*starke Azidität (mmol/g)	**schwache Azidität	Keb (cm ³ /g/s) für die Alkylierung	AAI
Probe 1 von Beispiel 1	0,586	0,886	0,31	0,661
Probe 2 von Beispiel 1	0,844	0,386	0,95	2,19
handelsübliches beta I	0,538	0,618	0,34	0,871
handelsübliches beta II-A	0,626	0,578	0,38	1,08
handelsübliches beta II-B	0,501	0,463	0,28	1,08
handelsübliches beta II-C	0,519	0,533	0,36	0,973

* Gesamtmenge des bei Temperaturen von mehr als 300 °C während der TPD desorbierten Ammoniaks

** Gesamtmenge des bei Temperaturen unter 300 °C während der TPD desorbierten Ammoniaks

Beispiel 5

[0059] Al-NMR-Spektren wurden für einen Satz von Proben, die auf ähnliche Weise wie in den Beispielen 1 und 2 hergestellt worden waren, gemessen. Die Peaks bei 55 und 0 ppm können tetraedrischem Al bzw. oktaedrischem Al zugeschrieben werden. Die 55 ppm Peak-Flächen (tetraedrisches Al) für die gemäß dem Stand der Technik hergestellte Probe und für die erfindungsgemäß Probe betrugen 25,3 bzw. 48,4. Die 0 ppm-Peakflächen (oktaedrisch) für die gemäß dem Stand der Technik hergestellte Probe und für die erfindungsgemäß hergestellte Probe betrugen 41,9 bzw. 10,1. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt für die Aromatenalkylierung für die erstgenannte Probe mit 0,23 cm³/g/sec und für die letztgenannte Probe 1,71 cm³/g/sec.

Beispiel 6

[0060] Durch Quecksilberporosimetrie werden Messungen der Porengrößenverteilung der Proben von Beispiel 5 vorgenommen. Die gemäß dem Stand der Technik erhaltene Probe weist einen breiten Bereich der Porengrößenverteilung auf, d. h. einen Porendurchmesser von 50 bis 50 000 Å. Die erfindungsgemäß erhaltene Probe zeigt eine sehr enge Porengrößenverteilung, d. h. mehr als 90 % der Poren liegen im Bereich von 200 bis 800 Å.

Beispiel 7

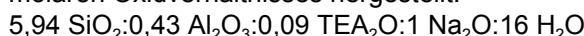
[0061] Wie im vorstehenden Beispiel 1 beschrieben, werden 3,10 g Davison Sylopol-948-Kieselgel-Kügelchen mit 50 µm mit einem Gemisch aus 0,63 g Al(NO₃)₃·9H₂O und 11,5 g Wasser unter Bildung eines Si/Al-Verhältnisses von 30 imprägniert und bei 120 °C in Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 2,50 g dieser Kügelchen werden mit 1,25 g einer wässrigen, 35 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxidlösung und 1,25 g einer wässrigen 3,68 gew.-%igen NaNO₃-Lösung unter Bildung des folgenden molaren Oxidverhältnisses imprägniert:



[0062] Das Gemisch wird in einen 35 ml fassenden Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit einem 10 ml Teflon-Einsatz gebracht. Nach 25 Stunden bei 158 °C wurde die ZSM-5-Kristallinität des Produkts durch XRD-Vergleich zur Referenzprobe zu 25,1 % ermittelt. Die Gestalt und Größe der Teilchen des Ausgangsmaterials in Form von Kügelchen mit amorpher Gerüststruktur wird im Produkt beibehalten. Das Templatmittel (oder organische Dirigiermittel) wird unter dem in Beispiel 1, Laborprobe 2, angegebenen Temperaturprofil entfernt.

Beispiel 8

[0063] Gemäß dem Verfahren von Beispiel 7 wird ein Mordenit mit einer Lösung unter Bildung des folgenden molaren Oxidverhältnisses hergestellt:



[0064] Das Gemisch wird in einen 35 ml fassenden Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit einem 10 ml-Teflon-Einsatz gegeben. Nach 46 Stunden bei 182 °C wird durch XRD eine Mordenit-Kristallinität von 75 % festgestellt, wobei die ursprüngliche Morphologie erhalten bleibt. Das Templat wird mit einem Temperaturprofil gemäß den Angaben in Beispiel 1, Laborprobe 2, entfernt.

[0065] Zahlreiche Modifikationen und Variationen sind an der vorliegenden Erfindung im Hinblick auf die vorgenannte Lehre möglich. Somit kann die Erfindung innerhalb des Umfangs der beigefügten Ansprüche auch in einer von der speziellen Beschreibung abweichenden Art und Weise ausgeübt werden.

Patentansprüche

1. Zeolith mit einem AAI-Wert von mindestens 1,2, wobei der Zeolith durch ein Verfahren hergestellt worden ist, das die Entfernung eines Tetraethylammonium-Templatmittels umfasst, wobei das Verfahren die Entfernung dieses Templatmittels bei einer Temperatur von nicht mehr als 550 °C umfasst und wobei nach Entfernung des Templatmittels der Zeolith einen AAI-Wert von mindestens 1,2 aufweist, wobei der Zeolith aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Zeolith-beta, TEA-Mordenit und TEA-ZSM-12 besteht, wobei es sich beim AAI-Wert um das Verhältnis des gesamten, aus dem Zeolith bei einer Temperatur über 300 °C desorbierten

Ammoniaks zum gesamten, aus dem Zeolith bei einer Temperatur unter 300 °C desorbierten Ammoniaks, gemessen durch eine temperaturgesteuerte Desorption, handelt.

2. Zeolith nach Anspruch 1, wobei der Zeolith Poren aufweist, deren durchschnittlicher Poredurchmesser mehr als 100 Å beträgt.
3. Zeolith nach Anspruch 1, wobei der Zeolith ein Porenvolumen von mehr als 0,7 cm³/g aufweist.
4. Zeolith nach Anspruch 1, wobei Siliciumdioxid und Aluminiumoxid in einem Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid von mindestens 6:1 vorhanden sind.
5. Zeolith nach Anspruch 3, wobei das Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid mindestens 15:1 beträgt.
6. Zeolith nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem Zeolith um Zeolith-beta handelt.
7. Zeolith nach Anspruch 1, wobei es sich beim Zeolith um TEA-Mordenit handelt.
8. Zeolith nach Anspruch 1, wobei es sich beim Zeolith um TEA-ZSM-12 handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen