



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 02 285 T2 2004.04.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 106 576 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 02 285.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 204 228.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.11.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.06.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.04.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C01B 39/02**

C01B 37/00, B01J 29/04, B01J 35/08,

B01J 29/06, C07C 231/10

(30) Unionspriorität:

MI992538

03.12.1999

IT

(73) Patentinhaber:

Polimeri Europa S.p.A., Brindisi, IT;
Enitechnologie S.p.A., S. Donato Milanese,
Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

HOEGER, STELLRECHT & PARTNER
PATENTANWÄLTE, 70182 Stuttgart

(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:

Botti, Giuseppe, 20070 Somaglia, Milan, IT; Carati,
Angela, 20098 San Giuliano Milanese, Milan, IT;
Dalloro, Leonardo, 20021 Bollate, Milan, IT

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von zeolithischen Katalysatoren**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung zeolithischer Katalysatoren, die Zeolith und oligomeres Silicamaterial enthalten und in industriellen Reaktoren eingesetzt werden können.

[0002] Mehr im Besonderen betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung zeolithischer Katalysatoren, die durch ursprüngliche Morphologie gekennzeichnet sind, welches Verfahren das direkte Vermischen der aus der Synthese des Zeoliths resultierenden Suspension mit einem oligomeren Silicasol und Schnelltrocknen der Mischung umfasst.

[0003] Die Erfindung betrifft auch die mit Hilfe des obigen Verfahrens erhaltenen Materialien und die Verfahren, in denen diese als Katalysatoren verwendet werden.

[0004] Zeolithe und zeolithische Materialien sind in der Literatur als Basiskomponenten für die Herstellung von Katalysatoren bekannt, die in zahlreichen Reaktionen von industriellem Interesse eingesetzt werden können.

[0005] Beispielsweise sind Zeolithe vom MFI-Typ mit einem niedrigen Gehalt an dreiwertigen Heteroelementen in der Literatur als Basismaterial für die Herstellung von Katalysatoren bekannt, die in der Umlagerungsreaktion von Oximen zu Amiden eingesetzt werden können (EP 242 960).

[0006] Zeolithe vom MFI-Typ, in denen das Heteroelement Ti ist (Titan-Silicalite TS-1) sind als Materialien für die Herstellung von Katalysatoren bekannt, die in vielen Oxidationsreaktionen verwendet werden, darunter Ammoximationsreaktionen (US 4 410 501; US 4 794 198).

[0007] Diese Materialien haben jedoch, wenn sie die einzige aktive Komponente darstellen, eingeschränkte Möglichkeiten der Verwendung in industriellen Reaktoren.

[0008] Während einerseits die kleinen Abmessungen der Zeolithkristalle die Diffusion der Reagenzien und Reaktionsprodukte innerhalb der Teilchen fördern und gutes katalytisches Verhalten ermöglichen, können andererseits ähnliche Abmessungen die Diffusion zwischen Teilchen im Festbettreaktoren oder die Abtrennung des zeolithischen Katalysators vom Reaktionsmedium in Mischreaktoren verhindern.

[0009] Eine Zunahme der Abmessungen wie auch des Reibungswiderstandes und der Zugfestigkeit wird im Allgemeinen durch Kombinieren des zeolithischen Materials mit Verbindungen anorganischer Natur (Liganden) in der Bildungsphase erreicht.

[0010] Die Verfahren zur Herstellung gebundener Zeolithe müssen so sein, dass keine Blockierung der zeolithischen Hohlräume erfolgt, die zu einer Reduktion der katalytischen Aktivität führen würde.

[0011] Für Reaktionen, bei denen ein katalytischer Beitrag seitens des Liganden vermieden werden sollte, wie beispielsweise in vielen Oxidationen und säurekatalysierten Reaktionen, ist die Verwendung eines Liganden aus einem katalytisch inerten Material, wie

Siliciumdioxid, von besonderem Interesse.

[0012] Beispielsweise beschreibt EP 265 018 ein Verfahren zur Herstellung zeolithischer Katalysatoren, welches auf dem Schnelltrocknen einer wässrigen Dispersion beruht, die aus kristallinem Zeolith, oligomerem Silicamaterial und Tetraalkylammoniumhydroxid besteht.

[0013] Das Verfahren ist jedoch komplex und umfasst eine Reihe von Schritten, darunter die Abtrennung der aus der hydrothermalen Synthese erhaltenen Zeolithkristalle und das anschließende Waschen der Kristalle vor dem Dispergieren in der wässrigen Lösung von oligomerem Silicamaterial, die zuvor durch Hydrolyse eines Tetraalkylorthosilicats in Gegenwart von Tetraalkylammoniumhydroxid gebildet wurde.

[0014] EP 906 784 offenbart ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, die Zeolithe und oligomeres Silicamaterial enthalten, wobei die die Abtrennung der Kristalle und das anschließende Waschen betreffenden Schritte vermieden werden.

[0015] Bei der Durchführung wird eine Tetraalkylorthosilicatverbindung direkt in der Suspension hydrolysiert, die aus der Synthese des Zeoliths resultiert und Zeolithkristalle und das restliche Templat-Agens (Tetraalkylammoniumhydroxid) enthält.

[0016] Die erhaltene Aufschlämmung wird dann einer Schnelltrocknung unterworfen, indem sie einer Sprühtrocknung zugeführt wird.

[0017] Den Schritt der Abtrennung des Zeoliths zu vermeiden, ist, vom industriellen Standpunkt aus, ein großer Vorteil, hauptsächlich wenn mit Zeolithkristallen mit Abmessungen von weniger als 0,5 µm gearbeitet wird.

[0018] In diesem Fall können die Kristalle nicht mit den üblichen Methoden, wie Filtration oder kontinuierliches Zentrifugieren, vom Synthesemedium abgetrennt werden, sondern es ist die Anwendung teurerer Verfahren erforderlich, die chargenweise arbeiten.

[0019] Nun wurde ein neues vereinfachtes Verfahren gefunden, das die Herstellung zeolithischer Katalysatoren erlaubt, die durch ursprüngliche Morphologie gekennzeichnet und für industrielle Verwendung geeignet sind.

[0020] Im Besonderen betrifft ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von zeolithischen Katalysatoren, basierend auf dem Schnelltrocknen einer wässrigen Dispersion, umfassend kristallinen Zeolith, oligomeres Silicamaterial und Tetraalkylammoniumhydroxid, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die wässrige Dispersion hergestellt wird, indem man direkt die Suspension, welche aus der Synthese von Zeolith resultiert, mit einem oligomeren Silicasolmaterial, welches aus der Hydrolyse einer Tetraalkylorthosilicatverbindung in Gegenwart von Tetraalkylammoniumhydroxid erhalten wird, mischt.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren unter-

scheidet sich von dem in EP 906 784 beschriebenen Verfahren hinsichtlich der Herstellung von oligomeren Silicamaterial, welches im diesem Fall durch separates Hydrolysieren einer Tetraalkylorthosilicatverbindung in Gegenwart von Tetraalkylammoniumhydroxid erhalten wird, während in dem Verfahren des Standes der Technik der Vorläufer des oligomeren Silicamaterials direkt zu der Suspension zugesetzt wird, die aus der Synthese des Zeoliths resultiert.

[0022] Wenn gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgegangen wird, werden Katalysatoren in Form von Mikrokügelchen mit Abmessungen im Bereich von 5 bis 300 µm erhalten, die durch einen äußeren Kranz aus im Wesentlichen amorphen Silicamaterial gekennzeichnet sind, welches innen eine im Wesentlichen kristalline Phase niedriger Dichte einschließt, die aus Zeolith besteht (**Fig. 1, 2**).

[0023] Diese spezielle Morphologie wurde bei den Katalysatoren des Standes der Technik nie beschrieben, wo der Zeolith im Allgemeinen in der amorphen Silicaphase gleichmäßig dispergiert ist.

[0024] Die Mikrokügelchen haben eine hohe Bruchfestigkeit und ein Gewichtsverhältnis von oligomeren Silicamaterial/Zeolith im Bereich von 0,05 bis 0,7.

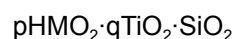
[0025] Die bindende amorphe Phase ist durch eine im Wesentlichen mesoporöse Porenverteilung und große Oberfläche gekennzeichnet.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren kann erfolgreich auf die Kristallisation von Zeolithaufschlämmungen angewendet werden, in denen das Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ im Bereich von 4 bis 35 liegt, während das Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ der gemäß dem in EP 906 784 beschriebenen Verfahren hergestellten Zeolithe im Bereich von 10 bis 35 liegt, da niedrigere Verhältnisse Probleme hinsichtlich der Stabilität der Aufschlämmung, die der Sprühtrocknung zugeführt werden soll, verursachen.

[0027] Die Verwendung konzentrierterer Reagenzienmischungen erhöht die Produktivität während der Synthesephase des Zeoliths und schafft konzentriertere Aufschlämmungen beim Zuführen zum Zerstäuber (ein Parameter, von dem bekannt ist, dass er die Abmessungen des zerstäubten Produktes signifikant beeinflusst).

[0028] Zeolithe, die sich besonders dafür eignen, gemäß dieser Erfindung gebunden zu werden, sind jene aus der Gruppe der MFI-, MFI/MEL- und MEL-Zeolithe, ausgewählt aus:

1) MFI-Zeolithe mit der Formel

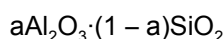


worin M ein Metall ist, ausgewählt aus Aluminium, Gallium und Eisen, worin p einen Wert von 0 bis 0,04 und q einen Wert im Bereich von 0,0005 bis 0,03 aufweist.

Insbesondere, wenn $p = 0$, ist der Zeolith Titan-Silicalit TS-1, beschrieben in US 4 410 501; Zeolithe, in denen p von 0 verschieden ist und $M = \text{Al}$, Ga und Fe, sind in EP 226 257, EP 266 825 bzw.

EP 226 258 beschrieben.

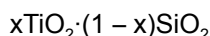
2) MFI-Zeolithe mit der Formel



worin a einen Wert von 0 bis 0,02 aufweist.

Insbesondere, wenn $a = 0$, ist der Zeolith Silicalit S-1, beschrieben in US 4 061 724; wenn a von 0 verschieden ist, ist der Zeolith ZSM-5, beschrieben in US 3 702 886 und in der neuen Veröffentlichung US 29 948.

3) MEL- oder MFI/MEL-Zeolithe mit der Formel



worin x einen Wert im Bereich von 0,0005 bis 0,03 aufweist.

Diese Zeolithe sind in BE 1 001 038 beschrieben und werden TS-2 und TS-1/TS-2 genannt.

[0029] Die bindende Phase besteht aus einem amorphen mesoporösen Silica- oder Silica-Alumina-Material, das wie in EP 340 868 und EP 812 804 beschrieben synthetisiert wird.

[0030] Sie ist daher gekennzeichnet durch eine große Oberfläche und verteiltes Porenvolumen in der mesoporösen Region.

[0031] Dies stellt sicher, dass es keine Diffusionsprobleme aufgrund von Reaktionen gibt, die typischerweise durch zeolithische, i. e. mikroporöse Materialien katalysiert werden.

[0032] Die aktive Phase, die in dem Kranz des amorphen Liganden eingeschlossen ist, bewahrt ihre spezifischen Charakteristika in vollem Umfang, da ihre Wechselwirkungen mit der bindenden Phase minimiert sind.

[0033] Die Herstellung des Zeoliths gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt durch die hydrothermale Behandlung einer Mischung, die eine Siliciumquelle, ein Tetraalkylammoniumhydroxid (TAA-OH) und gegebenenfalls Quellen von Ti und/oder Al, Ga, Fe enthält, bei autogenem Druck bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 230°C und für eine Zeitdauer von 0,5 bis 48 Stunden, wobei die Alkalimetalle abwesend sind.

[0034] Die Mischung hat die folgende Zusammensetzung, ausgedrückt als Molverhältnisse:

- $\text{Ti}/\text{Si} = 0$ bis 0,03;
- $\text{M}/\text{Si} = 0$ bis 0,04, wobei M aus Al, Ga oder Fe ausgewählt sein kann;
- $\text{TAA-OH}/\text{Si} = 0,2$ bis 0,5;
- $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 4$ bis 35.

[0035] Die Quellen für Silicium, Titan, Aluminium, Eisen, Gallium sind jene, die in US 4 410 501, EP 226 257, EP 266 825, EP 226 258 beschrieben sind.

[0036] Die TAA-OH-Quelle wird aus den in BE 1 001 038 beschriebenen ausgewählt.

[0037] Die bindende Phase des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung wird hergestellt, indem

eine Silica-Quelle, gegebenenfalls eine Aluminium-Quelle, ein Tetraalkylammoniumhydroxid bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 120°C für eine Zeitdauer von 0,2 bis 24 Stunden gemischt werden.

[0038] Die molare Zusammensetzung der Mischung ist wie folgt:

TAA-OH/SiO₂ = 0,04 bis 0,40;

– H₂O/SiO₂ = 10 bis 40;

– Al₂O₃/SiO₂ = 0 bis 0,02;

[0039] Die Quellen von Silica, Aluminium, Tetraalkylammoniumhydroxid sind die in EP 340 868 und EP 812 804 beschriebenen.

[0040] Die in der Reagenzienmischung vorhandenen Alkohole sind jene, die von der Hydrolyse der gewählten Reagenzien herrühren.

[0041] Das H₂O/SiO₂-Verhältnis = 10 bis 40 wird so gewählt, dass nach der Hydrolyse der Reagenzien ein Sol erhalten wird.

[0042] Das aus der Herstellung des oligomeren Silicamaterials resultierende Sol wird der aus der Herstellung des Zeoliths resultierenden Kristallisationsaufschlämmung zugesetzt.

[0043] Eine plastifizierende Verbindung, wie beispielsweise Polyvinylalkohol oder Methylcellulose, kann gegebenenfalls in dieser Phase zugesetzt werden.

[0044] Die relativen Mengen von oligomerem Silica-sol und Aufschlämmung, erhalten aus der Kristallisation des Zeoliths, die vermischt werden sollen, werden so berechnet, dass ein Gewichtsverhältnis von oligomerem Silicamaterial/Zeolith im Bereich von 0,05 bis 0,70 vorliegt.

[0045] Die resultierende Aufschlämmung wird für eine Zeitdauer von 1 bis 48 Stunden unter Rühren bei einer Temperatur im Bereich von 25°C bis zum Siedepunkt der Mischung behandelt. Bevorzugt: 50–70°C, 1–6 Stunden.

[0046] Die aus dem Vermischen des oligomeren Silicamaterials mit dem Zeolith resultierende Aufschlämmung wird einer Schnelltrocknung mittels Sprühtrocknung unterworfen, und das erhaltene Produkt wird calciniert.

[0047] Die Zerstäubungstests wurden mit einem Niro Mobile Minor HI-TEC Spray durchgeführt, wobei mit einer 1,5-mm-Düse zugeführt wurde.

[0048] Die Form und die Abmessungen der produzierten Katalysatoren werden mit Hilfe von SEM-Analyse (Rasterelektronenmikroskopie) an Probenabschnitten bestimmt.

[0049] Die erhaltenen Proben können als Katalysatoren verwendet werden, insbesondere für Wirbelschichtanwendungen.

[0050] Wenn die zeolithische Phase Silicalit-1 (MFI mit nur einer Silicazusammensetzung) ist, kann der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Katalysator mit Erfolg bei der katalytischen Umlagerungsreaktion von Oximen zu Amiden verwendet werden, wie der katalytischen Beckmann-Umlagerung (Umwandlung von Cyclohexano-

noxim in ε-Caprolactam).

[0051] Tatsächlich erlaubt das verwendete Formulierungsverfahren, dass die Eigenschaften der aktiven Phase unverändert bleiben.

Beispiel 1

Synthese von MFI-Zeolith mit einem Molverhältnis
H₂O/SiO₂ = 4

[0052] 19,1 Kg Tetrapropylammoniumhydroxid (TPA-OH) zu 40 Gew.-% in wässriger Lösung werden in einen 100-Liter-Autoklaven gebracht. Es werden 32,0 Kg Tetraethylorthosilicat (TEOS) zugefügt.

[0053] Die Temperatur wird auf 190°C gebracht, und man lässt die Mischung 2 Stunden bei autogenem Druck kristallisieren.

[0054] Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, und eine milchige Aufschlämmung wird aus dem Reaktor abgegeben.

[0055] 100 g Aufschlämmung werden zentrifugiert, wobei 18 g Feststoff erhalten werden, der mittels XRD als reine MFI-Phase identifiziert wird. Die Kristallisationsausbeute beträgt 100%.

Beispiel 2

Synthese der bindenden Phase.

[0056] 4,6 Kg TPAOH zu 40%, 24,2 Kg Wasser und 20,8 Kg TEOS werden nacheinander in einen 100-Liter-Autoklaven gebracht. Die Mischung wird 1 Stunde auf 60°C erhitzt, um die Hydrolyse zu fördern. Nach dem Abkühlen wird ein klares Sol abgegeben.

Beispiel 3

Herstellung des Katalysators (30% SiO₂–70% MFI).

[0057] 15,0 Kg der wie im Beispiel 1 beschrieben erhaltenen Aufschlämmung werden mit 9,5 Kg der wie im Beispiel 2 beschrieben erhaltenen Lösung vermischt. Die Mischung wird 3 Stunden auf 70°C erhitzt.

[0058] Die erhaltene Aufschlämmung wird mit Niro Mobile Minor HI-TEC Spray zerstäubt, wobei mit einer Durchflussmenge von etwa 5 l/h mit einer 1,5-mm-Düse zugeführt wird, mit einer Temperatur von 100°C beim Auslass.

[0059] Das Produkt wird am Boden der Kammer abgegeben.

[0060] Die Morphologie des Produktes, die mit Hilfe von SEM-Analyse an der geschnittenen Probe bestimmt wurde, wird in **Fig. 1a** (Vergrößerung 80x), **b** (Vergrößerung 600x) gezeigt. Man kann die spezielle Morphologie der Kügelchen sehen, die aus einem dichteren äußeren Kranz, der innen eine Phase mit niedrigerer Dichte einschließt, besteht.

[0061] **Fig. 2** illustriert das TEM-Bild (Transmissionselektronenmikroskopie) eines vergrößerten Ab-

schnittes der Kügelchen (Vergrößerung 400000x) und zeigt unterschiedliche Zusammensetzung zwischen dem äußeren Kranz, der im Wesentlichen amorph ist, und dem Inneren des Kügelchens, das im Wesentlichen kristallin ist, wie die Gegenwart von Gitterebenen zeigt, die für die zeolithische Phase typisch sind.

[0062] Der mittlere Durchmesser, bestimmt mit einem CILAS-Granulometer, beträgt 47 µm. **Fig. 3** zeigt die Kurve der Teilchengrößenverteilung der Probe vor und nach einstündiger Behandlung in Ultraschall (Branson 5200 Bath). Es ist zu beobachten, dass die Verteilung der Mikrokügelchen nach der Behandlung nicht modifiziert ist; der Katalysator hat daher gute Bruchfestigkeit.

Beispiel 4

Synthese der bindenden Phase

[0063] 3,1 Kg TPAOH zu 40%, 34,1 Kg Wasser und 27,8 Kg TEOS werden nacheinander in einen 100-Liter-Autoklaven gebracht. Die Mischung wird 1 Stunde auf 60°C erhitzt, um die Hydrolyse zu fördern. Nach dem Abkühlen wird eine klare Lösung abgegeben.

Beispiel 5

Formulierung des Katalysators (30% SiO₂–70% MFI)

[0064] 15,0 Kg der wie im Beispiel 1 beschrieben erhaltenen Aufschlammung werden mit 9,5 Kg der wie im Beispiel 4 beschrieben erhaltenen Lösung und 32 g wässriger Lösung zu 2% Polyvinylalkohol vermischt. Die Mischung wird 3 Stunden auf 70°C erhitzt.

[0065] Die erhaltene Aufschlammung wird mit Niro Mobile Minor HI-TEC Spray zerstäubt, wobei mit einer Durchflussmenge von etwa 5 l/h mit einer 1,5-mm-Düse zugeführt wird, mit einer Temperatur von 100°C beim Auslass.

[0066] Das Produkt wird am Boden der Kammer abgegeben.

[0067] Der mit CILAS bestimmte mittlere Durchmesser beträgt 54 µm.

[0068] Die mittels SEM-Analyse an der geschnittenen Probe bestimmte Morphologie des Produktes wird in **Fig. 4** gezeigt (Vergrößerung 800x).

Beispiel 6

Formulierung des Katalysators (50% SiO₂–50% MFI).

[0069] 9,2 Kg der wie im Beispiel 1 beschrieben erhaltenen Aufschlammung werden mit 13,9 Kg der wie im Beispiel 4 beschrieben erhaltenen Lösung vermischt. Die Mischung wird 3 Stunden auf 70°C erhitzt.

[0070] Die erhaltene Aufschlammung wird mit Niro Mobile Minor HI-TEC Spray zerstäubt, wobei mit ei-

ner Durchflussmenge von etwa 3 l/h mit einer 1,5-mm-Düse zugeführt wird, mit einer Temperatur von 110°C beim Auslass.

[0071] Das Produkt wird am Boden der Kammer abgegeben.

[0072] Der mittels CILAS bestimmte mittlere Durchmesser beträgt 62 µm.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Synthese von MFI-Zeolith mit einem Molverhältnis H₂O/SiO₂ = 17

[0073] 43,8 Kg TPA-OH zu 14 Gew.-% in wässriger Lösung werden in einen 100-Liter-Autoklaven gebracht. 26,1 Kg TEOS werden hinzugefügt.

[0074] Die Temperatur wird auf 190°C gebracht, und man lässt die Mischung 2 Stunden bei autogenem Druck kristallisieren.

[0075] Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, und aus dem Reaktor wird eine milchige Aufschlammung abgegeben.

[0076] 100 g der Aufschlammung werden zentrifugiert, wobei man 11 g Feststoff erhält, der mittels XRD als reine MFI-Phase identifiziert wird. Die Kristallisationsausbeute beträgt 100%.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Formulierung des Katalysators gemäß EP 906 784 (30% SiO₂–70% MFI).

[0077] 22,0 Kg der wie im Beispiel 7 beschrieben erhaltenen Aufschlammung werden mit 3,5 Kg TEOS vermischt. Die Mischung wird 3 Stunden auf 70°C erhitzt.

[0078] Die erhaltene Aufschlammung wird mit Niro Mobile Minor HI-TEC Spray zerstäubt, wobei mit einer Durchflussmenge von etwa 5 l/h mit einer 1,5-mm-Düse zugeführt wird, mit einer Temperatur von 110°C am Auslass.

[0079] Das Produkt wird vom Boden der Kammer abgegeben.

[0080] Der mittels CILAS bestimmte mittlere Durchmesser beträgt 43 µm.

[0081] Die mit Hilfe von SEM-Analyse an der geschnittenen Probe bestimmte Morphologie des Produktes wird in **Fig. 5** (Vergrößerung 160x) gezeigt.

[0082] Es werden keine Trennungszonen zwischen der amorphen Phase und der kristallinen Phase beobachtet. Es ist zu sehen, dass sowohl vollkommen kompakte Kügelchen als auch innen hohle Kügelchen vorhanden sind.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

[0083] 5 Kg der wie in Beispiel 1 beschrieben erhaltenen Aufschlammung werden mit 1,3 Kg TEOS vermischt. Die Mischung wird 3 Stunden auf 70°C erhitzt. Es wird eine heterogene Mischung erhalten, die

nicht umgerührt und daher nicht der Sprühtrocknung zugeführt werden kann.

[0084] Die Art der in EP 906 784 beschriebenen Herstellung kann auf die Kristallisationsaufschlämmung angewendet werden, die mit der im Beispiel 1 beschriebenen Synthese erhalten wird.

Beispiel 10

Katalytischer Test

[0085] Der im Beispiel 5 hergestellte Katalysator wird in einem Glasreaktor (Länge 20 cm, Innendurchmesser 1 cm) gebracht, der in Stickstoff auf 350°C vorgeheizt und 1 Stunde getrocknet wurde. Dann wird eine Mischung von Methanol/Toluol mit einem Molverhältnis 1/1 30 Minuten auf den Katalysator gebracht. Anschließend wird der katalytische Test gestartet, indem eine Mischung von Cyclohexanon-oxim/Methanol/Toluol/N₂ (Molverhältnis 1/10/10/8), die vorehitzt und verdampft wurde (WHSV bezogen auf Cyclohexanon-oxim = 4,5 h⁻¹), zugeführt. Die Temperatur des Katalysatorbettes wird auf 350°C gehalten. Die Mischung der aus dem Reaktor ausströmenden Produkte wird kondensiert und gaschromatographisch analysiert.

[0086] **Fig. 6** zeigt Umwandlungsprofile (C%) und Selektivität (S%).

Patentansprüche

1. Verfahren für die Herstellung von zeolithischen Katalysatoren, basierend auf dem Schnelltrocknen einer wässrigen Dispersion, umfassend kristallinen Zeolith, oligomeres Silicamaterial und Tetraalkylammoniumhydroxid, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige Dispersion hergestellt wird, indem man direkt die Suspension, welche aus der Synthese von Zeolith resultiert, mit einem oligomeren Silicasolmaterial, welches aus der Hydrolyse eines Tetraalkylorthosilikats in Gegenwart von Tetraalkylammoniumhydroxid erhalten wird, mischt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Zeolith hergestellt wird mittels einer hydrothermalen Behandlung bei autogenem Druck und einer Temperatur im Bereich von 150 bis 230 °C in einer Zeit im Bereich von 0,5 bis 48 Stunden, ohne Alkalimetalle, aus einer Mischung, enthaltend eine Siliziumquelle, Tetraalkylammoniumhydroxid (TAA-OH) und gegebenenfalls Quellen für Titan und/oder Aluminium, Gallium, Eisen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin die Mischung, die der hydrothermalen Behandlung unterworfen wird, folgende Zusammensetzung aufweist, ausgedrückt in Molverhältnissen:

– Ti/Si = 0–0,03;

– M/Si = 0–0,04, worin M ausgewählt sein kann aus Al, Ga oder Fe;

– TAA-OH/Si = 0,2–0,5

– H₂O/Si = 4–35.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin das oligomere Silicamaterial hergestellt wird mittels Hydrolyse bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 120 °C und während einer Zeit im Bereich von 0,2 bis 24 Stunden aus einer Mischung, umfassend eine Silicaquelle, gegebenenfalls eine Aluminiumquelle, ein Tetraalkylammoniumhydroxid, mit der folgenden molaren Zusammensetzung:

– TAA-OH/SiO₂ = 0,04–0,40

– H₂O/SiO₂ = 10–40

– Al₂O₃/SiO₂ = 0–0,02.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin die relativen Mengen des oligomeren Silicasolmaterials und der Suspension, welche aus der Synthese des Zeolith resultiert, berechnet werden, so dass sie ein Gewichtsverhältnis von oligomerem Silicamaterial zu Zeolith im Bereich von 0,05 bis 0,70 aufweisen.

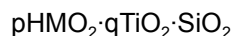
6. Verfahren nach Anspruch 1, worin die wässrige Dispersion, welche kristallinen Zeolith, oligomeres Silicamaterial und Tetraalkylammoniumhydroxid umfasst, unter Rühren bei einer Temperatur im Bereich von 25 °C bis zum Siedepunkt der Mischung während einer Zeitdauer von 1 bis 48 Stunden behandelt wird, dann einer Schnelltrocknung mittels Sprühtrocknen unterworfen wird und die resultierenden Mikrokügelchen kalziniert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin die wässrige Dispersion bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 70 °C während einer Zeitdauer im Bereich von 1 bis 6 Stunden behandelt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Zeolithe ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus MFI, MEL oder MFI/MEL Zeolithen.

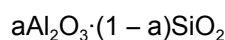
9. Verfahren nach Anspruch 8, worin die Zeolithe ausgewählt sind aus der Gruppe, welche besteht aus:

– MFI Zeolithe mit der Formel



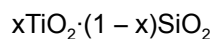
worin M ein Metall ist, ausgewählt aus Aluminium, Gallium und Eisen, worin p einen Wert von 0 bis 0,04 und q einen Wert im Bereich von 0,0005 bis 0,03 aufweist;

– MFI Zeolithe mit der Formel



worin a einen Wert aufweist im Bereich von 0 bis 0,02;

– MEL oder MFI/MEL Zeolith mit der Formel



worin x einen Wert im Bereich von 0,0005 bis 0,03 aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin der MFI Zeolith ausgewählt ist aus Titan-Silikalit TS-1, Silikalit S-1, ZSM-5 und die MEL oder MFI/MEL Zeolithe ausgewählt sind aus TS-2 und TS-1/TS-2 Zeolithen.

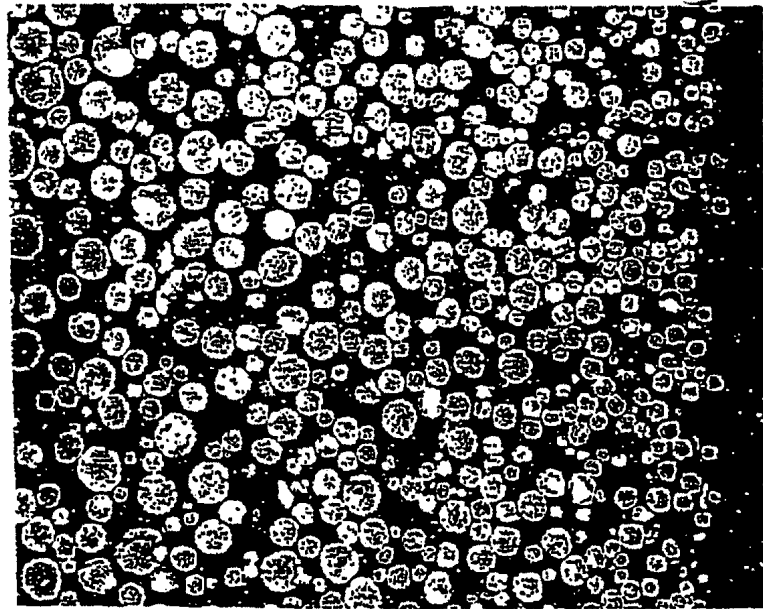
11. Zeolithischer Katalysator in der Form von Mikrokügelchen, deren Abmessungen von 5 bis 300 µm reichen, gekennzeichnet durch einen äußeren Kranz aus im Wesentlichen amorphem Silicamaterial, welches innen eine im Wesentlichen kristalline Phase niedriger Dichte einschließt, und welche ein Gewichtsverhältnis von oligomerem Silica/Zeolith im Bereich von 0,05 bis 0,7 aufweist, welche erhalten werden kann durch das Verfahren gemäß Anspruch 1.

12. Katalytisches Verfahren, ausgeführt in Gegenwart des Katalysators gemäß Anspruch 11.

13. Verfahren für die Herstellung von Amiden aus Oximen, durchgeführt in Gegenwart eines Katalysators gemäß Anspruch 11, worin der Zeolith Silikalit S-1 ist.

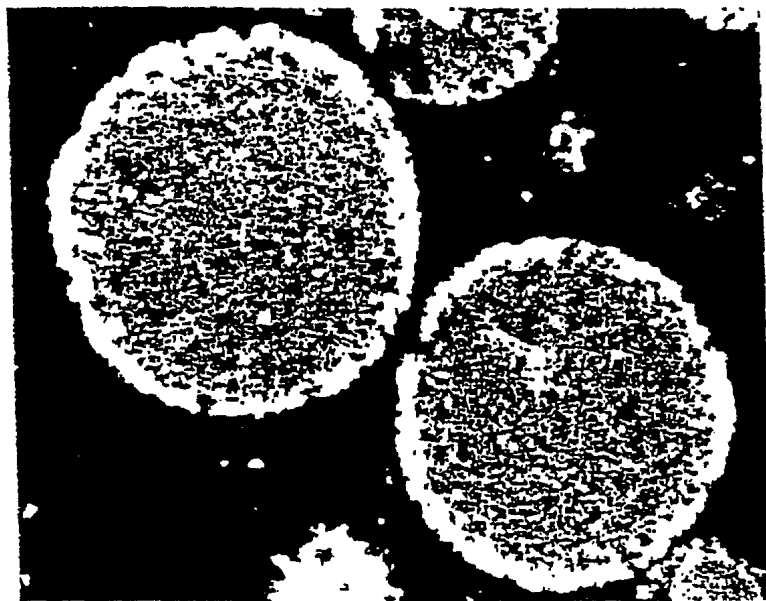
Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Fig.1A



80x1

Fig.1B



600x



Fig.2

Fig.3

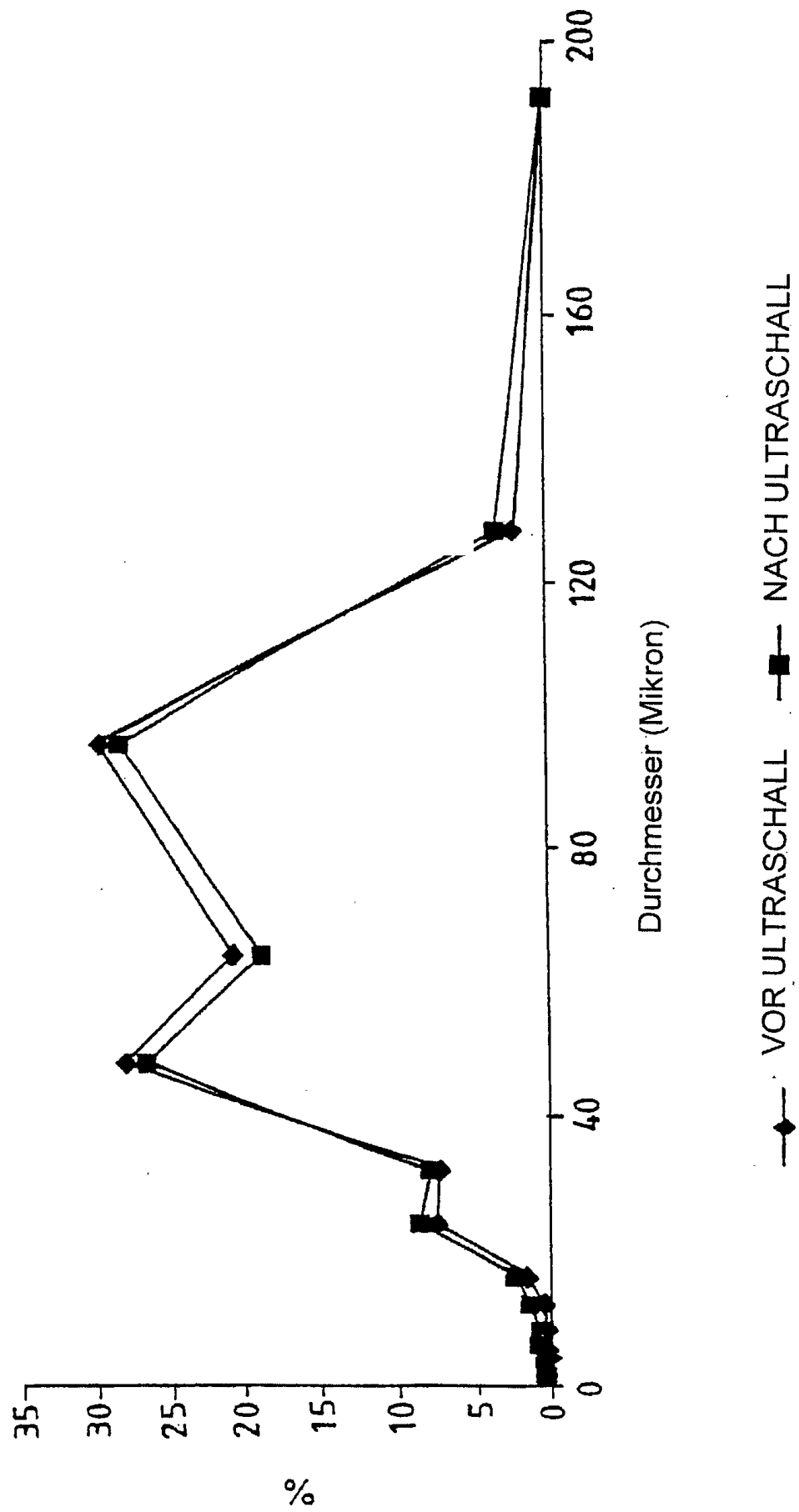
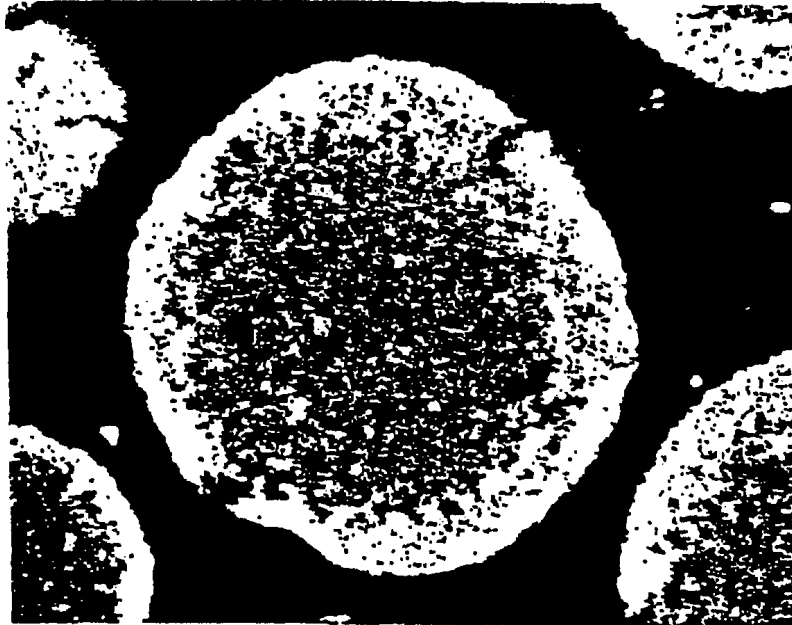


Fig.4



800X

Fig.5

