



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH

703 845 A2

(19)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **C01B** **25/36** (2006.01)
C01B 39/54 (2006.01)
C01B 37/04 (2006.01)

(12) **PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer:	01562/11	(71) Anmelder: Süd-Chemie AG, Lenbachplatz 6 80333 München (DE)
(22) Anmeldedatum:	19.09.2011	(72) Erfinder: Dr. Silke Sauerbeck, 83052 Bruckmühl (DE) Dr. Rolf Kurzhals, 06188 Queis (DE) Dirk Täschner, 06746 Bitterfeld (DE)
(43) Anmeldung veröffentlicht:	30.03.2012	
(30) Priorität:	22.09.2010 DE 10 2010 046 245.4	(74) Vertreter: Stolmar & Partner c/o Gernot Springer, Ryf 93 3280 Murten (CH)

(54) **Herstellung von Alumo-Phosphaten unter Rückgewinnung von Templaten.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Alumo-Phosphaten unter Rückgewinnung von Templaten, umfassend die Schritte des

- Bereitstellens einer Reaktionsmischung aus einer Aluminium-Quelle, einer Phosphat-Quelle und eines Templats in Wasser,
 - Umsetzens der Edukte unter hydrothermalen Bedingungen in einem Reaktor zu einem Alumo-Phosphat,
 - Entspannens des Drucks im Reaktor und Auffangen eines aus dem Reaktor entweichenden Templat haltigen Gemisches,
 - Separierens des Templats vom Gemisch,
 - Rückführens des Templats in Schritt a),
- wodurch sich ein kostengünstigeres und umweltfreundliches Verfahren ergibt, da unter Rückgewinnung von Templaten erneut Alumo-Phosphate erhalten werden können.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Alumo-Phosphaten unter Rückgewinnung von Templaten.

[0002] Die strukturelle Einteilung von porösen Alumo-Phosphaten erfolgt gemäss der «Structure Commission of the International Zeolite Association» aufgrund ihrer Porengrössen entsprechend den IUPAC-Regeln (International Union of Pure and Applied Chemistry). Die kristallinen Substanzen werden in mehr als zweihundert verschiedenen Verbindungen in zwei Dutzend verschiedenen Strukturen (Topologien) erhalten. Klassifiziert in klein-, mittel-, und grossporige Verbindungen, weisen sie Porengrössen von 0,3 nm bis 0,8 nm auf. Die charakteristische Porengrösse wird bei der Synthese neben den Syntheseparametern wie pH, Druck und Temperatur, auch durch die verwendeten organischen strukturdirigierenden Template beeinflusst.

[0003] Verwendung finden Alumo-Phosphate als Absorptionsmittel, als aktive und selektive Katalysatorkomponenten für Prozesse bei der Raffination von Erdöl, in der stationären und mobilen Abgasreinigung, sowie bei Umwandlungsreaktionen von Oxygenaten oder Aromaten, u.v.m.

[0004] Die Gerüststrukturen der Alumo-Phosphate sind aus regelmässigen, dreidimensionalen Raumnetzwerken mit charakteristischen Poren und Kanälen aufgebaut, die ein-, zwei- oder dreidimensional miteinander verknüpft sein können. Die kalzinieren Strukturen sind aus eckenverknüpften Tetraedereinheiten (AlO_4 , PO_4 , ggf. SiO_4) aufgebaut, bestehend aus jeweils vierfach von Sauerstoff koordiniertem Aluminium und Phosphor, sowie ggf. Silizium (SAPO). Die Tetraedereinheiten werden als primäre Baueinheiten bezeichnet, deren Verknüpfung zur Bildung von sekundären Baueinheiten (Poren, Kanäle etc.) führt.

[0005] In Alumo-Phosphaten herrscht aufgrund der ausgeglichenen Anzahl an Aluminium- und Phosphoratomen Ladungsneutralität. Durch isomorphen Austausch von Phosphor mit Silizium entstehen in Silico-Alumo-Phosphaten (SAPO) überzählige negative Ladungen, die durch Einlagerung von zusätzlichen Kationen in das Poren- und Kanalsystem ausgeglichen werden. Der Grad des Phosphor-Silizium-Austauschs bestimmt so die Anzahl der zum Ausgleich benötigten Kationen, und somit die maximale Beladung der Verbindung mit positiv geladenen Kationen, z.B. Wasserstoff- oder Metallionen. Durch die Einlagerung der Kationen werden die katalytischen Eigenschaften der Alumo-Phosphate bestimmt, und können durch gezielten Ionenaustausch hinsichtlich ihrer Aktivität und Selektivität als Katalysatorkomponenten verbessert werden.

[0006] Metall-ausgetauschte Alumo-Phosphate finden aufgrund ihrer vielfältigen katalytischen Eigenschaften verschiedene Verwendungen. Bekannt sind metall-ausgetauschte Alumo-Phosphate mit Silizium (SAPO), Eisen (FeAPO), Titan (TiAPO), Chrom (CrAPO), Mangan (MnAPO), Gallium (GaAPO), Zink (ZnAPO), Cobalt (CoAPO), Nickel (NiAPO) u.v.m.

[0007] Alumo-Phosphate können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Meist werden diese durch hydrothermale Kristallisation hergestellt, ausgehend von reaktiven Aluminium-, Phosphat- oder Silizium-Quellen (im Falle von Silico-Alumo-Phosphaten).

[0008] Im Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Alumo-Phosphaten bekannt, in denen strukturdirektierende Template eingesetzt werden. Durch die Zugabe von Templaten können so die gewünschten Strukturen erhalten werden.

[0009] So beschreibt die DE 3 873 726 T2 ein Verfahren zur Herstellung von nicht-zeolithischen Molekularsieben, ausgehend von vorgeformten Körpern aus Tonerde oder Silica-Tonerde unter Zugabe diverser Oxide und organischer Template. Die US 4 440 871 beschreibt ein Hydrothermal-Verfahren, um substituierte Alumo-Phosphate, Silico-Alumo-Phosphate, ausgehend von Silizium, Aluminium und Phosphor in Anwesenheit von organischen, strukturdirektierenden Templaten zu erhalten. Metall-ausgetauschte Alumo-Phosphate können gemäss der EP 0 132 708 in Anwesenheit von Metallen, Aluminium-, und Phosphor-Quellen mittels Templaten erhalten werden. Auch die EP 0 159 624 B2 beschreibt die Darstellung von metall-ausgetauschten Silico-Alumo-Phosphaten mittels Hydrothermal-Synthese, ausgehend von entsprechenden Silizium-, Aluminium- und Phosphat-Quellen sowie strukturdirektierenden Templaten.

[0010] Als strukturdirektierende Template werden stickstoffhaltige organische und anorganische Substanzen verwendet, u.a. quaternäre Ammonium-Kationen, Amine (primäre, sekundäre, tertiäre oder cyclische), Azine, Imine oder Alkanolamine u.a. Weiter können auch verschiedene Metall-Komplexe oder ionische Flüssigkeiten eingesetzt werden, die gleichzeitig Template und Lösungsmittel sind.

[0011] Template-Moleküle werden in die Poren der Alumo-Phosphate eingelagert, und beeinflussen so die Grösse der sekundären Baueinheiten bei der Synthese. Dabei kann die Verwendung eines gleichen Templates zur Bildung von verschiedenen Alumo-Phosphat Strukturen führen, bzw. durch die Verwendung verschiedener Template die gleiche Struktur erhalten werden.

[0012] Bei diesen Verfahren, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, ist jedoch von Nachteil, dass sehr grosse Mengen an strukturdirektierenden Templaten eingesetzt werden müssen. Dabei bleibt ein grosser Teil des eingesetzten Templates in der Mutterlauge beim Abtrennen der Produkte zurück, die anschliessend verworfen wird. Weiter ist im Poren- und Gerüstsystem der kristallinen Alumo-Phosphate noch viel Template enthalten, das erst aufwendig durch Kalzinieren bei hohen Temperaturen (350 °C - 500 °C) oder Absorption (EP 1 873 470 A2) in einem weiteren Arbeitsschritt entfernt werden muss.

[0013] Es bestand daher ein Bedarf, ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen Alumo-Phosphaten mittels Templat-Synthese bereitzustellen, bei dem der Verbrauch an organischen strukturdirektierenden Templaten gering ist und mit dem Template effizient und kostengünstig ohne zusätzlichen Aufwand aus dem Synthesegemisch zurückgewonnen werden können.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Alumo-Phosphaten zur Verfügung zu stellen, das unter geringem Verbrauch von Templaten die Synthese von kristallinen Alumo-Phosphaten ermöglicht.

[0015] Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Alumo-Phosphaten gelöst umfassend die Schritte des

- a) Bereitstellens einer Reaktionsmischung aus einer Aluminium-Quelle, einer Phosphat-Quelle und eines Templates in Wasser,
- b) Umsetzens der Edukte unter hydrothermalen Bedingungen in einem Reaktor zu einem Alumo-Phosphat,
- c) Entspannens des Drucks im Reaktor und Auffangens eines aus dem Reaktor entweichenden Templat-haltigen Gemisches,
- d) Separierens des Templates vom Gemisch,
- e) Rückführens des Templates in Schritt a).

[0016] Überraschenderweise können bis zu 50% des eingesetzten Templates aus der Reaktionsmischung durch ein Entspannen zurück gewonnen, und erneut zur Herstellung von Alumo-Phosphaten eingesetzt werden.

[0017] Das im Gemisch enthaltene Templat wird unter Separieren vom Kondensat getrennt, erhalten und kann in den Schritt a) des erfindungsgemässen Verfahrens rückgeführt werden.

[0018] Unter Alumo-Phosphaten (allgemeine Formel $(\text{AlPO}_4)_n$) werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung mikroporöse Alumo-Phosphate verstanden.

[0019] Darunter werden Alumo-Phosphate (AlPO) des folgenden Typs verstanden: AlPO-5, AlPO-8, AlPO-1.1, AlPO-16, AlPO-17, AlPO-18, AlPO-20, AlPO-31, AlPO-34, AlPO-35, AlPO-36, AlPO-37, AlPO-40, AlPO-41, AlPO-42, AlPO-44, AlPO-47, AlPO-56. Besonders bevorzugt ist AlPO-5.

[0020] Unter dem Begriff Alumo-Phosphat wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung, gemäss der Definition der International Mineralogical Association (D. S. Coombs et al., Can. Mineralogist, 35, 1997-, 1571), eine kristalline Substanz aus der Gruppe der Alumo-Phosphate mit Raumnetzstruktur verstanden. Vorliegende Alumo-Phosphate werden nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) und der «Structure Commission of the International Zeolite Association» aufgrund ihrer Porengrösse eingeteilt. Die Raumnetzstruktur weist charakteristische Poren und Kanäle auf, die wieder über eckenverknüpfte Tetraeder (AlO_4 , SiO_4 , PO_4) ein-, zwei- oder dreidimensional miteinander verbunden sein können. Die Al/P/Si-Tetraeder werden als primäre Baueinheiten bezeichnet, deren Verknüpfung zur Bildung von der typischen Gerüststruktur führt.

[0021] Ausgehend von Alumo-Phosphaten werden durch isomorphen Austausch von Phosphor beispielsweise mit Silizium sogenannte Silico-Alumo-Phosphate erhalten, die der allgemeinen Formel $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ (wasserfrei) entsprechen.

[0022] Besonders geeignet sind Alumo-Phosphate, die einen teilweisen Ersatz von Phosphor durch Silizium aufweisen, mit einem Si/(Al+P)-Verhältnis von 0,01 : 1 bis 0,5 : 1, bevorzugt von 0,02 : 1 bis 0,2 : 1.

[0023] In einer Ausführungsform der Erfindung können mikroporöse Silico-Alumo-Phosphate (SAPO) des folgenden Typs eingesetzt werden, SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-31, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-48, SAPO-56. Besonders bevorzugt sind SAPO-5, SAPO-11, SAPO-34.

[0024] Ein Teil des Phosphors der erfindungsgemässen Alumo-Phosphate kann auch durch Titan, Eisen, Mangan, Kupfer, Kobalt, Chrom, Zink und/oder Nickel ersetzt werden. Diese werden üblicherweise als, FeAPOs, TiAPOs, MnAPOs, CuAPOs, CoAPOs, CrAPOs, ZnAPOs, CoAPOs oder NiAPOs bezeichnet. Besonders geeignet sind die Typen MAPO-5, MAPO-8, MAPO-11, MAPO-16, MAPO-17, MAPO-18, MAPO-20, MAPO-31, MAPO-34, MAPO-35, MAPO-36, MAPO-37, MAPO-40, MAPO-41, MAPO-42, MAPO-44, MAPO-47, MAPO-48, MAPO-56 (mit M = Ti, Fe, Mn, Cu, Co, Cr, Zn, Ni).

[0025] Neben Silizium können die erfindungsgemässen Alumo-Phosphate noch weitere Metalle aufweisen. Als besonders vorteilhaft erweist sich der Ionentausch mit Titan, Eisen, Mangan, Kupfer, Kobalt, Chrom, Zink und Nickel. Besonders geeignet sind TiSAPO, FeSAPO, MnSAPO, CuSAPO, CoSAPO, CrSAPO, ZnSAPO, NiSAPO.

[0026] Erfindungsgemäss können die SAPOs auch dotiert vorliegen, bei denen Metall im Gerüst eingebaut ist. Als besonders vorteilhaft erweisen sich Dotierungen mit Titan, Eisen, Mangan, Kupfer, Kobalt, Chrom, Zink und Nickel. Besonders geeignet sind FeAPSO, TiAPSO, MnAPSO, CuAPSO, CrAPSO, ZnAPSO, CoAPSO und NiAPSO.

[0027] Diese können als mikroporöse MAPSOs vorliegen (M = Ti, Mn, Cu, Cr, Zn, Co, Ni), wie MAPSO-5, MAPSO-8, MAPSO-11, MAPSO-16, MAPSO-17, MAPSO-18, MAPSO-20, MAPSO-31, MAPSO-34, MAPSO-35, MAPSO-36, MAPSO-37, MAPSO-40, MAPSO-41, MAPSO-42, MAPSO-44, MAPSO-47, MAPSO-56. Besonders bevorzugt werden MAPSO-5, MAPSO-11 oder MAPSO-34 eingesetzt.

[0028] Ein erfindungsgemässes Alumo-Phosphat kann weiter mindestens ein weiteres Metall enthalten sein, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Silizium, Titan, Eisen, Mangan, Kupfer, Kobalt, Chrom, Zink, und Nickel. Durch den Einbau eines oder mehrerer weiterer Metalle verbessern sich noch die Adsorptionseigenschaften der Alumo-Phosphate. Diese werden üblicherweise als SiMAPOs, FeMAPOs, TiMAPOs, MnMAPOs, CuMAPOs, CoMAPOs, CrMAPOs, ZnMAPOs oder NiMAPOs bezeichnet.

[0029] Weiter können auch Zeolithe nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhalten werden. Zeolithe weisen insbesondere Hohlräume auf, neben Kanälen, die für jeden Zeolithen charakteristisch sind. Die Zeolithe werden gemäss ihrer Topologie in verschiedene Strukturen eingeteilt. Das Zeolithgerüst enthält offene Hohlräume in Form von Kanälen und Käfigen, die normalerweise mit Wassermolekülen und zusätzlichen Gerüstkationen besetzt sind, die ausgetauscht werden können. Auf ein Aluminiumatom kommt eine überschüssige negative Ladung, die durch Kationen kompensiert wird. Das Innere des Porensystems stellt die katalytisch aktive Oberfläche dar. Je mehr Aluminium und je weniger Silizium ein Zeolith enthält, desto dichter ist die negative Ladung in seinem Gitter und desto polarer ist seine innere Oberfläche. Die Porengrösse und Struktur wird neben den Parametern bei der Herstellung (d.h. der Verwendung und der Art von Templaten, pH, Druck, Temperatur, Anwesenheit von Impfkristallen) durch das Si/Al-Verhältnis bestimmt, das den grössten Teil des katalytischen Charakters eines Zeolithen bestimmt.

[0030] Durch die Anwesenheit von zwei- oder dreiwertigen Kationen als Tetraederzentrum im Zeolithgerüst erhält der Zeolith eine negative Ladung in Form von sogenannten Anionenstellen, in deren Nachbarschaft sich die entsprechenden Kationenpositionen befinden. Die negative Ladung wird durch den Einbau von Kationen in die Poren des Zeolithmaterials kompensiert.

[0031] In einem reinen nicht-ionenausgetauschten Zeolithen sind das in der Regel H^+ -Ionen, die Brönsted-saure-Eigenschaften induzieren, die aber auch gegen andere M^+ -Ionen im Gitter ausgetauscht werden können. Bei den klassischen Al-haltigen Zeolithen sind diese dreiwertigen Kationen, die eine Brönsted-Azidität induzieren, Al^{3+} -Ionen. Dementsprechend enthalten reine Silikate und Titan-Silikate keine Brönsted-Azidität und keine Möglichkeit H^+ -Ionen gegen andere Ionen auszutauschen.

[0032] Die Zeolithe werden hauptsächlich nach der Geometrie der Hohlräume unterschieden, die durch das starre Netzwerk der SiO_4/AlO_4 -Tetraeder gebildet werden. Die Eingänge zu den Hohlräumen werden von 8, 10 oder 12 Ringen gebildet, wobei es sich entsprechend um eng-, mittel- oder weitporige Zeolithe handelt. Bestimmte Zeolithe zeigen einen gleichförmigen Strukturaufbau, z.B. die ZSM-5- oder die MFI-Topologie, mit linearen oder Zickzack-förmig verlaufenden Kanälen. Bei anderen schliessen sich hinter den Porenöffnungen grössere Hohlräume an, z.B. bei den Y- oder A-Zeolithen, mit den Topologien FAD und LTA.

[0033] Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Zeolithen, ist dieser aus einer Gruppe ausgewählt, bestehend aus AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER, KFI, LTA, LTL, MAZ, MOR, MEL, MTW, LEV, OFF, TON und CHA.

[0034] Grundsätzlich kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung jeder beliebige Zeolith verwendet werden, insbesondere jeder 10- und 12-Ring-Zeolith. Erfindungsgemäss bevorzugt sind jedoch Zeolithe, die aus der Gruppe der Topologien AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER, KFI, LTA, LTL, MAZ, MFI, MOR, MEL, MTW, LEV, OFF, TON und CHA ausgewählt sind, wobei die Topologien BEA, MFI, FER, MOR, MTW und CHA ganz besonders bevorzugt sind.

[0035] Unter «Templat» werden erfindungsgemäss vorwiegend organische und anorganische Stickstoff-haltige Verbindungen verstanden, die als strukturdirektierende Agentien (SDA) der Reaktionsmischung beigelegt werden, um so kristalline Alumo-Phosphate zu erhalten. Strukturdirektierende Template beeinflussen die Bildung des Kristallgitters während der Synthese. Sie unterstützen das Kristallwachstum, da sich die Tetraedereinheiten (AlO_4 , PO_4 , SiO_4) an die Templatmoleküle anlagern, und so die Vorstufe für die charakteristische Gerüststruktur bilden. Desweiteren wird durch eine Templat-zugabe auch das chemische Potential verändert, wodurch die Energie, die zur Gitterbildung aufgewendet werden muss, durch Einlagerung der Template während der Synthese herabgesetzt wird. Diese energetische Stabilisierung wird durch Wechselwirkungen zwischen dem Templat und den Tetraedereinheiten erzielt (wie Wasserstoffbrückenbindungen, Van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische und London Wechselwirkungen). Somit wirken die Grösse, die Form und die chemischen Eigenschaften der Template auf die resultierende Struktur ein, da durch das Templat eine spezielle Gerüststruktur mit Poren und Kanälen ausgebildet und stabilisiert wird.

[0036] Der Einfluss des Templats bei der Kristallbildung von Alumo-Phosphaten hängt weiter von dessen Löslichkeit und Stabilität unter den entsprechenden hydrothermalen Synthesebedingungen ab. Die strukturdirektierende Wirkung kann sowohl von beigefügten organischen als auch anorganischen Molekülen induziert werden, die ladungsneutral oder ionisch vorliegen können.

[0037] Dabei gilt es zwischen «echten» strukturdirektierenden Templaten wie etwa dem Tetrapropylammonium-Kation zu unterscheiden, und solchen Templaten, die nur als «Porenfüller» dienen. In Abhängigkeit vom Silizium-Gehalt kann bei SAPOs beispielsweise das entstehende Kristallgitter über hydrophobe Wechselwirkungen mit Porenfüllern wie langkettigen, bifunktionellen Aminen, voluminösen Aminen oder Alkoholen stabilisiert werden.

[0038] Verwendung als Templat finden daher Ammonium-Salze, quaternäre Ammoniumsalze, (primäre, sekundäre, tertiäre oder cyclische) Amine, Alkanolaminen, Azine, Diamine, heterocyclische stickstoffhaltige Substanzen, Alkyl-substituierte Amine, Alkanolamine, Imine.

[0039] Die Template werden dabei ausgewählt aus einer Gruppe, bestehend aus: Tetramethylammonium-, Tetraethylammonium-, Tetrapropylammonium-, Tetrabutylammonium-, n-Butylammonium-, hydroxid-, -fluorid-, -chlorid-, -bromid-, -iodid-, -nitrat-, Di-n-propylamin, Tripropylamin, Triethylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Polyamine, 1,6-Hexandiamin, 1,3-Propandiamin, Triethylenetetramin-, hydroxid-, -fluorid-, -chlorid-, -bromid-, -iodid-, -nitrat-, Piperidin, Cyclohexylamin, 2-Methylpyridin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Diethylethanolamin, Dicyclohexylamin, N,N-Dimethylethanolamin, Cholin, N,KP-Dimethylpiperazin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N-Methyldiethanolamin, N-Methylethanolamin, N-Methylpiperidin, Chinuclidin, N, ISP -Dimethyl-1, 4-diazabicyclo [2,2,2] octanion, Di-n-butylamin, Neopentylamin, Di-n-pentylamin, Isopropylamin, t-Butylamin, n-Butylamin, Ethylendiamin, Pyrrolidin, 2-Imidazolidon, Hexamethylimin, 4, 4-dimethyl-4-a'zoniatricyclo[5.2.2.02,6]undec-8-ene hydroxid (OSDA).

[0040] Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird als Templat jedoch Triethylamin (TEA) verwendet.

[0041] Weiter werden unter Templaten auch andere organische Verbindungen wie Polymere, Alkohole (ein und mehrwertige Alkohole), Ketone, Polyethylenglykol oder schwefelhaltige Verbindungen verstanden.

[0042] Unter hydrothermalen Bedingungen wird im Folgenden verstanden, dass in einem Reaktor bei einem Druck von 1 Bar bis 50 Bar, bevorzugt bei 1 Bar bis 25 Bar bei einer Temperatur von 50 bis 300 °C bevorzugt bei 70 °C bis 250 °C über einen Zeitraum von wenigen Stunden 1 h bis 24 h bis hin zu mehreren Tagen 1 d bis 10 d, die Umsetzung von einer Aluminiumquelle, einer Phosphatquelle, und ggf. einer Siliziumquelle sowie ggf. Metallen M (mit M = Ti, Fe, Mn, Cu, Co, Cr, Zn, Ni) zusammen mit organischen strukturdirektierenden Templaten in einer wässrigen, Lösung stattfindet. Durch die Zugabe der Template wird bei den angelegten hydrothermalen Bedingungen die gewünschte Poren- und Gerüststruktur um die entsprechenden Templatmoleküle «herumgebaut», d.h. sie wirken als Kristallisationskeime. Durch die Variation der hydrothermalen Bedingungen wie Druck und Temperatur kann die Gerüststruktur weiter beeinflusst werden.

[0043] Durch zusätzliche Einwirkung von Mikrowellenstrahlung lässt sich die Korngrösse der kristallinen Alumo-Phosphate verringern, wodurch nanopartikuläre Alumo-Phosphate erhalten werden.

[0044] Ein erfindungsgemässer Reaktor ist beispielsweise ein druckdichter, beheizbarer, zylindrischer Druckbehälter aus Stahl. Der Reaktor kann weiter mit einer Rührwelle und Rührorganen ausgestattet sein. Wahlweise weist der Reaktor eine Hebe- und Senk-Vorrichtung auf.

[0045] Das Fassungsvermögen eines derartigen Reaktors beträgt 1 Liter bis 200 Liter, kann aber auch 1000 bis 100 000 l betragen.

[0046] Dieser kann bei Temperaturen zwischen 70 °C bis 250 °C, beispielsweise via Elektroheizung, im Ölbad oder im Dampf und bei einem Druckbereich von 1 bar bis 100 bar betrieben werden. Der Reaktor kann beispielsweise mit einem Sicherheits-Hochdrucksystem mit Schnellverschluss, druckdichten Ventilen und klassischem Doppelmantel ausgestattet sein.

[0047] Erfindungsgemäss kann als Aluminium-Quelle Aluminiumoxid, Pseudobönnit, Natriumaluminat, Alumosilikate etc. verwendet werden.

[0048] Weiter kann in dem erfindungsgemässen Verfahren als Phosphat-Quelle jedes Phosphoroxid, Hydrogen/Dihydrogenphosphat, Phosphorsäure etc. in entsprechender Reinheit verwendet werden. Sowie Metall-Phosphate MPO_4 mit $M = Li, Na, K, Ca, Mg, Sr, B, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Zn, Pb, Ti, Fe, Mn, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Co, Cr, Zn, Ni, Rh, Ru, Te, Tl$.

[0049] Die für die Synthese verwendeten Metall-Verbindungen können als Oxide, Salze mit anorganischen oder organischen Resten eingesetzt werden, in Abhängigkeit der Reaktionmischung, damit eine gute Löslichkeit sichergestellt wird.

[0050] In dem erfindungsgemässen Verfahren kann jede Siliziumquelle, wie SiO_2 -Pulver, Silica-Sole, Alumosilicate, etc. eingesetzt werden.

[0051] Zur Bestimmung der durchschnittlichen Teilchengrösse des SiO_2 -Pulvers wurde ein Malvern Mastersizer (von Malvern Instruments GmbH, Deutschland, erhalten) verwendet. Für die Messung wurde das SiO_2 -Pulver in analysenreinem n-Hexan vorgelegt.

[0052] Erfindungsgemäss kann das SiO_2 auch in einer Reinheit von $\geq 99,99\%$ eingesetzt werden. Dabei ist von besonderem Vorteil, dass durch die Verwendung Silico-Alumo-Phosphate erhalten werden, die besonders hohe Temperaturstabilität bei hohen Temperaturen aufweisen.

[0053] Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens weist das SiO_2 -Pulver eine BET-Oberfläche von $35 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $70 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Weiter bevorzugt weist das SiO_2 -Pulver eine BET-Oberfläche von $40 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $65 \text{ m}^2/\text{g}$, weiter bevorzugt von $45 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $55 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Die hohe BET-Oberfläche SiO_2 -Pulvers führt zu einer gesteigerten Reaktivität bei der Umsetzung zu Silico-Alumo-Phosphaten.

[0054] Die BET-Oberfläche des SiO_2 -Pulvers wird mittels Adsorption von Stickstoff nach DIN 66131 und DIN 66132 bestimmt. Eine Veröffentlichung der BET-Methode findet sich in J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

[0055] Gemäss einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemässen Verfahrens weist das Aluminiumhydroxid-Pulver eine durchschnittliche Teilchengrösse von 10 μm bis 200 μm , mehr bevorzugt von 20 μm bis 150 μm und insbesondere von 20 μm bis 100 μm auf.

[0056] Die Rückgewinnung des Templats aus der Reaktionsmischung erfolgt erfindungsgemäss durch das Öffnen des heissen, unter Druck stehenden Reaktors. Dabei wird das heisse, unter Druck stehende Reaktionsgemisch, enthaltend Templat, Gas, Wasser, ggf. Lösungsmittel, eventuell Verunreinigungen über eine Verbindung in einen weiteren Reaktor oder ein geschlossenes Gefäss überführt, in dem das Reaktionsgemisch aufgefangen wird, wobei sich dieses unter Ausdehnung abkühlt, und auskondensiert. So wird eine Lösung des Reaktionsgemischs in dem weiteren Reaktor erhalten, die in ihre Bestandteile aufgetrennt werden kann. Von besonderem Vorteil ist, dass aufgrund der Ausdehnung des unter Druck stehenden Reaktionsgemischs keine weitere Energiezufuhr nötig ist, um eine Lösung zu erhalten, und somit das Templat einfach aus der Reaktionsmischung im ersten Reaktor abzutrennen.

[0057] Erfindungsgemäss wird die durch Kondensation im weiteren Reaktor erhaltene Lösung, enthaltend Templat, Wasser, ggf. Lösungsmittel etc. in die einzelnen Bestandteile aufgetrennt, damit das Templat in einer weiteren Synthese wieder eingesetzt werden kann. Dabei ist von besonderem Vorteil, dass durch das Öffnen des heissen, unter Druck stehenden Reaktors das in der Reaktionsmischung enthaltene Reaktionsgemisch daraus entfernt werden kann, indem sich dieses durch eine Entspannung (Joule-Thomson-Effekt) abkühlt und in einem weiteren Reaktor als Lösung anfällt. Dabei kann die Zusammensetzung der «entweichenden» Reaktionsmischung gesteuert werden. Zu Beginn erhält man ein unter Druck stehendes Reaktionsgemisch, das vorwiegend aus Templat und organischen leichter flüchtigen Bestandteilen besteht, je länger man eine offene Verbindung zwischen dem ersten Reaktor und dem zweiten Reaktor unterhält wird das aufgefangene Reaktionsgemisch wasserhaltiger. Daher ist es von besonderem Vorteil, wenn der erste Reaktor nur «kurz», in Abhängigkeit der Menge an Reaktionsmischung geöffnet wird, da so eine Templat-haltige Lösung im weiteren Reaktor anfällt. Insbesondere durch eine längere offene Verbindung werden zunehmend auch Verunreinigungen mit aus dem ersten Reaktor in den weiteren Reaktor überführt, wodurch die Auftrennung um reines Templat zu erhalten erschwert wird. Die Auftrennung kann ggf. entfallen, oder ist zumindest sehr viel einfacher, wenn weniger Wasser enthalten ist, wodurch Kosten und Ressourcen eingespart werden können.

[0058] Von Vorteil ist, dass durch das Entfernen des heissen, unter Druck stehenden Reaktionsgemischs vorwiegend Wasser und Templat entfernt wird, und das Templat nach Abtrennen des Wasseranteils daher rein erhalten wird. Im Reaktionsgemisch enthaltene Nebenprodukte oder Eduktreste verbleiben im Reaktor, und werden später mit dem Produkt erhalten und in einem separaten Schritt abgetrennt.

[0059] Erfindungsgemäss wird nur ein Teil des Templat-haltigen Gemischs aus dem Reaktor entfernt. Es wird gerade so viel entnommen, dass das Produkt noch als Suspension im Reaktor vorliegt, damit dieses leicht aus dem Reaktor entfernt werden kann, beispielsweise durch abpumpen.

[0060] Erfindungsgemäss wird ein Templat verwendet, das nur bedingt in Wasser löslich ist. Dabei ist von besonderem Vorteil wenn das Templat in polaren Lösungsmitteln unlöslich ist. Dies hat den Vorteil, dass die Rückgewinnung aus dem Kondensat erleichtert wird, und auch hier Zeit und Kosten gespart werden können. Eine erleichterte Abtrennung des Templats vom Kondensat ist so möglich, die beispielsweise dann mittels Dekantieren durchgeführt werden kann.

[0061] Das erfindungsgemässe Verfahren kann bei einem Druck von 1 Bar bis 50 Bar durchgeführt werden, wobei die Druckbedingungen stark in Abhängigkeit der gewünschten Struktur des Alumo-Phosphats variieren. Besonders bevorzugt ist ein Druckbereich zwischen 4 Bar und 25 Bar, da unter diesen Druckbedingungen die Hydrothermalsynthese optimal abläuft.

[0062] Die erfindungsgemässe Umsetzung der Edukte zu Alumo-Phosphaten findet bevorzugt bei einer Temperatur von 120 °C bis 250 °C statt, besonders bevorzugt wird die Umsetzung bei einer Temperatur 160 °C bis 200 °C durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass bei den angegebenen Temperaturen die Umsetzungsrate sehr hoch ist, und die Reaktionszeit in Abhängigkeit von der gewünschten Struktur reduziert werden kann.

[0063] Erfindungsgemäss wird der Reaktor nach erfolgter Umsetzung noch heiss und unter Druck stehend entspannt. Das kann langsam oder schlagartig über eine Regeleinheit (Ventil, Regler, Durchlasshahn, etc.) erfolgen. In Abhängigkeit des Volumens des Reaktors kann die Entspannung auch schrittweise erfolgen, dabei wird nur soviel an Kondensat in einem weiteren Reaktor aufgefangen, dass das im Reaktor verbleibende Produkt noch als Suspension vorliegt, damit dieses leicht aus dem Reaktor erhalten werden kann, mittels abpumpen oder über ein Auslassventil.

[0064] Erfindungsgemäss wird durch das Entspannen der Reaktionsmischung im Reaktor mehr Templat als Wasser aus der Reaktionsmischung entfernt. Dies ist durch den niedrigeren Siedepunkt der Templatkomponente im Vergleich zu dem der wässrigen Mutterlauge gegeben. So bleibt auch genügend Wasser in dem Reaktor, damit das Produkt noch als Suspension vorliegt. Ein besonderer Vorteil des Entfernens von organischem Templat aus der Reaktionsmischung ist, dass in der Reaktionsmischung hauptsächlich Wasser als Abwasser noch enthalten bleibt. Dadurch wird die Entsorgung des Abwassers einfacher, kostengünstiger und vor allem umweltfreundlicher.

[0065] In Abhängigkeit von der Ansatzgrösse, die im Reaktor umgesetzt wird, wird etwa ein Viertel der darin enthaltenen Flüssigkeit bis etwa die Hälfte der Flüssigkeit entfernt. Wichtig ist, dass das Reaktionsprodukt noch als Suspension vorliegt.

[0066] In einer erfindungsgemässen Ausführungsform wird aufgrund der Reaktionsbedingungen (hohe Temperaturen und hohe Drücke) im Reaktor durch die Entspannung des Reaktors das Reaktionsgemisch, enthaltend ein Templat, als austretendes Gas in einem weiteren Reaktor aufgefangen und darin auskondensiert.

[0067] Weiter erfolgt erfindungsgemäss durch die Entspannung des unter Druck stehenden Gemischs eine Temperaturänderung, wodurch das heisse, unter Druck stehende Gas in dem weiteren Reaktor abkühlt und auskondensiert. Die Stärke und Richtung der Temperaturänderung ist dabei vom Joule-Thomson-Effekt abhängig, der durch den Joule-Thomson-Koeffizient μ_{JT} beschrieben wird. Durch die Entspannung des austretenden Gases kommt es zur Abkühlung, wodurch eine Lösung, enthaltend Kondensat, erhalten wird. Mit der Gleichung

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

kann der Joule-Thomson-Effekt beschrieben werden.

[0068] In Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck des Kondensats im Reaktor kann mithilfe des die Entspannung und der Erhalt des Kondensats optimiert werden. Unter Erhaltung der Enthalpie H kann das gasförmige Kondensat ausgehend von einem Volumen V_1 bei T_1 und einem Druck p_1 (im Reaktor) in einen weiteren Reaktor überführt werden, in dem ein Volumen V_2 , eine Temperatur T_2 und ein Druck p_2 vorliegt. Damit das Gas keine kinetische Energie aufbauen kann, erfolgt eine Überführung von V_1 nach V_2 durch ein Verbindungsstück zwischen Reaktor und dem weiteren Reaktor, über welches das Kondensat enthaltende Gas ausgehend von Volumen V_1 aufgrund des Drucks p_1 «von alleine» durch das Verbindungsstück nach V_2 strömt. Dabei wird Volumenarbeit geleistet, unter Druckausgleich. Der freiwerdende Energiebetrag $p_1 V_1$ entspricht daher der maximalen Temperaturabkühlung die das Kondensat enthaltende Gas erfahren kann. Dadurch ändert sich auch die innere Energie U des Kondensats aufgrund der geleisteten Volumenarbeit. Die hierfür benötigte Arbeit $p_2 V_2$ muss vom Gas aufgebracht werden. Dafür wird die Energieerhaltung ausgenutzt: Die innere Energie U des Gases ändert sich aufgrund der erbrachten Arbeit und aufgrund des Energieerhaltungssatz $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$. Da die innere Energie von der Temperatur abhängt, ändert sich diese mit der Änderung der Temperatur T_1 und des Drucks p_1 im Reaktor unter Abkühlung und Ausdehnung des Gases auf T_2 und p_2 . Daher gilt für den Joule-Thomson-Koeffizient $\mu_{JT} = \Delta T (T_1 - T_2) / \Delta p (p_1 - p_2) > 0$

bzw.

$$\mu_{JT} = \Delta T (T_1 - T_2) / \Delta p (p_1 - p_2) < 0$$

[0069] Der Joule-Thomson-Koeffizient kann dabei Werte $\mu_{JT} > 0$ bzw. $\mu_{JT} < 0$ annehmen. Bei positiven Werten wird Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben, bei negativen Werten nimmt das Gas Energie aus der Umgebung auf. Vorliegend muss $\mu_{JT} > 0$ gelten, damit sich das Gas abkühlen kann und im weiteren Reaktor abkühlt.

[0070] Indem das heisse unter Druck stehende Reaktionsgemisch aus dem Reaktor entfernt wird und in einen weiteren Reaktor überführt wird, kühlt sich dieses aufgrund der Entspannung ab (Joule-Thomson-Effekt). Das Gemisch kann eventuell noch zusätzlich aktiv gekühlt werden, indem der weitere Reaktor gekühlt wird, oder beispielsweise ein Wärmetauscher mit integriert ist, oder durch aktive Kühlung, z.B. Eisbad, Trockeneis, Kältemischungen etc., des nachgeschalteten weiteren Reaktors. Eine derartige Kühlung führt dazu, dass das gasförmige, heisse Reaktionsgemisch sich schneller abkühlt und schneller eine Lösung des Reaktionsgemischs, enthaltend Templat anfällt. Dabei ist besonders von Vorteil, dass der Vorgang sehr schnell durchgeführt werden kann und daher keine langen Wartezeiten im Syntheseprozess entstehen, bevor eine neue Synthese gestartet werden kann oder restliches Reaktionsgemisch als Kondensat erhalten werden kann.

[0071] Besonders ist von Vorteil, wenn durch die zusätzliche aktive Kühlung zum Abkühlvorgang zur Abkühlung durch den Joule-Thomson Effekt ein Ausfrieren des im Kondensat enthaltenen Wassers erfolgt. Dabei werden Temperaturen von 0 °C bis etwa -5 °C eingesetzt, das Kondensat auszufrieren. Da Wasser bereits bei höheren Temperaturen ausfriert (0 °C), und das enthaltene organische Templat erst bei niedrigeren Temperaturen, kann so leicht und einfach das Kondensat in Templat und Wasser aufgetrennt und erhalten werden, wodurch ein weiterer Auftrennschritt unnötig wird, da durch das Ausfrieren des Kondensats auch eventuell enthaltenen Feststoffe mit abgetrennt werden können. Dabei sind jedoch zu tiefe Temperaturen von Nachteil, da irgendwann zuviel Templat mit ausgefroren wird, und so nicht mehr rückerhalten werden kann.

[0072] Der weitere Reaktor kann dabei ein beheizbarer, oder alternativ kühlbarer Reaktor sein, der in Abhängigkeit der Temperatur des Gases auf eine bestimmte Temperatur geregelt werden kann, so dass eine optimierte Kondensation des heissen Reaktionsgemischs in dem weiteren Reaktor erfolgt. Dieser kann weiter auch mit einem Ventil versehen sein, damit die Gas-Zufuhr aus dem Reaktor geregelt werden kann. Weiter kann dieser auch eine Auslassvorrichtung wie beispielsweise einen Hahn für die Lösung aufweisen. Weiter kann der weitere Reaktor auch mit einer Aufreinigungsvorrichtung verbunden sein, oder in der Form vorliegen, dass der weitere Reaktor als Auftrennvorrichtung, beispielsweise ein entsprechendes Gefäss für einen Rotationsverdampfer verwendet werden kann.

[0073] Dabei kann die Aufreinigung mittels mechanischer Methoden erfolgen, wie beispielsweise Dekantieren, Ausschüteln, Abtrennen, Destillation, Extraktion u.a. Dabei ist von Vorteil, wenn die Auftrennung einfach, schnell und effizient erfolgt. Weiter können auch Chromatographiemethoden wie HPLC, oder Geräte wie z.B. ein Rotationsverdampfer eingesetzt

werden, der unter Zuhilfenahme von Vakuum eine Auftrennung des Kondensats ermöglicht. Weitere Methoden die hier eingesetzt werden können sind dem Fachmann bekannt.

[0074] Sind weitere Reinigungsschritte nötig, um z.B. eventuelle Feststoffe ggf. nicht-umgesetzte Edukte vom Templat abzutrennen, so kann ein weiterer Schritt der Filtration erfolgen, damit reines Templat erhalten wird, das sich zum Einsatz in einer weiteren Synthese eignet.

[0075] Erfindungsgemäss wird das erhaltene Kondensat in die einzelnen Bestandteile separiert. Diese bestehen aus einer wässrigen und einer darin nicht oder nur bedingt mischbaren organischen Phase. Der Wasser-Bestandteil wird abgetrennt, wodurch sehr reines Templat zurück gewonnen werden kann, das ohne weitere Reinigung in Schritt a) des erfindungsgemässen Verfahrens wieder eingesetzt werden kann.

[0076] Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren kann auch ein eingesetztes bereits rückgewonnenes Templat wieder erneut eingesetzt und rückgewonnen werden. Die Anzahl der Rückgewinnungszyklen ist dabei nicht beschränkt. Dadurch wird das Verfahren besonders günstig, da so die Menge an frischem Templat, die zugeführt werden muss gering gehalten werden kann.

Methodenteil:

[0077] Nachfolgend sind verwendete Methoden und Geräte aufgeführt, die jedoch nicht als einschränkend verstanden werden sollen.

[0078] Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Röntgendiffraktometer der Firma Pananalytical unter Verwendung von CuK α -Strahlung gemessen.

[0079] Die Synthesen wurden in einem 2.0l Rührgefäss vom Typ 3 und in einem Autoklaven vom Typ Kiloclave (101) der Firma Büchi AG (Schweiz) mit maximalem Volumen durchgeführt.

Ausführungsbeispiele:

[0080] Die Erfindung wird nachstehend anhand von nicht als einschränkend zu verstehenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: Synthese von AIPO-5 unter Rückgewinnung von Templat.

[0081] AIPO-5 wurde mittels Hydrothermalsynthese ausgehend von einer molaren Gelzusammensetzung im Verhältnis von 1,1 TEA: 1,0 Al₂O₃ : 53 H₂O : 1,0 P₂O₅ erhalten. Dabei wurden 2000 g der molaren Gelzusammensetzung bei 185 °C in einem 2,0l Rührgefäss vom Typ3 der Firma Büchi AG, über einen Zeitraum von 12 h zu AIPO-5 umgesetzt. Der Druck im Autoklav betrug 18 bar. Nach erfolgreicher Umsetzung der Edukte wurde der Autoklav noch heiss und unter Druck stehend geöffnet, und mit einem weiteren, Eisbad-gekühlten (0 °C), Druckgefäss über ein Schlauchsystem verbunden. Durch das Öffnen entwich das unter Druck stehende Reaktionsgemisch aus dem Autoklav und wurde in dem Druckgefäss aufgesammelt. Die Verbindung wurde etwa 30 min geöffnet, so dass etwa 50 % des Reaktionsgemischs, vorwiegend gasförmiges Reaktionsgemisch entwich. Durch die Entspannung und die aktive Kühlung durch das Eisbad kondensierte eine Lösung aus. Die Lösung enthielt vorwiegend TEA, da erst später Wasser und andere Bestandteile aus dem Reaktor entweichen. Die erhaltene Lösung wurde von Resten von Wasser durch Ausschütteln befreit und als reines TEA erhalten. Dabei betrug der Anteil des rückgewonnenen Agens TEA 50% bezogen auf die eingesetzte Menge. Das erhaltene Reaktionsprodukt AIPO-5 wurde als Suspension, enthaltend vorwiegend Wasser, aus dem Reaktor abgepumpt, von Verunreinigungen abgetrennt, getrocknet und erhalten. Die Ausbeute, in Bezug auf die eingesetzten, nichtflüchtigen Oxide betrug 86 %. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) hinsichtlich seiner Kristallinität und Reinheit untersucht. Es zeigte sich, dass das so erhaltene AIPO-5 eine röntgenographische Kristallinität von 97% aufwies.

[0082] Die Lage der Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigt deutlich, dass es sich um AIPO-5 in guter Qualität und Kristallinität handelt.

Beispiel 2: Synthese von AIPO-5 unter Verwendung von rückgewonnenem Templat.

[0083] AIPO-5 wurde mittels Hydrothermalsynthese ausgehend von einer molaren Gelzusammensetzung im Verhältnis von 1,1 TEA: 1,0 Al₂O₃ : 53 H₂O : 1,0 P₂O₅ erhalten. Dabei waren 50 % des eingesetzten TEA rückgewonnenes TEA aus einer vorhergehenden Synthese von AIPO-5. Für die Synthese wurden 2000 g der molaren Gelzusammensetzung in einem 2,0l Rührgefäss vom Typ3 der Firma Büchi AG, bei 185 °C und 18 bar, über einen Zeitraum von 12 h zu AIPO-5 umgesetzt. Nach erfolgreicher Umsetzung der Edukte wurde der Autoklav noch heiss und unter Druck stehend geöffnet, und mit einem weiteren, Eisbad-gekühlten (0 °C), Druckgefäss über ein Schlauchsystem verbunden. Durch das Öffnen entwich das unter Druck stehende Reaktionsgemisch aus dem Autoklav und wurde in dem Druckgefäss aufgesammelt. Die Verbindung wurde etwa 30 min geöffnet, so dass etwa 50 % des Reaktionsgemischs, vorwiegend gasförmiges Reaktionsgemisch entwich. Durch die Entspannung und die aktive Kühlung durch das Eisbad kondensierte eine Lösung aus. Die Lösung enthielt vorwiegend TEA, da erst später Wasser und andere Bestandteile aus dem Reaktor entweichen. Die erhaltene Lösung wurde von Resten von Wasser durch Ausschütteln befreit und als reines TEA erhalten. Dabei betrug der Anteil des rückgewonnenen Agens TEA 50 % bezogen auf die eingesetzte Menge. Das erhaltene Reaktionsprodukt AIPO-5 wurde als Suspension, enthaltend vorwiegend Wasser, aus dem Autoklav abgepumpt, von Verunreinigungen abgetrennt,

getrocknet und erhalten. Die Ausbeute, in Bezug auf die eingesetzten, nichtflüchtigen Oxide betrug 87 %. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) hinsichtlich seiner Kristallinität und Reinheit untersucht und mit einem AlPO-5 verglichen, das nur mit frischem, nicht rückgewonnenem TEA synthetisiert und erhalten wurde. Es zeigte sich, dass das so erhaltene AlPO-5 trotz Einsetzens von rückgewonnenem TEA die charakteristischen Reflexlagen aufweist, und eine röntgenographische Kristallinität von 98 % aufwies. Die Lage der Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigt deutlich, dass es sich um AlPO-5 in guter Qualität und Kristallinität handelt. Die Verwendung von rückgewonnenem TEA bei der Synthese von AlPO-5 wirkt sich daher nicht negativ auf die Produktqualität aus.

Beispiel 3: Synthese von FeAPO-5 unter Rückgewinnung von Templat.

[0084] FeAPO-5 wurde mittels Hydrothermalsynthese ausgehend von einer molaren Gelzusammensetzung im Verhältnis von 1,1 TEA: 0,9 Al₂O₃ : 0,2 FeSO₄ : 53 H₂O : 1,0 P₂O₅ erhalten. Dabei wurden 2000 g der molaren Gelzusammensetzung bei 175 °C in einem 2,0l Rührgefäss vom Typ3 der Firma Büchi AG, über einen Zeitraum von 12 h zu FeAPO-5 umgesetzt. Der Druck im Autoklav betrug 18 bar. Nach erfolgreicher Umsetzung der Edukte wurde der Autoklav noch heiss und unter Druck stehend geöffnet, und mit einem weiteren, Eisbad-gekühlten (0 °C), Druckgefäss über ein Schlauchsystem verbunden. Durch das Öffnen entwich das unter Druck stehende Reaktionsgemisch aus dem Autoklav und wurde in dem Druckgefäss aufgesammelt. Die Verbindung wurde etwa 45 min geöffnet, so dass etwa 50 % des Reaktionsgemischs, vorwiegend gasförmiges Reaktionsgemisch entwich. Durch die Entspannung und die aktive Kühlung durch das Eisbad kondensierte eine Lösung aus. Die Lösung enthielt vorwiegend TEA, da erst später Wasser und andere Bestandteile aus dem Reaktor entweichen. Die erhaltene Lösung wurde von Resten von Wasser durch Dekantieren befreit und als reines TEA erhalten.

[0085] Dabei betrug der Anteil des rückgewonnenen Agens TEA 50 % bezogen auf die eingesetzte Menge. Das erhaltene Reaktionsprodukt FeAPO-5 wurde als Suspension, enthaltend vorwiegend Wasser, aus dem Autoklav abgepumpt, von Verunreinigungen abgetrennt, getrocknet und erhalten. Die Ausbeute, in Bezug auf die eingesetzten, nichtflüchtigen Oxide betrug 87 %. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) hinsichtlich seiner Kristallinität und Reinheit untersucht und mit einem FeAPO-5 verglichen, das nur mit frischem, nicht rückgewonnenem TEA synthetisiert und erhalten wurde. Es zeigte sich, dass das erhaltene FeAPO-5 charakteristische Reflexlagen aufweist, und eine röntgenographische Kristallinität von 98 % aufwies. Die Lage der Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigt deutlich, dass es sich um FeAPO-5 in guter Qualität und Kristallinität handelt.

Beispiel 4: Synthese von FeAPO-5 unter Verwendung von rückgewonnenem Templat.

[0086] FeAPO-5 wurde mittels Hydrothermalsynthese ausgehend von einer molaren Gelzusammensetzung im Verhältnis von 1,1 TEA: 0,9 Al₂O₃ : 0,2 FeSO₄ : 53 H₂O : 1,0 P₂O₅ erhalten. Dabei waren 50 % des eingesetzten TEA rückgewonnenes TEA aus einer vorhergehenden Synthese von FeAPO-5. Für die Synthese wurden 2000 g der molaren Gelzusammensetzung in einem 2,0l Rührgefäss vom Typ3 der Firma Büchi AG, bei 175 °C und 18 bar, über einen Zeitraum von 12 h zu FeAPO-5 umgesetzt.

[0087] Nach erfolgreicher Umsetzung der Edukte wurde der Autoklav noch heiss und unter Druck stehend geöffnet, und mit einem weiteren, Eisbad-gekühlten (0 °C), Druckgefäss über ein Schlauchsystem verbunden. Durch das Öffnen entwich das unter Druck stehende Reaktionsgemisch aus dem Autoklav und wurde in dem Druckgefäss aufgesammelt. Die Verbindung wurde etwa 30 min geöffnet, so dass etwa 50 % des Reaktionsgemischs, vorwiegend gasförmiges Reaktionsgemisch entwich. Durch die Entspannung und die aktive Kühlung durch das Eisbad kondensierte eine Lösung aus. Die Lösung enthielt vorwiegend TEA, da erst später Wasser und andere Bestandteile aus dem Reaktor entweichen. Die erhaltene Lösung wurde durch Dekantieren von Resten von Wasser befreit und als reines TEA erhalten. Dabei betrug der Anteil des rückgewonnenen Agens TEA 50 % bezogen auf die eingesetzte Menge.

[0088] Das erhaltene Reaktionsprodukt FeAPO-5 wurde als Suspension, enthaltend vorwiegend Wasser, aus dem Autoklav abgepumpt, von Verunreinigungen abgetrennt, getrocknet und erhalten. Die Ausbeute, in Bezug auf die eingesetzten, nichtflüchtigen Oxide betrug 87 %. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) hinsichtlich seiner Kristallinität und Reinheit untersucht und mit einem FeAPO-5 verglichen, das nur mit frischem, nicht rückgewonnenem TEA synthetisiert und erhalten wurde. Es zeigte sich, dass das so erhaltene FeAPO-5 trotz Einsetzens von rückgewonnenem TEA die charakteristischen Reflexlagen aufweist, und eine röntgenographische Kristallinität von 98 % aufwies. Die Lage der Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigt deutlich, dass es sich um FeAPO-5 in guter Qualität und Kristallinität handelt. Die Verwendung von rückgewonnenem TEA bei der Synthese von FeAPO-5 wirkt sich daher nicht negativ auf die Produktqualität aus.

Beispiel 5: Synthese von SAPO-34 unter Rückgewinnung von Templat.

[0089] SAPO-34 wurde mittels Hydrothermalsynthese ausgehend von einer molaren Gelzusammensetzung im Verhältnis von 1 iso-Propylamin: 1 Al₂O₃ - 1 P₂O₅: 0,4 SiO₂ : 40 H₂O: erhalten. Dabei wurden 2000 g der molaren Gelzusammensetzung bei 165 °C in einem 2,0l Rührgefäss vom Typ3 der Firma Büchi AG, über einen Zeitraum von 48 h zu SAPO-34 umgesetzt. Der Druck im Reaktor betrug 15 bar. Nach erfolgreicher Umsetzung der Edukte wurde der Autoklav noch heiss und unter Druck stehend geöffnet, und mit einem drucksicheren Rundkolben verbunden, der mit einem Eisbad gekühlt wurde. Durch das Öffnen entwich das unter Druck stehende Reaktionsgemisch aus dem Autoklav und wurde in dem drucksiche-

ren Rundkolben aufgesammelt. Die Verbindung wurde etwa 40 min geöffnet, so dass etwa 50 % des Reaktionsgemischs, vorwiegend gasförmiges Reaktionsgemisch entwich. Durch die Entspannung und die aktive Kühlung durch das Eisbad kondensierte eine Lösung aus. Die Lösung enthielt vorwiegend Wasser neben iso-Propylamin. Die erhaltene Lösung wurde von Resten von Wasser durch Destillation getrennt und als reines iso-Propylamin erhalten. Dabei betrug der Anteil des rückgewonnenen Agens iso-Propylamin etwa 50 % bezogen auf die eingesetzte Menge. Das erhaltene Reaktionsprodukt SAPO-34 wurde als Suspension, enthaltend vorwiegend Wasser, aus dem Autoklav abgepumpt, von Verunreinigungen abgetrennt, getrocknet und erhalten. Die Ausbeute, in Bezug auf die eingesetzten, nichtflüchtigen Oxide betrug 90 %. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) hinsichtlich seiner Kristallinität und Reinheit untersucht. Es zeigte sich, dass das so erhaltene SAPO-34 eine röntgenographische Kristallinität von 98 % aufwies.

Beispiel 6: Synthese von SAPO-34 unter Verwendung von rückgewonnenem Templat.

[0090] SAPO-34 wurde mittels Hydrothermalsynthese ausgehend von einer molaren Gelzusammensetzung im Verhältnis von 1 iso-Propylamin : 1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 0,4 SiO_2 : 40 H_2O erhalten. Dabei waren 50 % des eingesetzten iso-Propylamin rückgewonnenes Templat aus einer vorhergehenden Synthese von SAPO-34. Dabei wurden 2000 g der molaren Gelzusammensetzung bei 165 °C in einem 2,0 l Rührgefäss vom Typ 3 der Firma Büchi AG, über einen Zeitraum von 48 h zu SAPO-34 umgesetzt. Der Druck im Autoklav betrug 15 bar. Nach erfolgreicher Umsetzung der Edukte wurde der Autoklav noch heiss und unter Druck stehend geöffnet, und mit einem drucksicheren Rundkolben der mit einem Eisbad gekühlt wurde über ein Schlauchsystem verbunden. Durch das Öffnen entwich das unter Druck stehende Reaktionsgemisch aus dem Autoklaven und wurde in dem Rundkolben aufgesammelt. Die Verbindung wurde etwa 40 min geöffnet, so dass etwa 50 % des Reaktionsgemischs, vorwiegend gasförmiges Reaktionsgemisch entwich. Durch die Entspannung und die aktive Kühlung durch das Eisbad kondensierte eine Lösung aus. Die Lösung enthielt vorwiegend Wasser neben iso-Propylamin. Die erhaltene Lösung wurde von Resten von Wasser durch Destillation aufgetrennt und als reines iso-Propylamin erhalten. Dabei betrug der Anteil des rückgewonnenen Agens iso-Propylamin etwa 50 % bezogen auf die eingesetzte Menge. Das erhaltene Reaktionsprodukt SAPO-34 wurde als Suspension, enthaltend vorwiegend Wasser, aus dem Reaktor abgepumpt, von Verunreinigungen abgetrennt, getrocknet und erhalten. Die Ausbeute, in Bezug auf die eingesetzten, nichtflüchtigen Oxide betrug 83 %. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) hinsichtlich seiner Kristallinität und Reinheit untersucht und mit einem SAPO-34 verglichen, das nur mit frischem, nicht rückgewonnenem iso-Propylamin synthetisiert und erhalten wurde. Es zeigte sich, dass das so erhaltene SAPO-34 eine röntgenographische Kristallinität von 95 % aufwies. Die Lage der Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigt deutlich, dass es sich um SAPO-34 in guter Qualität und Kristallinität handelt. Die Verwendung von rückgewonnenem iso-Propylamin bei der Synthese von SAPO-34 wirkt sich daher nicht negativ auf die Produktqualität aus.

Beispiel 7: Synthese von ZSM-5 unter Rückgewinnung von Templat.

[0091] Eine Natriumaluminatlösung wird ausgehend von Aluminiumoxid, NaOH, Siliciumdioxid, Triethylamin und Wasser hergestellt. Die molare Zusammensetzung der Mischung betrug 80 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 3,6 Na₂O : 7,2 TEA : 1168 H_2O . Die Mischung wurde gerührt, bis eine homogene Reaktionsmischung erhalten wurde. Die Mischung (81) wurde in einen Autoklaven vom Typ Kiloclave (10 l) der Firma Büchi gegeben und unter Rühren erwärmt. Bei einem Druck von 15 bar wurde bei einer Temperatur von 150 °C die Reaktionsmischung 6 h gerührt. Anschliessend bei 150 °C so lange ohne eine weitere Bewegung stehen gelassen, bis die gewünschte Kristallitgrösse von ZSM-5 erreicht wurde. Anschliessend wurde der Autoklav noch heiss und unter Druck stehend geöffnet, und mit einem Stahl-Druckgefäss über ein Schlauchsystem verbunden, das mit einer NaCl-Eisbadmischung gekühlt wurde. Durch das Öffnen entwich das unter Druck stehende Reaktionsgemisch aus dem Autoklav und wurde in dem Druckgefäss aufgesammelt. Der Autoklav wurde etwa 20 min geöffnet, so dass etwa 50 % des Reaktionsgemischs, vorwiegend gasförmiges Reaktionsgemisch entwich. Durch die Entspannung und die aktive Kühlung durch das Eisbad kondensierte im Druckgefäss eine Lösung aus. Die Lösung enthielt vorwiegend Wasser neben Triethylamin. Die erhaltene Lösung wurde von Resten von Wasser durch Ausschütteln getrennt und als reines Triethylamin erhalten. Dabei betrug der Anteil des rückgewonnenen Agens Triethylamin etwa 50 % bezogen auf die eingesetzte Menge. Das erhaltene Reaktionsprodukt ZSM-5 wurde als Suspension, enthaltend vorwiegend Wasser, aus dem Autoklaven abgepumpt, von Verunreinigungen abgetrennt, getrocknet und erhalten. Die Ausbeute, in Bezug auf die eingesetzten, nichtflüchtigen Oxide betrug 88 %. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) hinsichtlich seiner Kristallinität und Reinheit untersucht und mit einem ZSM-5. Es zeigte sich, dass das erhaltene ZSM-5 eine röntgenographische Kristallinität von 99 % aufwies. Die Lage der Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigt deutlich, dass es sich um ZSM-5 in guter Qualität und Kristallinität handelt.

Beispiel 8: Synthese von ZSM-5 unter Verwendung von rückgewonnenem Templat.

[0092] Eine Natriumaluminatlösung wird ausgehend von Aluminiumoxid, NaOH, Siliciumdioxid, Triethylamin (und Wasser) hergestellt. Die molare Zusammensetzung der Mischung betrug 80 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 3,6 Na₂O : 7,2 TEA : 1168 H_2O . Dabei waren 50 % des eingesetzten TPABr rückgewonnenes TPABr aus einer vorhergehenden Synthese von ZSM-5. Die Mischung (81) wurde in einen Autoklaven vom Typ Kiloclave (10 l) der Firma Büchi gegeben und unter Rühren erwärmt. Bei einem Druck von 15 bar wurde bei einer Temperatur von 150 °C die Reaktionsmischung 6 h gerührt. Anschliessend bei 150 °C so lange ohne eine weitere Bewegung stehen gelassen, bis die gewünschte Kristallitgrösse von ZSM-5 erreicht wurde. Anschliessend wurde der Autoklav noch heiss und unter Druck stehend geöffnet, und mit einem Stahl-Druckgefäss

über ein Schlauchsystem verbunden, das mit einer NaCl-Eisbadmischung gekühlt wurde. Durch das Öffnen entwich das unter Druck stehende Reaktionsgemisch aus dem Autoklav und wurde in dem Druckgefäß aufgesammelt. Der Autoklav wurde etwa 20 min geöffnet, so dass etwa 50 % des Reaktionsgemischs, vorwiegend gasförmiges Reaktionsgemisch entwich. Durch die Entspannung und die aktive Kühlung durch das Eisbad kondensierte im Druckgefäß eine Lösung aus. Die Lösung enthielt vorwiegend Wasser neben Triethylamin. Die erhaltene Lösung wurde von Resten von Wasser durch Ausschütteln getrennt und als reines Triethylamin erhalten. Dabei betrug der Anteil des rückgewonnenen Agens Triethylamin etwa 50 % bezogen auf die eingesetzte Menge. Das erhaltene Reaktionsprodukt ZSM-5 wurde als Suspension, enthaltend vorwiegend Wasser, aus dem Reaktor abgepumpt, von Verunreinigungen abgetrennt, getrocknet und erhalten. Die Ausbeute, in Bezug auf die eingesetzten, nichtflüchtigen Oxide betrug 88 %. Das Produkt wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) hinsichtlich seiner Kristallinität und Reinheit untersucht und mit einem ZSM-5 verglichen, das nur mit frischem, nicht rückgewonnenem Triethylamin synthetisiert und erhalten wurde. Es zeigte sich, dass das so erhaltene ZSM-5 eine röntgenographische Kristallinität von 95 % aufwies. Die Lage der Reflexe im Röntgendiffraktogramm zeigt deutlich, dass es sich um ZSM-5 in guter Qualität und Kristallinität handelt. Die Verwendung von rückgewonnenem Triethylamin bei der Synthese von ZSM-5 wirkt sich daher nicht negativ auf die Produktqualität aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alumo-Phosphaten umfassend die Schritte des
 - a) Bereitstellens einer Reaktionsmischung aus einer Aluminium-Quelle, einer Phosphat-Quelle und eines Templats in Wasser,
 - b) Umsetzens der Edukte unter hydrothermalen Bedingungen in einem Reaktor zu einem Alumo-Phosphat,
 - c) Entspannens des Drucks im Reaktor und Auffangen eines aus dem Reaktor entweichenden Templat-haltigen Gemisches,
 - d) Separierens des Templats vom Gemisch,
 - e) Rückführens des Templats in Schritt a).
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein organisches Lösungsmittel zu der Reaktionsmischung gegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Templat als strukturdirigierendes Agens verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als strukturdirigierende Agens ein organisches stickstoffhaltiges Agens verwendet wird, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus, Di-n-propylamin, Tripropylamin, Triethylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Polyamins, 1,6-Hexandiamin, 1,3-Propandiamin, Piperidin, Cyclohexylamin, 2-Methylpyridin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Diethylethanolamin, Dicyclohexylamin, N,N-Dimethylethanolamin, Cholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N-Methyldiethanolamin, N-Methylethanolamin, N-Methylpiperidin, Chinuclidin, N,N-Dimethyl-1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanion, Di-n-butylamin, Neopentylamin, Di-n-pentylamin, Isopropylamin, t-Butylamin, n-Butylamin, Ethylendiamin, Pyrrolidin, 2-Imidazolidon, Hexamethylimin, 4,4-dimethyl-4-azonia-tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-ene hydroxid (OSDA).
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das stickstoffhaltige Agens in polaren Lösungsmitteln unlöslich ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein wasserlösliches Templat durch Extraktion bzw. Destillation vom polaren Lösungsmittel getrennt werden kann.
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Druck von 1 Bar bis 50 Bar durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 °C bis 300 °C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das entweichende Gemisch nach Entspannung ein aus tretendes Gas in einem weiteren Reaktor aufgefangen und kondensiert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat in eine wässrige und eine organische Phase separiert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Phase des Kondensats wiederverwendet wird.