



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 15 352 T2 2005.10.20**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 204 596 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C01F 7/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 15 352.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/07794**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 964 010.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/012551**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **22.02.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **27.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.10.2005**

(30) Unionspriorität:  
**372558 11.08.1999 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:  
**Albemarle Netherlands B.V., Amersfoort, NL**

(72) Erfinder:  
**STAMIRES, Dennis, Newport Beach, US;  
O'CONNOR, Paul, NL-3871 KM Hoevelaken, NL;  
PEARSON, Gregory, Seabrook, US; JONES,  
William, Cambridge CB2 2NJ, GB**

(74) Vertreter:  
**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50667 Köln**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von quasikristallinen Böhmiten, die Additive enthalten**

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 von quasikristallinen Böhmiten, die Additive enthalten. Aluminiumoxid,  $\alpha$ -Monohydrate oder Böhmit und deren dehydratisierte und/oder gesinterte Formen sind einige der am intensivsten genutzten Aluminiumoxidhydroxid-Materialien. Einige der kommerziellen Hauptanwendungen umfassen eine oder mehrere Formen dieser Materialien, und diese sind zum Beispiel Keramiken, Schleifmittel, flammhemmende Mittel, Adsorbentien, Katalysatorfüllstoffe in Verbundstoffen und so weiter. Darüber hinaus wird ein wesentlicher Teil der kommerziellen Böhmit-Aluminiumoxide in katalytischen Anwendungen wie Raffineriekatalysatoren für das Hydrotreating, einen Katalysator für das Hydroprocessing von Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien, Reforming-Katalysatoren, zum Umweltschutz eingesetzte Katalysatoren, Crackkatalysatoren verwendet. In diesem Zusammenhang umfasst der Begriff "Hydroprocessing" alle Verfahren, bei denen Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit Wasserstoff umgesetzt werden. Diese Verfahren umfassen die Hydrodesulfurierung, die Hydrodenitrogenierung, die Hydrodemetallisierung, die Hydrodearomatisierung, die Hydroisomerisierung, die Hydroentparaffinierung, das Hydrocracking, und das Hydrocracking unter Bedingungen eines milden Drucks, das üblicherweise als mildes Hydrocracking bezeichnet wird. Dieser Aluminiumoxidtyp wird auch als Katalysatoren für spezielle chemische Verfahren wie die Herstellung von Ethylenoxid und die Methanolsynthese verwendet. Relativ neuere kommerzielle Verwendungen von Aluminiumoxiden vom Böhmittyp oder modifizierten Formen davon umfassen die Transformation von umweltschädlichen chemischen Komponenten wie Chlorfluorkohlenwasserstoffen (CFC) und anderen unerwünschten Schadstoffen. Böhmit-Aluminiumoxidtypen werden weiterhin als katalytisches Material bei der in Gasturbinen erfolgenden Verbrennung zur Reduktion von Stickstoffoxid verwendet.

**[0002]** Der Hauptgrund für die erfolgreiche extensive und diversifizierte Verwendung dieser Materialien in einer solchen Vielzahl von kommerziellen Verwendungen ist ihre Fähigkeit und Flexibilität, zu Produkten mit einem sehr weiten Bereich von physiko-chemischen und mechanischen Eigenschaften maßgeschneidert werden zu können.

**[0003]** Einige der Haupteigenschaften, die die Eignung kommerzieller Anwendungen unter Einschluss von Gas-Feststoff-Phasenwechselwirkungen wie Katalysatoren und Adsorbentien bestimmen, sind das Porenvolumen, die Porengrößenverteilung, die Porenstruktur, die spezifische Dichte, die spezifische Oberfläche, die Dichte und der Typ der aktiven Zentren, die Basizität und Acidität, die Bruchfestigkeit,

die Abriebeigenschaften, die thermische und hydrothermale Alterung (Sintern) und die Langzeitstabilität.

**[0004]** In großem Ausmaß können die gewünschten Eigenschaften des Aluminiumoxid-Produkts erhalten werden, indem bestimmte Parameter ausgewählt und sorgfältig kontrolliert werden. Diese schließen gewöhnlich die Ausgangsstoffe, Verunreinigungen, Ausfällungsbedingungen oder Bedingungen des Umwandlungsverfahrens, Alterungsbedingungen und anschließende thermische Behandlungen (Calcinationen/Dampfbehandlungen) und mechanische Behandlungen ein.

**[0005]** Dennoch entwickelt sich diese Technologie trotz dieses gesamten umfangreichen und diversifizierten vorhandenen Know-hows immer hoch und stellt hinsichtlich weiterer Entwicklungen solcher Materialien auf der Grundlage von Aluminiumoxid unbegrenzte wissenschaftliche und technologische Herausforderungen sowohl an die Hersteller als auch die Endverbraucher.

**[0006]** Der Begriff Böhmit wird in der Industrie verwendet, um Aluminiumoxidhydrate zu beschreiben, die Röntgenbeugungs- (XRD-)Muster aufweisen, die denjenigen von Aluminiumoxidhydroxid [AlO(OH)], natürlich vorkommendem Böhmit oder Diaspor, ähnlich sind. Weiterhin wird der allgemeine Begriff Böhmit gewöhnlich verwendet, um einen weiten Bereich von Aluminiumoxidhydraten, die verschiedene Anteile von Hydratwasser enthalten, verschiedene spezifische Oberflächen, Porenvolumina, spezifische Dichten haben und verschiedene thermale Merkmale bei thermischen Behandlungen aufweisen, allgemein zu beschreiben. Dennoch variieren ihre XRD-Muster, obwohl sie die charakteristischen Böhmit-[AlO(OH)]-Peaks aufweisen, gewöhnlich hinsichtlich ihrer Breiten und können sich auch hinsichtlich ihrer Position verschieben. Die Schärfe der XRD-Peaks und deren Position sind zur Angabe des Kristallinitätsgrades, der Kristallgröße und des Umfangs der Fehlorderungen verwendet worden.

**[0007]** In großen Zügen gibt es zwei Kategorien von Böhmit-Aluminiumoxiden. Kategorie I enthält gewöhnlich Böhmit, die bei Temperaturen nahe bei 100 °C und die meiste Zeit unter Umgebungs-Atmosphärendrücken synthetisiert und/oder altern gelassen wurden. In der vorliegenden Beschreibung wird dieser Böhmittyp als quasikristalline Böhmit bezeichnet. Die zweite Böhmit-Kategorie besteht aus so genannten mikrokristallinen Böhmiten.

**[0008]** Im Stand der Technik werden Böhmit der Kategorie I, quasikristalline Böhmit, austauschbar als PseudoBöhmit, gelatinöse Böhmit oder quasikristalline Böhmit (QCB) bezeichnet. Gewöhnlich haben diese QCB-Aluminiumoxide sehr hohe spezifische Oberflächen, große Poren und Porenvolumina,

niedrigere spezifische Dichten als mikrokristalline Böhmit, dispergieren leicht im Wasser von Säuren, weisen kleinere Kristallgrößen als mikrokristalline Böhmit auf und enthalten eine größere Anzahl von Hydratwassermolekülen. Das Ausmaß der Hydratisierung der QCB kann einen weiten Bereich von Werten, zum Beispiel von etwa 1,4 bis zu 2 mol Wasser pro Mol AIO und darüber, einnehmen, wobei das Wasser gewöhnlich geordnet oder anders zwischen den Oktaederschichten eingeschlossen ist.

**[0009]** Bei der DTG (Differentialthermogravimetrie) wird die Freisetzung von Wasser aus QCB-Materialien als Funktion der Temperatur dargestellt, wobei sich ergibt, dass der Hauptpeak im Vergleich zu den viel kristallineren Böhmiten bei viel tieferen Temperaturen erscheint.

**[0010]** Die XRD-Muster von QCB zeigen ziemlich breite Peaks, und ihre Halbbreiten weisen sowohl auf die Kristallgrößen als auch den Perfektionsgrad der Kristalle hin.

**[0011]** Die Verbreiterung der Breiten der Intensitäten des halben Maximums der QCB variiert wesentlich und typisch und kann zwischen  $2^\circ - 6^\circ$  bis  $2\theta$  betragen. Weiterhin verschiebt sich mit einer Erhöhung des in die QCB-Kristalle eingeschlossenen Wassers die Haupt- (020-)XRD-Reflektion zu niedrigeren  $2\theta$ -Werten, was größeren d-Abständen entspricht. Einige typische, kommerziell erhältliche QCB sind: Condea Pural<sup>®</sup>-, Catapal<sup>®</sup>- und Versal<sup>®</sup>-Produkte.

**[0012]** Die Kategorie II der Böhmit besteht aus mikrokristallinen Böhmiten (MCB), die sich von den QCB aufgrund ihres hohen Kristallinitätsgrades, der relativ großen Kristallgrößen, sehr niedriger spezifischer Oberflächen und hoher Dichten unterscheiden. Im Gegensatz zu den QCB weisen die MCB XRD-Muster mit höheren Peakintensitäten und sehr schmalen Halbpeak-Linienbreiten auf. Dies ist auf die relativ kleine Anzahl von eingeschlossenen Wassermolekülen, großen Kristallgrößen, einem höheren Kristallinitätsgrad des Rohmaterials und den geringeren Anteil an vorhandenen Kristallfehlern zurückzuführen. Typischerweise kann die Anzahl der eingeschlossenen Wassermoleküle im Bereich von etwa 1 bis etwa 1,4/mol AIO variieren. Die Haupt-XRD-Reflexionspeaks (020) bei der Halblänge der maximalen Intensitäten haben Breiten von etwa  $1,5^\circ$  herunter bis zu etwa  $0,1^\circ$  von  $2\theta$ . Für die Zwecke dieser Beschreibung definieren wir quasikristalline Böhmit dahingehend, dass sie Breiten des 020-Peaks bei der halben Länge der maximalen Intensität von  $1,5^\circ$  oder mehr als  $1,5^\circ$  aufweisen. Böhmit mit einer Breite des 020-Peaks bei einer Halblänge der maximalen Intensität von weniger als  $1,5^\circ$  werden als mikrokristalline Böhmit betrachtet.

**[0013]** Ein typisches, kommerziell erhältliches

MCB-Produkt ist die Aluminiumoxid-Sorte P-200<sup>®</sup> von Condea. Insgesamt umfassen charakteristische Unterschiede zwischen dem QCB- und dem MCB-Böhmittyp folgende Variationen: dreidimensionale Gitterordnung, Größe der Kristallite, Menge des zwischen den oktaedrischen Schichten eingeschlossenen Wassers und Grad der kristallinen Fehlordnungen.

**[0014]** Mit Bezug auf die kommerzielle Herstellung dieser Böhmit-Aluminiumoxide werden QCB am üblichsten durch Verfahren hergestellt, die Folgendes umfassen:

Neutralisierung von Aluminiumsalzen durch Alkalis, Ansäuerung von Aluminatsalzen, Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden, Reaktion von Aluminiummetall (amalgamiert) mit Wasser und erneute Hydratation von amorphem Rho-Aluminiumoxid, das durch Calcinieren von Gibbsit erhalten wird. Der MCB-Typ von Böhmit-Aluminiumoxiden wird kommerziell gewöhnlich mittels hydrothermalen Verfahren hergestellt, wobei gewöhnlich über  $150^\circ\text{C}$  liegende Temperaturen autogene Drücke verwendet werden. Diese Verfahren umfassen gewöhnlich die Hydrolyse von Aluminiumsalzen unter Bildung von gelatinösen Aluminiumoxiden, die anschließend bei erhöhten Temperaturen und Drücken in einem Autoklav hydrothermal altern gelassen werden. Dieser Verfahrenstyp ist in US 3 357 791 beschrieben. Es existieren mehrere Variationen dieses Grundverfahrens einschließlich verschiedener Aluminium-Ausgangsquellen, Zugaben von Säuren oder Salzen während des Alterns und einem weiten Bereich von Verfahrensbedingungen.

**[0015]** MCB werden auch unter Verwendung einer hydrothermalen Verarbeitung von Gibbsit hergestellt. Variationen dieser Verfahren umfassen die Zugabe von Säuren, Alkali und Salzen während der hydrothermalen Behandlung sowie die Verwendung von Böhmit-Impfkristallen zur Verstärkung der Umwandlung von Gibbsit zu MCB. Diese Verfahrenstypen sind in Alcoa, US 5 194 243, in US 4 117 105 und in US 4 797 139 beschrieben.

**[0016]** Dennoch sind solche Böhmit-Materialien unabhängig davon, ob sie pseudo-, quasi- oder mikrokristallin sind, durch ihre Reflexionen in ihrer Pulver-Röntgenbeugungsaufnahme gekennzeichnet. Das ICDD enthält Einträge für Böhmit, und es bestätigt sich, dass Reflexionen, die den Ebenen (020), (021) und (041) entsprechen, vorhanden sind. Bei Kupferstrahlung erscheinen solche Reflexionen bei  $14^\circ$ ,  $28^\circ$  und  $38^\circ 2\theta$ . Die verschiedenen Böhmit-Formen unterscheiden sich durch die relative Intensität und die Breite der Reflexionen. Verschiedene Autoren haben über die exakte Position der Reflexionen in Bezug auf das Maß der Kristallinität nachgedacht. Dennoch deuten Linien, die nahe neben den obigen Positionen liegen, auf das Vorhandensein eines oder mehrerer Typen von Böhmit-Phasen hin.

**[0017]** Im Stand der Technik finden wir QCB enthaltende Metallionen, die durch die Hydrolyse von Aluminiumoxidisopropoxid durch die Mitfällung von Lanthanoiden hergestellt worden sind, wie im Papier von J. Medena, J. Catalysis, Band 37, 91–100 (1975), und J. Wachowski et al., Materials Chemistry, Band 37, 29 – 38 (1994) beschrieben ist. Bei den Produkten handelt es sich um Aluminiumoxide vom PseudoBöhmittyp, wobei ein oder mehrere Lanthanoid-Metallionen eingeschlossen sind. Diese Materialien sind hauptsächlich in kommerziellen Hochtemperaturanwendungen eingesetzt worden, wo das Vorhandensein solcher Lanthanoid-Metallionen in der PseudoBöhmitstruktur die Umwandlung von  $\gamma$ -Aluminiumoxid- zur  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Phase verzögert. Daher wird eine Stabilisierung der  $\gamma$ -Phase erhalten, wodurch eine höhere spezifische Oberfläche erhalten bleibt, bevor es zum hitzebeständigen  $\alpha$ -Aluminiumoxid mit einer niedrigeren spezifischen Oberfläche umgewandelt wird. Insbesondere Wachowski et al. benutzten die Lanthanoidionen (La, Ce, Pr, Nd, Sm) in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, die bei Temperaturen im Bereich von 500 °C bis 1200 °C kalziniert wurden. Hinsichtlich des Zustands und der Eigenschaften der Materialien unterhalb von 500 °C, dem wichtigsten Bereich für katalytische Anwendungen, werden von Wachowski et al. keine Informationen gegeben.

**[0018]** Auch EP-A1-0 597 738 beschreibt die thermische Stabilisierung von Aluminiumoxid durch die Zugabe von Lanthan, gegebenenfalls in Kombination mit Neodym. Dieses Material wird durch eine Alterung von schnell kalziniertem Gibbsit in einer Aufschlammung mit einem Lanthansalz bei einer Temperatur zwischen 70 und 110 °C, gefolgt von einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur zwischen 100 und 1000 °C, hergestellt.

**[0019]** Diese Produkte sind wie die von Wachowski et al. hergestellten Produkte alle hochtemperaturbeständige (keramische) Materialien, die aufgrund ihrer Massenstrukturen, einer extrem hohen Dichte, sehr niedrigen spezifischen Oberflächen und kleinen Poren, eine sehr begrenzte Anwendung in der heterogenen Katalyse, insbesondere für Katalysatoren, die in der Umwandlung oder Modifikation von Kohlenwasserstoffen, z.B. kommerziellen FCC- und Hydroprocessing-Anwendungen, finden.

**[0020]** Weiterhin beschreibt EP-A-0 130 835 einen Katalysator, der ein katalytisch aktives Metall umfasst, das auf einem Lanthan- oder Neodym- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger trägergestützt ist. Der Träger wird durch eine Ausfällung einer Aluminiumnitratlösung mit Ammoniumhydroxid in Gegenwart einer Lanthan-, Praseodym- oder Neodym-Salzlösung erhalten. Weil das ausgefällte, amorphe Material direkt mit Wasser gewaschen und filtriert wird, wird nicht zugelassen, dass das Aluminiumoxid unter den übli-

chen Bedingungen und bestimmten pH-Werten, Konzentrationen und Temperaturen im Laufe der Zeit altert, sodass es zu einer Böhmit-Aluminiumoxidstruktur kristallisiert.

**[0021]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines quasikristallinen Böhmits, wobei ein Additiv in einem homogen dispergierten Zustand vorhanden ist, wobei es sich bei dem Additiv nicht um ein Lanthanoid handelt, wobei eine quasikristalline Böhmit-Vorstufe und das Additiv zu einem quasikristallinen Böhmit umgewandelt werden, der das Additiv in einem homogen dispergierten Zustand enthält, wobei die quasikristalline Böhmit-Vorstufe aus der aus Aluminiumtrihydrat, einer thermisch behandelten Form von Aluminiumtrihydrat und amorphem Gel-Aluminiumoxid bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

**[0022]** Das im erfindungsgemäßen QCB vorhandene Additiv hilft, die physikalischen, chemischen und katalytischen Eigenschaften des QCB wie die spezifische Dichte, die spezifische Oberfläche, die Porengrößenverteilung, das Porenvolumen, die Dichte und den Typ der aktiven Zentren, die Basizität und Acidität, die Bruchfestigkeit, die Abriebeigenschaften etc. einzustellen, die die Eignung des Böhmits zur Verwendung in einem katalytischen oder adsorbierenden Material festlegen. Die Tatsache, dass das Additiv innerhalb des QCB homogen dispergiert ist, unterscheidet die erfindungsgemäßen QCB von QCB, die mit Additiven imprägniert wurden, und macht diese neuen QCB für katalytische Zwecke oder als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Katalysatoren für heterogene katalytische Reaktionen extrem geeignet. Für den Zweck der Erfindung wird festgestellt, dass eine homogene Dispersion des Additivs im QCB vorhanden ist, wenn das Röntgenbeugungsmuster keine Reflexionen des Additivs aufweist und das Additiv somit nicht als getrennte Phase vorhanden ist. Es ist natürlich möglich, verschiedene Additivtypen in erfindungsgemäße QCB einzuschließen.

**[0023]** Geeignete Additive sind Verbindungen, die Elemente enthalten, die aus der aus Erdalkalimetallen, Alkalimetallen, Übergangsmetallen, Aktinoiden, Edelmetallen wie Pt und Pd, Silicium, Gallium, Bor, Titan und Phosphor bestehenden Gruppe ausgewählt sind. Zum Beispiel erhöht das Vorhandensein von Silicium die Menge der sauren Stellen in Böhmit, Übergangsmetalle führen eine katalytische oder absorbierende Aktivität wie einen  $\text{SO}_x$ -Einfang, einen  $\text{NO}_x$ -Einfang, eine Hydrierung, eine Hydrokonversion und andere katalytische Systeme für Gas/Feststoff-Wechselwirkungen ein.

**[0024]** Geeignete Verbindungen, die die gewünschten Elemente enthalten, sind Nitrate, Sulfate, Chloride, Formiate, Acetate, Carbonate, Vanadate etc. Die Verwendung von Verbindungen mit zersetzlichen An-

ionen ist bevorzugt, weil die resultierenden QCB mit dem Additiv direkt getrocknet werden können, ohne dass ein Waschen erforderlich ist, weil für katalytische Zwecke unerwünschte Anionen nicht vorhanden sind.

**[0025]** Natürlich ist es möglich, dass zusätzlich zu den oben erwähnten Additiven auch Seltenerdmetall enthaltende Verbindungen im erfindungsgemäßen quasikristallinen Böhmit vorhanden sind.

**[0026]** Die erfindungsgemäßen QCB können auf mehrere Arten hergestellt werden. Im Allgemeinen werden eine quasikristalline Böhmit-Vorstufe und ein Additiv zu einem quasikristallinen Böhmit umgewandelt, der ein Additiv in einer homogen dispergierten Form enthält. Beispiele für geeignete Herstellungsverfahren sind unten beschrieben:

#### Verfahren 1

**[0027]** Das QCB kann hergestellt werden, indem man eine Aufschlammung, die eine thermisch behandelte Form von Aluminiumtrihydrat und Additiven enthält, bei Temperaturen, die von 80 bis 130 °C reichen, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 90 und 110 °C, während einer Zeitspanne altern lässt, die ausreichend ist, um QCB zu bilden. Thermisch behandelte Formen von Aluminiumtrihydrat sind kalziniertes Aluminiumtrihydrat und schnell kalziniertes Aluminiumtrihydrat (CP®-Aluminiumoxid). Dieses Herstellungsverfahren hat den Vorteil, dass keine Ionen in das QCB eingeführt werden, außer gegebenenfalls in der Additiv-Verbindung vorhandene Ionen. Das bedeutet, dass mit der richtigen Auswahl der Additiv-Verbindungen die Waschschritte reduziert oder vollkommen vermieden werden können. Wenn z.B. zersetzbare Anionen (wie Carbonate, Nitrate und Formiate) verwendet werden, kann das Additiv-enthaltende QCB direkt getrocknet werden, da unerwünschte Kationen für katalytische Zwecke nicht vorliegen. Ein weiterer Vorteil dieses Herstellungsverfahrens besteht darin, dass es möglich ist, zuerst eine Aufschlammung zu formen, die eine thermisch behandelte Form von Aluminiumtrihydrat und Additiv enthält, die geformten Körper erneut aufzuschlämmen und anschließend die geformten Körper zu altern, um QCB zu bilden. Das Verfahren ist in dieser Beschreibung als irgendein Verfahren zum Erhalt von Teilchen geeigneter Größe und Festigkeit für den speziellen Zweck definiert. Geeignete Formverfahren sind die Sprühtrocknung, Extrusion (gegebenenfalls mit einem dazwischenliegenden Sprühtrocknen, Filterpressen oder Kneten), Pelletierung, Perlenbildung oder irgendein anderes konventionelles Formverfahren, das auf dem Gebiet der Katalysatoren oder Adsorbentien verwendet wird, und Kombinationen davon.

#### Verfahren 2

**[0028]** Das QCB kann auch durch das Altern einer amorphen Gel-Aluminiumoxid und Additive) enthaltenden Aufschlammung bei von 80 bis 130 °C reichenden Temperaturen, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 90 und 110 °C, unter Bildung von QCB hergestellt werden. Wie das oben erwähnte Verfahren 1 hat dieses Herstellungsverfahren auch den Vorteil, dass abgesehen von den Ionen der Additivverbindung keine Ionen in das QCB eingeführt werden. Dies bedeutet, dass durch die zweckmäßige Auswahl von Additivverbindungen Waschschritte reduziert oder ganz weggelassen werden können. Es ist auch möglich, zuerst eine Aufschlammung, die amorphes Aluminiumoxid-Gel und Additiv enthält, zu formen, die Formkörper wieder aufzuschlämmen und anschließend die Formkörper unter Bildung von QCB altern zu lassen. In diesem Fall muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass ein Formungsschritt gewählt wird, bei dem die Mischung aus amorphem Gel-Aluminiumoxid/Additiv nicht auf eine die Alterungstemperatur überschreitende Temperatur erwärmt wird.

#### Verfahren 3

**[0029]** QCB können auch durch Alterung hergestellt werden, indem man Aluminiumtrihydrate wie Gibbsit, BOC und Bayerit mit Hilfe geeigneter Böhmit-Impfkristalle in Gegenwart von Verbindungen der erwünschten Additive hydrothermisch behandelt. Geeignete Impfkristalle sind die bekannten Impfkristalle zur Herstellung von mikrokristallinem Böhmit (Catalpa®, Condea® Versal, P-200® usw.), amorphe Impfkristalle, gemahlene Böhmit-Impfkristalle, Böhmit, der aus Natriumaluminat-Lösungen hergestellt wird, usw. Auch quasikristalline Böhmit, die durch eines der hierin beschriebenen Verfahren hergestellt werden, sind geeignet, um als Impfkristall verwendet zu werden. Wie bei den Verfahren 1 und 2 werden keine Ionen außer den Ionen des Additivs in das QCB eingeführt, und dieses Verfahren ermöglicht das Formen vor dem Alterungsschritt.

**[0030]** Obwohl das oben beschriebene Verfahren 3 zur Herstellung von mikrokristallinen Böhmiten bekannt ist, fanden wir, dass das Verfahren zur Herstellung von QCB angepasst werden kann, indem man den verwendeten Impfkristall, den pH-Wert und die verwendeten hydrothermalen Bedingungen anpasst.

**[0031]** Die ersten Veröffentlichungen zur Verwendung der Impfkristalle bei der hydrothermalen Umwandlung von Aluminiumtrihydrat gehen auf die späten 40iger Jahre/frühen 50iger Jahre zurück. Z.B. zeigen G. Yamagushi und K. Sakamoto (1959) klar das Konzept auf, dass Böhmit-Impfkristalle die Kinetik der hydrothermalen Umwandlung von Gibbsit zu Böhmit wesentlich verbesserten, indem die Tempera-

tur reduziert wurde, die Reaktionszeit verkürzt wurde und die Gibbsit-Umwandlung erhöht wurde.

**[0032]** Auch das vorteilhafte Prinzip der Keimbildung mit Böhmit bei der hydrothermalen Umwandlung von Gibbsit in einem Autoklaven, der bei erhöhten Temperaturen und autogenen Drücken betrieben wird, wurde von G. Yamagushi und N. Yamanida klar aufgezeigt (1963).

**[0033]** Es gibt verschiedene andere Veröffentlichungen in der frei zugänglichen Literatur, in denen ebenfalls die Vorteile der Keimbildung mit Böhmit und/oder alkalischen Lösungen gut aufgezeigt werden. Weiterhin wird die Verwendung von Böhmit-Impfkristall auch beansprucht, um ein Böhmit-Produkt einer feineren Teilchengröße herzustellen, das sich leichter in Wasser dispergieren lässt. Die Verwendung von Böhmit-Impfkristallen bei der hydrothermalen Umwandlung von Gibbsit wird in US 4,797,139, eingereicht am 16. Dezember 1987, und in US 5,194,243, eingereicht am 30. September 1985, beschrieben.

**[0034]** Alle oben beschriebenen Verfahren können auf eine diskontinuierliche oder kontinuierliche Weise durchgeführt werden, gegebenenfalls in einem kontinuierlichen Mehrstufen-Arbeitsgang. Die Verfahren können teilweise kontinuierlich, teilweise diskontinuierlich durchgeführt werden.

**[0035]** Wie oben erwähnt wurde, kann mehr als ein Typ von QCB-Vorstufe verwendet werden, obwohl sorgfältig darauf geachtet werden muss, dass die verwendeten Reaktionsbedingungen die Umwandlung der Vorstufe in QCB ermöglichen. Diese Mischung von QCB-Vorstufen kann vor dem Einführen des Additivs hergestellt werden, oder die verschiedenen Typen von Vorstufen können in irgendeinem der weiteren Schritte der Umsetzung zugegeben werden.

**[0036]** Bei den Verfahren zur Herstellung der QCB gemäß der Erfindung kann mehr als ein Alterungsschritt verwendet werden, wobei z.B. die Alterungstemperatur und/oder die Bedingungen (thermisch oder hydrothermal, pH-Wert, Zeit) variiert werden.

**[0037]** Die Reaktionsprodukte der Verfahren zur Herstellung der QCB gemäß der Erfindung können auch zum Reaktor zurückgeführt werden.

**[0038]** Wenn mehr als ein Typ von Additiv in das QCB eingearbeitet wird, können die verschiedenen Additive gleichzeitig oder nacheinander in irgendeinem der Reaktionsschritte zugegeben werden.

**[0039]** Es kann vorteilhaft sein, Säuren oder Basen zuzugeben, um den pH während der Alterungsschritte einzustellen.

**[0040]** Wie oben erwähnt wurde, ermöglichen eini-

ge der Verfahren zur Herstellung der quasikristallinen Böhmit gemäß der Erfindung ein Formen zu geformten Körpern während der Herstellung. Es ist auch möglich, das fertige QCB, gegebenenfalls mit Hilfe von Bindemitteln und/oder Füllstoffen, zu formen.

**[0041]** Wie oben erwähnt wurde, sind die QCB gemäß der Erfindung als Komponenten oder als Ausgangsmaterial für Katalysator-Zusammensetzungen oder Katalysator-Additive äußerst geeignet. Dazu wird das QCB gegebenenfalls mit Folgendem kombiniert: Bindemitteln, Füllstoffen (z.B. Ton wie Kaolin, Titanoxid, Zirconiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Bentonit usw.), katalytisch aktivem Material wie Molekularsieben (z.B. ZSM-5, Zeolith Y, USY-Zeolith) und irgendwelchen anderen Katalysator-Komponenten, wie z.B. Additiven zur Porenregulierung, die üblicherweise in Katalysator-Zusammensetzungen verwendet werden. Bei einigen Anwendungen kann es vorteilhaft sein, das QCB vor der Anwendung als Katalysator-Komponente zu neutralisieren, um z.B. das Porenvolumen zu verbessern oder ein Porenvolumen zu erzeugen. Weiterhin wird es bevorzugt, Natrium auf einen Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-% Na<sub>2</sub>O zu entfernen. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Katalysatorzusammensetzungen und Katalysatoradditive, die das erfindungsgemäße QCB umfassen.

**[0042]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das QCB mit anderen Metalloxiden oder -hydroxiden, Bindemitteln, Streckmitteln, Aktivatoren, Additiven zur Porenregelung usw. im Laufe der weiteren Verarbeitung vermischt werden, um Absorptionsmittel, Keramiken, feuerfeste Materialien, Substrate und andere Träger herzustellen.

**[0043]** Für katalytische Zwecke werden Böhmit im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 200 °C und 1000 °C verwendet. Bei diesen hohen Temperaturen werden die Böhmit üblicherweise in Übergangs-Aluminiumoxide überführt.

**[0044]** Mit den oben erwähnten Übergangs-Aluminiumoxiden können Katalysator-Zusammensetzungen oder Katalysatoradditive hergestellt werden, gegebenenfalls mit Hilfe von Bindemittel-Materialien, Füllstoffen usw.

**[0045]** Die vorliegende Erfindung wird weiterhin durch die folgenden, nicht einschränkenden Beispiele erläutert.

## BEISPIELE

### Vergleichsbeispiel 1

**[0046]** Ein XRD- (Röntgenbeugungs-)Spektrum wurde von Catapal A<sup>®</sup> von Vista Chemicals angefertigt. Siehe [Fig. 1](#).

## Beispiel 2

**[0047]** CP®-Aluminiumoxid (schnell kalziniertes Aluminiumtrihydrat) wurde für 18 h bei einer Temperatur von 100 °C mit einer Zinknitratlösung behandelt, wobei der pH-Wert 4 betrug. [Fig. 2](#) zeigt das XRD-Muster des gebildeten QCB.

## Beispiel 3

**[0048]** CP®-Aluminiumoxid (schnell kalziniertes Aluminiumtrihydrat) wurde für 1 h bei einer Temperatur von 200 °C mit einer Natriumsilicatlösung behandelt, wobei der pH-Wert 4 betrug. [Fig. 3](#) zeigt das XRD-Muster des gebildeten QCB.

## Beispiel 4

**[0049]** CP®-Aluminiumoxid (schnell kalziniertes Aluminiumtrihydrat) wurde für 18 h bei einer Temperatur von 90 °C mit einer 5-%igen (berechnet als Oxid) Molybdätnitratlösung behandelt, wobei der pH-Wert auf 7,7 gehalten wurde. [Fig. 4](#) zeigt das XRD-Muster des gebildeten QCB.

## Beispiel 5

**[0050]** CP®-Aluminiumoxid (schnell kalziniertes Aluminiumtrihydrat) wurde für 18 h bei einer Temperatur von 100 °C mit einer 5-%igen (berechnet als Oxid) Bariumnitratlösung behandelt, wobei der pH-Wert auf 4 gehalten wurde. [Fig. 5](#) zeigt das XRD-Muster des gebildeten QCB.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines quasikristallinen Böhmits, wobei ein Additiv in einem homogen dispergierten Zustand vorhanden ist, wobei es sich bei dem Additiv nicht um ein Lanthanoid handelt, wobei eine quasikristalline Böhmit-Vorstufe und das Additiv zu einem quasikristallinen Böhmit umgewandelt werden, der das Additiv in einem homogen dispergierten Zustand enthält, wobei die quasikristalline Böhmit-Vorstufe aus der aus Aluminiumtrihydrat, einer thermisch behandelten Form von Aluminiumtrihydrat und amorphem Gel-Aluminiumoxid bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei thermisch behandeltes Aluminiumtrihydrat in Gegenwart des Additivs in Wasser rehydratisiert wird und die resultierende Aufschlammung bei einer Temperatur zwischen 80 und 130 °C für einen Zeitraum, der ausreichend ist, um quasikristallinen Böhmit zu bilden, altern gelassen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei amorphes Gel-Aluminiumoxid in Wasser in Gegenwart des Additivs aufgeschlämmt wird und die resultierende Auf-

schlammung bei einer Temperatur zwischen 80 und 130 °C für einen Zeitraum, der ausreichend ist, um quasikristallinen Böhmit zu bilden, altern gelassen wird.

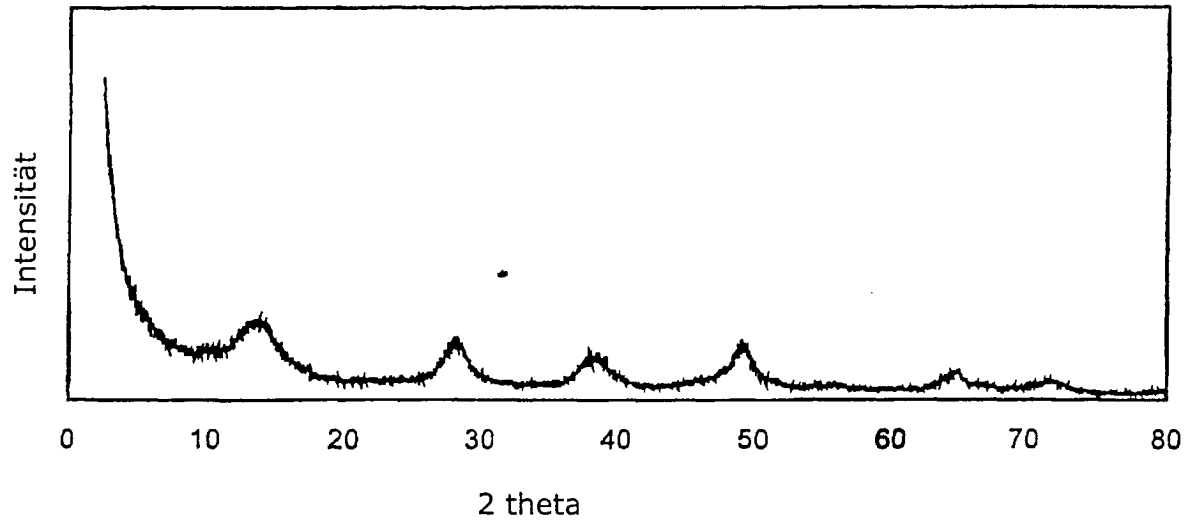
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Aluminiumtrihydrat durch eine hydrothermale Behandlung in Gegenwart eines Additivs unter Bildung von quasikristallinem Böhmit altern gelassen wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 – 4, wobei die quasikristalline Böhmit-Vorstufe und das Additiv vor dem Alterungsschritt zu einem eine Mischung aus einer quasikristallinen Böhmit-Vorstufe/Additiv enthaltenden Formkörper geformt werden.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

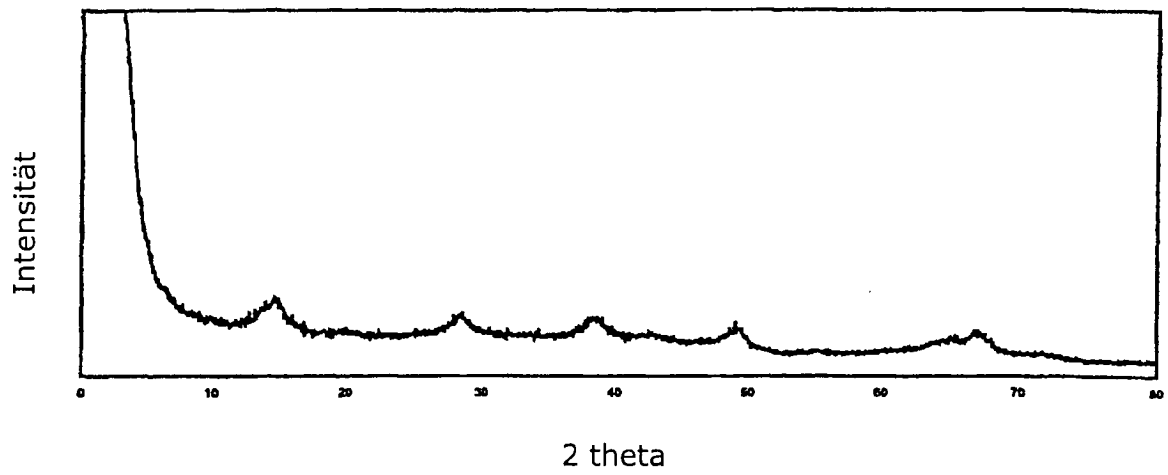
Figur 1. XRD von Catapal



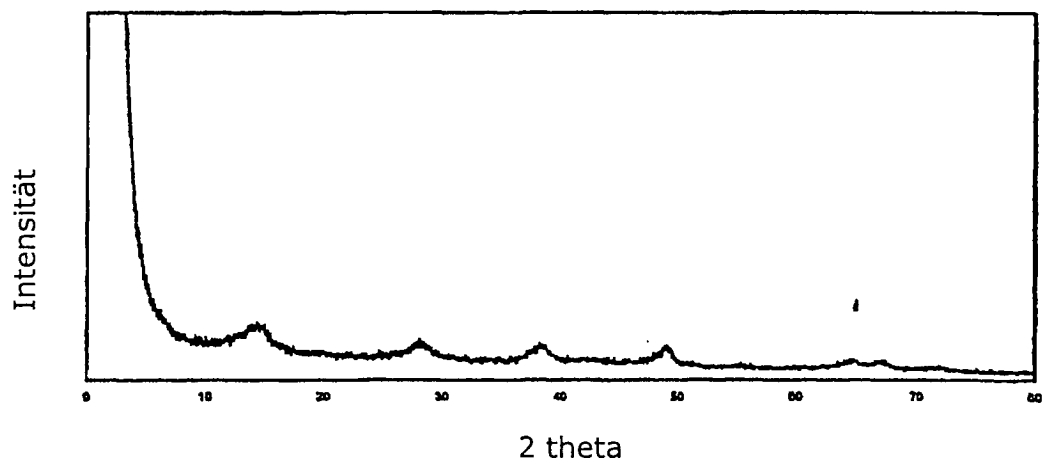
Figur 2. QCB mit Zn



Figur 3. QCB mit Si



Figur 4. QCB mit Mo



Figur 5. QCB mit Ba

