

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 074 651
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 82108412.6

51

Int. Cl.³: **C 01 B33/28**
B 01 J 29/28

22

Anmeldetag: 11.09.82

30

Priorität: 16.09.81 DE 3136684

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.03.83 Patentblatt 83/12

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

72

Erfinder: Baites, Herbert, Dr.
Johannesallee 24
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72

Erfinder: Leupold, Ernst Ingo, Dr.
Am Zäunefeld 15
D-6392 Neu-Anspach(DE)

72

Erfinder: Litterer, Heinz, Dr.
Albert-Schweizer-Allee 39
D-6200 Wiesbaden(DE)

72

Erfinder: Wunder, Friedrich, Dr.
Jahnstrasse 46
D-6093 Flörsheim am Main(DE)

54

Gallium- und/oder indiumhaltige Zeolithe und Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung.

57

Zur Herstellung wird eine Mischung aus Silicium-, Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Cholinverbindungen, Wasser sowie Gallium- und/oder Indiumverbindungen in spezifizierten Mengenverhältnissen hergestellt und in einem geschlossenen Gefäß erhitzt. Die Zeolithe finden Verwendung als Katalysatoren bei der Herstellung von C₂-C₄-Olefinen aus Methanol.

EP 0 074 651 A1

Gallium- und/oder indiumhaltige Zeolithe und Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung

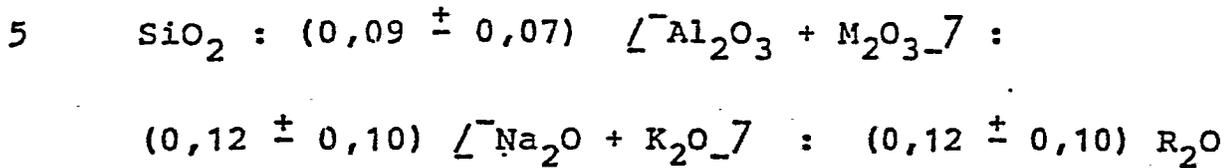
Zeolithe sind kristalline Alumosilikate, bei denen durch eine dreidimensionale Verknüpfung von SiO_4 - und AlO_4 - Tetraedern regelmäßige Strukturen mit Hohlräumen und Poren entstehen. Im hydratisierten Zustand sind diese Poren und
5 Hohlräume mit Wasser gefüllt. Dieses läßt sich ohne Beeinflussung der Kristallstruktur entfernen oder durch andere Moleküle ersetzen. Die negativen Ladungen der AlO_4 -Tetraeder werden durch Kationen kompensiert. Diese können gegen andere positiv geladene Ionen ausgetauscht werden. Die ge-
10 schilderten Eigenschaften ermöglichen die Verwendung der Zeolithe als Ionenaustauscher, Adsorbentien und Katalysatoren (D.W. Breck: Zeolite Molecular Sieves, 1974).

Zeolithe des X-, Y-, Mordenit, Erionit- und Offretit-Typs
15 beispielsweise besitzen als Katalysatoren für Umwandlungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen wie Cracken, Hydrocracken oder Isomerisierungen beträchtliches technisches Interesse. Zeolithe vom Pentasil-Typ (z.B. Zeolith ZSM-5) gewinnen als Katalysatoren für die Umwandlung von Methanol zu Kohlen-
20 wasserstoffen steigende Bedeutung.

Aufgrund der zahlreichen Einsatzmöglichkeiten als Katalysatoren besteht großes Interesse an neuen Zeolithen mit spezifischen katalytischen Eigenschaften.

25 Beispielsweise erhält man sehr interessante Zeolithe, wenn man anstelle von Aluminium oder/und Silicium andere Elemente in das Zeolith-Gerüst einbaut. So wurden unter anderem Zeolithe der Pentasil-Reihe bekannt, die Bor (DE-OS
30 2 830 787), Eisen (DE-OS 2 831 611), Arsen (DE-AS 2 830 830), Antimon (DE-OS 2 830 787), Vanadin (DE-OS 2 831 631), Chrom (DE-OS 2 831 630) oder Gallium (BE-PS 882 484) auf Tetraederplätzen enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind gallium- und/oder indiumhaltige Zeolithe, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie a) die folgende Zusammensetzung besitzen:



ausgedrückt in Molverhältnissen von Oxiden, wobei R
 10 gleich Cholin $\text{[(CH}_3\text{)}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$ und M gleich Gallium, und/oder Indium ist,

und

b) im Röntgenbeugungsdiagramm die in Tabelle 1 aufgeführten charakteristischen Signale aufweisen:

15

Tabelle 1

	Netzebenenabstände $d \text{ [} \text{Å} \text{]}$	relative Intensität I/I_0
20	$11,5 \pm 0,2$	sehr stark
	$9,2 \pm 0,2$	schwach
	$7,6 \pm 0,2$	schwach bis mittel
	$6,6 \pm 0,1$	mittel bis stark
	$5,7 \pm 0,1$	schwach bis mittel
25	$5,35 \pm 0,1$	schwach
	$4,98 \pm 0,1$	schwach
	$4,56 \pm 0,1$	mittel bis stark
	$4,32 \pm 0,1$	stark
	$4,16 \pm 0,1$	schwach
30	$3,81 \pm 0,1$	stark bis sehr stark
	$3,75 \pm 0,1$	stark bis sehr stark
	$3,59 \pm 0,1$	stark bis sehr stark
	$3,30 \pm 0,1$	mittel
	$3,15 \pm 0,1$	mittel
35	$2,92 \pm 0,1$	schwach
	$2,86 \pm 0,1$	stark bis sehr stark
	$2,80 \pm 0,1$	schwach
	$2,67 \pm 0,1$	schwach
	$2,49 \pm 0,1$	schwach

Hierbei bedeutet I_0 die Intensität des stärksten Signals.

Für die Angabe der Intensitäten in Tabelle 1 gilt:

5	relative Intensität	100 I/I_0
	sehr stark	80 - 100
	stark	50 - 80
	mittel	20 - 50
10	schwach	0 - 20

Für die erfindungsgemäßen Zeolithe gilt im allgemeinen:

$$15 \quad \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3} = 0,01 - 0,99,$$

vorzugsweise

$$20 \quad \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3} = 0,40 - 0,99,$$

insbesondere

$$25 \quad \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3} = 0,60 - 0,99,$$

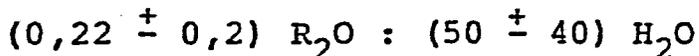
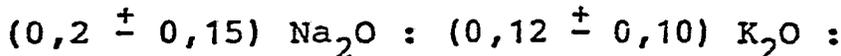
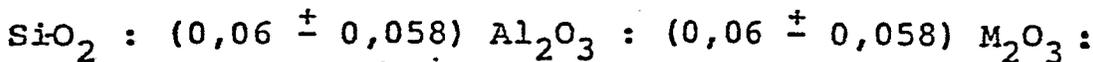
ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, wobei M gleich Gallium und/oder Indium ist.

30 Die erfindungsgemäßen neuen Zeolithe besitzen eine den Zeolithen T (US-PS 2 950 952) bzw. ZSM-34 (DE-OS 2 749 024) ähnliche Struktur, unterscheiden sich jedoch von diesen in der Zusammensetzung, insbesondere durch den Gallium- bzw. Indiumgehalt.

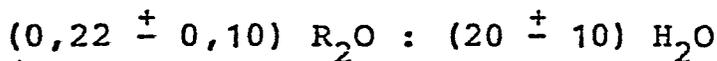
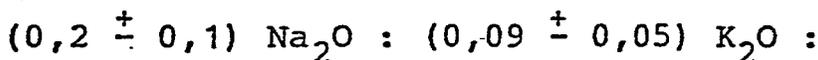
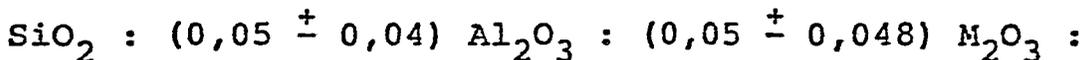
35 Die erfindungsgemäßen Zeolithe lassen sich herstellen, indem man Gallium- und/oder Indiumverbindungen mit Aluminium-, Silicium-, Natrium-, Kalium-, Cholinverbindungen und Wasser

mischt und in einem geschlossenen Gefäß erhitzt.

Die Ausgangsverbindungen werden im allgemeinen in folgendem Verhältnis eingesetzt, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide:



vorzugsweise im Verhältnis:



wobei R gleich Cholin und M gleich Gallium und/oder Indium ist.

Als Verbindungen können beispielsweise eingesetzt werden:

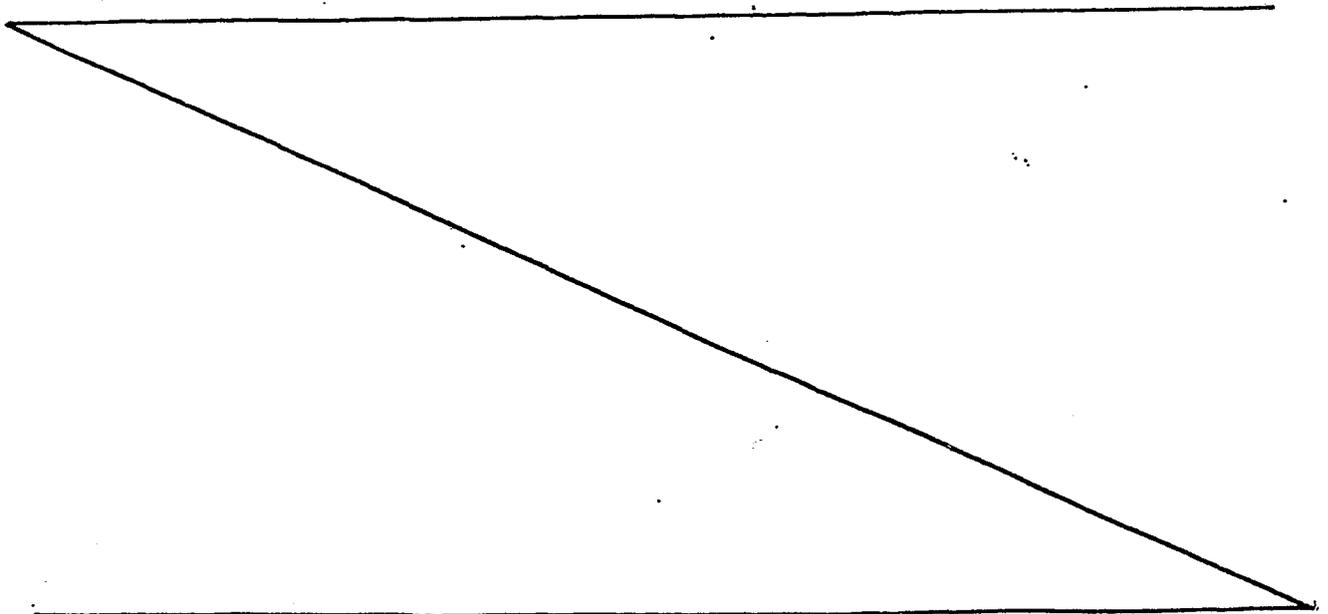
- Kieselsäuregel, Kaliumsilicat, Natriumsilicat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumsulfat, Natriumaluminat, Kaliumaluminat, Aluminiumhalogenide, Aluminiummetahydroxid, Gallium(III)oxid, Gallium(III)nitrat, Gallium(III)sulfat, Gallium(III)halogenide, Gallium(III)hydroxid, Indium(III)oxid, Indium(III)nitrat, Indium(III)sulfat, Indium(III)halogenide, Indium(III)hydroxid, Natriumhydroxid, Natriumsulfat, Natriumhalogenide, Kaliumhydroxid, Kaliumsulfat, Kaliumhalogenide, Cholinhydroxid, Cholinchlorid. Aber auch andere Silicium-, Aluminium-, Gallium-, Indium-, Kalium-, Natrium- und Cholinverbindungen eignen sich für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zeolithe.

Das Gemisch der jeweils gewählten Verbindungen mit Wasser wird im allgemeinen 48 bis 2000 Stunden, vorzugsweise 48 bis 1000 Stunden lang, auf eine Temperatur zwischen 80 und 160°C, vorzugsweise zwischen 90 und 150°C, in einem geschlossenen Gefäß erhitzt.

Die gebildeten Zeolithe werden in üblicher Weise, z.B. durch Filtration, isoliert, gewaschen und getrocknet. Sie können nach bekannten Methoden in die katalytisch aktiven Formen überführt werden, z.B. durch Kalzinierung und/oder Ionenaustausch (D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, 1974).

Die erfindungsgemäßen Zeolithe zeichnen sich nach ihrer Überführung in die katalytisch aktive Form insbesondere aus durch eine hohe Selektivität und durch eine geringe Koksabscheidung bei der Umwandlung von Methanol in niedrigere Olefine. Diese Reaktion führt man beispielsweise bei Temperaturen von 350 bis 430°C und einem Wasseranteil im Methanol von 0 bis 80 Gew.% oder mit Rohmethanol durch.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele erläutert werden, wobei die Beispiele aber in keiner Weise einschränkend sein sollen. Alle angegebenen Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem computergesteuerten Pulverdiffraktometer D-500 der Firma Siemens aufgenommen. Es wurde Kupfer-K- α -Strahlung verwandt.



Beispiel 1

11,2 g Natriumaluminat (54 Gew.-% Al_2O_3 , 41 Gew.-% Na_2O),
11,15 g Galliumtrioxid, 5,9 g Natriumhydroxid, 5,3 g
Kaliumhydroxid, und 45,6 g Cholinchlorid werden in 150 g
5 Wasser gelöst. In diese Lösung werden 117 g 40 gew.%iges
kolloidales Kieselgel eingebracht. Die entstandene Mischung
wird homogenisiert und 8 Tage im geschlossenen Gefäß auf
150°C erhitzt. Das entstandene Produkt wird abfiltriert, mit
Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet.

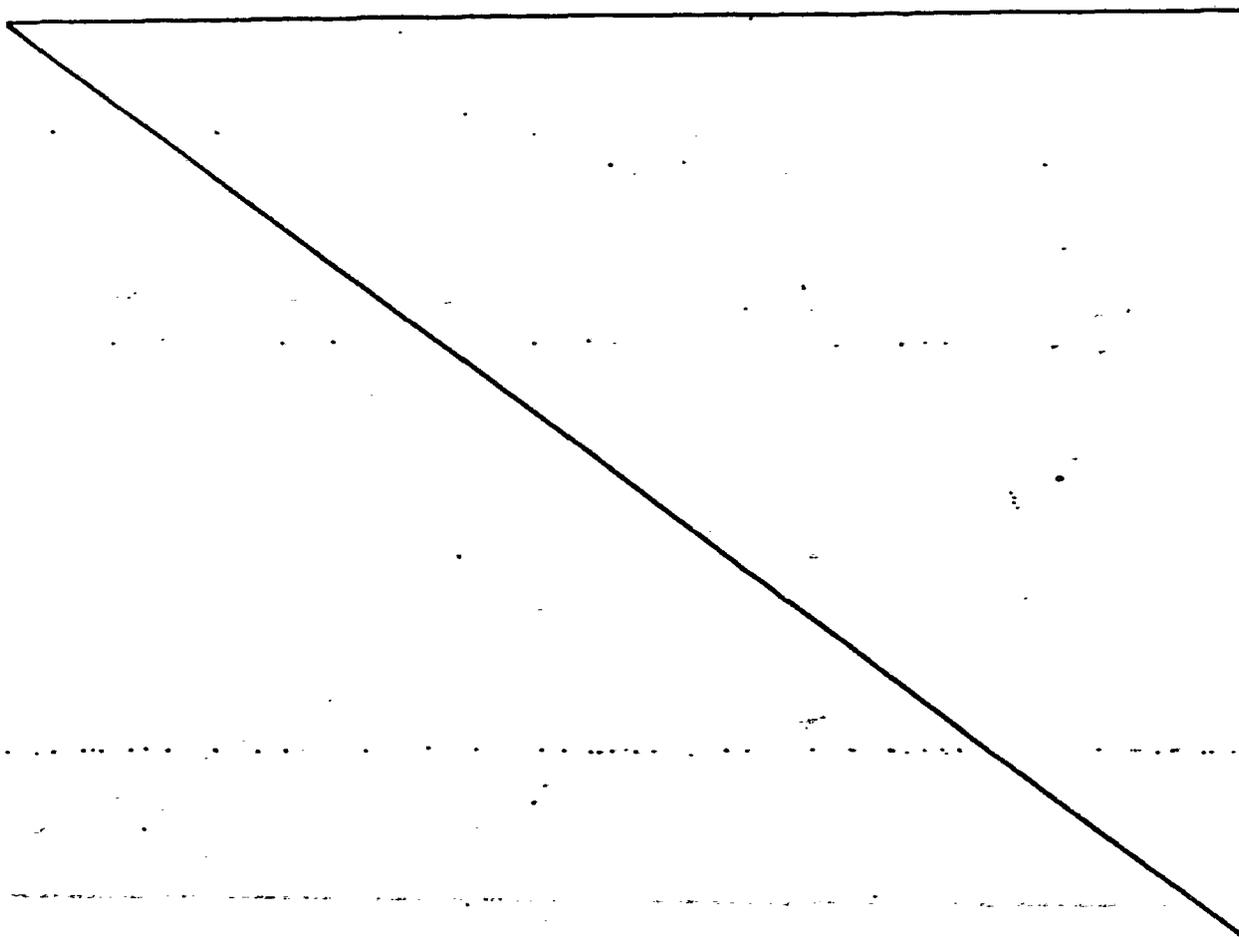
10

Die chemische Analyse ergibt folgende Zusammensetzung,
ausgedrückt in Molverhältnissen von Oxiden:

15 $\text{SiO}_2 : 0,098 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,031 \text{ Ga}_2\text{O}_3 : 0,050 \text{ Na}_2\text{O} : 0,046 \text{ K}_2\text{O} :$
0,051 R_2O ,

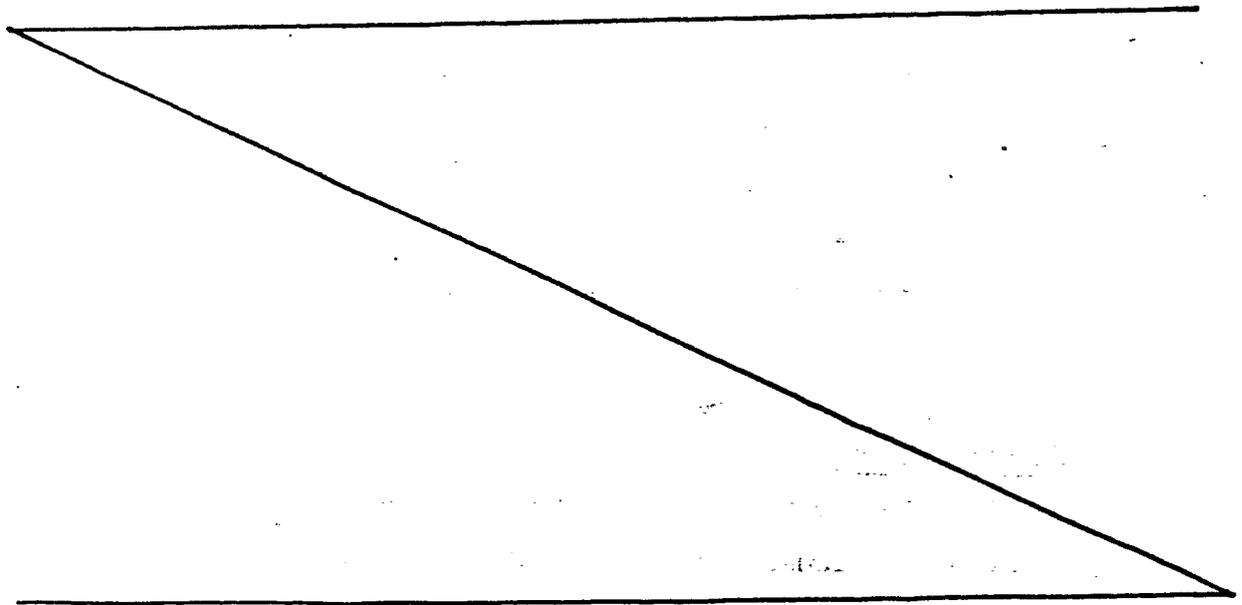
wobei R = Cholin ist.

Das Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse ist in Tabelle 2
20 wiedergegeben.



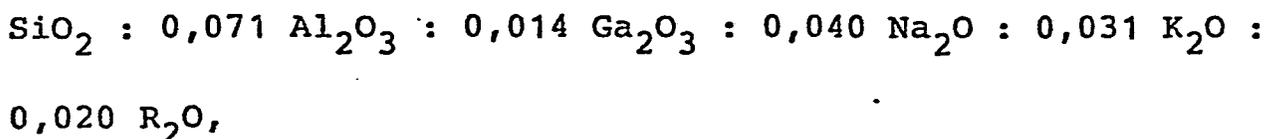
Tabclle 2

Netzebenenabstände		relative Intensität
	$a \text{ [} \lambda \text{]}$	$100 I/I_0$
5	11,50	100
	9,16	5
	7,58	18
	6,62	49
10	6,33	8
	5,74	16
	5,35	3
	4,98	2
	4,56	37
	4,33	60
15	4,16	6
	3,81	92
	3,76	91
	3,59	80
	3,30	33
	3,16	41
20	2,92	10
	2,85	88
	2,80	6
	2,67	7
25	2,49	8



Beispiel 2

2,23 g Galliumtrioxid, 7,41 g Aluminiumhydroxid, 10,6 g Natriumhydroxid, 5,30 g Kaliumhydroxid und 45,6 g Cholinchlorid werden in 150 g Wasser gelöst. In 5 diese Lösung werden 117 g 40 gew.%iges kolloidales Kieselgel eingebracht. Die entstandene Mischung wird homogenisiert und 720 h im geschlossenen Gefäß auf 105°C erhitzt. Nach Aufarbeitung wie in Beispiel 1 erhält man ein kristallines Produkt der folgenden Zusammensetzung, ausgedrückt in Mol- 10 verhältnissen von Oxiden:

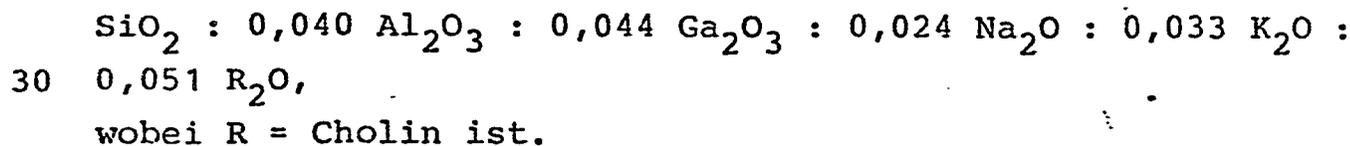


15 wobei R = Cholin ist.

Die Röntgendaten entsprechen den in Tabelle 1 angegebenen.

Beispiel 3

20 Wie in Beispiel 2 wird eine Mischung hergestellt aus 5,6 g Natriumaluminat, 11,0 g Galliumtrioxid, 7,2 g Natriumhydroxid, 5,3 g Kaliumhydroxid, 45,6 g Cholinchlorid, 117 g 40 gew.%igem kolloidalem Kieselgel und 150 g Wasser. Diese Mischung wird 1200 h im geschlossenen Gefäß auf 100°C 25 erhitzt. Nach Aufarbeitung wie in Beispiel 1 erhält man ein kristallines Produkt mit der folgenden Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen von Oxiden:



Das Produkt zeigt die in Tabelle 1 angegebenen Röntgensig-
nale.

35

Beispiel 4

11,2 g Natriumaluminat (54 Gew.-% Al_2O_3 , 41 Gew.-% Na_2O),
5,28 g Indiumtrichlorid, 5,9 g Natriumhydroxid, 5,3 g

Kaliumhydroxid, und 45,6 Cholinchlorid werden in 150 g Wasser gelöst. In diese Lösung werden 117 g 40 gew.%iges kolloidales Kieselgel eingebracht. Die entstandene Mischung wird homogenisiert und 8 Tage im geschlossenen Gefäß auf 5 150°C erhitzt. Das entstandene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet.

Die chemische Analyse ergibt folgende Zusammensetzung, ausgedrückt in Molverhältnissen von Oxiden:

10

SiO_2 : 0,078 Al_2O_3 : 0,008 In_2O_3 : 0,031 Na_2O : 0,032 K_2O :
0,038 R_2O ,

wobei R = Cholin ist.

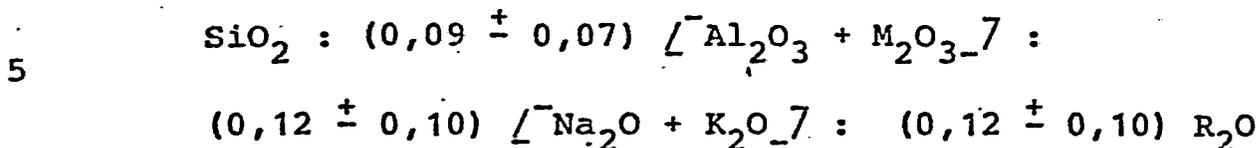
15

Das Produkt zeigt die in Tabelle 1 angegebenen Röntgensignale.

Patentansprüche:

1. Gallium- und/oder indiumhaltige Zeolithe, dadurch gekennzeichnet, daß sie

a) die folgende Zusammensetzung besitzen:



ausgedrückt in Molverhältnissen von Oxiden, wobei R gleich Cholin und M gleich Gallium und/oder Indium ist, und

b) im Röntgenbeugungsdiagramm die in Tabelle 1 aufgeführten charakteristischen Signale aufweisen:

Tabelle 1

15

Netzebenenabstände $d \text{ [Å]}$	relative Intensität I/I_0
11,5 ± 0,2	sehr stark
9,2 ± 0,2	schwach
20 7,6 ± 0,2	schwach bis mittel
6,6 ± 0,1	mittel bis stark
5,7 ± 0,1	schwach bis mittel
5,35 ± 0,1	schwach
4,98 ± 0,1	schwach
25 4,56 ± 0,1	mittel bis stark
4,32 ± 0,1	stark
4,16 ± 0,1	schwach
3,81 ± 0,1	stark bis sehr stark
3,75 ± 0,1	stark bis sehr stark
30 3,59 ± 0,1	stark bis sehr stark
3,30 ± 0,1	mittel
3,15 ± 0,1	mittel
2,92 ± 0,1	schwach
2,86 ± 0,1	stark bis sehr stark
35 2,80 ± 0,1	schwach
2,67 ± 0,1	schwach
2,49 ± 0,1	schwach

Hierbei bedeutet I_0 die Intensität des stärksten Signals.

2. Gallium- und/oder indiumhaltige Zeolithe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß gilt:

5

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3} = 0,01 - 0,99,$$

10

ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, wobei M gleich Gallium und/oder Indium ist.

3. Gallium- und/oder indiumhaltige Zeolithe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß gilt:

15

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3} = 0,40 - 0,99,$$

20

ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, wobei M gleich Gallium und/oder Indium ist.

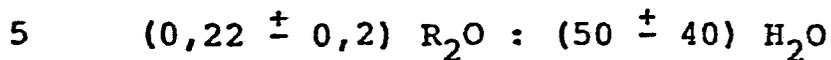
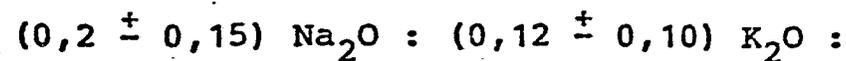
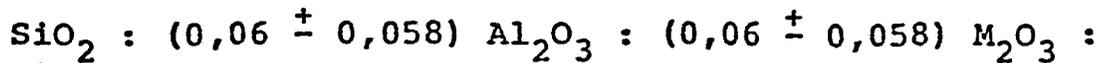
4. Gallium- und/oder indiumhaltige Zeolithe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß gilt:

25

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3} = 0,60 - 0,99,$$

ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide, wobei M gleich Gallium und/oder Indium ist.

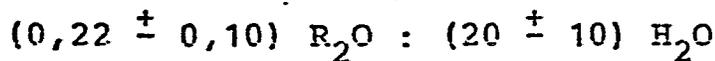
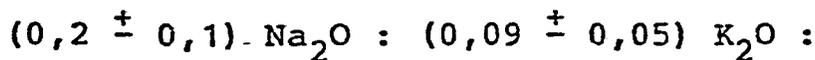
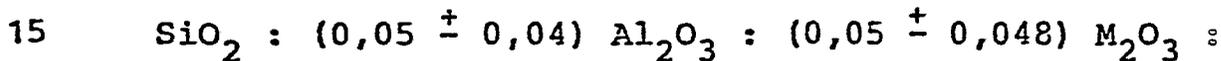
- 30 5. Verfahren zur Herstellung von gallium- und/oder indiumhaltigen Zeolithen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus Silicium-, Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Cholinverbindungen, Wasser sowie Gallium- und/oder Indiumverbindungen her-
35 stellt, die folgende Zusammensetzung hat, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide:



wobei R gleich Cholin und M gleich Gallium und/oder Indium ist, und diese Mischung in einem geschlossenen Gefäß erhitzt.

10

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zu erhitzende Mischung folgende Zusammensetzung hat, ausgedrückt in Molverhältnissen der Oxide:



20

wobei R gleich Cholin und M gleich Gallium und/oder Indium ist.

25 7. Verwendung von gallium- und/oder indiumhaltigen Zeolithen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Katalysatoren bei der Herstellung von C_2 bis C_4 -Olefinen aus Methanol.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D,A	<u>DE - A1 - 2 749 024</u> (MOBIL OIL) --		C 01 B 33/28 B 01 J 29/28
D,A	<u>US - A - 2 950 952</u> (D.W. BRECK et al.) --		
A	<u>US - A - 4 046 826</u> (G.E. STRIDDE) --		
A	<u>US - A - 3 431 219</u> (R.J. ARGAUER) ----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 01 B 33/00 B 01 J 29/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	21-12-1982	KESTEN	