

Herstellung von Katalysatoren auf Basis von Bor-Zeolithen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis bor-haltiger Silicate zeolithischer Struktur sowie Katalysatoren, die nach dem
5 Verfahren erhältlich sind.

Isobuten ist ein wertvoller Ausgangsstoff für die Herstellung einer Vielzahl organischer Verbindungen in der chemischen Industrie. Es wird für die Herstellung von Butylkautschuken in der Reifenindustrie eingesetzt sowie zur Gewinnung von
10 Polyisobuten, einem Vorprodukt für u.a. Schmierstoff- und Kraftstoffadditive sowie für Kleb- und Dichtstoffe. Außerdem wird Isobuten als Alkylierungsmittel, insbesondere zur Synthese von tertiären Butylaromaten und als Zwischenprodukt für die Erzeugung von Peroxiden eingesetzt. Darüber hinaus kann Isobuten als Vorstufe für Methacrylsäure und deren Ester verwendet werden. Als Beispiel ist hier Methylmethacrylat zu nennen,
15 welches zur Herstellung von Plexiglas® verwendet wird. Weitere Produkte aus Isobuten sind verzweigte C₅-Aldehyde, -Carbonsäuren, -Alkohole und C₅-Olefine. Isobuten stellt damit eine hohe Wertschöpfung mit einer steigenden Nachfrage auf dem Weltmarkt dar. Ausschlaggebend für viele Anwendungen ist die chemische Reinheit des Isobutens; hier sind Reinheiten von bis zu 99,9 % gefordert.

20 Der Rohstoff Isobuten fällt in der Leichtbenzinfraction, den C₄-Fraktionen aus den FCC-Einheiten oder aus den Steamcrackern der Raffinerien an und liegt somit in einer Mischung mit anderen Alkenen und gesättigten Kohlenwasserstoffen mit gleicher Kohlenstoffatomzahl vor. Bei der Aufarbeitung des C₄-Schnitts wird in einer ersten Stufe
25 das Butadien, das ca. 50 % der C₄-Fraktion ausmacht, durch Extraktivrektifikation abgetrennt oder durch Selektivhydrierung zu linearen Butenen umgesetzt. Das verbleibende Gemisch, so genanntes Raffinat 1, besteht aus bis zu 50 % Isobuten. Aufgrund der nahezu identischen physikalischen Eigenschaften von Isobuten und 1-Buten ist eine wirtschaftliche Abtrennung des Isobutens durch Destillations- oder
30 Extraktionsverfahren nicht möglich.

- 2 -

Eine Alternative zu den physikalischen Trennverfahren ist die Derivatisierung des Isobutens, da es eine höhere Reaktionsfähigkeit besitzt als die restlichen C₄-Komponenten. Voraussetzung ist, dass die Derivate leicht vom Raffinat 1 abzutrennen sind und anschließend wieder in das gewünschte Produkt Isobuten und das

5 Derivatisierungsmittel gespalten werden können. Wichtige Verfahren sind hier die Reaktionen mit Wasser zu *tert*-Butanol und mit Methanol zu Methyl-*tert*-Butyl-Ether (MTBE). Nach dem Hüls-Prozess wird die MTBE-Synthese in der Flüssigphase säurekatalysiert bei Temperaturen unter 100 °C durchgeführt. Ionenaustauscher, wie sulfonierte Copolymere von Styrol und Divinylbenzol kommen hierbei als heterogener

10 Katalysator zum Einsatz. Im Anschluss an die Synthese kann in einem nächsten Prozessschritt MTBE aus dem C₄-Schnitt aufgrund der großen Unterschiede in den Siedetemperaturen destillativ leicht abgetrennt und anschließend selektiv in die Produkte Isobuten und Methanol zurück gespalten werden. Das Koppelprodukt Methanol kann im Kreislauf zurück in die MTBE-Synthese geführt werden. Die

15 bestehenden Anlagen zur C₄-Aufbereitung und zur MTBE-Synthese können damit um den Prozessschritt der MTBE-Spaltung erweitert werden.

Die Spaltung von MTBE ist eine endotherme Gleichgewichtsreaktion. Das thermodynamische Gleichgewicht verschiebt sich somit mit steigender Temperatur in

20 Richtung der Spaltprodukte. Eine Druckerhöhung bewirkt eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in Richtung des Edukts MTBE. Die MTBE-Spaltung kann sowohl homogen in der Flüssigphase als auch heterogen katalysiert in der Gasphase durchgeführt werden. Aufgrund der geringen Beständigkeit der Homogenkatalysatoren und der niedrigeren Gleichgewichtsumsätze in der Flüssigphase, wird die

25 Gasphasenspaltung von MTBE an Feststoffkatalysatoren vorgezogen. Bei einer Gasphasenreaktion bei Atmosphärendruck wird bereits oberhalb von 160 °C ein Gleichgewichtsumsatz von etwa 95 % erreicht.

Im technischen Betrieb wird ein Absolutdruck von 7 bar, somit oberhalb der

30 Dampfdrücke der zu erwartenden Komponenten im Reaktionsmedium, angestrebt, um im Downstream-Processing Kosten für die Kompression der Gase einzusparen und

gleichzeitig eine Kondensation mit Kühlwasser realisieren zu können. Die MTBE-Spaltung findet in Anwesenheit eines sauren Katalysators statt. In der Literatur wird die Anwendbarkeit von amorphen und kristallinen Alumosilicaten sowie von Metallsulfaten auf Silicium bzw. Aluminium, geträgerter Phosphorsäure und von

- 5 Ionenaustauscherharzen berichtet. Der genaue Mechanismus der säurekatalysierten MTBE-Spaltung wurde jedoch in der Literatur bisher nicht aufgezeigt.

- Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen der heterogen katalysierten Gasphasenspaltung, entstehen neben Isobuten und Methanol einige unerwünschte Nebenprodukte. Die Dehydratisierung von Methanol führt zum unerwünschten Folgeprodukt Dimethylether (DME). Isobuten dimerisiert zu den Oligomeren 2,4,4 Trimethyl-1-penten (TMP-1) und 2,4,4 Trimethyl-2-penten (TMP-2). Je nach Katalysatorsystem sind weitere Oligomerisierungsreaktionen, wie z.B. die Bildung von Trimeren, nicht auszuschließen. Außerdem ist die Gleichgewichtsreaktion des Isobutens mit Wasser zu *tert*-Butanol (TBA) zu erwarten. Weiterhin ist nicht auszuschließen, dass MTBE mit Wasser direkt zu TBA und Methanol reagiert.
- 10
15

- Aufgrund der hohen Anforderungen an die Reinheit des Isobutens für Folgeanwendungen ist die Bildung der vorgenannten unerwünschten Nebenprodukte möglichst zu unterdrücken. Der Fokus liegt hier hauptsächlich in dem Ziel die Folgereaktion von Isobuten zu den Oligomeren und die Dehydratisierung von Methanol zu DME zu minimieren, da die Nebenproduktbildung zum einen maßgeblich die Kosten der Aufreinigung festlegt und zum anderen die Ausbeute bezüglich der Produkte Isobuten und Methanol verringert. Der Katalysator, der für die Spaltung von MTBE eingesetzt wird, spielt bei der Bildung der unerwünschten Komponenten eine entscheidende Rolle.
- 20
25

- Eine Vielzahl von Katalysatoren mit aziden Eigenschaften sind in der Literatur für die Gasphasenspaltung von Ethern beschrieben. Mehrere Patente beanspruchen Sulfonsäuren als Katalysatoren für die Etherspaltung und garantieren Selektivitäten bzgl. der Hauptkomponenten Isobuten und Methanol von bis zu 89.3 % bzw. 97.8 % bei
- 30

Umsätzen von bis zu 55 %. Allerdings ist festzustellen, dass der Einsatz stark saurer Katalysatoren, wie Sulfonsäuren und Phosphorsäuren, zu einem Einbruch der Isobuten-Selektivitäten führt.

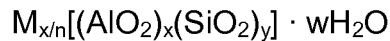
- 5 Amorphe bzw. kristalline Aluminosilicate sowie modifizierte Aluminosilicate sind Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Bei Einsatz von Aluminosilicaten werden üblicherweise Reaktionstemperaturen von 150 bis 300 °C und Drücke von 1 bis 7 bar gefahren. Viele Patente beanspruchen amorphe oder auch kristalline Aluminosilicate, die einen Anteil von 0.1 bis zu 80 % Aluminium aufweisen und erreichen damit bei
- 10 Umsätzen von 98 % Selektivitäten bzgl. Isobuten bzw. Methanol von bis zu 99.8 % bzw. 99.2 %.

- Darüber hinaus sind neben den Aluminosilicaten Metalloxide mittelstark elektronegativer Elemente, wie Magnesium, Titan, Vanadium, Chrom, Eisen, Kobalt, Mangan, Nickel,
- 15 Zirkonium und Bor, für die Etherspaltung beschrieben. Weiterhin kann eine Dotierung der Aluminosilicate mit den genannten Metalloxiden zur Beeinflussung der Azidität des Katalysators vorgenommen werden.

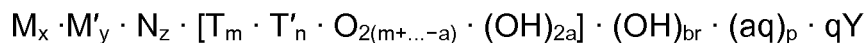
- Es wird deutlich, dass alle Katalysatorsysteme hohe Aktivitäten (≥ 70 %) bzgl. der
- 20 Spaltung von MTBE aufweisen. Bei Vergleich der Selektivitäten bzgl. Isobuten und Methanol sind Unterschiede unter den Materialien festzustellen. Hierbei ist kein direkter Zusammenhang zur Zusammensetzung, zusätzlichen Dotierung oder Oberflächenbeschaffenheit der Feststoffe zu erkennen.

- 25 Zeolithe sind hydratisierte kristalline Aluminosilicate mit einem dreidimensionalen Anionengerüst aus $[\text{SiO}_4]$ und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern, die durch Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Das Zeolithgerüst bildet meist eine hochgeordnete Kristallstruktur aus Kanälen und Hohlräumen aus. Zur Ladungskompensation der anionischen Gerüstladung dienen Kationen, die ausgetauscht beziehungsweise
- 30 reversibel entfernt werden können. Die chemische Zusammensetzung der Elementarzelle wird mit der folgenden allgemeinen Formel angegeben:

- 5 -



wobei n die Wertigkeit des Kations M bezeichnet und w die Zahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle ist. Für das Si/Al-Verhältnis gilt: $y/x \geq 1$. Die isomorphe Substitution von Aluminium bzw. Silicium durch andere netzwerkbildende Elemente führt zu variantenreichen und vielfältigen zeolith-analogen Materialien. Unter Berücksichtigung der Substitutionsmöglichkeiten ergibt sich folgende Formel für Zeolithe und zeolith-analoge Materialien:



T = Al, B, Be, Ga, P, Si, Ti, V usw.

M und M' stehen für austauschbare bzw. nicht austauschbare Kationen, N steht für nichtmetallische Kationen, $(aq)_p$ für stark gebundenes Wasser, qY für Sorbatmoleküle, die auch Wasser einschließen und $(OH)_{2a}$ für Hydroxylgruppen an Netzwerkbruchstellen. Findet der Ladungsausgleich durch Protonen statt, so liegen protonenausgetauschte Zeolithe vor, die je nach Zeolitheigenschaften schwach bis starke Aziditäten aufweisen. Diese Eigenschaft und das definierte Porensystem mit einer großen spezifischen Oberfläche (mehrere 100 m²/g) prädestinieren Zeolithe als Katalysatoren für sauer katalysierte, formselektive, heterogene Umsetzungen. Die Dimension dieser Porenöffnungen, die in der Größenordnung von Moleküldurchmessern liegen, bedingen die besondere Eignung der Zeolithe als selektive Adsorbentien, wofür sich der Ausdruck „Molekularsiebe“ etabliert hat.

Für die natürlichen Zeolithe und zeolithartigen Substanzen wurde von der IZA im „*Atlas of Zeolite Structure Types*“ eine Nomenklatur, basierend auf der Topologie des Wirtsgewüstes, vorgeschlagen und von der IUPAC genehmigt. So werden die meisten synthetischen Zeolithe durch die Kombination eines dreibuchstabigen Struktur-Codes benannt. Als Beispiele seien die Struktur-Typen SOD (Sodalith), LTA (Zeolith A), MFI

(Pentasil Zeolith), FAU (Zeolith X, Zeolith Y, Faujasit), BEA (Zeolith Beta) und MOR (Mordenit) genannt.

Zeolithe vom Struktur-Typ MFI sind sog. „mittelporige“ Zeolithe. Ein Vorteil dieses
5 Struktur-Typs ist die im Vergleich zu den „engporigen“ Struktur-Typen (SOD, LTA) und
„weitporigen“ Strukturtypen (FAU, BEA, MOR) einheitliche Kanalstruktur. Der Struktur-
Typ MFI gehört zur Reihe der kristallinen, mikroporösen Aluminosilicate und ist in seiner
Erscheinung ein außerordentlich formselektiver und temperaturstabiler, jedoch auch ein
hochacider Zeolith. Der Einsatz stark saurer Zeolithe als Katalysatoren für die MTBE-
10 Spaltung kann jedoch, wie bereits ausgeführt, zu einem Einbruch der Isobuten-
Selektivitäten führen.

Im Stand der Technik finden sich einige wenige Nachweise für die Verwendung von
Bor-Zeolithen als Katalysator in der Spaltung von MTBE:

15 So beschreibt DE2953858C2 den Einsatz von „Boraliten“ als Katalysatoren in der
MTBE-Spaltung. Bei diesen Boraliten handelt es sich um Doppeloxyde des Siliciums
und des Bors mit poröser kristalliner Struktur, die mit Bor modifizierte Kieselsäuren
darstellen und eine zeolithische Struktur besitzen. Es fehlen Angaben zum Struktur-Typ
20 dieser Boralite. Die Herstellung erfolgt unter hydrothermalen Bedingungen bei einem
pH-Wert von 9 bis 14.

Aus EP0284677A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Spaltung
von Stickstoff-haltigem Öl wie Schiefer-Öl bekannt, der auf einem bor-haltigen
25 kristallinen Material von zeolithischer Struktur basiert. Als mögliche Zeolith-Strukturen
sind ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, Beta und Nu-1 genannt. Die Herstellung erfolgt im
basischen Milieu. Die Eignung dieser Katalysatoren zur MTBE-Spaltung wird nicht
geschildert.

30 Im Lichte dieses Standes der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung,
neuartige Katalysatoren bereitzustellen, die nicht nur formselektiv und temperaturstabil

- 7 -

sind, sondern darüber hinaus auch über eine kontrolliert einstellbare Acidität verfügen, so dass sie sich für die Spaltung von MTBE auszeichnen, d.h. neben einer hochaktiven Spaltung von MTBE gleichzeitig hohe Selektivitäten zu den Hauptprodukten Isobuten und Methanol gewährleisten.

5

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis von Bor-Silicaten zeolithischer Struktur nach Anspruch 1 bzw. durch Katalysatoren, die nach diesem Verfahren erhältlich sind.

- 10 Silicate sind die Salze und Ester der Orthokieselsäure Si(OH)_4 und deren Kondensationsprodukte. Ein „Bor-haltiges Silicat“ (kurz: „Bor-Silicat“) im Sinne dieser Erfindung ist ein Silicat, welches Bor in oxidischer Form enthält. Unter „zeolithischer Struktur“ ist eine Morphologie entsprechend der Zeolithe zu verstehen. Synonym wird der Begriff „zeolith-analog“ gebraucht. Der geläufigen Definition nach gehören Zeolithe
- 15 zu der Gruppe der Aluminosilicate, also der Silicate, die Aluminium in oxidischer Form enthalten. Da die hier beschriebenen Bor-Silicate hinsichtlich ihrer Morphologie den Zeolithen entsprechen, werden sie im Folgenden auch kurz als „Bor-Zeolithe“ bezeichnet. Die Verwendung des Begriffes „Bor-Zeolith“ bedeutet aber nicht, dass dieses Material zwangsläufig Aluminium enthalten muss. Bevorzugt sind
- 20 erfindungsgemäße Bor-Zeolithe – von Verunreinigungen oder Spurenbestandteilen abgesehen – sogar frei von Aluminium.

- Die durch das erfindungsgemäße Verfahren modifizierten Bor-Zeolithe erwiesen sich als aktive und selektive Katalysatoren für die Spaltung von MTBE in Isobuten und
- 25 Methanol. Das Resultat sind Katalysatoren, die bis zu 90 % Umsatz bei vernachlässigbaren Oligomerisierungsraten (bis zu 0.0025 % C_8 -Selektivität) und die niedrigsten, bisher beobachteten DME-Selektivitäten (bis zu 0.2 %) aufweisen.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von
- 30 Katalysatoren auf Basis von Bor-Silicaten umfassend die nachfolgenden Schritte:

- 8 -

- a) Bereitstellung einer wässrigen Suspension enthaltend mindestens einen Bor-haltiges Silicat mit zeolithischer Struktur,
- b) Zugabe von Säure zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 1 und 5,
- c) Rühren der Suspension,
- 5 d) Isolierung des erhaltenen Feststoffs,
- e) optional Waschen des Feststoffs,
- f) Kalzinieren des Feststoffs.

10 In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden besonders bevorzugt Bor-Zeolithe vom Struktur-Typ MFI eingesetzt, da sie viele Vorteile mit sich bringen. Es ist bekannt, dass sich die Acidität eines Zeolithen durch Einbau von Heteroatomen in das Siliciumgerüst wie folgt beeinflussen lässt:

Säurestärke : $B \ll Fe < Ga < Al$

15

Danach ist ein Bor-haltiger Zeolith ein viel weniger saurer Zeolith als ein Zeolith, der lediglich Aluminium und Silicium enthält. Dies ist nicht erwartungsgemäß, da Bor eine höhere Elektronegativität als Aluminium aufweist.

20 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Si/B-Verhältnis über einen breiten Bereich variiert werden und offeriert damit viele Möglichkeiten zur Einstellung der katalytischen Eigenschaften. Außerdem besitzen Zeolithe vom Struktur-Typ MFI eine einheitliche Kanalstruktur und zeichnen sich dadurch als außerordentlich formselektiv und temperaturstabil aus. Vermutlich aufgrund der geringen Dimensionierung sind
25 Zeolithe von diesem Struktur-Typ besonders koksresistent.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weist der mindestens eine Zeolith in Schritt a) vorteilhafterweise ein molares Verhältnis SiO_2 / B_2O_3 zwischen 2 und 4 auf, vorzugsweise zwischen 2.3 und 3.7, besonders bevorzugt von 3 auf.

30

Wie bereits ausgeführt, ist der erfindungsgemäße Bor-Zeolith kein Zeolith im strengen Sinne, da er kein Aluminium enthält. Bevorzugt ist er frei von Aluminium oder weist es allenfalls in Form von Verunreinigung oder als Spurenbestandteil auf. Ein Gehalt an Aluminium unter 0.1 Gew.-% ist tolerabel.

5

Maßgeblich ist jedoch, dass der Bor-Gehalt des erfindungsgemäßen Katalysators unter 1 Gew.-% liegt. Ein zu großer Bor-Gehalt könnte die Nebenproduktbildung begünstigen. Bevorzugt liegt der Bor-Gehalt sogar unter 0.5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bei 0.3 Gew.-%. Sofern das in der Suspension bereitgestellte Bor-haltige Silicat einen zu großen Bor-Anteil aufweist, lässt sich dieser durch die Säurebehandlung reduzieren. Im Vergleich zu Al lässt sich B nämlich recht gut mit Säure herauswaschen. So ist es durch Säurebehandlung gelungen, den Bor-Gehalt eines unbehandelten Silicats von 1 Gew.-% auf etwa 0.1 Gew.-% zu senken. Somit sollte das in der Suspension enthaltene Silicat zumindest nach Zugabe der Säure einen Bor-Gehalt im genannten Bereich aufweisen.

15

Für die katalytischen Eigenschaften ist es von Vorteil, wenn das Bor-Silicat in Schritt a) eine Oberfläche gemessen nach BET zwischen 300 m²/g und 500 m²/g aufweist, vorzugsweise zwischen 330 und 470 m²/g, besonders bevorzugt zwischen 370 und 430 m²/g aufweist.

20

Von den zahlreichen Methoden, die der Festkörperchemie zur Verfügung stehen, stellt die Hydrothermalsynthese eine besonders geeignete Synthese der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe dar. Daneben sind weitere Wege zur Zeolithsynthese denkbar. Die Edukte, die essentiell für die Zeolithsynthese sind, lassen sich in folgende vier Kategorien einteilen: Quelle der T-Atome (Bor-, bzw. Siliciumquelle), Templat, Mineralisator und Lösungsmittel.

25

Siliciumquellen, die häufig bei der Zeolithsynthese zum Einsatz kommen, sind Kieselgele, pyrogene Kieselsäuren, Kieselsole (kolloidal gelöstes SiO₂) und Alkalimetasilicate. Geläufige Borquellen sind Borsäure oder Alkaliborate.

30

- 10 -

Die Templatverbindungen besitzen strukturdirigierende Eigenschaften und stabilisieren die entstehende Zeolithstruktur während der Synthese. Template sind in der Regel ein- oder mehrwertige anorganische oder organische Kationen. Neben Wasser werden

5 Basen (NaOH), Salze (NaCl) oder Säuren (HF) als anorganische Kationen bzw. Anionen verwendet. Organische Verbindungen, die für Zeolithsynthesen in Frage kommen, sind vor allem Alkyl- oder Aryl-Ammonium-Hydroxide.

Der Mineralisator katalysiert die Bildung der Übergangszustände, die für die Kern- und

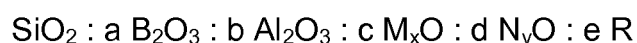
10 Kristallbildung benötigt werden. Dies geschieht durch Lösungs-, Fällungs- oder Kristallisationsvorgänge. Zusätzlich erhöht der Mineralisator die Löslichkeit und damit die Konzentration der Komponenten in der Lösung. Als Mineralisator können Hydroxidionen eingesetzt werden, wodurch der ideale pH-Wert für die Zeolithsynthese eingestellt werden kann. Mit dem Anstieg der OH-Konzentration kommt es zur

15 Abnahme der Kondensation der Silicium-Spezies, wohingegen die Kondensation der Aluminiumanionen konstant bleibt. Somit wird bei hohen pH-Werten die Bildung von aluminiumreichen Zeolithen unterstützt; Silicium-reiche Zeolithe werden bevorzugt bei niedrigeren pH-Werten gebildet. Bei weitestgehend aluminiumfreien Bor-Silicaten führen pH-Werte von 9 bis 11 zu geringen Bor-Gehalten von unter 1 Gew.-%. Das

20 Lösungsmittel, das in vielen Fällen bei der Zeolithsynthese eingesetzt wird, ist Wasser.

Für die Synthese der Zeolithe werden die reaktiven T-Atomquellen, der Mineralisator, das Templat und das Wasser vermischt, wobei eine Suspension entsteht. Die molare Zusammensetzung des Synthesegels ist der wichtigste Faktor zur Beeinflussung der

25 Reaktionsprodukte:



M und N stehen für Alkali- oder Erdalkalitionen und R für ein organisches Templat.

30 Ferner geben die Koeffizienten *a* bis *e* die molaren Verhältnisse bezogen auf ein Mol Siliciumdioxid an.

- 11 -

Für die Koeffizienten ergeben sich bevorzugt folgende Werte:

$$a = 0.000001 \text{ bis } 0.2$$

$$b < 0.006$$

5 $c < 1$

$$d < 1$$

$$0 < e < 1$$

Die Suspension wird in einen Autoklaven überführt und wird alkalischen Bedingungen,
10 autogenem Druck und Temperaturen von 100 bis zu 250 °C für wenige Stunden bis hin
zu mehreren Wochen ausgesetzt. Unter hydrothermalen Bedingungen kommt es zu
einer Übersättigung der Syntheselösung, welches die Keimbildung und das hieran
anknüpfende Kristallwachstum initiiert. Neben der Keimbildung sind bei der
Zeolithsynthese die Kristallisationstemperatur und –dauer für den Ausgang
15 entscheidend. Da die Kristallisation ein dynamischer Prozess ist, werden gebildete
Kristalle wieder gelöst und umgewandelt. Entsprechend der Ostwaldschen Stufenregel
bilden sich zunächst die energiereichsten Spezies aus, anschließend erfolgt
stufenweise die Bildung energieärmerer Spezies. Die Kristallisationsdauer hängt unter
anderem auch von der Zeolithstruktur ab. Bei Zeolithen vom Struktur-Typ MFI ist
20 erfahrungsgemäß die Kristallisation nach 36 Stunden abgeschlossen.

Im Anschluss an die Hydrothermalsynthese wird das Templat durch die Kalzinierung im
Luftstrom bei 400 bis 600 °C entfernt. Dabei wird die Organik zu Kohlendioxid, Wasser
und Stickoxiden verbrannt.

25 Zur Modifizierung des Bor-Silicats wird in Schritt b) eine Säurebehandlung durchgeführt,
wobei es zu einer Reduzierung des Bor-Gehalts kommt. Dies führt zur Steigerung der
Aktivität der Zeolithe bzw. zur selektiven Herstellung gewünschter aktiver Zentren.
Außerdem wird eine zusätzliche Stabilisierung des Gerüsts beobachtet.

30

- 12 -

Für die Säurebehandlung ist die Anwendung von Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Salpetersäure und Oxalsäure möglich. Der Grad der Reduktion des Bor-Gehalts hängt hier vor allem von der verwendeten Säure, ihrer Konzentration und der Temperatur der Behandlung ab. Im Rahmen der vorliegenden

5 Erfindung wurde festgestellt, dass Salzsäure und Phosphorsäure im Gegensatz zu Schwefelsäure und Salpetersäure schon bei geringen Konzentrationen Bor extrahieren. In einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung erfolgt die Einstellung des pH-Wertes in Schritt b) daher durch Zugabe von Salzsäure oder von Phosphorsäure.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde weiterhin festgestellt, dass das Rühren der Suspension in Schritt c) in vorteilhafter Weise bei maximal 80 °C erfolgt. Bevorzugte Weiterbildungen der vorliegenden Erfindung sehen daher vor, dass das Rühren der Suspension gemäß Schritt c) bei maximal 80°C erfolgt. Allerdings hängt die maximale Rühr-Temperatur von der verwenden Säure ab. Während HCl eine Temperatur von

15 80°C erfordert, wurden bei H_3PO_4 bereits bei 25°C gute Ergebnisse erzielt. Bei der Verwendung von Phosphorsäure sollte die maximale Rührtemperatur daher 25°C betragen. Eine minimale Rührtemperatur von 0°C sollte tunlichst nicht unterschritten werden, da gefrierendes Wasser das Rühren erschwert.

20 Die Zeitdauer des Rührens beträgt mindestens 6 Stunden, vorzugsweise von mindestens 12 Stunden, besonders bevorzugt von mindestens 24 Stunden. In der Praxis können Rührzeiten bis etwa 36 h betragen.

Die Isolierung des Feststoffs in Schritt d) kann nach jeder beliebigen Methode erfolgen.

25 Je nach Partikelgröße bietet sich dabei die Vakuum- bzw. die Überdruckfiltration an.

Zur Aufreinigung kann der Feststoff in einem weiteren Schritt ggf. wiederholt mit Wasser gewaschen werden.

30 Es ist möglich, dass die erzeugten Defekte im Gerüst bei hohen Kalziniertemperaturen durch Silanolkondensation unter Entstehung eines Cristobalits ausgeheilt werden. Im

- 13 -

Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Kalzinieren des Feststoffs in Schritt f) bevorzugt bei einer Temperatur von maximal 500 °C, besonders bevorzugt von maximal 400 °C, insbesondere bevorzugt von maximal 350 °C.

- 5 Das Kalzinieren des Feststoffs kann prinzipiell im Luftstrom erfolgen. Eine Weiterbildung der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, dass das Kalzinieren des Feststoffs in Schritt f) im Luftstrom erfolgt.

- 10 Das Ausheilen der erzeugten Defekte im Gerüst bei hohen Kalziniertemperaturen durch Silanolkondensation kann darüber hinaus vermieden werden, indem die Abwesenheit von Wasser oder Sauerstoff während des Kalziniervorgangs durch Zufuhr eines Inertgases, wie Stickstoff, gewährleistet wird.

- 15 In einer Weiterbildung der vorliegenden Erfindung erfolgt daher das Kalzinieren des Feststoffs in Schritt f) im reinen Stickstoffstrom.

- 20 Da sich sowohl Luft, als auch Stickstoff als Kalzinier-Atmosphäre eignen, lässt sich allgemein vermuten, dass die Kalzinierung vorteilhaft in jedweder Stickstoff-haltigen Atmosphäre durchgeführt werden kann. Eine Weiterbildung der Erfindung sieht demnach die Kalzinierung in Stickstoff-haltiger Atmosphäre vor. Eine „Stickstoff-haltige Atmosphäre“ ist als Gas oder Gasgemisch zu verstehen, welches Stickstoff in molekularer Form enthält. Die Kalzinierung kann daher in Gegenwart von molekularen Stickstoff-Gas (N₂) oder in Gegenwart eines Gases durchgeführt werden, das neben Stickstoff weitere Molekülarten enthält, wie beispielsweise Wasserstoff (H₂).

- 25 Zur Entfernung der überschüssigen Säure kann der erhaltene Feststoff nach Abkühlen auf Raumtemperatur ggf. mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen werden. Zum Schluss wird die Kalzinierung im Stickstoff- bzw. Luftstrom wiederholt.

- 14 -

Eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung ist somit auch das zuvor beschriebene Verfahren, wobei der in Schritt f) erhaltene Feststoff mit Wasser gewaschen und anschließend Schritt f) wiederholt wird.

- 5 Nach Abschluss der Kalzinierung bietet es sich an, den erhaltenen Feststoff mit Methanol zu behandeln. Dabei wird der Feststoff in stehendes Methanol eingetaucht oder von fließendem Methanol überströmt. Das Methanol kann in beiden Fällen flüssig, gasförmig oder gemischt flüssig/gasförmig sein. Die Behandlung des Feststoffes mit Methanol bewirkt eine Verringerung der Initialaktivität des Katalysators, was sich im
- 10 industriellen Einsatz als vorteilhaft erwiesen hat. Die Methanol-Behandlung des auf Bor-Silicat basierenden Katalysators erfolgt analog zu der Methanol-Behandlung von Alumosilicat-basierten Katalysatoren, welche in der zum Zeitpunkt der Anmeldung noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE102012215956 beschrieben ist. Auf den Inhalt dieser Anmeldung wird insoweit ausdrücklich Bezug genommen. Anstelle von
- 15 Methanol kann der Feststoff auch mit einem anderen bevorzugt einwertigen Alkohol wie beispielsweise Ethanol behandelt werden.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das – abgesehen von Verunreinigungen oder Spurenbestandteilen – Aluminium-freie Bor-Silicat in Schritt
- 20 a) ein molares Verhältnis $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ von etwa 3, einen Bor-Gehalt unter 0.5-Gew.% und eine Oberfläche gemessen nach BET von etwa $405 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, erfolgt die Einstellung des pH-Wertes in Schritt b) durch Zugabe von Phosphorsäure oder Salzsäure, das Rühren der Suspension in Schritt c) zwischen 20 und 80 °C für einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden und die Isolierung des Feststoffs in Schritt d) durch
- 25 Vakuumfiltration oder Überdruckfiltration, wird der Feststoff in Schritt e) mit Wasser gewaschen, und erfolgt das Kalzinieren des Feststoffs in Schritt f) bei einer Temperatur von maximal 350 °C im Stickstoffstrom oder im Luftstrom.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren modifizierten Bor-Zeolithe weisen als
- 30 Katalysatoren bei der Spaltung von MTBE niedrige Selektivitäten bzgl. DME und C_8 bei

- 15 -

90 % Umsatz auf und stellen damit ein großes Potential für die industrielle Anwendbarkeit in der MTBE-Spaltung dar.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Katalysator umfassend ein Bor-haltiges Silicat mit zeolithischer Struktur des Typs MFI, erhältlich durch ein Herstellungsverfahren wie vorstehend beschrieben.

10 Besonders niedrige Selektivitäten bzgl. DME und C₈ bei 90 % Umsatz werden erzielt, wenn der Anteil an Bor in den durch das zuvor beschriebene erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Zeolithen kleiner als 1 Gew.-% ist. Besonders bevorzugt ist liegt der Bor-Gehalt sogar unter 0.5 Gew.-%.

15 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es gelungen, Bor-haltige Silicate zeolithischer Struktur zu erhalten, die als Katalysatoren zur Spaltung von MTBE vernachlässigbare DME- und C₈-Selektivitäten bei gleichzeitig hohen Aktivitäten aufweisen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung veranschaulichen.

BeispieleHerstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Bor-haltiger Zeolithe vom Struktur-Typ MFI:

5 Variante 1)

90 g TPAOH (Tetrapropylammoniumhydroxid), 117 g SiO₂ in Form von kolloidalem Silicium (LUDOX AS 40 der Firma Sigma Aldrich), 10 g H₃BO₃ (Borsäure) und 901 g destilliertes Wasser werden in einem Becherglas zu einer Suspension verarbeitet. Die angesetzte Lösung wird für weitere fünf Stunden gerührt. In diesem Zeitraum stellt sich
10 ein pH-Wert zwischen 9.3 und 9.6 ein. Anschließend wird die Synthese-Lösung in einen doppelwandigen Rührreaktor von Büchi® mit PTFE-Beschichtung überführt und für 24 Stunden bei 185 °C unter autogenem Druck gerührt. Nach der Hydrothermalsynthese wird der Feststoff in der Suspension über eine Vakuumfiltration gewonnen. Der zurückbleibende Filterkuchen wird wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen und
15 anschließend kalziniert. Die Kalzinierung des Feststoffs erfolgt in einem Muffelofen im Stickstoffstrom (200 ml/min). Die Aufheizrate beträgt 1 °C/min, die Endtemperatur von 500 °C wird fünf Stunden gehalten.

Variante 2)

20 79 g TPABr (Tetrapropylammoniumbromid), 6 g NaOH, 72 g SiO₂ (LUDOX AS 30 der Firma Sigma Aldrich), 4 g H₃BO₃ und 524 g destilliertes Wasser werden in einem Becherglas zu einer Suspension verarbeitet. Es stellt sich ein pH-Wert von 12.57 ein. Anschließend wird die Synthese-Lösung in einen Rührreaktor überführt und für 24 Stunden bei 165 °C unter autogenem Druck gerührt. Nach der Hydrothermalsynthese
25 wird der Feststoff in der Suspension über eine Überdruckfiltration gewonnen. Der zurückbleibende Filterkuchen wird wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen und im Anschluss kalziniert. Die Kalzinierung des Feststoffs erfolgt in einem Muffelofen im Luftstrom (200 ml/min). Die Aufheizrate beträgt 1 °C/min, die Endtemperatur von 450 °C wird acht Stunden gehalten. Zum Ionenaustausch wird 5 g des feinen Pulvers in drei
30 Durchgängen für zwei Stunden bei Raumtemperatur mit einer Lösung, bestehend aus 0.1 molare NH₄Cl und 1 molarer NH₄OH, behandelt. Unter ständigem Rühren stellt sich

- 17 -

ein pH-Wert zwischen 10 und 11 ein. Nach abgeschlossenem Ionenaustausch wird der Feststoff erneut über eine Überdruckfiltration von der Suspension separiert.

Anschließend wird der Filterkuchen mit 1 molarer NH_4OH einer Diffusionswäsche unterzogen. In einem letzten Schritt wird der gewonnene Feststoff in einem Muffelofen
5 im Luftstrom (200 ml/min) kalziniert (Aufheizrate: 1 °C/min; Endtemperatur: 450 °C; Dauer: 8 Stunden).

Erfindungsgemäße Herstellung von Katalysatoren auf Basis von Bor-Zeolithen:

10 Beispiel 1:

3 g des nach Variante 2 hergestellten Feststoffs werden mit 300 ml destilliertem Wasser in einen Doppelmantel-Behälter aus Glas überführt. Es folgt die Zugabe von 0,01 molarer HCl, so dass je nach Zielsetzung pH-Werte von 1 bis 5 eingestellt werden können. Die Lösung wird unter Einsatz eines Magnetrührers über die gesamte
15 Behandlungszeit gerührt und über einen angeschlossenen Thermostaten (Wärmeträgeröl: Ethylenglykol) auf 20 bis 80 °C temperiert. Nach 24 Stunden wird die Suspension auf Umgebungstemperatur abgekühlt und je nach Partikelgröße über Vakuum- oder Überdruckfiltration filtriert. Der hieraus gewonnene Feststoff wird wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen und in einem letzten Schritt in einem
20 Muffelofen im Stickstoff- bzw. Luftstrom (200 ml/min) bei 350 °C (Aufheizrate: 7 °C/min) für 5 Stunden kalziniert.

Beispiel 2:

3 g des nach Variante 1 hergestellten Feststoffs werden mit 300 ml destilliertem Wasser
25 in einen Doppelmantel-Behälter aus Glas überführt. Es folgt die Zugabe von 85 %-iger H_3PO_4 , so dass je nach Zielsetzung pH-Werte von 1 bis 5 eingestellt werden können. Die Lösung wird unter Einsatz eines Magnetrührers über die gesamte Behandlungszeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 Stunden wird der Feststoff je nach Partikelgröße über Vakuum- oder Überdruckfiltration filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und
30 kalziniert. Die Kalzinierung erfolgt in einem Muffelofen im Stickstoff- bzw. Luftstrom (200 ml/min) bei 350 °C (Aufheizrate: 7 °C/min). Zur Entfernung der überschüssigen H_3PO_4

werden die Proben nach Abkühlen auf Raumtemperatur mehrmals abwechselnd mit destilliertem Wasser gewaschen und filtriert. Zum Schluss wird die Kalzinierung bei 350 °C (Aufheizrate: 7 °C/min) im Stickstoff- bzw. Luftstrom wiederholt.

5 Verwendung erfindungsgemäß Hergestellter Katalysatoren zur Spaltung von MTBE:

Die Reaktionskomponenten werden aus getrennten Vorlagen mengen- bzw. druckregelt über einen Verdampfer auf die Katalysatorbetten gefahren. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgt mittels online-Gaschromatographie.

10

Durch Variation der Reaktortemperatur zwischen 200 und 230 °C sowie der Raumgeschwindigkeit (WHSV) zwischen 0.005 und 5 h⁻¹ werden Umsätze zwischen 10 und 100 % eingestellt.

15 Der Bor-Zeolith gemäß Beispiel 1 zeigt eine hohe Aktivität bezüglich der MTBE-Spaltung und niedrige Selektivitäten bezüglich DME (0.2 %) und C₈ (0.004 %) bei 90 % Umsatz.

20 Der Bor-Zeolith gemäß Beispiel 2 zeigt eine hohe Aktivität bezüglich der MTBE-Spaltung und niedrige Selektivitäten bezüglich DME (0.4 %) und C₈ (0.015 %) bei 90 % Umsatz.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis Bor-haltiger Silicate zeolithischer Struktur umfassend die nachfolgenden Schritte:
 - 5 a) Bereitstellung einer wässrigen Suspension enthaltend mindestens ein Bor-haltiges Silicat mit zeolithischer Struktur;
 - b) Zugabe von Säure zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 1 und 5;
 - c) Rühren der Suspension;
 - d) Isolierung des erhaltenen Feststoffs;
 - 10 e) optional Waschen des Feststoffs;
 - f) Kalzinieren des Feststoffs.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Bor-haltiges Silicat mit zeolithischer Struktur vom Typ MFI eingesetzt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Suspension enthaltene Silicat ein molares Verhältnis $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ zwischen 2 und 4 aufweist; bevorzugt, dass besagtes Verhältnis zwischen 2.3 und 3.7 liegt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Suspension enthaltene Silicat einen Aluminium-Gehalt kleiner 0.1 Gew.-% aufweist; insbesondere, dass es frei von Aluminium ist.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Suspension enthaltene Silicat zumindest nach Zugabe der Säure einen Bor-Gehalt kleiner 1 Gew.-% aufweist; insbesondere, dass der Bor-Gehalt kleiner 0.5 Gew.-% ist.

- 20 -

- 5 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Silicat in Schritt a) eine Oberfläche gemessen nach BET zwischen $300 \text{ m}^2/\text{g}$ und $500 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt 330 bis $470 \text{ m}^2/\text{g}$ und besonders bevorzugt 370 bis $430 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
- 10 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung des pH-Wertes in Schritt b) durch Zugabe von Salzsäure erfolgt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung des pH-Wertes in Schritt b) durch Zugabe von Phosphorsäure erfolgt.
- 15 9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Rühren der Suspension in Schritt c) bei maximal 80°C erfolgt.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Rühren der Suspension in Schritt c) bei maximal 25°C erfolgt.
- 25 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Rühren der Suspension in Schritt c) für einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden erfolgt.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Isolierung des Feststoffs in Schritt d) durch Vakuumfiltration oder durch Überdruckfiltration erfolgt.
- 30 13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoff in Schritt e) mit Wasser gewaschen wird.

- 21 -

- 5 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalzinieren des Feststoffs in Schritt f) bei einer Temperatur von maximal 500 °C erfolgt; bevorzugt, dass die Temperatur maximal 350°C beträgt.
- 10 15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalzinieren des Feststoffs in Schritt f) in Stickstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt; vorzugsweise in einem reinen Stickstoffstrom oder in einem Luftstrom.
- 15 16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt f) erhaltene Feststoff mit Wasser gewaschen und anschließend Schritt f) wiederholt wird.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der kalzinierte Feststoff mit Methanol behandelt wird.
- 20 18. Katalysator umfassend ein Bor-haltiges Silicat mit zeolithischer Struktur erhältlich durch ein Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17.
19. Katalysator nach Anspruch 18, wobei die zeolithische Struktur vom Typ MFI ist.
- 25 20. Katalysator nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass sein Anteil an Bor kleiner als 1 Gew.-% ist; bevorzugt, dass besagter Anteil kleiner als 0.5 Gew-% ist.