

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 23743**

(54) Compositions synthétiques de borosilicate cristallin et procédés de préparation et d'activation de celles-ci.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 01 B 33/20.

(22) Date de dépôt..... 6 novembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 7 novembre 1979, n° 092 127.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 29 du 17-7-1981.

(71) Déposant : Société dite : NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : James August Hinnenkamp et Vernon Vincent Walatka.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Brot,  
83, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

- 1 -

L'invention concerne de nouvelles compositions de borosilicate cristallin. En outre, l'invention concerne des procédés de fabrication de ces compositions nouvelles de borosilicate cristallin et un procédé d'activation de  
5 celles-ci, augmentant leur utilité pour certains processus de conversion catalytique.

Les matières zéolitiques, aussi bien naturelles que synthétiques, sont connues comme ayant des propriétés de catalyse de divers types de réactions, spécialement des  
10 réactions de conversion d'hydrocarbures. Les zéolites cristallines d'aluminosilicate, bien connues, sont communément appelées "tamis moléculaires", sont caractérisés par leur structure cristalline très ordonnée et leurs pores de dimension uniforme et peuvent être distinguées  
15 les unes des autres d'après la composition, la structure cristalline, les propriétés d'adsorption etc... L'expression "tamis moléculaires" provient de l'aptitude que possèdent les matières zéolitiques à adsorber sélectivement des molécules en fonction de leur grosseur et de leur forme.

20 Les procédés de fabrication de ces zéolites synthétiques sont bien connus. Le brevet US 3 702 886 décrit une famille de zéolites cristallines d'aluminosilicates appelées "ZSM-5".

Le brevet US 3 941 871 concerne de nouveaux organo-  
25 silicates métalliques cristallins pratiquement exempts de métaux du groupe IIIA, c'est-à-dire d'aluminium et/ou de gallium. On notera ici que la quantité d'alumine présente dans les zéolites connues apparaît directement liée aux caractéristiques d'acidité du produit obtenu et qu'une  
30 basse teneur en alumine est reconnue avantageuse pour atteindre un bas degré d'acidité qui, dans beaucoup de réactions catalytiques, se traduit par de faibles propriétés de formation de coke et de faibles vitesses de vieillissement. Un procédé typique de fabrication des organosilicates  
35 consiste à faire réagir un mélange contenant un composé de tétraalkylammonium, de l'hydroxyde de sodium, un oxyde

- 2 -

d'un métal autre que ceux du groupe IIIA, un oxyde de silicium et de l'eau, jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux des organosilicates métalliques. Il est aussi indiqué, dans le brevet cité, que la famille des organosilicates métalliques cristallins présente un diagramme défini de diffraction de rayons X, similaire à celui des zéolites "ZSM-5". On envisage dans ledit brevet de petites quantités d'alumine, attribuables principalement à la présence d'aluminium sous forme d'impuretés dans les réactifs et/ou dans l'équipement utilisé.

Le brevet US 3 884 835 décrit des compositions de silice cristalline. Les silices cristallines peuvent aussi contenir un activateur métallique qui peut être choisi parmi les éléments du groupe IIIA, du groupe VB ou du groupe VIB. Le bore est indiqué comme l'un des promoteurs.

Le brevet US 4 088 605 concerne la synthèse d'une zéolite telle que "ZSM-5" qui contient une coquille extérieure exempte d'aluminium. Il est dit, à la colonne 10, au paragraphe commençant à la ligne 20, que, pour former la coquille extérieure exempte d'aluminium, il est essentiel aussi d'éliminer l'aluminium réactif du mélange réactionnel. Il est donc nécessaire, comme indiqué, de traiter la zéolite et de remplacer le milieu de cristallisation par un milieu exempt d'aluminium pour obtenir la cristallisation de  $\text{SiO}_2$  à la surface de la zéolite, ce que l'on peut réaliser par un remplacement total du mélange réactionnel ou en complexant tous les ions d'aluminium qui peuvent rester dans le mélange primitif au moyen de réactifs tels que l'acide gluconique ou l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA).

Des compositions de borosilicate cristallin sont décrites dans le DE-OS 2 746 790. Ce texte concerne spécialement des borosilicates que l'on prépare par les procédés usuels de fabrication des zéolites d'aluminosilicate. Il est indiqué que, dans les cas où l'on s'efforce délibérément d'éliminer l'aluminium de la structure

cristalline de borosilicate, à cause de son influence nuisible sur des processus de conversion particuliers, les rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  peuvent facilement dépasser 2000 à 3000 et que, généralement, ce rapport est seulement  
5 limité par l'accessibilité de matières premières exemptes d'aluminium.

On connaît des catalyseurs zéolitiques ayant une large variété de propriétés catalytiques et adsorbantes, mais on a toujours besoin de matières cristallines ayant des  
10 propriétés catalytiques différentes et/ou renforcées. Par exemple, une application importante d'une matière cristalline concerne des procédés de conversion de composés oxygénés, comme la conversion de l'éther diméthylique, en composés aliphatiques, avec une formation minimale de  
15 composés aromatiques. En outre, on met en oeuvre beaucoup de processus de conversion d'hydrocarbures en utilisant des zéolites, ce qui est le cas pour l'alkylation et l'isomérisation. De façon bien connue, il est important d'assurer une sélectivité maximale pour le produit désiré  
20 et, comme on le montrera ci-après, la réaction de composés oxygénés, par exemple de l'éther diméthylique et d'hydrocarbures, au moyen de compositions préparées par le procédé de l'invention, donne de façon inattendue une grande sélectivité pour les composés aliphatiques et une grande  
25 activité, ce qui est contraire à ce que l'on attend d'une composition du type des zéolites cristallines contenant une faible proportion d'alumine.

On a maintenant découvert une nouvelle classe de compositions de borosilicate cristallin. On prépare ces  
30 compositions cristallines par un procédé qui exige de régler soigneusement la quantité d'aluminium dans le mélange réactionnel et qui exige en outre que celui-ci contienne un agent de chélation. Une composition de borosilicate particulièrement intéressante est celle que l'on appelle  
35 ici "USI-10B", qui comprend de l'oxyde borique comme seul oxyde métallique ajouté. Evidemment, les borosilicates

de l'invention peuvent comprendre des oxydes métalliques autres que les oxydes boriques. Aux fins de l'invention, bien que le bore ne soit pas en lui-même un métal, son oxyde est considéré comme un oxyde métallique selon la  
5 définition ici adoptée.

L'invention propose des silicates métalliques cristallins pratiquement exempts d'aluminium, c'est-à-dire en contenant moins de 100 parties par million (ppm) en poids, que l'on peut identifier, d'après les rapports

10 molaires d'oxydes, comme suit :  $0,8 \pm 0,4 M_{2/n}O : Z_2O_3 :$   
5 à 500  $SiO_2$  : 0 à 100  $H_2O$  ou davantage, M étant un cation, n étant la valence du cation et  $Z_2O_3$  étant l'oxyde métallique dans lequel Z est au moins le bore. Sous la forme préférentielle, Z est le bore et M est un métal  
15 alcalin, spécialement le sodium, un cation tétraalkylammonium, spécialement tétrapropylammonium, ou un cation phosphonium, le groupe alkyle contenant au maximum 6 atomes de carbone, de préférence 2 à 5 atomes de carbone, ou un mélange de ces cations.

20 Les compositions de borosilicate cristallin de la famille USI-10B ont une structure cristalline définie dans laquelle le diagramme de diffraction de rayons X présente les lignes significatives suivantes, la matière étant sous la forme séchée :

25

TABLEAU 1

|    | <u>Distance réticulaire d(A)</u> | <u>Intensité relative</u> |
|----|----------------------------------|---------------------------|
|    | 11,0                             | M                         |
|    | 9,93                             | W                         |
|    | 9,60                             | VW                        |
| 30 | 8,89                             | VW                        |
|    | 7,37                             | VW                        |
|    | 7,02                             | VW                        |
|    | 6,65                             | VW                        |
|    | 6,20                             | VW                        |
| 35 | 6,00                             | VW                        |
|    | 5,94                             | VW                        |
|    | 5,68                             | VW                        |
|    | 5,53                             | VW                        |
|    | 5,34                             | VW                        |
| 40 | 5,09                             | VW                        |

TABLEAU 1 (suite)

|    | <u>Distance réticulaire d(A)</u> | <u>Intensité relative</u> |
|----|----------------------------------|---------------------------|
| 5  | 4,98                             | VW                        |
|    | 4,57                             | VW                        |
|    | 4,41                             | VW                        |
|    | 4,33                             | VW                        |
|    | 4,23                             | VW                        |
|    | 4,06                             | VW                        |
| 10 | 3,98                             | VW                        |
|    | 3,81                             | VS                        |
|    | 3,74                             | M                         |
|    | 3,69                             | MS                        |
|    | 3,45                             | VW                        |
|    | 3,41                             | VW                        |
| 15 | 3,31                             | VW                        |
|    | 3,29                             | VW                        |
|    | 3,23                             | VW                        |
|    | 3,15                             | VW                        |
|    | 3,12                             | VW                        |
|    | 3,04                             | W                         |
| 20 | 2,97                             | W                         |
|    | 2,93                             | VW                        |
|    | 2,85                             | VW                        |
|    | 2,77                             | VW                        |
|    | 2,71                             | VW                        |
|    | 2,59                             | VW                        |
| 25 | 2,57                             | VW                        |
|    | 2,49                             | VW                        |
|    | 2,47                             | VW                        |
|    | 2,40                             | VW                        |
|    | 2,38                             | VW                        |
|    | 2,11                             | VW                        |
| 30 | 2,07                             | VW                        |
|    | 2,00                             | VW                        |
|    | 1,98                             | W                         |
|    | 1,94                             | W                         |
|    | 1,90                             | VW                        |
|    | 1,86                             | VW                        |
| 35 | 1,82                             | VW                        |
|    | 1,75                             | VW                        |
|    | 1,71                             | VW                        |
|    | 1,65                             | VW                        |
|    |                                  |                           |
|    |                                  |                           |

Ces valeurs sont déterminées par des techniques classiques. La radiation est le doublet K- $\alpha$  du cuivre et on utilise un spectromètre à compteur de scintillation avec un enregistreur graphique à bande. Les hauteurs de pointe, I, et les positions en fonction de  $2\theta$ ,  $\theta$  étant l'angle de Bragg, sont lues sur le graphique du spectromètre. D'après ces valeurs, on calcule les intensités relatives

- 100  $I/I_0$ ,  $I_0$  étant l'intensité de la ligne ou pointe la plus forte et  $d(\text{obs})$  qui est la distance réticulaire en nanomètres, correspondant aux lignes enregistrées. Au Tableau 1, les intensités relatives sont exprimées par les
- 5 symboles VW = très faible (inférieure à 10), W = faible (10 à 19), M = moyenne (20 à 39), MS = moyennement forte (40 à 70) et VS = très forte (plus de 70). L'échange du cation M contre d'autres cations révèle pratiquement le même diagramme avec quelques légers décalages de distance
- 10 réticulaire et une certaine variation d'intensité relative. Il peut se produire d'autres petites variations, selon le rapport entre le métal (Z) et le silicium de l'échantillon considéré et selon qu'il a été soumis ou non au traitement thermique.
- 15 On peut préparer les borosilicates de l'invention en chauffant un mélange réactionnel comprenant un ion tétra-alkylammonium (par exemple tétrapropylammonium), tiré par exemple du bromure ou de l'hydroxyde, un hydroxyde de métal alcalin, par exemple de sodium, un composé de bore comme
- 20 source d'oxyde de bore, un oxyde de silicium, un agent de chélation, par exemple l'EDTA, et de l'eau, la composition, en rapports molaires, étant comprise dans les gammes suivantes :

|                                                               | <u>Large</u> | <u>Préférentielle</u> |
|---------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------|
| 25 $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$                                 | 0,05 à 3     | 0,20 à 0,90           |
| $\text{R}_4\text{N}^+ / (\text{R}_4\text{N}^+ + \text{Na}^+)$ | 0,01 à 1     | 0,05 à 0,8            |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$                              | 10 à 800     | 60 à 500              |
| $\text{SiO}_2/\text{Z}_2\text{O}_3$                           | 5 à 500      | 12 à 100              |
| $\text{SiO}_2/\text{EDTA}$                                    | 1 à 1000     | 20 à 1000             |

- 30 et en maintenant le mélange à température élevée un temps suffisant pour former des cristaux du produit au refroidissement. Les conditions de réaction typiques consistent à chauffer le mélange à température élevée, par exemple de
- 35 50 à 250°C environ et même davantage, pendant environ 6 heures à 60 jours. La température préférentielle est d'environ 100 à 190°C, pendant des temps d'environ 1 à

16 jours. On peut chauffer le mélange réactionnel à pression élevée, par exemple dans un autoclave, ou à la pression normale, par exemple au reflux. Le mode d'exécution préférentiel consiste à chauffer le mélange à la température  
5 de reflux.

Ainsi qu'il est usuel dans la fabrication de compositions de silicate, lorsqu'on applique un chauffage du mélange au reflux, on ajoute de grandes quantités de chlorure de sodium en même temps qu'un peu d'acide sulfurique pour  
10 assurer la cristallisation du produit. Ainsi, dans la préparation au reflux, les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Z}_2\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^-/\text{SiO}$  etc... tendent à prendre d'autres valeurs que dans le traitement à l'autoclave, par exemple de plus grandes valeurs.

Bien entendu, dans la préparation du mélange réactionnel  
15 à l'étape de chauffage, on maintient le mélange pratiquement exempt d'aluminium, c'est-à-dire qu'il en contient moins de 100 ppm en poids.

On effectue la digestion des particules de gel jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux. On sépare le produit solide  
20 du milieu de réaction, par exemple en refroidissant le tout à la température ambiante, en filtrant et en lavant à l'eau.

On sèche le produit ci-dessus, par exemple à  $110^\circ\text{C}$ , pendant environ 8 à 24 heures ou davantage. Bien entendu,  
25 on peut appliquer des conditions plus modérées, si on le désire, par exemple la température ambiante sous vide.

Un aspect important de l'invention réside dans un procédé d'activation des compositions cristallines nouvelles de l'invention en vue d'un usage accru dans divers procédés  
30 de conversion. En général, le processus d'activation consiste :

(a) à traiter thermiquement la composition de silice séchée, par exemple entre  $200$  et  $900^\circ\text{C}$  environ, de préférence entre  $400$  et  $600^\circ\text{C}$  environ, pendant environ 1 à 60 heures,  
35 de préférence 10 à 20 heures,

(b) à traiter la silice chauffée par un réducteur pendant

- 8 -

environ 1 à 80 heures, de préférence 2 à 48 heures, entre 200 et 900°C environ, de préférence entre 400 et 600°C, et (c) à traiter thermiquement la silice réduite en procédant comme en (a).

5 Selon un mode d'exécution préférentiel, le processus d'activation consiste :

(1) à traiter thermiquement la composition de silice séchée, par exemple entre 200 et 900°C environ, de préférence entre 400 et 600°C environ, pendant environ

10 1 à 60 heures, de préférence 10 à 20 heures,

(2) à soumettre la silice traitée thermiquement à un échange d'ions avec une matière qui, par un traitement thermique supplémentaire, se décompose en donnant une silice qui contient un cation hydrogène,

15 (3) à laver et à sécher la silice échangée,

(4) à traiter thermiquement la silice séchée en procédant comme en (1),

(5) à traiter la silice chauffée par un réducteur pendant environ 1 à 80 heures, de préférence 2 à 48 heures, entre

20 200 et 900°C environ, de préférence entre 400 et 600°C, et

(6) à traiter thermiquement la silice réduite en procédant comme en (1).

L'homme de l'art comprendra que les étapes (1) à (4) incluse du mode d'exécution préférentiel et l'étape (a)

25 ci-dessus sont bien connues et représentent un procédé communément utilisé pour activer les catalyseurs du type zéolite. On peut aussi utiliser avantageusement la composition de l'invention sous la forme obtenue après l'étape (4) ou après l'étape (a). Les étapes (b) et (c) et les étapes

30 (5) et (6) représentent le processus d'activation supplémentaire de la composition, que l'on appellera ci-après "traitement redox". On peut effectuer le traitement thermique dans n'importe quelle atmosphère, de façon connue, et on opère de préférence dans l'air.

35 Comme indiqué plus haut, le procédé de préparation de zéolites, par exemple d'aluminosilicates, est bien connu.

Toutefois, une particularité essentielle de l'invention est que l'on prépare la composition cristalline en utilisant un mélange contenant, relativement au poids de silice, moins de 10 ppm environ d'ions aluminium, de préférence 5 moins de 50 ppm environ, ainsi qu'un agent de chélation tel que l'EDTA, l'acide nitrilotriacétique (NTA) ou la 8-hydroxyquinoléine, à raison d'environ 0,005 à 5 parties, de préférence de 0,5 à 0,25 partie. Outre les autres différences avec les compositions de silice cristalline 10 antérieures, les compositions de borosilicate ici fabriquées sont pratiquement exemptes d'aluminium, le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  étant supérieur à environ 8000 et même à 30 000. Les agents de chélation suivants, utilisés pour préparer des borosilicates, donnent des compositions qu'on ne peut 15 pas activer par le traitement redox de l'invention : l'acide pyridine-2-carboxylique, l'acide 8-hydroxyquinoléine-5-sulfonique et le glucoheptonate de sodium ("Seqlene 540").

On ne sait pas pourquoi les compositions cristallines de l'invention donnent des propriétés inattendues telles 20 que la grande réactivité vis-à-vis de l'éther diméthylque en même temps que la sélectivité pour les hydrocarbures aliphatiques et l'absence de conversion de l'éthylène et du méthanol. Comme on le verra ci-après, les compositions cristallines que l'on prépare sans utiliser à la fois un 25 faible taux d'aluminium et un agent de chélation n'ont pas ces propriétés et on ne peut pas les soumettre au traitement redox pour obtenir une composition cristalline ayant des propriétés accrues de conversion catalytique d'hydrocarbures ou de composés oxygénés, entre autres. Il est possible 30 d'imaginer qu'à de faibles taux d'aluminium, le chélate est emprisonné, étant donné que les chaînes  $(-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-)_n$  cristallisent en formant le réseau cristallin tridimensionnel. Le traitement thermique qui suit crée peut-être des cavités dont la surface intérieure est 35 modifiée par le chélate.

Dans la préparation des compositions cristallines de

l'invention, il est important d'utiliser des matières premières pratiquement exemptes d'aluminium. La source de silice pratiquement exempte d'aluminium peut être l'une quelconque de celles que l'on envisage communément pour la synthèse des zéolites, par exemple la silice solide en poudre, l'acide silicique, la silice colloïdale ou la silice dissoute. Une source de silice préférentielle est le "Cab-O-Sil" vendu par Cabot Co.

L'oxyde métallique pratiquement exempt d'aluminium doit comprendre de l'oxyde de bore et peut comprendre un oxyde d'éléments des groupes IIIA, VB et VIB. Le métal préférentiel est le bore et la source peut être, entre autres, l'oxyde borique, l'acide borique ou le borate de sodium.

Les compositions cristallines particulières que l'on a décrites sont inactives lorsqu'elles sont préparées en présence de cations organiques, peut-être parce que l'espace libre intercristallin est occupé par des cations organiques provenant de la solution de formation. Toutefois, on peut les activer par traitement thermique en appliquant des techniques connues telles que le chauffage en atmosphère inerte ou dans l'air, entre 200 et 900°C, pendant 1 à 60 heures. On peut ensuite effectuer un échange d'ions avec des sels d'ammonium et un nouveau traitement thermique entre 200 et 900°C, si on le désire.

On peut utiliser les compositions cristallines soit sous la forme d'alcalins, par exemple la forme sodium, soit sous la forme ammonium, sous la forme hydrogène ou sous une autre forme cationique monovalente ou polyvalente. De préférence, on utilise la forme ammonium ou hydrogène. On peut aussi les utiliser en mélange intime avec des constituants d'hydrogénation comme le tungstène, le vanadium, le cuivre, le molybdène, le rhénium, le nickel, le cobalt, le chrome, le manganèse ou un métal noble tel que le platine ou le palladium, lorsqu'il s'agit d'assurer une fonction d'hydrogénation-déshydrogénation. On peut introduire ce

constituant dans la composition par échange, par imprégnation ou par mélange physique intime. On peut imprégner le catalyseur de ce constituant, par exemple, dans le cas du platine, en traitant la composition cristalline par un ion contenant  
5 du platine. Ainsi, des composés de platine appropriés sont notamment l'acide chloroplatinique, le chlorure platineux et divers composés contenant les complexes platine-ammine.

On obtient une forme ionique particulièrement désirable lorsqu'on utilise un métal de la série des lanthanides. Le  
10 lanthane est préférable à cause de son efficacité démontrée. Comme indiqué plus loin, la composition "USI-10B", après échange d'ions avec le lanthane et traitement redox, présente une sélectivité marquée pour les aliphatiques en  $C_4^-$  (93 % en poids) relativement aux aliphatiques en  $C_5^+$  (7 % en poids)  
15 et il ne se forme pas d'aromatiques, lorsqu'on fait passer de l'éther diméthylque sur la composition dans des conditions de réaction. Par contre, une forme à ion hydrogène, par exemple, donne environ 50 % de  $C_4^-$  et 50 % de  $C_5^+$  dans des conditions similaires.

20 Lorsqu'on l'utilise soit comme adsorbant, soit comme catalyseur, dans l'un des procédés ci-dessus, le catalyseur peut être traité thermiquement de la façon décrite plus haut.

Dans des compositions cristallines de la famille  
25 selon l'invention, on peut remplacer les cations primitifs par une large variété d'autres cations, selon des techniques bien connues. Des cations de remplacement typiques sont notamment l'hydrogène, l'ammonium et les cations métalliques, ainsi que leurs mélanges. Parmi les cations métalliques de  
30 remplacement, on donne particulièrement la préférence aux cations de métaux tels que les métaux de terres rares, le manganèse et le calcium et aussi les métaux du groupe II de la Classification Périodique, comme le zinc, et ceux du groupe VIII, comme le nickel.

35 Des techniques typiques d'échange d'ions consistent à mettre en contact les compositions de la famille des

borosilicates avec une solution de sel du ou des cations de remplacement désirés. On peut utiliser une large variété de sels, mais on donne particulièrement la préférence aux chlorures, nitrates et sulfates.

5 Des exemples de techniques d'échange d'ions sont décrits notamment dans les brevets US 3 140 249, 3 140 251 et 3 140 253.

Après contact avec la solution de sel du cation de remplacement désiré, on lave de préférence à l'eau les  
10 compositions cristallines et on les sèche à une température de 65 à 315°C environ et, ensuite, on les traite thermiquement de la façon décrite plus haut.

Quels que soient les cations remplaçant le sodium dans la forme de catalyseur obtenue synthétiquement, la disposition  
15 spatiale des atomes qui forment les réseaux cristallins de base, dans toute composition donnée de l'invention, reste pratiquement inchangée par le remplacement décrit du sodium ou autre métal alcalin, ainsi qu'on le détermine en relevant le diagramme de diffraction de rayons X de la matière après  
20 échange d'ions, sous forme de poudre. Par exemple, il apparaît que le diagramme de diffraction de rayons X de plusieurs compositions après échange d'ions est pratiquement semblable à celui qu'indique le Tableau 1.

Les compositions préparées selon l'invention ont une  
25 large variété de grosseurs. De façon générale, les particules peuvent être sous forme de poudre, de granulé ou de produit moulé, par exemple extrudé, ayant une grosseur inférieure à 9,4 mm et supérieure à 0,147 mm. Dans les cas où le catalyseur est moulé, par exemple par extrusion, on peut  
30 extruder la composition avant séchage ou bien la sécher, ou la sécher partiellement, et l'extruder ensuite.

Dans le cas de nombreux catalyseurs, il est désirable d'incorporer à la composition de l'invention une autre matière résistant aux températures et autres conditions  
35 appliquées dans les processus de conversion organique. Ces matières comprennent des matières actives et inactives

et des compositions cristallines synthétiques ou naturelles, ainsi que des matières minérales telles que les argiles, la silice et/ou les oxydes métalliques. Ces dernières peuvent être de provenance naturelle ou sous la forme de précipités

5 gélatineux ou de gels comprenant des mélanges de silice et d'oxydes métalliques. L'utilisation d'une matière conjointement avec le présent catalyseur tend à améliorer la conversion et/ou la sélectivité du catalyseur dans certains processus de conversion organique. Les matières inactives servent

10 avantageusement de diluants réglant le degré de conversion dans un procédé déterminé, de sorte que l'on peut obtenir des produits de façon économique et ordonnée sans utiliser d'autres moyens pour régler la vitesse de réaction. Normalement, on incorpore des zéolites à des argiles naturelles,

15 par exemple la bentonite et le kaolin, pour améliorer la résistance à l'écrasement du catalyseur dans les conditions de la pratique commerciale. Ces corps, c'est-à-dire les argiles, oxydes etc... jouent le rôle de liants du catalyseur. Il est désirable d'obtenir un catalyseur ayant une bonne

20 résistance à l'écrasement parce que, dans un processus chimique, le catalyseur est souvent soumis à une manipulation ou à un usage qui tend à le désagréger en matières pulvérulentes causant des inconvénients dans le traitement. On utilise ces liants d'argile pour améliorer la résistance

25 à l'écrasement du catalyseur.

Outre les corps ci-dessus, le catalyseur peut comprendre une matrice poreuse, par exemple de silice-alumine, de silice-magnésie, de silice-zircone, de silice-dioxyde de thorium, de silice-oxyde de béryllium, de silice-dioxyde

30 de titane ainsi que des compositions ternaires, par exemple silice-alumine-dioxyde de thorium, silice-alumine-zircone, silice-alumine-magnésie et silice-magnésie-zircone. La matrice peut être sous la forme d'un cogel.

Une particularité importante de l'invention est que

35 l'on peut activer davantage le catalyseur activé (traitement redox) pour obtenir une composition ayant des propriétés

catalytiques différentes et/ou accrues, spécialement pour la conversion sélective d'hydrocarbures ou de composés oxygénés en certains produits utiles. On a trouvé que l'on peut ainsi activer un catalyseur activé contenant de

5 préférence un cation hydrogène, en le traitant par un réducteur pendant environ 1 à 80 heures entre 200 et 900°C environ. Un traitement préférentiel est de 2 à 48 heures entre 400 et 600°C environ. On peut utiliser un réducteur quelconque ou un composé qui forme un réducteur dans les

10 conditions de traitement comme l'éther diméthylique. L'éther diméthylique et l'hydrogène sont préférables à cause de leur efficacité démontrée. Après le stade de réduction, on traite thermiquement la composition, par exemple on la chauffe entre 200 et 900°C, de préférence entre 400 et 600°C,

15 pendant environ 1 à 60 heures.

Les exemples suivants sont présentés comme des modes d'exécution particuliers de l'invention, ils montrent certaines des caractéristiques remarquables des compositions cristallines selon l'invention et ne doivent pas être

20 considérés comme limitant celle-ci.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple montre la nécessité de préparer une composition USI-10B en utilisant le procédé de l'invention ainsi que la conversion accrue d'hydrocarbures qu'elle

25 assure lorsqu'on l'active par le procédé de l'invention (traitement redox) et on la compare à des borosilicates cristallins préparés par un procédé différent.

#### PREPARATION DE L'ECHANTILLON A

On mélange dans de l'eau bouillante 16 g de "Cab-O-Sil" qualité MS-7, 6,3 g de NaOH et 1,7 g d'acide éthylènediamine-tétraacétique (EDTA). On prépare un deuxième mélange aqueux contenant 1,0 g d'acide borique et 37,6 g de bromure de tétrapropylammonium (TPA-Br) dans de l'eau à la température ambiante. Pendant qu'il est encore chaud, on ajoute le

35 deuxième mélange au premier mélange. Le poids total est d'environ 300 g. On place le mélange total dans un récipient

en polytétrafluoréthylène et on le chauffe dans un autoclave étanche maintenu à environ 185°C pendant 3 jours et demie. Après refroidissement, on filtre le mélange en utilisant une petite quantité de "Jaguar CO13" (Celanese) comme  
5 adjuvant de filtration et de séparation, on lave la matière cristalline récupérée avec de copieuses quantités d'eau désionisée et on la sèche à 120°C pendant environ 10 heures dans un four à air. Le rendement est d'environ 16,2 g et par diffraction de rayons X, on identifie la matière séchée  
10 comme étant une matière cristalline présentant le diagramme typique d'USI-10B indiqué par le Tableau 1.

On chauffe environ 11,5 g du borosilicate séché pendant 16 heures à environ 538°C dans l'air. Après refroidissement, on chauffe au reflux avec une solution de 27 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
15 dans 110 ml d'eau pendant 4 heures et demie. On filtre alors le mélange et on lave le borosilicate avec de copieuses quantités d'eau désionisée. On répète l'échange d'ions en utilisant une solution de 20 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans 105 ml d'eau et on chauffe au reflux pendant 18 heures. On recueille  
20 la matière ayant subi l'échange avec les ions ammonium, on la lave sur un filtre avec de copieuses quantités d'eau désionisée en utilisant une petite quantité de "Jaguar C-13" et on sèche entre 120 et 125°C pendant 20 heures. Pour vérifier l'activité de la matière, on introduit 5 g de  
25 la matière séchée dans un réacteur en quartz (1,5 x 25 cm) et on chauffe à environ 500°C pendant environ 20 heures sous un courant d'air. On arrête alors le courant d'air et on introduit dans le réacteur le réactif spécifié, à savoir l'éther diméthylique (DME) à un débit relatif en poids  
30 d'environ  $1,5 \text{ h}^{-1}$ . La pression est pratiquement atmosphérique avec une contre-pression d'environ 27,6 à 41,4 kPa.

#### PREPARATION DE L'ECHANTILLON 1

On prépare l'échantillon 1 en utilisant pratiquement le même procédé que pour l'échantillon A, si ce n'est qu'on  
35 n'utilise pas d'EDTA et que le temps de digestion dans l'autoclave est d'environ 9 jours à 165°C.

PREPARATION DES ECHANTILLONS 2 ET 3

On prépare les échantillons 2 et 3 en utilisant pratiquement le même procédé que pour l'échantillon A, si ce n'est que l'on utilise comme source de silice le "Ludox AS-40" (DuPont) et qu'on n'utilise pas d'EDTA pour l'échantillon 2. On fait digérer l'échantillon 2 environ 7 jours à 168°C et l'échantillon 3 environ 10 jours à 166°C.

Les échantillons A et 1 à 3, une fois séchés, ont tous des diagrammes de diffraction de rayons X similaires à celui du Tableau 1. Les données suivantes sont récapitulées au Tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

|    |                                                        | <u>Echantillon n°</u> |        |       |       |
|----|--------------------------------------------------------|-----------------------|--------|-------|-------|
|    |                                                        | A                     | 1      | 2     | 3     |
| 15 | EDTA                                                   | oui                   | non    | non   | oui   |
|    | Al, ppm en poids *                                     | 67                    | 67     | 306   | 434   |
|    | Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ * | 13 200                | 13 200 | 2 890 | 2 031 |
| 20 | Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ *  | 155                   | 169    | 141   | 117   |
|    | <u>DME</u>                                             |                       |        |       |       |
|    | Conversion (%)                                         | 37 (83)               | 0 (0)  | 100   | 100   |
|    | <u>Distribution du produit</u> (% en poids)            |                       |        |       |       |
| 25 | $\text{CH}_3\text{OH}$                                 | 10 (9)                | -      | 2     | 0     |
|    | $\text{H}_2\text{O}$                                   | 28 (37)               | -      | 37    | 33    |
|    | Hydrocarbure                                           | 62 (54)               | -      | 61    | 66    |
|    | % en poids d'hydrocarbure                              |                       |        |       |       |
| 30 | <u>Sélectivité</u>                                     |                       |        |       |       |
|    | Aliphatiques $\text{C}_4^-$                            | 53 (50)               | -      | 32    | 28    |
|    | Aliphatiques $\text{C}_5^+$                            | 47 (49)               | -      | 57    | 64    |
|    | Aromatiques                                            | 0 (1)                 | -      | 11    | 8     |

( ) = Valeurs obtenues après le "traitement redox" de chauffage avec DME à environ 500°C pendant 2 à 3 heures, suivi d'un chauffage dans l'air à 500°C pendant au moins 18 heures.

\* Calculé sur le catalyseur séché avant échange d'ions.

Les résultats du Tableau 2 illustrent clairement l'invention. Ainsi, la comparaison de l'échantillon A et de l'échantillon 1 montre qu'à de faibles taux d'aluminium, il faut de l'EDTA dans le mélange réactionnel, car, sans  
5 EDTA, on n'obtient pas de conversion de DME et la conversion n'est pas accrue par l'application du traitement redox ici mentionné.

Les échantillons 2 et 3 montrent la grande réactivité de conversion du DME avec la formation de proportions  
10 relativement grandes d'aromatiques, habituellement associée à une haute teneur en aluminium. De façon similaire, l'échantillon 3 réagit sur l'éthylène avec une conversion de 64 % à 420°C, donnant un mélange qui comprend 40 % d'aliphatiques C<sub>4</sub>-, 57 % d'aliphatiques C<sub>5</sub>+ et 3 % d'aroma-  
15 tiques, tandis que l'échantillon A, après traitement redox, ne réagit pas sur l'éthylène.

#### EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la préparation d'une matière USI-10B par un procédé de digestion au reflux à deux taux  
20 différents d'agents de chélation et avec activation par le "traitement redox".

#### PREPARATION DE L'ECHANTILLON B

On dissout dans de l'eau bouillante 74,3 g de silice ("Cab-O-Sil", qualité M-5), 25,9 g de NaOH et 0,710 g  
25 d'EDTA et on refroidit à 25°C. Le volume total de la solution est de 800 ml. On prépare une deuxième solution (volume total 400 ml) en dissolvant 34,7 g de TPA-Br, 8,7 g d'acide borique, 87,1 g de NaCl et 22,3 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré dans l'eau et en refroidissant à 25°C. On ajoute lentement la  
30 deuxième solution à la solution de silice, en agitant. Pendant l'addition, la solution forme un gel qui se dissocie lorsqu'on ajoute davantage de solution et un supplément d'eau (environ 200 ml). Une fois l'addition terminée, on mélange rapidement le tout pendant environ 1 heure dans  
35 un ballon en polypropylène de 2000 ml. Le pH est d'environ 8,9. On raccorde un réfrigérant au ballon et on place le

- 18 -

tout dans un bain d'huile à 111°C pendant 6 jours trois quarts. Une fois l'appareil retiré du bain d'huile et refroidi, le pH est d'environ 10,6. On lave l'échantillon avec de copieuses quantités d'eau désionisée, on le recueille sur un filtre  
5 et on sèche à 120°C pendant environ 45 heures. Le poids de l'échantillon est de 71,7 g. On chauffe alors l'échantillon et on le soumet à l'échange d'ions comme indiqué à l'exemple 1. Après l'échange d'ions, on chauffe l'échantillon à environ 500°C dans l'air pendant 18 heures. Après refroidis-  
10 sement, on introduit 5 g de la matière dans un réacteur en quartz (1,5 x 25 cm) et on fait passer du DME à travers le réacteur à une température d'environ 420°C et à un débit relatif en poids d'environ 1,5 h<sup>-1</sup>.

#### PREPARATION DE L'ECHANTILLON C

15 On utilise le même procédé que pour l'échantillon B, si ce n'est que l'on utilise 80 g de silice, 27,7 g de NaOH, 8,8 g d'EDTA, 33,6 g de TPA-Br, 8,9 g d'acide borique, 85,3 g de NaCl et 19 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le volume de la solution de silice est d'environ 900 ml et celui de la solution de  
20 TPA-Br d'environ 500 ml. Le pH initial est de 8,5, le pH final d'environ 10,4 et le temps de digestion est de 11 jours et demie.

Les données suivantes sont récapitulées ci-après au Tableau 3.

- 19 -

TABLEAU 3

|    |                                                            | <u>Echantillon n°</u> |    |        |    |
|----|------------------------------------------------------------|-----------------------|----|--------|----|
|    |                                                            | B                     | B* | C      | C* |
|    | Al, ppm en poids **                                        | 33                    |    | 33     |    |
| 5  | Rapport molaire<br>$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ** | 23 500                |    | 23 500 |    |
|    | Rapport molaire<br>$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ **  | 54                    |    | 60     |    |
|    | <u>DME</u>                                                 |                       |    |        |    |
| 10 | Conversion(%)                                              | 20                    | 54 | 42     | 71 |
|    | <u>Distribution du<br/>produit (% en poids)</u>            |                       |    |        |    |
|    | $\text{CH}_3\text{OH}$                                     | 63                    | 33 | 7      | 8  |
|    | $\text{H}_2\text{O}$                                       | 9                     | 16 | 31     | 37 |
| 15 | Hydrocarbure                                               | 28                    | 51 | 62     | 55 |
|    | % hydrocarbure en<br>poids                                 |                       |    |        |    |
|    | <u>Sélectivité</u>                                         |                       |    |        |    |
|    | Aliphatiques $\text{C}_4^-$                                | 95                    | 40 | 49     | 59 |
| 20 | Aliphatiques $\text{C}_5^+$                                | 5                     | 56 | 51     | 40 |
|    | Aromatiques                                                | 0                     | 4  | 0      | 1  |

\* Après traitement redox par chauffage avec DME à environ 500°C pendant environ 3 heures, puis chauffage à l'air à 500°C pendant au moins 18 heures.

25 \*\* Calculé sur le catalyseur séché avant échange d'ions.

EXEMPLE 3PROPRIETES D'ADSORPTION DE CORPS ORGANIQUES

On compare les propriétés d'adsorption de corps organiques de l'USI-10B à celles d'une matière de borosilicate, aussi bien avant qu'après le traitement redox, en

30 mettant 0,5 g de chaque adsorbant et 5 ml de la solution organique aqueuse (1 % en volume pour le méthanol, le butanol(n) et le 2-méthoxyéthanol et 0,1 % pour le phénol)

dans des fioles de verre bouchées par des capuchons à

35 sérum en caoutchouc revêtus de polytétrafluoréthylène. Des fioles contenant seulement la solution organique aqueuse servent de témoins. On fixe toutes les fioles à une roue entraînée par un moteur, on les agite pendant 2 heures et

on les équilibre pendant au moins 10 heures avant l'analyse.  
On analyse statistiquement les résultats.

PREPARATION DES ECHANTILLONS D ET D\*

L'échantillon D est semblable à l'échantillon C mention-  
5 né plus haut et c'est la forme après échange d'ions et  
chauffage à l'air comme indiqué ici. Pour préparer l'échan-  
tillon D\*, on chauffe l'échantillon D dans l'air à 500°C  
dans un tube de quartz, on purge à l'azote, puis on opère  
le traitement redox en chauffant avec de l'hydrogène à  
10 500°C pendant 21 heures, en refroidissant, puis en chauffant  
dans l'air pendant 16 heures à environ 538°C.

PREPARATION DES ECHANTILLONS 4 ET 4\*

Pour préparer l'échantillon 4, on utilise le procédé  
décrit pour la préparation de l'échantillon 1, avec les  
15 quantités suivantes : on dissout par ébullition 16 g de  
"Cab-O-Sil" et 12,5 g de solution de NaOH à 50 % dans 100 ml  
d'eau. On dissout à la température ambiante 1,01 g d'acide  
borique et 37,6 g de TPA-Br dans 100 ml d'eau. On réunit  
les solutions et on les chauffe pendant 9 jours et demie  
20 à 170°C dans un autoclave fermé. Le rendement après séchage  
d'environ 18 heures à 110°C est d'environ 12 g.

On chauffe environ 10 g du borosilicate séché à environ  
532°C pendant 16 heures, on effectue un échange d'ions au  
reflux pendant 4 heures avec une solution de 17,4 g de  
25  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans 100 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , puis un échange d'ions pendant  
16 heures avec une solution fraîche de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . On chauffe  
à l'air 8,2 g de la matière séchée à environ 500°C pendant  
16 heures.

Pour préparer l'échantillon 4\*, on traite l'échantillon  
30 4 de la façon décrite pour l'échantillon D\* ci-dessus.

- 21 -

TABLEAU 4

|   |                                                            | <u>Echantillon n°</u> |         |
|---|------------------------------------------------------------|-----------------------|---------|
|   |                                                            | D et D*               | 4 et 4* |
|   | Al, ppm en poids **                                        | 33                    | 13      |
| 5 | Rapport molaire<br>$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ** | 23 500                | 60 000  |
|   | Rapport molaire<br>$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ **  | 60                    | 155     |

\*\* Calculé sur le catalyseur séché avant échange d'ions.

10 TABLEAU 5

|                    |    | <u>Corps organiques retirés, %</u> |                   |                         |               |
|--------------------|----|------------------------------------|-------------------|-------------------------|---------------|
| <u>Echantillon</u> |    | <u>Méthanol</u>                    | <u>Butanol(n)</u> | <u>2-méthoxyéthanol</u> | <u>Phénol</u> |
|                    | D  | 25,2 ± 1,5                         | 98,7 ± 0,4        | 68,2 ± 0,5              | 95,8 ± 0,5    |
|                    | D* | 20,9 ± 0,9                         | 95,3 ± 0,5        | 74,5 ± 0,7              | 91,7 ± 0,5    |
| 15                 | 4  | 13,8 ± 1,8                         | 98,8 ± 0,2        | 71,6 ± 0,9              | 95,7 ± 0,6    |
|                    | 4* | 16,3 ± 1,4                         | 99,1 ± 0,1        | 71,7 ± 0,5              | 95,8 ± 0,3    |

Les données du Tableau 5 montrent clairement que les propriétés d'adsorption des borosilicates de l'invention (D et D\*) sont différentes de celles de borosilicates étrangers à l'invention (4 et 4\*). En outre, l'effet du traitement redox modifie notablement les propriétés d'adsorption des borosilicates D et D\*, sans modifier statistiquement les borosilicates 4 et 4\*.

EXEMPLE 425 ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION D'AZOTE

Pour déterminer les isothermes d'azote des échantillons 4 et 4\* de l'exemple 3 et des échantillons E et E\*, on utilise un analyseur de surface spécifique et de volume de pores "Micromeritics 2100D Orr". Pour préparer les échantillons E et E\* selon l'invention, on utilise un procédé similaire à celui de l'échantillon C de l'exemple 2, si ce n'est que le traitement redox est le même que dans l'exemple 3. E et E\* contiennent 22 ppm d'aluminium en poids, ont un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 35 000 et un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  de 55. La grandeur de l'échantillon est d'environ 0,1 g et on dégaze tous les échantillons

à 260°C pendant 2 heures sous un vide de 0,13  $\mu$ bar. On détermine les isothermes aux températures de l'azote liquide par la méthode décrite dans Journal of American Chemical Society, Brunaner S. et Emmett P.H., volume 59 (1937) page 310. On fait les mesures d'une pression d'équilibre de 2,67  $\mu$ bar à la pression de saturation et l'équilibre est établi si la pression d'équilibre reste constante pendant au moins 30 secondes. On calcule les données d'isothermes au moyen de l'équation indiquée dans Journal of Applied Chemical Society, Brunaner S., Emmett P.H. et Teller E., volume 60 (1938), page 309 et volume 62 (1940), page 1723.

Les résultats sont représentés par les figures 1 à 4 et montrent qu'il existe des différences significatives entre les matières préparées par le procédé de l'invention au moyen d'EDTA (Figure 1, échantillon E et Figure 2, échantillon E\*) et des matières préparées autrement (Figure 3, échantillon 4 et Figure 4, échantillon 4\*).

#### EXEMPLE 5

Cet exemple montre la nécessité d'utiliser un agent de chélation dans le mélange réactionnel de digestion.

On essaie comparativement des borosilicates cristallins (USI-10B) préparés de façon similaire au procédé de l'exemple 1, après traitement redox, pour déterminer la conversion de DME à 420°C et à un débit relatif en poids de 1,5 h<sup>-1</sup>. On prépare l'échantillon 5 sans EDTA dans le mélange réactionnel et on prépare l'échantillon 6 en extrayant l'échantillon 5 (qui est sous la forme NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) par l'EDTA en quantité pratiquement équivalente à celle que l'on utilise pour l'échantillon E, préparé avec de l'EDTA dans le mélange réactionnel. Les résultats sont les suivants :

- 23 -

TABLEAU 6

|                                                  | E* | 5 | 6  |
|--------------------------------------------------|----|---|----|
| Conversion %                                     | 97 | 0 | 2  |
| <u>Distribution du produit</u>                   |    |   |    |
| 5     CH <sub>3</sub> OH                         | 20 | - | -  |
| H <sub>2</sub> O                                 | 26 | - | -  |
| Hydrocarbure                                     | 54 | - | -  |
| <u>Distribution des hydrocarbures % en poids</u> |    |   |    |
| 10    C <sub>4</sub> -                           | 41 | - | 29 |
| C <sub>5</sub> +                                 | 56 | - | 71 |
| Aromatiques                                      | 3  | - | 0  |

EXEMPLE 6

Cet exemple montre l'utilisation d'une matière USI-10B  
 15 ayant subi un échange d'ions avec le lanthane et un traitement redox.

On soumet environ 5,6 g de la matière USI-10B préparée dans l'exemple 2, échantillon C (sous la forme NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) à un échange d'ions avec 9,8 g de LaCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O dans 50 ml d'eau,  
 20 en chauffant au reflux pendant 2 heures et demie. On lave à trois reprises par décantation la matière échangée en utilisant de l'eau désionisée, on la recueille sur un filtre et on sèche 20 minutes à 130°C dans un four à air. On récupère 5,4 g, on introduit 5,0 g dans un réacteur de  
 25 1,5 x 25 cm et on chauffe à 500°C pendant une nuit dans un courant d'air. On fait alors passer du DME à travers le réacteur à un débit relatif en poids de 1,5 h<sup>-1</sup> et à 420°C et 7 % se convertissent en méthanol. On effectue un traitement redox au moyen de DME à 500°C pendant 2 heures,  
 30 puis on chauffe à l'air à 500°C pendant 18 heures et, ensuite, on fait à nouveau passer du DME à travers le réacteur à 420°C et on obtient une conversion de 20 %. Il se forme, en poids, 43 % de CH<sub>3</sub>OH, 14 % de H<sub>2</sub>O et 43 % d'hydrocarbures. La sélectivité pour les hydrocarbures  
 35 indique 93 % d'aliphatiques C<sub>4</sub>- , 7 % d'aliphatiques C<sub>5</sub>+ et pas d'aromatiques.

## REVENDICATIONS

- 1.- Composition de borosilicate cristallin caractérisée en ce qu'elle est pratiquement exempte d'aluminium, en ce que sa capacité d'adsorption d'azote est définie par
- 5 l'isotherme de la figure 1, représentant le volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative, et en ce qu'elle présente le diagramme de diffraction de rayons X indiqué par le Tableau 1 suivant :

TABLEAU 1

| <u>10</u> | <u>Distance réticulaire d(A)</u> | <u>Intensité relative</u> |
|-----------|----------------------------------|---------------------------|
|           | 11,0                             | M                         |
|           | 9,93                             | W                         |
|           | 9,60                             | VW                        |
|           | 8,89                             | VW                        |
| 15        | 7,37                             | VW                        |
|           | 7,02                             | VW                        |
|           | 6,65                             | VW                        |
|           | 6,20                             | VW                        |
|           | 6,00                             | VW                        |
| 20        | 5,94                             | VW                        |
|           | 5,68                             | VW                        |
|           | 5,53                             | VW                        |
|           | 5,34                             | VW                        |
|           | 5,09                             | VW                        |
| 25        | 4,98                             | VW                        |
|           | 4,57                             | VW                        |
|           | 4,41                             | VW                        |
|           | 4,33                             | VW                        |
|           | 4,23                             | VW                        |
| 30        | 4,06                             | VW                        |
|           | 3,98                             | VW                        |
|           | 3,81                             | VS                        |
|           | 3,74                             | M                         |
|           | 3,69                             | MS                        |
| 35        | 3,45                             | VW                        |
|           | 3,41                             | VW                        |
|           | 3,31                             | VW                        |
|           | 3,29                             | VW                        |
|           | 3,23                             | VW                        |
| 40        | 3,15                             | VW                        |
|           | 3,12                             | VW                        |
|           | 3,04                             | W                         |
|           | 2,97                             | W                         |
|           | 2,93                             | VW                        |
| 45        | 2,85                             | VW                        |
|           | 2,77                             | VW                        |
|           | 2,71                             | VW                        |

TABLEAU 1 (suite)

|    | <u>Distance réticulaire d(A)</u> | <u>Intensité relative</u> |
|----|----------------------------------|---------------------------|
|    | 2,59                             | VW                        |
|    | 2,57                             | VW                        |
| 5  | 2,49                             | VW                        |
|    | 2,47                             | VW                        |
|    | 2,40                             | VW                        |
|    | 2,38                             | VW                        |
|    | 2,11                             | VW                        |
| 10 | 2,07                             | VW                        |
|    | 2,00                             | VW                        |
|    | 1,98                             | W                         |
|    | 1,94                             | W                         |
|    | 1,90                             | VW                        |
| 15 | 1,86                             | VW                        |
|    | 1,82                             | VW                        |
|    | 1,75                             | VW                        |
|    | 1,71                             | VW                        |
|    | 1,65                             | VW                        |

20      2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que sa composition molaire est :  
 $0,8 \pm 0,4 M_{2/n}O : Z_2O_3 : 5 \text{ à } 500 SiO_2 : 0 \text{ à } 100 H_2O$ , M étant un cation,  $n$  étant la valence de ce cation et  $Z_2O_3$  étant un oxyde qui comprend de l'oxyde de bore.

25      3.- Composition selon la revendication 2, caractérisé par le fait que M est un cation alkylammonium, métal, ammonium ou hydrogène ou un mélange de ceux-ci et que Z est le bore.

30      4.- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que M représente partiellement ou totalement le lanthane.

5.- Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'elle résulte du traitement thermique de la forme ammonium.

35      6.- Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle résulte du traitement thermique de la forme hydrogène.

40      7.- Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait qu'elle résulte du traitement thermique de la forme propylammonium.

8.- Composition obtenue par chauffage de la composition

selon l'une des revendications 1 à 4 à une température d'environ 200 à 900°C.

9.- Composition selon l'une des revendications 1 à 8, obtenue par chauffage d'un mélange réactionnel pratiquement exempt d'aluminium et contenant un composé de tétrapropyl-  
5 ammonium, de l'hydroxyde de sodium, une source d'oxyde borique, une source d'oxyde de silicium, de l'eau et un agent de chélation de l'aluminium.

10.- Procédé de préparation d'une composition selon  
10 l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on forme un mélange réactionnel pratiquement exempt d'ions aluminium et contenant un composé de tétraalkylammonium, de l'hydroxyde de sodium, un oxyde du métal désiré, une source d'oxyde de silicium, de l'eau et un agent de  
15 chélation de l'aluminium.

11.- Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le métal est le bore et que l'aluminium représente moins de 100 parties par million environ, relativement au poids de silice du mélange.

20 12.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que l'agent de chélation est l'acide éthylène-diaminetétraacétique, l'acide nitrilotriacétique ou la 8-hydroxyquinoléine.

13.- Procédé d'activation d'une composition selon  
25 l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que (1) on traite thermiquement la composition de silice séchée, (2) on traite la silice chauffée par un réducteur pendant environ 1 à 80 heures entre 200 et 900°C environ et (3) on la traite à nouveau thermiquement comme à  
30 l'étape (1).

14.- Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la composition à traiter thermiquement est initialement sous la forme hydrogène.

15.- Composition préparée par le procédé selon l'une

des revendications 13 et 14, caractérisée par le fait que sa capacité d'adsorption d'azote est définie par l'isotherme de la figure 2.

FIG. I  
ISOTHERMES D'AZOTE

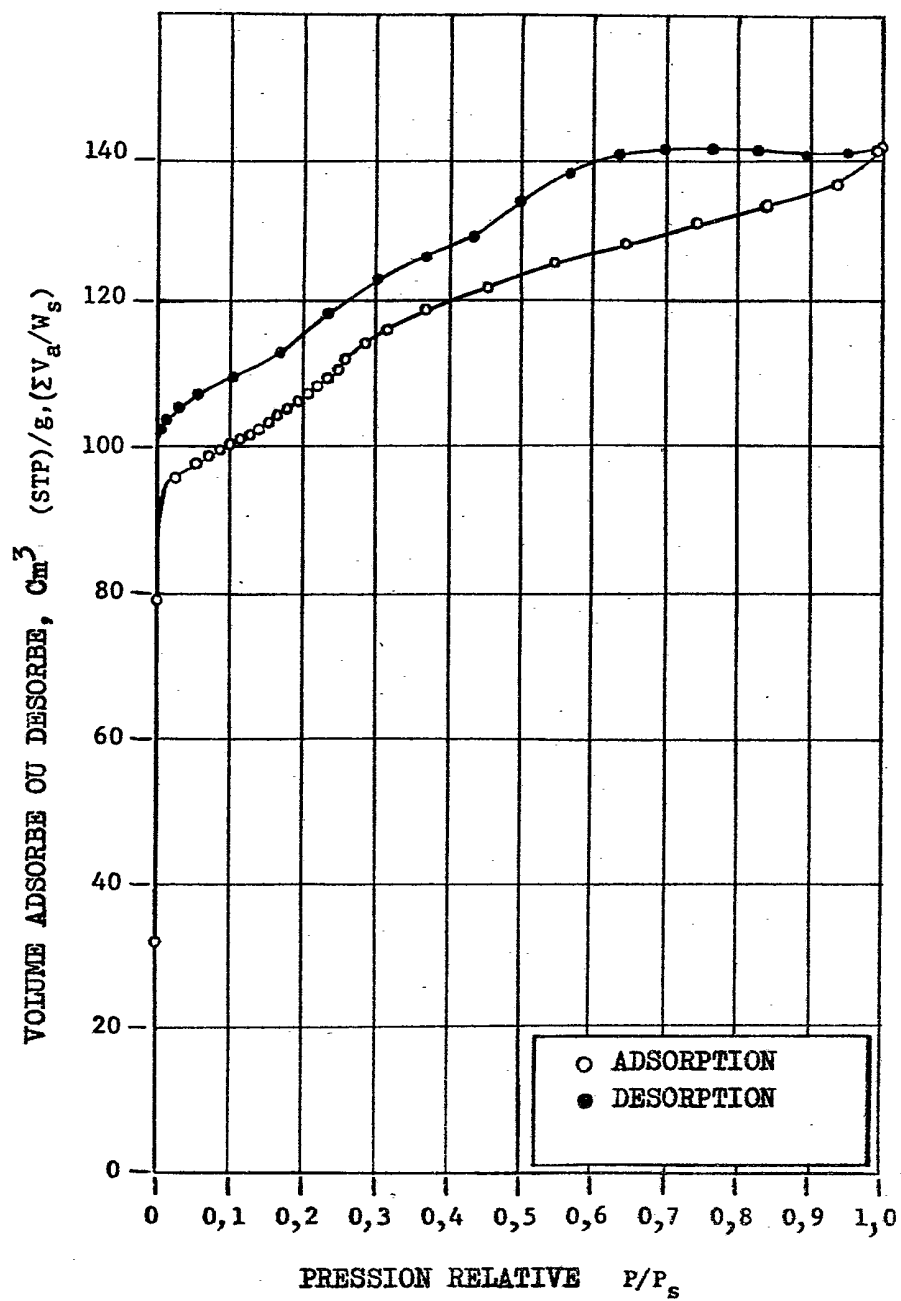


FIG. 2  
ISOTHERMES D'AZOTE

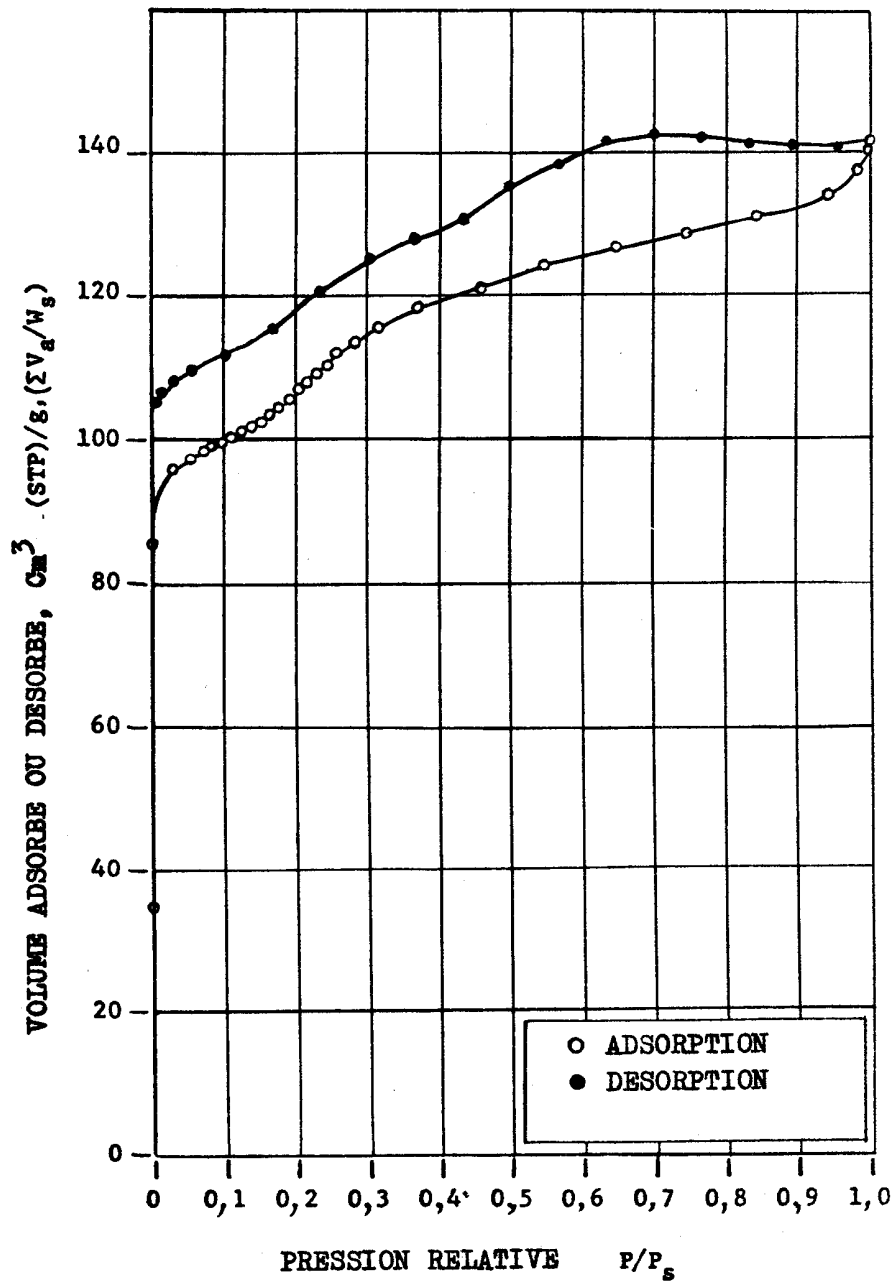


FIG. 3  
ISOTHERMES D'AZOTE

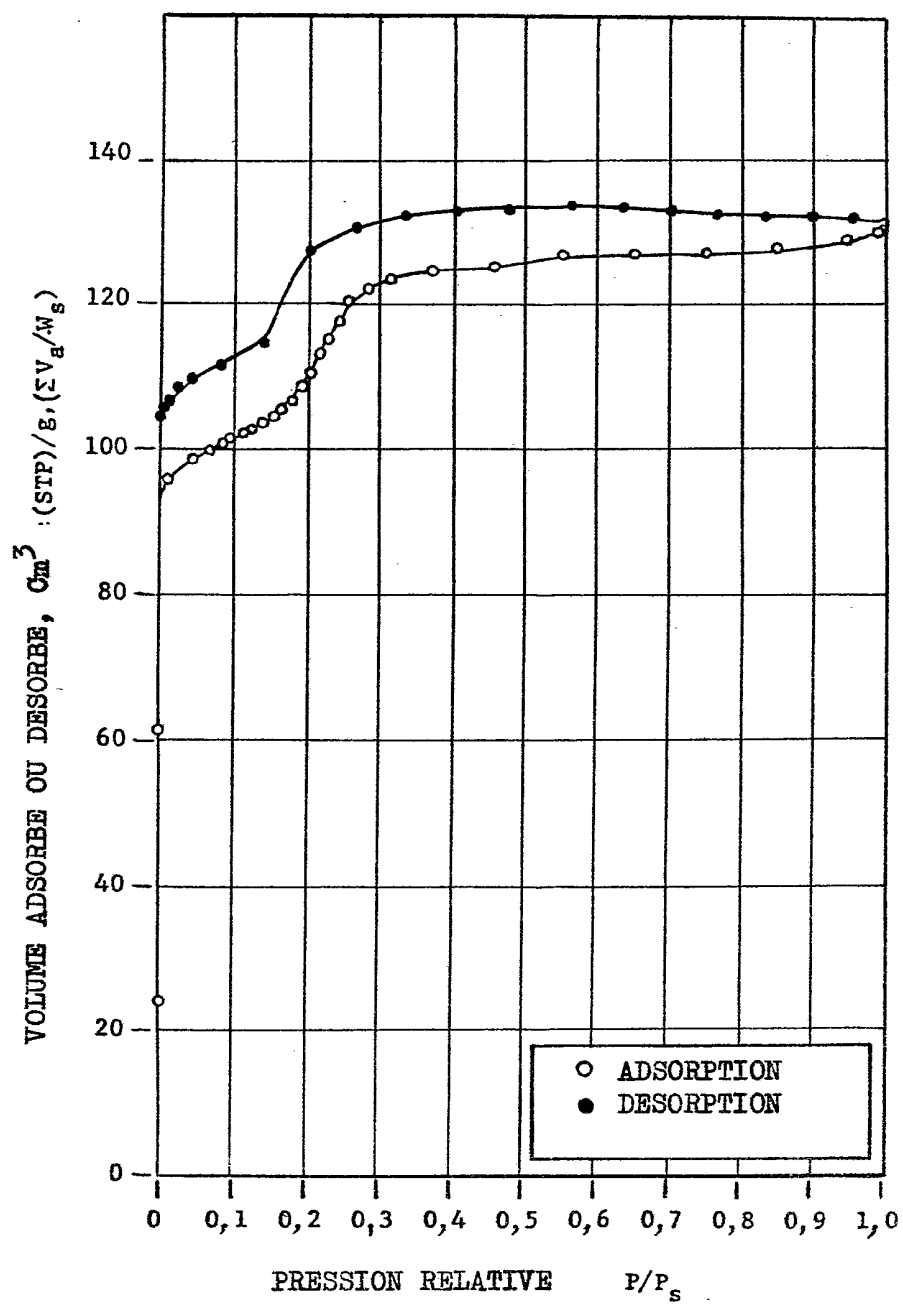


FIG. 4

ISOTHERMES D'AZOTE

