



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.11.77 (P. 202144)

Pierwszeństwo: 26.09.77 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 23.04.79

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1984

Int. Cl.³
C01B 33/24

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago-Illinois (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania krystalicznych borokrzemianów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych krystalicznych borokrzemianów. Ściślej biorąc, przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych, krystalicznych borokrzemianów stosowanych jako sita molekularne o własnościach katalitycznych.

Zarówno naturalne jak i syntetyczne zeolity działają katalizująco w wielu procesach przerobu węglowodorów. Zeolity są to porowate, krystaliczne glinokrzemiany o określonej i uporządkowanej strukturze, posiadające w sieci krystalicznej mniejsze i większe komory połączone kanałami. Komory te i kanały mają na ogół jednakowe wymiary w całej sieci krystalicznej, co umożliwia selektywny rozdział węglowodorów. Na skutek tego, związki takie zalicza się do grupy sit molekularnych, wykorzystując nie tylko ich selektywne działanie adsorpcyjne lecz również pewne własności katalityczne. Na poprawę własności katalitycznych tych związków mają także w pewnym stopniu wpływ wymiary cząstek, które wnikając selektywnie w strukturę krystaliczną kontaktują się z katalitycznie aktywnymi centrami.

Ogólnie biorąc, terminem „sita molekularne” określa się zarówno naturalne jak i syntetyczne związki krystaliczne posiadające jon dodatni. Z reguły noszą one nazwę glinokrzemianów, jakkolwiek definicja ta obejmuje również inne związki krystaliczne. Siatka krystaliczna glino-

2

krzemianów zbudowana jest z czworościanów SiO_2 i AlO_4 , w której atomy krzemu i glinu połączone są przez wspólne atomy tlenu. Wartościowość jona atomu glinu jest kompensowana przez jon dodatni, na przykład metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych.

Postęp techniczny spowodował rozwój produkcji syntetycznych związków krystalicznych. Do najbardziej rozpowszechnionych należą glinokrzemiany, które w literaturze patentowej i w publikacjach oznacza się dla rozróżnienia literami lub innymi symbolami. Przykładami takich związków są Zeolit A (opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 2 882 243), Zeolit X (opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 2 882 234), Zeolit Y (opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 3 130 007), Zeolit ZSM-5 (opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 3 702 886), Zeolit ZSM-11 (opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 3 709 979), Zeolit ZSM-12 (opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 3 832 449) i inne.

Patentem związanym z omawianym jest wspomniany wyżej opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 3 702 886, w którym zastrzeżono krystaliczny glinokrzemian Zeolit ZSM-5 oraz sposób jego otrzymywania. W tym opisie patentowym omówiono jedynie sposób wytwarzania zeolitu, w którym tlenki glinu lub galu występują w sieci krystalicznej razem z tlenkami krzemu lub germanu. Ilości, w jakich te tlenki występują

względem siebie powodują, że grupa zeolitów oznaczonych symbolem ZSM-5 obejmuje jedynie krystaliczne glino- i galokrzemiany oraz germaniany, dające charakterystyczne widmo dyfrakcyjne. Podobnie, w opisach patentowych dotyczących zeolitów ZSM-11 i ZSM-12 omówiono jedynie krystaliczne glino- i galokrzemiany oraz germaniany, dające również charakterystyczne dla tych związków widmo dyfrakcyjne.

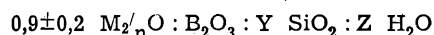
Zeolity typu ZSM wytwarza się mieszając w określonych warunkach reakcji substancje zawierające glinian sodu i krzem z wodorotlenkiem sodu i zasadą organiczną, taką jak wodorotlenek czteropropyloamonowy lub bromek czteropropyloamonowy.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 941 871 omówiono i zastrzeżono krzemian organiczny zawierający w sieci krystalicznej niewielkie ilości glinu, dając widmo dyfrakcyjne podobne do zeolitu ZSM-5. Patent ten uważa się za związany z omawianym.

Do patentów związanych z omawianym tematem należą również opisy patentowe Stanów Zjednoczonych nr 3 329 480 i 3 329 481, dotyczące odpowiednio cyrkonokrzemianów i tytanokrzemianów.

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nowej grupy trwałych, syntetycznych związków krystalicznych określonych nazwą borokrzemiany AMS-1B, dające charakterystyczne dla tych związków widmo dyfrakcyjne. Krystaliczne borokrzemiany AMS-1B wytwarza się działając w środowisku zasadowym solą boru na związek zawierający krzem.

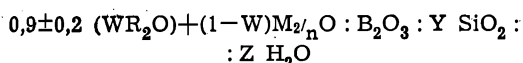
Ogólnie, przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych, krystalicznych borokrzemianów o składzie wyrażonym w ułamkach molowych tlenków:



gdzie: M jest co najmniej jednym kationem o wartościowości n, Y zawiera się w granicach od około 5 do około 500, Z wynosi od około 0 do około 160, a odległości międzypłaszczyznowe w sieci krystalicznej i odpowiednie intensywności szacunkowe podano w tablicy I niniejszego opisu.

W korzystniejszym wariantcie wynalazku Y wynosi od około 40 do około 500, zaś Z przyjmuje wartości od około 0 do około 40.

Ogólnie, w zakresie wynalazku wchodzi również sposób wytwarzania krystalicznego borokrzemianu o składzie wyrażonym w ułamkach molowych tlenków:



gdzie: R oznacza jon czteroalkiloamoniowy, M jest kationem metalu alkalicznego, W przyjmuje wartości większe od zera lecz mniejsze lub równe jedności, Y zawiera się w granicach od 5 do około 160, a odległości międzypłaszczyznowe w sieci krystalicznej i odpowiednie intensywności szacunkowe podano w tablicy II niniejszego opisu.

W korzystniejszym wariantcie wynalazku W przyjmuje wartości od około 0,6 do około 0,9, Y zawiera się w granicach od około 20 do około 500, zaś Z wynosi od 0 do około 40.

Występujący w powyższych wzorach kation pierwotny „M” można co najmniej częściowo zastąpić drogą wymiany jonowej innymi kationami, stosując metody dobrze znane. Korzystnymi kationami są kationy czteroalkiloamoniowe, jony metali, jony amoniowe i wodorowe oraz ich mieszaniny. Szczególnie korzystnymi są takie kationy, które zwłaszcza w procesie konwersji węglowodorów powodują wzrost aktywności katalitycznej borokrzemianu AMS-1B. Należą do nich kationy wodoru, metali ziem rzadkich, glinu, metali grupy IB, IIB i grupy VIII układu okresowego, kationy metali szlachetnych, manganu, jak również kationy innych katalitycznie aktywnych metali i związków, dobrze znane fachowcom. Składniki katalitycznie aktywne mogą stanowić od około 0,05 do około 25 procent wagowych krystalicznego borokrzemianu AMS-1B.

Związki należące do rodziny krystalicznych borokrzemianów AMS-1B odznaczają się specyficzną budową krystaliczną. Widma dyfrakcyjne tych związków otrzymywano techniką proszkową za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego firmy Phillips, stosując promieniowanie CuK α lampy miedziowej połączonej z monochromatorem ogniskującym AMR oraz szczeliną kompensującą theta, w którym wielkość szczeliny kompensującej zmieniała się wraz z kątem theta.

Wyniki z dyfraktometru przetworzono za pomocą elektronicznej maszyny cyfrowej z oprogramowaniem typu Canberra i zapisując dane na taśmie rejestrującej oraz w postaci tabulogramów. Szczelina kompensacyjna i wyniki z zespołu Canberra miały tendencję do zwiększania stosunku pików do tła i przy zmniejszaniu się intensywności poszczególnych pików przy małych kątach theta [wysoka wartość d(10⁻¹⁰m)] oraz zwiększania intensywności pików przy dużych kątach theta [niska wartość d(10⁻¹⁰m)]. Wszystkie przedstawione w opisie rentgenogramy dyfrakcyjne wykazały przy użyciu powyższej metody analitycznej.

Intensywności względne obliczono jako 100 I/I₀, gdzie symbol I₀ oznacza intensywność najsilniejszego zarejestrowanego pików, zaś I jest wartością aktualnego odczytu dla konkretnej odległości międzypłaszczyznowej.

Dla uproszczenia, dowolnie przyjęto następujące oznaczenia intensywności względnych (tablica I).

Tablica I

I/I ₀	Intensywność oznaczona szacunkowo
poniżej 10	bardzo słabe
10—19	słabe
20—39	średnie
40—70	silne
powyżej 70	bardzo silne

W tablicy II podano dyfraktogram typowy dla borokrzemianu AMS-1B kalcynowanego w temperaturze 535°C, mający wyraźne linie i intensywnościach względnych równych lub wyższych od 11.

Tablica II

Odległość międzypłaszczyznowa $d(10^{-10}\text{m})$	Intensywność względna	Intensywność szacunkowa
11,3 $\pm 0,2$	38	średnia
10,1 $\pm 0,2$	30	średnia
6,01 $\pm 0,07$	14	słaba
4,35 $\pm 0,05$	11	słaba
4,26 $\pm 0,05$	14	słaba
3,84 $\pm 0,05$	100	bardzo silna
3,72 $\pm 0,05$	52	silna
3,65 $\pm 0,05$	31	średnia
3,44 $\pm 0,05$	14	słaba
3,33 $\pm 0,05$	16	słaba
3,04 $\pm 0,05$	16	słaba
2,97 $\pm 0,02$	22	średnia
2,48 $\pm 0,02$	11	słaba
1,99 $\pm 0,02$	20	średnia
1,66 $\pm 0,02$	12	słaba

Dla borokrzemianu AMS-1B poddanego jedynie łagodnemu suszeniu w temperaturze 165°C otrzymany dyfraktogram przedstawia tablica III.

Tablica III

Odległość międzypłaszczyznowa $d(10^{-10}\text{m})$	Intensywność względna	Intensywność szacunkowa
11,4 $\pm 0,2$	19	słaba
10,1 $\pm 0,2$	17	słaba
3,84 $\pm 0,05$	100	bardzo silna
3,73 $\pm 0,05$	43	silna
3,66 $\pm 0,05$	26	średnia
3,45 $\pm 0,05$	11	słaba
3,32 $\pm 0,05$	13	słaba
3,03 $\pm 0,05$	12	słaba
2,98 $\pm 0,02$	16	słaba
1,99 $\pm 0,02$	10	słaba
1,66 $\pm 0,02$	20	średnia

Dla borokrzemianu kalcynowanego scharakteryzowanego w tablicy I układ próżków dyfrakcyj-

nych zapisany na taśmie rejestrującej przedstawiono w tablicy IV.

Tablica IV

Odległości międzypłaszczyznowe $d(10^{-10}\text{m})$	
zapis 1	zapis 2*)
1	2
11,3	11,2
10,2	10,0
7,49	7,37
6,70	6,70
6,41	6,36
6,02	5,98
5,71	5,67
5,60	5,57
5,01	5,34
4,62	5,01
4,37	4,62
4,27	4,35
4,00	4,25
3,85	4,00
3,72	3,85
3,64	3,70
3,48	3,64
3,44	3,46
3,30	3,42
3,14	3,30
3,04	3,25
2,98	3,12
2,86	3,04
2,71	2,97
2,60	2,86
2,48	2,71
2,39	
2,32	
2,22	
2,00	
1,99	
1,95	
1,91	
1,86	
1,75	
1,66	

*) zapis zakończono przy $d = 2,71 (10^{-10}\text{m})$.

Krystaliczne borokrzemiany AMS-1B znajdują zastosowanie w procesie krakingu katalitycznego i hydrokrakingu. Wydaje się również, że mają one stosunkowo dobre własności katalityczne w odniesieniu do innych procesów rafinacji ropy naftowej, takich jak hydroalkilowanie, izomeryzacja parafin i naftenów, reforming niektórych surowców, izomeryzacja węglowodorów aromatycznych, w tym zwłaszcza węglowodorów podstawionych kilkoma grupami alkilowymi, na przykład ortoksyleny, jak również w reakcjach dysproporcjonowania węglowodorów aromatycznych, na przykład toluenu, których celem jest utworzenie mieszaniny bardziej wartościowych produktów zawierających benzen, ksylen oraz inne wyższe pochodne benzenu podstawione grupami metylowymi.

Jeśli w procesach izomeryzacji stosuje się jako katalizator krystaliczny borokrzemian AMS-1B zawierający odpowiednie kationy w miejscach wymienionych jonów, wówczas pożądane izomery otrzymuje się ze znacznie wyższą selektywnością.

Stała aktywność, nie ulegająca zmianie ani w wysokich temperaturach ani pod wpływem czynników deaktywujących powoduje, że omawiana grupa związków krystalicznych znajduje szerokie zastosowanie w wysokotemperaturowych procesach, takich jak fluidyzacyjny kraking katalityczny.

Krystaliczne borokrzemiany można stosować jako katalizatory lub adsorbenty w postaci krystalicznej, w formie amonowej, w formie kwasowej lub w postaci jedno- i wielowartościowych jonów. Można również stosować ich mieszaniny.

Krystaliczne borokrzemiany AMS-1B można także stosować w postaci kompozycji ze składnikami uwodorniającymi, takimi jak wolfram, wanad, molibden, ren, nikiel, kobalt, chrom, mangan lub z metalami szlachetnymi, takimi jak platyna lub pallad, bądź też z metalami ziem rzadkich spełniających rolę czynników uwodorniających — odwodorniających. Składniki te można wprowadzić na miejsce centrów kationowych, oznaczonych w powyższych wzorach symbolem „M”, można je również mieszać z borokrzemianami lub stosować jako środki impregnujące. Przykładowo, platynę można wprowadzić do sieci krystalicznej borokrzemianu za pomocą jonów zawierających platynę metaliczną.

Jak wspomniano wyżej, kation pierwotny zasocjowany z krystalicznym borokrzemianem AMS-1B można wymienić na szereg innych kationów znanymi metodami opisów patentowych Stanów Zjednoczonych nr 3 140 249, 3 140 251 i 3 140 253, które omówiono w niniejszym opisie.

Poddając borokrzemian wymianie jonowej, impregnacji lub działając na niego odpowiednim związkiem otrzymuje się borokrzemian zawierający na powierzchni lub wewnątrz sieci krystalicznej substancję katalitycznie aktywną. Otrzymaną w ten sposób kompozycję przemywa się, suszy w temperaturze od około 66 do około 316°C, a następnie poddaje kalcynacji w odpowiednim czasie w atmosferze powietrza, azotu lub w ich mieszaninie, regulując temperaturę w granicach od około 260 do około 816°C,

Wymiana jonów w sieci krystalicznej borokrzemianu nie wpływa zasadniczo na jego widmo dyfrakcyjne. Mogą wprawdzie zachodzić nieznaczne różnice w obrazie rentgenowskim, jednak obraz ogólny pozostaje w zasadzie bez zmian.

Przyczyną niewielkich zmian w widmie mogą być także różne warunki procesu wytwarzania borokrzemianu. Niemniej taki związek nadal zaliczany do klasy krystalicznych borokrzemianów AMS-1B, charakteryzującej się widmem dyfrakcyjnym przedstawionym w tablicach II, III i IV lub w zamieszczonych przykładach.

Krystaliczny borokrzemian może występować w katalizatorze lub adsorbencie samodzielnie lub na podłożach, bądź w postaci mieszanin z różnymi lepiszczami, zależnie od zamierzonego sposobu jego stosowania. Można go stosować w postaci tabletek lub wytłaczać.

Krystaliczne borokrzemiany stosuje się również w kompozycji z aktywnymi lub nieaktywnymi substancjami, jak również z organicznymi i nieorganicznymi związkami spełniającymi rolę spoiwa.

Znanymi substancjami tego typu są dwutlenek krzemu, mieszanina dwutlenku krzemu z tlenkiem glinu, roztwory koloidalne tlenku glinu, glinki takie jak bentonit lub kaolin oraz inne rodzaje spoiw dobrze znane fachowcom. Można go również stosować w postaci mieszaniny z porowatymi substancjami macierzystymi, takimi jak mieszanina tlenków krzemu i cyrkonu, tlenków krzemu i magnezu, tlenków krzemu i glinu, tlenków krzemu i toru, tlenków krzemu i berylu, tlenków krzemu i tytanu. Można je także stosować do kompozycji trójskładnikowych, takich jak mieszanina tlenków krzemu, glinu i toru itp., a także łączyć z innymi związkami znanymi fachowcom. Ilość krystalicznego borokrzemianu w końcowym produkcie może się zawierać w granicach od kilku do stu procent.

Krystaliczny borokrzemian AMS-1B zasadniczo wytwarza się przez zmieszanie w wodnym środowisku tlenków boru, sodu lub innych metali alkalicznych z krzemem i związkiem czteroalkilamonomym. Ilości reagentów, w przeliczeniu na tlenki, podano w tablicy V.

Tablica V

	Stosunki molowe reagentów
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	5—600 (lub wyższe)
$\text{R}_4\text{N}/(\text{R}_4\text{N}^{++}\text{Na}^+)$	0,1—1
OH^-/SiO_2	0,01—10

gdzie: R oznacza grupę alkilową, korzystnie propylową. W środowisku wodnym stężenia te mogą ulegać zmianie. W zasadzie korzystny stosunek molowy wody do jonu hydroksylowego zawiera się w granicach od około 10 do około 500 lub powyżej. Zmieniając ilość boru (w postaci B_2O_3) w mieszaninie reakcyjnej zmienia się

stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ w końcowym produkcie od około 40 do około 500 lub powyżej.

Jeśli w danym procesie obecność tlenu glinu jest niepożądana, wówczas w celu usunięcia go z sieci krystalicznej borokrzemianu należy zwiększyć stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ do wartości 2000—3000. Zasadniczo wartość tego stosunku uwarunkowana jest jedynie dostępnością surowca pozbawionego tlenu glinu. Stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ w końcowym produkcie może się zawierać w granicach od około 4 do około 500 lub powyżej.

W warunkach laboratoryjnych otrzymuje się obecnie produkt, w którym stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ wynosi około 40 lub poniżej. Stosując metody wchodzące w zakres wynalazku można w zasadzie uzyskać niższe wartości tego stosunku. Przy stosunku molowym $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ około 80, w jednej komórce elementarnej borokrzemianu będzie występować około 4,5 czworościanu BO_4 , a wobec tego pojedynczy czworościan BO_4 powinien występować przy stosunku $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ około 500. Przy wyższych wartościach tego stosunku wiele komórek elementarnych nie będzie w ogóle zawierać czworościanu BO_4 . Związku o takiej strukturze krystalicznej nie można uważać za borokrzemian.

Ponieważ nie istnieją kryteria określające przy jakim stosunku $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ dany związek jest borokrzemianem, zatem bezpiecznie jest przyjąć, że nie może być nim związek, w którym stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ jest wysoki (około 1000 lub powyżej), ponieważ wówczas efekt wywołany obecnością czworościanu BO_4 w sieci krystalicznej maleje. Takiego związku nie można już uważać za borokrzemian.

Wykorzystując powyższe informacje i zachowując odpowiednie warunki reakcji można wytworzyć krystaliczny borokrzemian AMS-1B. Typowe warunki reakcji obejmują ogrzewanie reagentów do temperatury od około 90 do około 250°C lub wyższej przez okres od około kilku godzin do kilku tygodni lub dłużej. Do wytrącenia krystalicznego borokrzemianu AMS-1B korzystny zakres temperatur wynosi od około 150 do około 130°C. Szczególnie korzystnie wytwarza się go w temperaturze około 165°C przez okres około 7 dni.

Otrzymany związek wydziela się znanymi metodami, na przykład przez filtrację. Placek filtracyjny suszy się ostrożnie w ciągu od kilku godzin do kilku dni w zmiennych temperaturach, po czym otrzymaną suchą bryłę rozciera się na proszek lub rozdrabnia do niewielkich cząstek i wytłacza, formuje w tabletki lub inne kształtki w zależności od późniejszego sposobu użycia. Zazwyczaj otrzymany w ten sposób produkt zawiera jon czteroalkiloamoniowy, który — o ile to konieczne — usuwa się ze związku poprzez aktywowanie lub kalcynację.

Kalcynację na ogół prowadzi się w temperaturach od około 427 do około 871°C lub wyższych. Skrajnie wysokie temperatury kalcynacji mogą być szkodliwe dla struktury krystalicznej lub

mogą nawet ją całkowicie zniszczyć. Z reguły wystarczająca jest temperatura około 927°C.

Jeśli krystaliczny borokrzemian stosuje się jako katalizator hydrokrakingu, wówczas poddaje się go reakcji w temperaturze od około 260 do około 454°C lub wyższej, pod ciśnieniem od kilkuset kPa do kilkudziesięciu MPa zachowując odpowiedni stosunek molowy węgłowodoru do wodoru.

Stosując borokrzemian w procesie fluidyzacyjnego krakingu katalitycznego należy utrzymywać w strefie reakcji temperaturę od około 260 do około 649°C, zaś w strefie regeneracji od około 427 do 704°C.

Omawiany krystaliczny borokrzemian AMS-1B można również stosować jako katalizator w procesie reformingu razem z odpowiednim składnikiem uwodorniającym, w ogólnie znanych warunkach procesu, to znaczy w temperaturze od około 260 do około 566°C lub wyższej pod ciśnieniem od kilkuset do kilku tysięcy kPa przy obciążeniu katalizatora i stosunku molowym węgłowodoru do wodoru ogólnie znanym.

Omawiana kompozycja jest również odpowiednia dla procesów izomeryzacji i dysproporcjonowania węglowodorów. Szczególnie korzystna jest do izomeryzacji ksylenu w fazie ciekłej lub gazowej, w tym zwłaszcza do izomeryzacji ksylenów mieszanym w produkty z przewagą paraksylenu.

Wybór aktywnych katalitycznie metali jakie można wprowadzać do sieci krystalicznej borokrzemianu AMS-1B pozostawia się do uznania fachowców. Wydaje się, że dla procesu izomeryzacji węglowodorów aromatycznych szczególnie korzystnym jest nikiel. Zastrzeżone tu krystaliczne borokrzemiany AMS-1B znajdują również zastosowanie jako selektywnie działające adsorbenty podczas adsorpcji niektórych izomerów i węglowodorów ze strumienia cieczy lub gazu.

Podane przykłady ilustrują charakterystyczne warianty niniejszego wynalazku i nie należy ich uważać za rygorystyczne ograniczenie zakresu załączonych zastrzeżeń.

Przykład I. Krystaliczny borokrzemian AMS-1B wytworzono rozpuszczając 0,25 g H_3BO_3 i 1,6 g NaOH w 60 g wody destylowanej. Do roztworu dodano 9,4 g bromku czteropropylamonowego, po czym — energicznie mieszając — jako źródło krzemu wprowadzono 12,7 g preparatu o nazwie Ludox-AS stanowiącego koloidalny żół polimericznego kwasu krzemowego stabilizowanego do postaci soli amonowej, wytwarzanego przez firmę E. I. du Pont de Nemours and Co. (30% fazy stałej). Po dodaniu Ludoxu otrzymano galaretowaty roztwór o barwie mlecznej. Roztwór ten przeniesiono do naczynia reakcyjnego i szczelnie zamknięto. Naczynie utrzymywano w piecu w temperaturze 165°C przez okres 7 dni, po czym je otwarto i zawartość przesączono. Otrzymany krystaliczny związek przemyto dużą ilością wody i wysuszono w piecu o silnym przedmuchu powietrza w temperaturze 165°C. Na podstawie analizy rentgenowskiej stwierdzono, że otrzymany produkt daje układ prążków dyfrakcyjnych typowy dla borokrzemianu AMS-1B wykrystalizowanego w 100%

jak przedstawiony w tablicy II. Wydajność wynosiła w przybliżeniu 2 g.

Stosunki molowe reagentów użytych do wytworzenia otrzymanego borokrzemianu AMS-1B przedstawiają się następująco:

Składnik

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	— 31,5
$\text{R}_2\text{O}/(\text{R}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$	— 0,23
OH^-/SiO_2	— 0,56
$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	— 95

Przykład II. Sporządzono roztwór zawierający 600 g H_2O 2,5 g H_3BO_3 i 7,5 g NaOH .

W roztworze rozpuszczono 94,3 g bromku czteron-propyloamoniowego i dodano jako źródło krzemu — energicznie mieszając — 114,5 g preparatu o nazwie Ludox-AS (30% wagowych fazy stałej) opisanego w przykładzie I. Otrzymaną mieszaninę umieszczono w naczyniu reakcyjnym i szczelnie zamknięto. Naczynie umieszczono w piecu w temperaturze 165°C na okres 7 dni.

Otrzymane kryształy przemyto i wysuszono w sposób opisany w przykładzie I. Na podstawie analizy rentgenowskiej produkt zidentyfikowano jako borokrzemian AMS-1B, dla którego układ prążków dyfrakcyjnych jest jak przedstawiono w tablicy III.

Stosunki molowe składników użytych do wytworzenia otrzymanego borokrzemianu AMS-1B przedstawiają się następująco:

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	— 25,1
$\text{R}_2\text{O}/(\text{R}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$	— 0,39
OH^-/SiO_2	— 0,33
$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	— 202

Przykład III. Borokrzemian podobny do wytworzonego w przykładzie I kalcynowano w temperaturze 593°C, po czym poddano go analizie w celu określenia składu.

Wyniki przedstawiono poniżej.

Składnik

SiO_2 , procenty wagowe	— 94,90
B_2O_3	— 1,06
Na_2O	— 0,97
Al_2O_3	— 0,057
Fe_2O_3	— 0,029
Składniki lotne*)	— 2,984
ogółem	100,00

Stosunki molowe

$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$	— 104,5
$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$	— 1,0
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	— 2824,4
$\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	— 8787,0
$\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$	— 2146,2

*) Przyjęto wartość uzupełniającą do 100%.

Postępując zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I lecz stosując różne ilości H_3BO_3 wytworzono szereg innych borokrzemianów, dla których stosunki molowe $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ (przed kalcynacją i wymianą jonów) zawierały się w granicach od 50 do 160 lub wyżej. Po podstawieniu borokrzemianów związkami katalitycznymi stosunki te z reguły wzrastały, od wartości początkowej około 50 do wartości 80—100.

Przykład IV. Postępując w sposób podobny do opisanego w przykładzie I wytworzono trzy kompozycje borokrzemianowe. Po kalcynacji w temperaturze 535°C otrzymane produkty poddano analizie na zawartość boru i krzemu. Wyniki zamieszczono poniżej.

Kompozycja	Ilość boru procenty wagowe	Stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$
A	0,66	47,4
B	0,64	49,1
C	0,71	44,5

Po wymianie jonów z octanem amonu kompozycje te poddano kalcynacji w temperaturze 535°C otrzymując następujące wyniki:

Kompozycja	Stosunek molowy $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$
A	75,1
B	71,2
C	64,2

Analizę rentgenowską przeprowadzono metodą proszkową dla próbek związków uprzednio kalcynowanych w temperaturze 535°C lecz nie poddawanych wymianie jonowej.

Dla kompozycji A kalcynowanej w temperaturze 535°C lecz nie poddawanej wymianie jonowej wartości odległości międzypłaszczyznowych w sieci krystalicznej zamieszczono w tablicy IV, podając dane z dwóch zapisów taśmy rejestracyjnej.

Tablica VI

Kompozycja A

Odległość międzypłaszczyznowa $d(10^{-10}\text{m})$	Intensywność względna I/I_0
11,34	38
10,13	30
6,01	14
4,35	11
4,26	14
3,84	100
3,72	52
3,65	31
3,44	14
3,33	16
3,04	16
2,97	22
2,48	11
1,99	20
1,66	12

Tablica VII
Kompozycja B

Odległość między- płaszczyznowa $d(10^{-10}\text{m})$	Intensywność względna I/I_0
1	2
11,35	41
10,14	31
6,02	15
4,26	15
3,84	100
3,72	52
3,65	33
3,44	13
3,32	15
3,04	16
2,97	22
2,48	11
1,99	20
1,66	12

Tablica VIII
Kompozycja C

Odległość między- płaszczyznowa $d(10^{-10}\text{m})$	Intensywność względna I/I_0
1	2
11,40	33
10,17	29
6,03	13
5,62	10
4,27	14
3,84	100
3,73	51
3,65	30
3,44	13
3,32	16
3,05	16
2,98	21
1,99	19
1,66	12

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania krystalicznego boro-
krzemianu o składzie wyrażonym w ułamkach
5 molowych tlenków: $0,9 \pm 0,2 [WR_2O + (1-W)M_{2/n}O] : B_2O_3 : YSiO_2 : ZH_2O$, gdzie: **R** oznacza kation czteroalkiloaminowy, **M** oznacza co najmniej jeden kation o wartościowości **n**, **W** jest większe niż 0 i mniejsze lub równe 1, **Y** zawiera się w granicach od 4 do 500, a **Z** przyjmuje wartości od 0 do 160, **znamienny tym**, że miesza się w wodnym środowisku tlenki boru, metalu alkalicznego, krzemu i związek czteroalkiloamoniowy w stosunku molowym: SiO_2/B_2O_3 wynoszącym 5—600,
15 $R_4N^+/(R_4N^++Na^+)$ wynoszącym 0,1—1, OH^-/SiO_2 wynoszącym 0,01—10 i H_2O/OH^- wynoszącym 10—500, przy czym **R** oznacza alkil, Na^+ oznacza sól lub jakikolwiek inny kation metalu alkalicznego, a następnie ogrzewa się reagenty w temperaturze $90^\circ\text{—}250^\circ\text{C}$ w ciągu okresu czasu dostatecznym do przeprowadzenia krystalizacji (wytrącania) kryształów wytworzonego borokrzemianu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
25 otrzymane kryształy poddaje się wymianie kationowej z jonami wodoru lub kationami metalu lub z obydwooma tymi kationami.

3. Sposób wytwarzania krystalicznego boro-
30 krzemianu o składzie wyrażonym w ułamkach molowych tlenków $0,9 \pm 0,2 M_{2/n}O : B_2O_3 : YSiO_2 : ZH_2O$, gdzie **M** oznacza co najmniej jeden kation o wartościowości **n**, **Y** zawiera się w granicach od 4 do 500 a **Z** przyjmuje wartości od 0 do 160, **znamienny tym**, że miesza się w wodnym środowisku tlenki boru, metalu alkalicznego, krzemu i związek czteroalkiloamoniowy w stosunku molowym: SiO_2/B_2O_3 wynoszącym 5—600, $R_4N^+/(R_4N^++Na^+)$ wynoszącym 0,1—1, OH^-/SiO_2 wynoszącym 0,01—10 i H_2O/OH^- wynoszącym 10—500, przy czym **R** oznacza alkil, Na^+ oznacza sól lub jakikolwiek inny kation metalu alkalicznego, a następnie ogrzewa się reagenty w temperaturze $90^\circ\text{—}250^\circ\text{C}$ w ciągu okresu czasu dostatecznym
45 do przeprowadzenia krystalizacji (wytrącania) kryształów wytworzonego borokrzemianu i otrzymane kryształy suszy się i kalcynuje do otrzymania krystalicznego borokrzemianu o poprzednio podanym składzie.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że
50 otrzymane kryształy poddaje się wymianie kationowej z jonami wodoru lub kationami metalu lub z obydwooma tymi kationami.