



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

257252

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 33/113

(22) Přihlášeno 21 06 79
(21) PV 4285-79
(32) (31) (33) Právo přednosti od 22 06 78
(24 844 A/78) Itálie

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 15 03 89

(72) Autor vynálezu

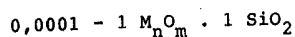
TARAMASSO MARCO, MANARA GIOVANNI, FATTORE VITTORIO, NOTARI BRUNO,
SAN DONATO MILANESE (Itálie)

(73) Majitel patentu

SNAMPROGETTI S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob přípravy syntetického modifikovaného materiálu na bázi oxidu křemičitého

Postup přípravy syntetického modifikovaného materiálu na bázi oxidu křemičitého se specifickým povrchem větším než 150 m²/g obecného složení



ve kterém $\text{M}_{\text{n}}\text{O}_{\text{m}}$ je oxid jednoho nebo více kovů, použitých jako chemické prvky modifikující oxid křemičitý, se provádí ve vodném, alkoholickém nebo vodně-alkoholickém prostředí, přičemž se do reakce uvádí derivát křemíku s derivátem uvedeného modifikujícího prvku v přítomnosti látky s klastrotvorným účinkem, a popřípadě v přítomnosti mineralizačního činidla a anorganické báze. Směs se nechá krystalovat v uzavřeném prostředí při teplotě 100 až 220 °C po dobu až 30 dnů, přičemž se ochladí, zfiltruje, promyje, vysuší a kalcinuje, což se může eventuálně opakovat. Získané produkty mají krystalickou strukturu, velký specifický povrch a jsou porézní, přičemž jsou vhodné jako katalyzátory pro velké množství různých reakcí.

Vynález se týká způsobu přípravy syntetického modifikovaného materiálu na bázi oxidu křemičitého se specifickým povrchem větším než $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

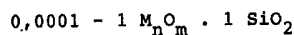
Pokud se týče dosavadního stavu techniky je známo velké množství typů amorfního oxidu křemičitého s velkým nebo malým specifickým povrchem, které jen ožno například získat známými postupy gelace solů oxidu křemičitého nebo srážením a gelací různých křemičitanů, viz například patenty Spojených států amerických č. 2 715 060, 3 210 273, 3 236 594 a 3 709 833.

V patentu Spojených států amerických č. 3 983 055 je například uváděn syntetický amorfni oxid křemičitý s předem zvolenou distribucí pórů a způsob jeho přípravy, při kterém se hydrolyzuje organický derivát křemíku a potom se provádí kondenzace polymerací a kalcinace. Z praxe je známo velké množství krystalických typů oxidu křemičitého, jako jsou například křemen, krystobalit, tridymit, keatit a mnoho dalších, připravovaných postupy, které jsou podrobně popsány v technické literatuře. Například v postupu podle Heidemanna, viz. Beitr. Min. Petrog 10, 242 (1964), je možno získat reakcí amorfního oxidu křemičitého s 0,55 procenty hydroxidu draselného, která probíhá při teplotě 180°C po dobu dvou a půl dne, krystalický oxid křemičitý, zvaný silika X, který má specifický povrch asi $10 \text{ m}^2/\text{g}$ a malou stabilitu, přičemž tento produkt během pěti dnů přechází na krystobalit a potom na křemen. Flanigen a kol. uvádí v Nature, 271, 512 (1978) postup přípravy krystalického oxidu křemičitého, čili silikagelu, s velkým specifickým povrchem, přičemž tento produkt je možno vzhledem k jeho hydrofobní povaze použít pro čištění vod znečištěných organickými látkami.

Okolem uvedeného vynálezu je modifikovat charakter krystalického oxidu křemičitého při zachování jeho nezměněné stability a tak připravit produkt, který by byl použitelný jako katalyzátor nebo který by byl vhodný pro přípravu katalyzátorů.

Katalytické vlastnosti mohou být u oxidu křemičitého dosaženy například tak, že se mu udělí kyselé vlastnosti. Dalším cílem uvedeného vynálezu je tudíž nalézt způsob přípravy krystalického modifikovaného oxidu křemičitého s těmito vlastnostmi.

Podstata způsobu přípravy syntetického modifikovaného materiálu na bázi oxidu křemičitého se specifickým povrchem větším než $150 \text{ m}^2/\text{g}$ obecného vzorce



ve kterém M_nO_m je oxid jednoho nebo více kovů, použitých jako chemické prvky modifikující oxid křemičitý, vybrané ze skupiny zahrnující chrom, berylium, titan, vanad, zinek, stříbro a bor,

spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že se ve vodném, alkoholickém nebo vodně-alkoholickém roztoku do reakce uvádí derivát křemíku na bázi oxidu křemičitého nebo tetraalkylorthokřemičitanu s derivátem uvedeného modifikujícího prvku, který má alespoň částečně amfoterní charakter, v přítomnosti látky s klatrátotvorným účinkem vybraným ze skupiny zahrnující terciární aminy, aminoalkoholy a kvarterní amonné báze NR_4OH nebo NA_4OH kde R je alkyl obsahující 1 až 5 atomů uhlíku a A je fenyl nebo alkylfenyl obsahující v alkylové části 1 až 5 atomů uhlíku, popřípadě v přítomnosti mineralizačního činidla vybraného ze skupiny zahrnující hydroxidy a halogenidy alkalických kovů, a kovů alkalických zemin, pro podpoření krystalizace, a popřípadě v přítomnosti anorganické báze, přičemž se směs nechá krystalovat v uzavřeném prostředí po dobu až 30 dnů při teplotě v rozmezí od 100°C do 200°C , potom se ochladí, zfiltruje, promyje, vysuší a kalcinuje na vzduchu při teplotě v rozmezí od 300°C do 700°C po dobu 2 až 24 hodin, přičemž potom se popřípadě promyje vroucí destilovanou vodou obsahující amonnou sůl a nakonec se opět žihá za stejných podmínek jako bylo uvedeno u první kalcinace.

Látky získané podle tohoto postupu jsou charakterizovány definovanou krystalickou strukturou, jak ještě bude uváděno v souvislosti s připojenými obrázky, přičemž mají velký specifický povrch, přesahující $150 \text{ m}^2/\text{g}$ a dosahující zpravidla hodnot 200 až $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Produkty získané postupem podle uvedeného vynálezu jsou kromě toho charakterizovány porézní strukturou s průměrem pórů 0,4 až 0,7 nm. K takto připravenému oxidu křemičitému, obsahujícímu kationt,

který je buď náhradou za křemík nebo je schopen tvořit s křemíkem sůl kyseliny polykřemičité, mohou být přidány další kovy, které jsou schopné přispívat ke speciálním katalytickým vlastnostem těchto produktů. Jako příklad těchto kovů je možno uvést platinu, paladium, nikl, kobalt, wolfram, měď, zinek a další. Metodou, kterou se přidávají tyto uvedené kovy, může být například impregnace nebo kterýkoliv jiný známý postup, při kterém se používá roztoků solí zvolených kovů, například ve výhodném provedení dusičnanů, acetátů nebo oxidů, a dalších sloučenin.

Syntetické materiály na bázi oxidu křemičitého získané postupem podle uvedeného vynálezu mohou být výhodně použity jako katalyzátory pro velký počet reakcí, například pro alkylaci benzenu, zejména alkylaci benzenu ethylenem a alkylaci benzenu ethanolem, přičemž jako další možné použití je možné použití je možno uvést následující reakce:

- alkylace toluenu methanolem na xylen, převážně p-xylen,
- disproportionace toluenu za vzniku převážně p-xyleny,
- konverze dimethyletheru a/nebo methanolu nebo jiných alkoholů (nižších) na uhlovodíky, například olefiny a aromáty,
- krakování a hydrokrakování,
- isomerizace normálních parafinů a naftenů,
- polymerace sloučenin, které obsahují olefinické nebo acetylenové vazby,
- reformování,
- isomerizace polyalkylsubstituovaných aromatů, jako je o-xylen,
- disproportionace aromatů, zejména toluenu,
- konverze alifatických karbonylových sloučenin na alespoň částečně aromatické uhlovodíky,
- oddělování ethylbenzenu od ostatních C_8 aromatických uhlovodíků,
- hydrogenace a dehydrogenace uhlovodíků,
- methanizace,
- oxidace, zejména zplodin ze spalovacích motorů,
- dehydratace kyslíkatých alifatických sloučenin,
- konverze olefinů na vysokooktanová paliva.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se jako derivátu křemíku používá gelu oxidu křemičitého, tetraethylorthokřemičitanu nebo tetramethylorthokřemičitanu, a jako derivátu modifikujícího prvku se používá dusičnanu, oxidu, hydroxidu, alkoxyderivátu nebo solí chromu, berylia, titanu, vanadu, zinku a boru.

Výhodně je mineralizačním činidlem použitým v tomto postupu hydroxid lithný, hydroxid draselný, hydroxid sodný, hydroxid vápenatý, bromid draselný, bromid sodný, jodid sodný, jodid vápenatý a bromid vápenatý, přičemž anorganická bazická sloučenina se výhodně vybere ze skupiny zahrnující hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Nejvýhodnější je touto anorganickou bází hydroxid draselný, hydroxid sodný, a hydroxid vápenatý.

Výše uvedená anorganická bazická sloučenina a/nebo klatrátotvorné činidlo se ve výhodném provedení podle vynálezu použije v množství v rozmezí od 0,05 do 0,5 mol na mol oxidu křemičitého.

Nové materiály získané postupem podle uvedeného vynálezu, které budou v dalším textu označovány jako látky TRS, jsou tvořeny oxidem křemičitým modifikovaným prvky, které mohou vstupovat do krystalové mřížky buď jako náhrada za křemík nebo ve formě solí polykřemičitých kyselin v závislosti na charakteru a relativním množství reagujících látek.

Jako prvky, které mohou být použity pro získávání uvedených modifikovaných oxidů křemičitých, lze uvést všechny kovové kationty, přičemž ve výhodném provedení, jak již bylo uvedeno, se za účelem zjednodušení postupu používá prvků, které mají alespoň částečně amfoterní charakter, jako jsou chrom, berylium, titan, vanad, mangan, železo, kobalt, zinek, zirkonium, rhodium, stříbro, cín, antimon a bor.

Modifikované oxidy křemičité, získané postupem podle uvedeného vynálezu, jsou charakterizovány přítomností jediné krystalické fáze a tyto látky odpovídají molárnímu poměru 0,0001 až $1 M_n O_m \cdot 1 SiO_2$, kde $M_n O_m$ je oxid jednoho nebo více kovů uvedených výše.

Získané produkty mohou obsahovat malé množství vody, přičemž toto množství vody závisí na teplotě kalcinace. Produkty získané postupem podle uvedeného vynálezu mají velmi vysokou tepelnou stabilitu a jsou charakteristické svým složením, postupem přípravy a krystalickou strukturou, přičemž tyto charakteristiky budou dále popsány, a dále velkým specifickým povrchem a kyselostí ve smyslu Lewisova a Bronstedova systému, která je upravitelná v závislosti na charakteru kationtu, který se zavádí jako modifikující prvek.

Poněvadž modifikující prvek má převážný vliv na katalytické vlastnosti oxidu křemičitého, způsobuje přidavek tohoto prvku tvorbu krystalických materiálů, jejichž spektrum může být buď velmi podobné spektru silikalitu nebo zcela odlišné, jak je patrné z dále uváděných obr. 1 a obr. 2.

Oxidy křemičité označované podle vynálezu TRS, modifikované přidavkem prvků, které byly uvedeny, jsou charakteristické svojí krystalickou strukturou, přičemž jejich složení odpovídá uvedenému molárnímu poměru oxidu křemičitého a oxidu $M_n O_m$, kde tento oxid je oxid kovového kationtu, který je schopný vstoupit do krystalické mřížky oxidu křemičitého jako náhrada za křemík nebo jako sůl kyseliny křemičité nebo polykřemičité. Jak již bylo uvedeno, v závislosti na teplotě kalcinace může být přítomno větší nebo menší množství vody.

Pro získání modifikovaného oxidu křemičitého podle vynálezu je možno použít, jak již bylo uvedeno, velkého množství nejrozličnějších kovových kationtů, přičemž přednost se dává prvkům, které mají amfoterní charakter.

Postup podle vynálezu je možno obecně provést následujícím způsobem. Derivát křemíku se nechá reagovat ve vodném, alkoholickém nebo vodně-alkoholickém roztoku s derivátem modifikujícího prvku a s látkou působící klatrátotvorně, a popřípadě se přidá jedno nebo více mineralizačních činidel pro podpoření krystalizace a popřípadě ještě anorganická báze. Krystalizace směsi se nechá probíhat v uzavřeném prostředí po dobu od několika hodin do mnoha dní, při teplotě v rozmezí od 100 do 220 °C, výhodně asi jeden týden při teplotě v rozmezí od 150 do 200 °C. Potom se získaná směs ochladí, promyje a shromáždí na filtru. Kalcinace, která se provádí na vzduchu při teplotě v rozmezí od 300 do 700 °C, ve výhodném provedení při teplotě asi 550 °C, probíhá v rozmezí od 2 hodin do 24 hodin. Potom se provede popřípadě promytí produktu za účelem odstranění možných iontově vyměnitelných kationtových nečistot, což se provede například vroucí destilovanou vodou obsahující rozpuštěnou amonnou sůl, přičemž ve výhodném provedení se použije acetátu nebo dusičnanu, a potom se opakuje výše uvedená kalcinace.

Deriváty křemíku, použité jako základní výchozí látky pro postup podle vynálezu, mohou být vybrány ze skupiny zahrnující jakýkoliv materiál na bázi oxidu křemičitého, silikagel (nehledě na způsob jeho přípravy) a tetraalkylorthokřemičitany, jako je například tetraethyl-orthokřemičitan a tetramethylorthokřemičitan.

Deriváty modifikujícího prvku je možno vybrat ze skupiny zahrnující oxidy, hydroxidy a soli alkoxyderivátů výše uvedených prvků, přičemž výhodnými solemi jsou zejména dusičnany a acetáty.

Látky s klatrátotvorným nebo archivoltotvorným účinkem mohou být vybrány ze skupiny zahrnující aminy, aminoalkoholy, aminokyseliny, polyalkoholy a kvarterní amonné báze, jako jsou například tetraalkylamonné báze NR_4OH , kde R je alkyl obsahující 1 až 5 atomů uhlíku, nebo tetraarylamonné báze NA_4OH , kde A je fenylová nebo alkylfenylový zbytek obsahující v alkyl-ové části 1 až 5 atomů uhlíku.

Okolem klatrátotvorných látek je poskytovat krystalickou strukturu s póry o definované velikosti a proto jsou používány takové výše specifikované látky, které mají poměrně velké molekuly.

Výše uvedenými mineralizačními přísadami mohou být hydroxidy nebo halogenidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, které již byly specifikovány.

Přidávaná anorganická báze může být vybrána ze skupiny zahrnující hydroxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin a amoniak.

Získané produkty jsou charakterizovány aciditou protonického typu, která může být kontrolována měněním zaváděného modifikujícího kationtu. Pro čistý oxid křemičitý platí počet miliekvivalentů vodíkových iontů 1.10^{-3} na gram vzorku. Tato acidita může být zvýšena zavedením modifikujícího prvku v takovém množství, že počet miliekvivalentů vodíkových iontů na gram vzorku může dosáhnout zhruba 5.10^{-1} miliekvivalentů vodíkových iontů H^+ .

Pro provádění určitých katalytických reakcí může být výhodné snížit aciditu zavedením alkalické látky za účelem dosažení neutrálního nebo až bazického produktu.

V závislosti na přidávaném kovu (nebo kovech) lze u tohoto oxidu křemičitého vyvolat nebo zlepšit katalytické vlastnosti, takže je možno například tyto látky použít k provádění hydrogenace, hydratace, hydrosulfurace, krakování, reformování, oxidace, izomerizace, disproportionace, polymerace, atd., jak již bylo podrobně shora uváděno.

Materiály na bázi oxidu křemičitého, připravené postupem podle uvedeného vynálezu, mohou být pro katalytické reakce nebo dispergované na nosičovém materiálu, který je více nebo méně inertní, a který má vysoký nebo nízký specifický povrch a porozitu.

Nosičový materiál má za úkol zvýšit fyzikální stabilitu a mechanickou odolnost a popřípadě katalytické vlastnosti materiálu. Pro postup přípravy aktivního materiálu s nosičem je možno použít kterékoliv známé přípravy těchto materiálů.

Množství modifikovaného oxidu křemičitého může činit ve směsi s nosičovým materiálem 1 až 90 % hmotnostních, výhodně 5 až 60 % hmotnostních.

Jako příklad vhodných nosičových materiálů je možno uvést hlinky, oxid křemičitý, oxid hlinitý, infuzoriové hlinky, oxid křemičitý a oxid hlinitý a další materiály.

Přiložené obrázky se týkají provedení podle následujících příkladů, přičemž na obr. 1 je znázorněn difrakční rentgenogram vzorku získaného postupem podle příkladu 1, na obr. 2 je znázorněn difrakční rentgenogram vzorku získaného postupem podle příkladu 2, na obr. 3 jsou graficky znázorněny hodnoty týkající se alkylace benzenu ethylenem, přičemž molární množství vzniklého ethylbenzenu v procentech je funkcí reakční doby v hodinách a čerchovaná čára odpovídá 100% konverzi ethylenu, a na obr. 4 jsou graficky znázorněny hodnoty týkající se alkylace benzenu ethanolem, přičemž molární množství vzniklého ethylbenzenu je funkcí doby v hodinách a čerchovaná čára odpovídá 100% konverzi ethanolu. Při uvedených alkylacích byl použit jako katalyzátor produkt připravený postupem podle uvedeného vynálezu.

V dalším budou uvedeny praktické příklady provedení postupu podle uvedeného vynálezu, které mají za účel tento postup blíže ilustrovat aniž by jej jakýmkoliv způsobem omezovaly.

P ř í k l a d 1

V tomto příkladu je ilustrována příprava porézního krystalického oxidu křemičitého, který je označen TRS-27, v jehož krystalové mřížce byl křemík nahrazen beryliem.

Podle tohoto provedení bylo do skleněné nádoby z pyrexového skla, která byla stále udržována pod atmosférou dusíku, vloženo 40 gramů tetraethylorthokřemičitanu (TEOS), získaná směs byla zahřívána za míchání až do teploty 80 °C. Potom bylo přidáno 100 mililitrů 20% vodného roztoku tetrapropylamoniumhydroxidu (% hmotnosti) a směs byla potom dále míchána a zahřívána až do dosažení homogenity a čirosti, což trvalo zhruba 1 hodinu. V tomto stupni byly přidány 4 gramy dusičnanu berylnatého $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, který byl rozpuštěn v 80 mililitrech ethanolu. V následné fázi se rychle vytvořila bílá sraženina, která byla za míchání zahřáta k varu za účelem odstranění veškerého ethanolu, tzn. jak přidaného tak vzniklého hydrolyzou.

Tato směs byla potom doplněna na objem 150 mililitrů destilovanou vodou, načež byla tato skleněná nádoba umístěna do autoklávu, kde byla udržována po dobu 17 dní při teplotě 155 °C. Po ochlazení se vzniklá pevná látka odstředila, což bylo prováděno při otáčkách 10 000 min^{-1} , získaný koláč byl znovu suspendován v destilované vodě a odstřeďování bylo opakováno, přičemž tento promývací postup byl opakován čtyřikrát. Získaný produkt byl potom vysušen v sušicí pícce při teplotě 120 °C. Tento produkt byl rentgenograficky analyzován, přičemž bylo zjištěno, že má krystalickou strukturu.

Pro dokonalé odstranění alkalických nečistot, které byly obsaženy v použitých sloučeninách, byl produkt podroben kalcinování, přičemž tato kalcinace byla prováděna po dobu 16 hodin při teplotě 550 °C v proudu vzduchu, a získaná pevná látka byla opakovaně promývána vroucí destilovanou vodou obsahující rozpuštěný octan amonný. Nakonec byla kalcinace opakována, přičemž tentokrát byla prováděna při teplotě 550 °C po dobu 6 hodin.

Potom byla provedena chemická analýza produktu, přičemž získaný vzorek měl následující složení:

SiO_2	96,65 % hmotnosti
BeO	3,33 % hmotnosti
Na_2O	0,02 % hmotnosti.

Ztráta žíháním při teplotě 1 100 °C byla 4,1 % hmotnosti, molární poměr $\text{SiO}_2:\text{BeO}$ v získaném produktu odpovídal 12, přičemž difrakční diagram je uveden na obr. 1. Koncentrace vodíkových iontů odpovídá $1,5 \cdot 10^{-3}$ miliekvivalentů/g a specifický povrch byl 400 m^2/g .

P ř í k l a d 2

V tomto příkladu bude ilustrována příprava krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-28, do jehož krystalové mřížky byl jako modifikující prvek zaveden chrom.

Podle tohoto příkladu bylo do skleněné nádoby (z pyrexového skla) udržované pod atmosférou dusíku umístěno 40 gramů tetraethylorthokřemičitanu (TEOS) a potom byla tato látka zahřáta za míchání na teplotu 80 °C. V dalším postupu bylo přidáno 20 gramů 20% vodného roztoku tetrapropylamoniumhydroxidu a tato směs byla potom za míchání udržována na teplotě 80 °C tak dlouho, dokud nebyla čirá, což trvalo zhruba 1 hodinu. Potom byly přidány 4 gramy dusičnanu chromitého $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, který byl rozpuštěn v 50 mililitrech bezvodého methanolu. Téměř ihned se vytvořil kompaktní světle zelený gel, ke kterému bylo potom přidáno 0,25 gramu hydroxidu draselného, rozpuštěného ve 20 mililitrech vody, a za stálého míchání byla směs přivedena k varu za účelem dokončení hydrolyzy a odstranění ethanolu jak přidaného tak vzniklého hydrolyzou. Posledně uvedená fáze byla prováděna v intervalu 2 až 3 hodiny. Získaný gel se potom pomalu postupně přeměnil na světle zelený prášek, který byl prekurzorem krystalického oxidu křemičitého, modifikovaného chromem.

Tato látka byla potom doplněna destilovanou vodou na objem 150 mililitrů a tato nádoba byla potom umístěna na 13 dní do autoklávu s teplotou 155 °C. Po ochlazení autoklávu byla vzniklá pevná látka odstřeďována 15 minut při otáčkách 5 000 min^{-1} , získaná sraženina byla čtyřikrát promyta suspendováním v destilované vodě a potom byl produkt sušen při teplotě 120 °C.

Takto získaný porudkt byl rentgenograficky krystalický.

Za účelem odstranění posledních zbytků alkalických nečistot, obsažených v takto získaném produktu, byl tento produkt kalcinován po dobu 16 hodin při teplotě 550 °C v proudě vzduchu, přičemž potom byla pevná látka opakovaně promývána suspendováním ve vroucí destilované vodě, obsahující rozpustěný octan amonný. Konečným stupněm bylo žíhání (kalcinace), které bylo prováděno při teplotě 550 °C po dobu 6 hodin.

Chemickou analýzou získaného produktu bylo zjištěno následující složení:

SiO ₂	93,78 % hmotnostních
Cr ₂ O ₃	6,22 % hmotnostních.

Ztráta žíháním při teplotě 1 100 °C odpovídala 3,5 % hmotnostního, přičemž molární poměr SiO₂:Cr₂O₃ v tomto produktu činil 38. Tento vzorek byl rentgenograficky krystalický, přičemž difrakční rentgenogram je zobrazen na obr. 2. Koncentrace protonů v tomto vzorku odpovídala 5,8.10⁻³ miliekvivalentů H⁺/g a specifický povrch byl 380 m²/g.

P ř í k l a d 3

V tomto příkladu bude ilustrována příprava porézního krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-66, do jehož krystalové mřížky byl zaveden zinek.

Podle tohoto příkladu bylo postupováno tak, že do skleněné nádoby (z pyrexového skla) udržované pod atmosférou neobsahující oxid uhlíčitý, bylo vloženo 40 gramů tetraethylortho-křemičitanu, přičemž potom byl za míchání přidán roztok 4 gramů dusičnanu zinečnatého Zn(NO₃)₂·H₂O ve 40 mililitrech ethanolu (95 %). Potom byl za stálého míchání přidán roztok 20 gramů tetrapropylamoniumhydroxidu a tato získaná směs byla zahřívána až do vytvoření homogenního a kompaktního gelu. Tento gel byl potom rozdrcen a dále byla přidána voda, ve které byly rozpuštěny 2 gramy bromidu draselného, přičemž byla získána suspenze, která byla za míchání zahřívána tak dlouho, až byl odpařen veškerý přítomný ethanol (to znamená jak přidáný tak vzniklý hydrolyzou). Tato směs byla potom doplněna na 150 mililitrů destilovanou vodou a směs byla převedena do skleněné nádoby (z pyrexového skla), která byla potom umístěna do autoklávu a v tomto autoklávu byla ponechána po dobu 6 dní při teplotě 197 °C.

Po ochlazení byla vzniklá pevná látka shromážděna na filtru, potom byla promyta do úplného vymizení zásadité reakce a vysušena při teplotě 120 °C. Rentgenograficky byl získaný produkt krystalický.

Za účelem úplné likvidace alkalických nečistot, přítomných v uvedené látce, byl tento produkt kalcinován v proudě vzduchu při teplotě 550 °C po dobu 16 hodin a potom byl opakovaně promýván vroucí destilovanou vodou s rozpustěným octanem amonným, načež byla získaná pevná látka žíhána po dobu 6 hodin při teplotě 550 °C.

Chemickou analýzou získaného produktu byly zjištěny následující hodnoty:

SiO ₂	91,68 % hmotnosti
ZnO	8,30 % hmotnosti
K ₂ O	0,02 % hmotnosti.

U tohoto vzorku činila ztráta žíháním při teplotě 1 100 °C 3,7 % hmotnosti, molární poměr SiO₂/ZnO odpovídal 15,0, koncentrace vodíkových iontů byla 2,2.10⁻⁵ miliekvivalentů/g a specifický povrch, zjištěný metodou BET (Brunauer, Emmett, Teller) byl 380 m²/g.

P ř í k l a d 4

V tomto příkladu bude ilustrována příprava krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-42, do jehož krystalové mřížky bylo jako modifikující prvek zavedeno berylium.

Při provádění postupu podle tohoto příkladu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž bylo použito 83 gramů tetraethylorthokřemičitanu, 59,6 gramů triethanolaminu, 1,1 gramu dusičnanu berylnatého $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 2 gramy hydroxidu sodného.

Tato směs byla potom doplněna destilovanou vodou na objem 200 mililitrů, umístěna do autoklávu a v tomto autoklávu byla ponechána po dobu 6 dní při teplotě 200 °C.

Po vysušení při teplotě 120 °C byl získaný produkt rentgenograficky krystalický. Chemickou analýzou produktu, který byl kalcinován při teplotě 550 °C po dobu 4 hodin, byly zjištěny následující hodnoty:

SiO_2	99,56 % hmotnosti
BeO	0,41 % hmotnosti
Na_2O	0,03 % hmotnosti.

U takto získaného produktu odpovídala ztráta žíháním při teplotě 1 100 °C 3,5 % hmotnosti, molární poměr $\text{SiO}_2:\text{BeO}$ odpovídal 100, koncentrace vodíkových iontů byla $1,2 \cdot 10^{-3}$ mekv./g a specifický povrch, stanovený metodou BET, byl 380 m^2/g .

P ř í k l a d 5

V tomto příkladu provedení bude ilustrován postup přípravy porézního krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-45, do jehož krystalové mřížky byl jako modifikující prvek zaveden bor.

V tomto příkladu se postupovalo stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž bylo do reakce uvedeno 30,5 gramu tetramethylorthokřemičitanu, 14,6 gramu triethylborátu a 60 mililitrů vody, přičemž byla směs v dalším postupu zahřívána za varu po dobu 1 hodiny. Potom bylo přidáno 6 gramů tetrapropylamoniumhydroxidu. Po tomto přidávku se ihned vytvořil gel, který byl rozdrcen a suspendován ve vodě, a k získané suspenzi byly přidány potom 2 gramy hydroxidu draselného. Tato vroucí suspenze byla potom míchána po dobu 20 hodin a potom byla převedena do autoklávu, kde byla ponechána po dobu 6 dní při teplotě 175 °C.

Takto získaný produkt, vysušený při teplotě 120 °C, byl rentgenograficky krystalický. Po žíhání při teplotě 550 °C po dobu 5 hodin, bylo zjištěno následující chemické složení:

SiO_2	77,84 % hmotnosti
B_2O_3	22,14 % hmotnosti
K_2O	0,02 % hmotnosti.

Ztráta žíháním při teplotě 1 100 °C byla u tohoto produktu 3,8 % hmotnosti, molární poměr $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$ byl 4, specifický povrch, stanovený metodou BET, byl 410 m^2/g .

P ř í k l a d 6

V tomto příkladu bude ilustrována příprava porézního krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-64, do jehož krystalové mřížky byl jako modifikující prvek zaveden titan.

V tomto příkladu se postupovalo stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž bylo do reakce uvedeno 40 gramů tetraethylorthokřemičitanu, 10 gramů tetraethylorthotitanátu (odděleně hydrolyzovaného vodou a vyvařeného ve 100 mililitrech peroxidu vodíku o koncentraci 30 % až do vzniku čirého žlutooranžového roztoku), 20 gramů tetrapropylamoniumhydroxidu (10% vodný roztok) a 2 gramy bromidu draselného. Tato směs byla ponechána 10 dní v autoklávu při teplotě 145 °C. Takto získaný produkt byl po vysušení při teplotě 120 °C rentgenograficky krystalický. Po kalcinaci při teplotě 550 °C po dobu 4 hodin byla provedena chemická analýza produktu, přičemž bylo zjištěno toto složení:

SiO ₂	96,74 % hmotnosti
TiO ₂	3,24 % hmotnosti
K ₂ O	0,02 % hmotnosti.

Ztráta žíháním při teplotě 1 100 °C byla u tohoto vzorku 3,9 % hmotnosti, molární poměr SiO₂:TiO₂ odpovídal 3, specifický povrch, stanovený metodou BET, byl 430 m²/g.

P ř í k l a d 7

V tomto příkladu provedení bude ilustrována příprava porézního krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-48, do jehož krystalové mřížky byl jako modifikující prvek zaveden vanad.

V tomto příkladu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž bylo do reakce uvedeno 8 gramů vanadičnanu amonného NH₄VO₃ s 200 mililitry vody obsahující 20 gramů tetrapropylamoniumhydroxidu a tato směs byla potom zahřívána až do úplného rozpuštění pevného podílu. Potom bylo přidáno 88 gramů tetramethylorthokřemičitanu a získaný gel byl potom suspendován ve vodě, čímž vznikla suspenze, která byla zpracována několik hodin za varu. Po přidání 0,25 gramu hydroxidu draselného byla směs umístěna do autoklávu a zde byla ponechána 6 dní při teplotě 175 °C.

Takto připravený produkt byl po vysušení při teplotě 120 °C rentgenograficky krystalický. Chemickou analýzou tohoto produktu po žíhání při teplotě 550 °C po dobu 4 hodin byly zjištěny tyto výsledky:

SiO ₂	84,83 % hmotnosti,
V ₂ O ₅	15,16 % hmotnosti,
K ₂ O	0,01 % hmotnosti.

Ztráta žíháním byla u tohoto produktu při teplotě 1 100 °C 3,7 % hmotnosti, molární poměr SiO₂:V₂O₅ byl 17, specifický povrch, stanovený metodou BET, byl 410 m²/g.

P ř í k l a d 8

V tomto příkladu bude ilustrována příprava porézního krystalického oxidu křemičitého s označením TRS-41, do jehož krystalové mřížky bylo jako modifikující prvek zavedeno beryllium.

V tomto příkladu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž bylo místo tetraethylorthokřemičitanu použito 38 gramů 30% solu oxidu křemičitého a ostatní reakční složky a reakční podmínky byly nezměněny.

Takto získaný produkt byl po vysušení při teplotě 120 °C rentgenograficky krystalický. Chemickou analýzou tohoto produktu, která byla provedena po žíhání při teplotě 550 °C po dobu 5 hodin, byly zjištěny následující hodnoty:

SiO ₂	96,66 % hmotnosti,
BeO	3,32 % hmotnosti,
K ₂ O	0,02 % hmotnosti.

Ztráta žíháním při teplotě 1 100 °C byla u tohoto produktu 3,7 % hmotnosti, molární poměr SiO₂/BeO byl 12, přičemž vlastnosti tohoto produktu byly stejné jako u produktu připraveného postupem podle příkladu 1.

P ř í k l a d y 9-12

V těchto příkladech se postupovalo stejným způsobem jako v příkladu 6 s tím rozdílem,

že se jako zdroje křemíku použilo oxidu křemičitého v koloidní formě, která obsahovala 40 % hmotnostních SiO_2 , přičemž nebyl přidáván žádný bromid draselný.

V následující tabulce jsou uvedeny jak molární poměry výchozích reakčních složek (vyjádřené jako poměry $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$) tak množství tetrapropylamonného kationtu (vyjádřené jako poměr $\text{RN}^+:\text{SiO}_2$).

Takto získaný modifikovaný oxid křemičitý je možno charakterizovat molárním zlomkem oxidu titaničitého, který je v něm obsažen, chemickým složením, vyjádřeným v procentech hmotnosti, a rovněž specifickým povrchem.

Kromě toho je v dále uvedené tabulce uveden poměr absorbancí infračerveného pásu při 950 cm^{-1} (titan) a infračerveného pásu při 800 cm^{-1} (křemík). Hodnota uvedeného poměru klesá s klesajícím obsahem oxidu titaničitého, tj. s klesající hodnotou jeho molárního poměru, poněvadž oxid titaničitý nahrazuje oxid křemičitý ve struktuře jeho krystalové mřížky.

T a b u l k a

	Příklad			
	9	10	11	12
Poměr $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ (reakční složky)	5	30	65	130
Poměr RN^+/SiO_2 (reakční složky)	0,89	0,80	0,75	0,70
Produkt:				
molární poměr oxidu titaničitého TiO_2	0,017	0,012	0,0080	0,005
SiO_2 (% hmotnosti)	97,75	98,40	98,94	99,33
TiO_2 (% hmotnosti)	2,25	1,60	1,06	0,67
ztráta žíháním při $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$	2,80	3,00	3,20	2,90
specifický povrch (m^2/g)	110	390	420	380
poměr intenzit pásů při 950 a 800 cm^{-1} v infračerveném spektru	0,61	0,35	0,21	0,15

P ř í k l a d 13

V tomto příkladu bude ilustrována použitelnost syntetického modifikovaného materiálu na bázi oxidu křemičitého, připraveného postupem podle uvedeného vynálezu, pro katalytické účely.

V tomto příkladu byl katalyzátor s označením TRS-28 (produkt připravený postupem podle příkladu 2) použit pro alkylaci benzenu ethylenem. Pro alkylaci benzenu ethylenem, která byla prováděna v reaktoru s pevným ložem bylo použito 1 mililitru tohoto výše uvedeného katalyzátoru.

Reakce byla prováděna za následujících podmínek:

a) prostorová rychlost kapalně fáze	14 h^{-1}
molární poměr benzen : ethylen	7,5
teplota	$440\text{ }^\circ\text{C}$
tlak	2 MPa
b) prostorová rychlost kapalně fáze	2 h^{-1}
molární poměr benzen : ethylen	7,5
teplota	$400\text{ }^\circ\text{C}$
tlak	4 MPa

Získané produkty byly analyzovány metodou plynové chromatografie, přičemž výsledky podle uvedených provedení a) a b) jsou znázorněny na obr. 3, kde jsou vynesena molární procenta ethylebenzenu jako funkce reakční doby v hodinách. Čerchovaná čára odpovídá 100% konverzi ethylenu.

P ř í k l a d 14

V tomto příkladu bude ilustrována použitelnost produktu, získaného postupem podle uvedeného vynálezu, jako katalyzátoru pro alkylační reakce.

V tomto příkladu byl katalyzátor s označením TRS-28 (produkt připravený postupem podle příkladu 2) použito pro alkylaci benzenu ethanolem. Pro alkylaci benzenu ethanolem, která byla prováděna v reaktoru s pevným ložem bylo použito 1 mililitru uvedeného katalyzátoru.

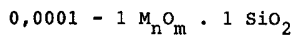
Reakce byla prováděna za těchto podmínek:

prostorová rychlost kapalné fáze	10 h ⁻¹
molární poměr C ₆ H ₆ /C ₂ H ₅ OH	5
teplota	440 °C
tlak	2 MPa.

Získané produkty byly analyzovány metodou plynové chromatografie. Na obr. 4 je graficky znázorněna závislost molárního obsahu ethylbenzenu v procentech, který je obsažen v reakčním produktu, na reakční době v hodinách. Čerchovaná čára odpovídá 100% konverzi ethanolu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy syntetického modifikovaného materiálu na bázi oxidu křemičitého se specifickým povrchem větším než 150 m²/g o složení



kde M_nO_m je oxid jednoho nebo více kovů, použitých jako chemické prvky modifikující oxid křemičitý, vybrané ze skupiny zahrnující chrom, berylium, titan, vanad, zinek a bor,

vyznačující se tím, že se ve vodném, alkoholickém nebo vodně-alkoholickém roztoku do reakce uvádí derivát křemíku na bázi oxidu křemičitého nebo tetraalkylorthokřemičitanu s derivátem uvedeného modifikujícího prvku, který má alespoň částečně amfoterní charakter, v přítomnosti látky s klatrátotvorným účinkem, vybraným ze skupiny zahrnující terciární aminy, aminoalkoholy, a kvarterní amonné báze NR₄OH nebo NA₄OH, kde R je alkylová skupina obsahující 1 až 5 atomů uhlíku a A je fenylová skupina nebo alkylfenylová skupina obsahující v alkylové části 1 až 5 atomů uhlíku, popřípadě v přítomnosti mineralizačního činidla vybraného ze skupiny zahrnující hydroxidy a halogenidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, pro podpoření krystalizace, a popřípadě v přítomnosti anorganické báze, přičemž se směs nechá krystalovat v uzavřeném prostředí po dobu až 30 dnů při teplotě v rozmezí od 100 do 220 °C, potom se ochladí, zfiltruje, promyje, vysuší a kalcinuje na vzduchu při teplotě v rozmezí od 300 do 700 °C po dobu v rozmezí od 2 do 24 hodin, přičemž potom se popřípadě promyje vroucí destilovanou vodou obsahující amonnou sůl a nakonec se opět žihá za stejných podmínek pro první kalcinaci.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že derivátem křemíku je gel oxidu křemičitého, tetraethylorthokřemičitan nebo tetramethylorthokřemičitan.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že derivátem modifikujícího prvku je dusičnan, oxid, hydroxid, alkoxyderivát nebo sůl chromu, berylia, titanu, vanadu, zinku a boru.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že mineralizačním činidlem je hydroxid lithný, hydroxid draselný, hydroxid sodný, hydroxid vápenatý, bromid draselný, bromid sodný, jodid sodný, jodid vápenatý a bromid vápenatý.

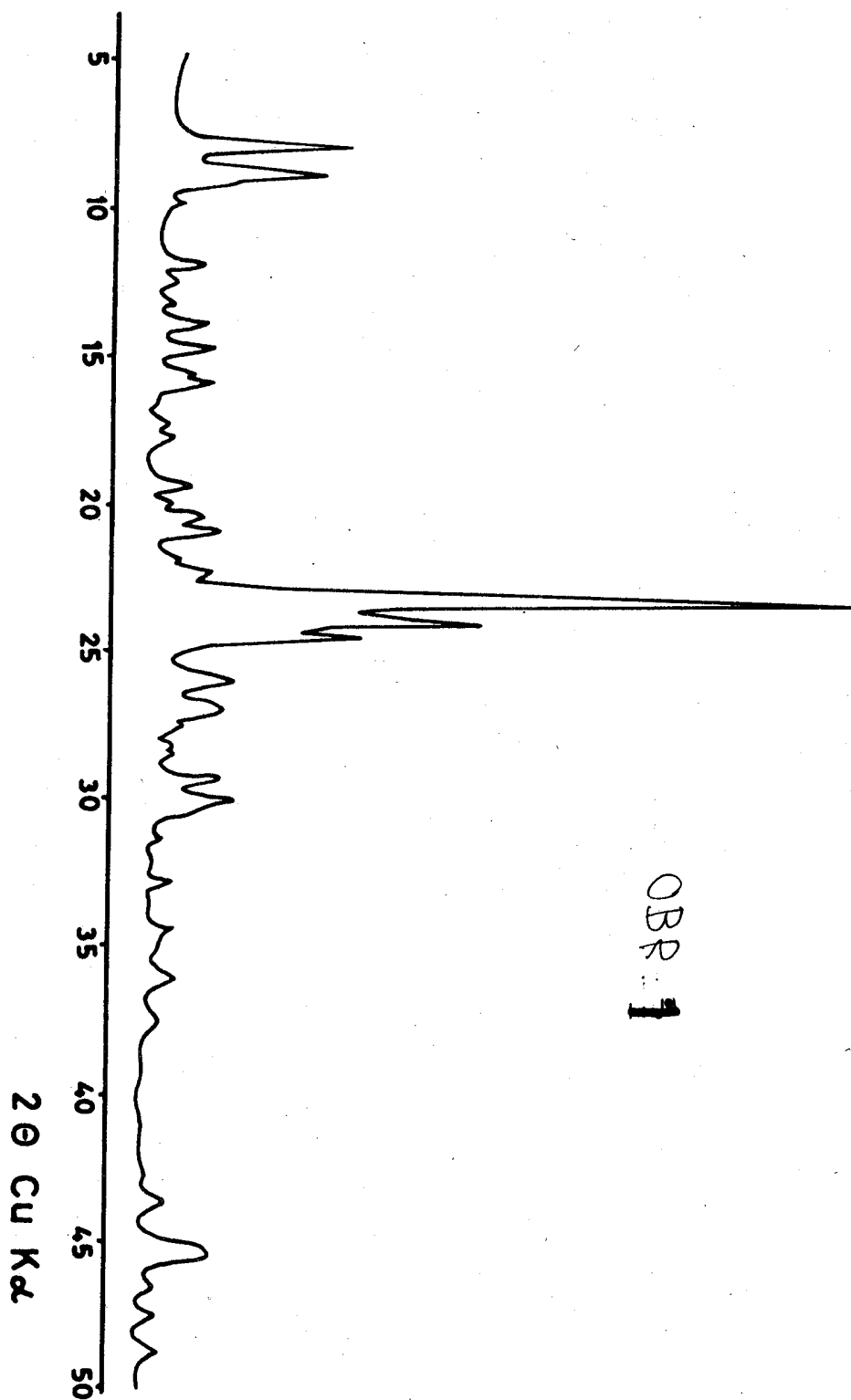
5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že anorganická báze se zvolí ze skupiny zahrnující hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin a amoniak.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že anorganickou bází je hydroxid draselný, hydroxid sodný a hydroxid vápenatý.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že množství anorganické bazické sloučeniny a/nebo klatrátotvorného činidla je v rozmezí od 0,05 do 0,5 mol na mol SiO_2 .

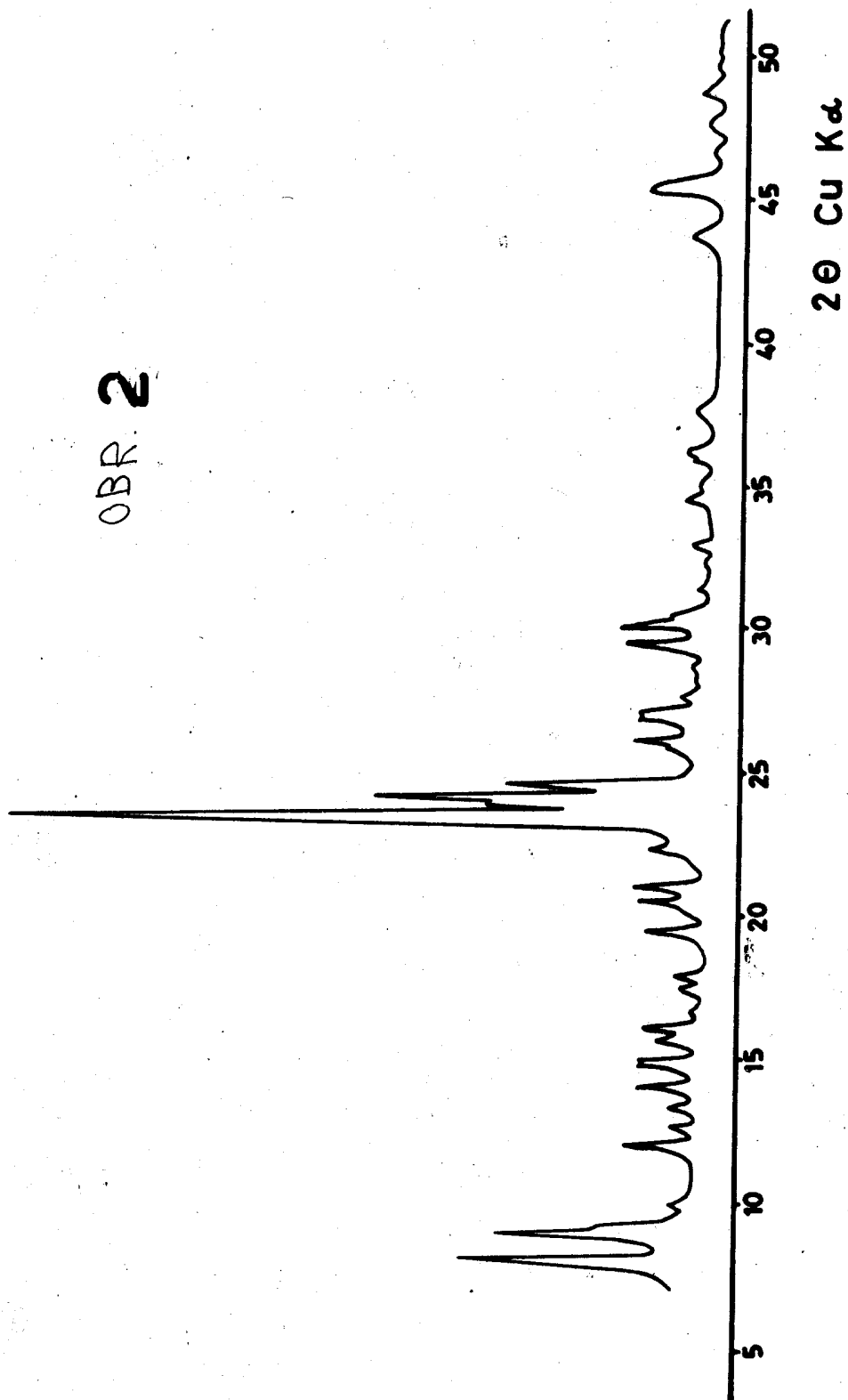
3 výkresy

257252

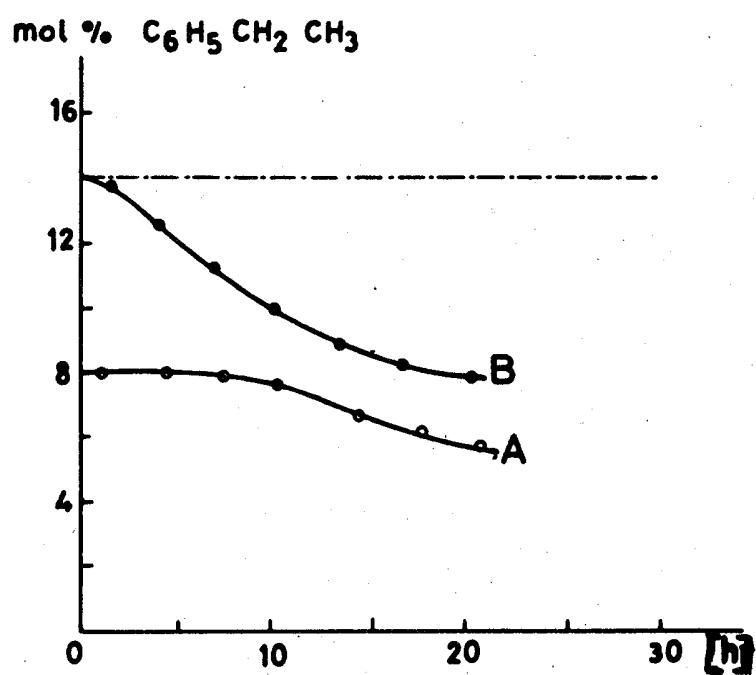


257252

OBR. 2



OBR. 3



OBR. 4

