



NORGE
[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 161060

(51) Int. Cl.⁴ C 01 B 33/12, 33/20,
B 01 J 21/08, 29/00

(21) Patentsøknad nr. 824057

(22) Inngitt 03.12.82

(24) Løpedag 20.06.79

(62) Avdelt fra søknad nr. 792059.

(41) Alment tilgjengelig fra 28.12.79

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 20.03.89

(30) Prioritet begjært 22.06.78, 14.05.79, IT,
nr. 24844/78, 22638/79.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **BORHOLDIG SILISIUMDIOKSYD-BASERT SYNTETISK
MATERIAL MED PORØS ZEOLITTLIGNENEDE STRUKTUR
OG FREMGANGSMÅTE FOR DETS FREMSTILLING.**

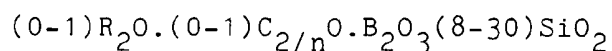
(71)(73) Søker/Patenthaver **SNAMPROGETTI S.p.A.,**
Corso Venezia 16,
Milano,
Italia.

(72) Oppfinner **MARCO TARAMASSO, San Donato Milanese (Milano),
GIOVANNI MANARA, San Donato Milanese (Milano),
VITTORIO FATTORE, San Donato Milanese (Milano),
BRUNO NOTARI, San Donato Milanese (Milano),
Italia.**

(74) Fullmektig **Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **BRD (DE) off. skrift nr. 2746790.**

Foreliggende oppfinnelse vedrører et borholdig silisiumdi-
 oksydbasert syntetisk material med porøs zeolittlignende
 struktur, og det særegne ved materialet i henhold til opp-
 finnelsen er at det i vannfri tilstand tilsvarer den
 generelle formel:



hvor R er et tetrametylammoniumkation og C er et kation som
 H^+ , NH_4^+ eller et metall med valens n, og hvor B inngår
 som erstatningselement for silisium i den krystallinske
 struktur, idet materialet har et røntgen-diffraksjonsspek-
 trum i H^+ -formen tilsvarende data som i tabellen angitt i
 patentkrav 1.

Oppfinnelsen vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling
 av det nevnte material, og det særegne ved fremgangsmåten i
 henhold til oppfinnelsen er at et derivat av silisium og et
 derivat av bor i vanndig, alkoholisk eller vanndig alkoholisk
 løsning omsettes med et klatratiserende eller poredannende
 middel i form av en tetrametylammonium-forbindelse, idet det
 eventuelt tilsettes ett eller flere mineraliserende midler
 for å fremme krystallisering, og eventuelt tilsettes også en
 uorganisk base, blandingen krystalliseres i en lukket be-
 holder i et tidsrom på fra noen timer til noen døgn ved en
 temperatur på fra 100 til 120°C, blandingen avkjøles og
 etter isolering på et filter og vasking, tørking og kalsiner-
 ing i luft av den resulterende sammensetning ved en tempera-
 tur mellom 300 og 700°C i en tid fra 2 til 24 timer, og
 eventuell vasking med destillert vann som er bragt til koking
 og som inneholder oppløst deri et ammoniumsalt, kalsineres
 til slutt i luft ved den samme temperatur og i det samme
 tidsrom som angitt ovenfor.

Disse og andre trekk ved oppfinnelsen fremgår av patent-
 kravene.

161060

2

Syntetiske materialer av denne type, hvori bor inngår i det krystallinske gitter som erstatningselement for silisium, benevnes generelt "boralitter". På grunn av sin porøse struktur og temperaturbestandighet er de egnet for anvendelse som katalysatorer og absorpsjonsmidler.

Modifiserte silisiumoksyder av denne type er karakterisert ved nærvær av en enkel krystallinsk fase og har særegne røntgen-diffraksjonsspektra.

Produktet kan inneholde små mengder vann idet mengden er større eller mindre i samsvar med kalsineringstemperaturen. Materialene i henhold til oppfinnelsen har en meget høy termisk stabilitet og er karakterisert ved sin sammensetning, fremstillingsmåte og den krystallinske struktur, som alle skal beskrives og eksemplifiseres senere, såvel som ved deres høye spesifikke overflateareal, samt surheten etter Lewis-systemet eller ved surhet i henhold til Brønsted-systemet.

Det er kjent en lang rekke amorfe silisiumoksyder med et høyt eller et spesifikt overflateareal, slik disse kan oppnås ved de velkjente metoder med gelering av silikasoler eller også ved utfelling og gelering av forskjellige silikater (US patentskrift nr. 2.715.060, 3.210.273, 3.236.594 og 3.709.833).

Mer nylig omhandler US patentskrift nr. 3.983.055 et syntetisk amorft silisiumoksyd med en forut valgt porefordeling og fremgangsmåten for dets fremstilling, som består i hydrolyse av et organisk derivat av silisium og kondensering ved polymerisering og kalsinering. Flere krystallinske typer av silisiumdioksyd er kjent, som f.eks. kvarts, kristoballitt, tridymitt, keatitt og mange andre, fremstilt i henhold til metoder som er hyppig beskrevet i den tekniske litteratur, f.eks. oppnår Heidemann i henhold til Beitr.Min.Petrog. 10, 242 (1964) ved å omsette et amorft silisiumoksyd med 0,55% KOH, ved 180°C i 2 1/2 døgn, et krystallinsk silisium-

oksyd, benevnt silika-X, som har et spesifikt overflateareal på omtrent $10 \text{ m}^2/\text{g}$ og en dårlig stabilitet, som i løpet av 5 døgn omdannes til kristobalitt og deretter til kvarts. Nylig har Flanigen et al, Nature, 271, 512 (1978) oppnådd et krystallinsk silisiumoksyd, såkalt "silikalitt" med et høyt spesifikt overflateareal og har pga. dets hydrofobe natur, foreslått det anvendt for rensing av vann som er forurenset med organiske substanser.

Et formål for den foreliggende oppfinnelse er å modifisere et krystallinsk silisiumoksyd, idet dets stabilitet forblir uendret, slik at det kan anvendes som en katalysator, eller som absorpsjonsmiddel.

Katalytiske egenskaper kan f.eks. innføres ved å innføre sure egenskaper i det krystallinske silisiumdioksyd.

Et annet formål for den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av krystallinske modifiserte silisiumoksyder som er gitt slike egenskaper.

Det modifiserende element har en overveiende innvirkning på de katalytiske egenskaper av silisiumdioksyd, og tilsetning av bor gir anledning til dannelselse av krystallinske materialer med særegne røntgen-diffraksjonsspektra.

De nevnte silisiumoksyder, modifisert ved tilsetning av bor, er karakterisert ved deres krystallinske struktur og kan eksistere med forskjellige forhold mellom bor og silisium (som mer detaljert drøftet i det etterfølgende, alt etter kalsineringsstemperaturen kan større eller mindre mengder vann være tilstede.

Silisiumderivatene velges blant en silikagel (uansett hvordan denne er fremstilt) eller et tetraalkylortosilikat, som f.eks. tetraetylortosilikat og tetrametylortosilikat.

Borderivatene velges foretrukket blant oksyder, alkyl- eller alkoksyderivater.

De substanser som fremviser en poredannende eller klatratiserende virkning velges blant de kvaternære ammoniumbaser som tetraalkylammonium-basene (NR_4OH) hvori R er C_1 til C_5 alkyl. Ved oppfinnelsen anvendes tetrametylderivatet. Disse substanser har til oppgave å tilveiebringe en krystallinsk struktur med porer av nøye bestemt størrelse, og disse substanser er således sammensatt av forholdsvis store molekyler.

De mineraliserende midler kan velges blant alkalimetall- eller jordalkalimetall-hydroksyder eller halogenider som f.eks. LiOH , NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , KBr , NaBr , NaI , CaI_2 , CaBr_2 .

Den tilsatte uorganiske base kan velges blant alkalimetall- eller jordalkalimetall-hydroksydene, foretrukket NaOH , KOH , Ca(OH)_2 og ammoniakk.

Med hensyn til mengdene av uorganisk base og/eller de poredannende eller klatratiserende substanser som anvendes er disse som en regel lavere enn den støkiometriske mengde i forhold til silisiumoksyd og er foretrukket fra 0,05 mol% til 0,50 mol% pr. mol silisiumoksyd.

De produkter som oppnås på denne måte er karakterisert ved hjelp av en surhet av protontypen. For et rent silisiumoksyd er der et antall milliekvivalenter hydrogenioner på $1 \cdot 10^{-3}$ pr. g prøve. Denne surhet kan økes ved innføring av bor i en slik mengde at antallet av milliekvivalenter hydrogenioner pr. g prøve kan nå omtrent $5 \cdot 10^{-1}$ mekvH⁺.

For gjennomføring av spesielle katalytiske reaksjoner kan det være fordelaktig å redusere surheten ved innføring av alkalier inntil man når nøytralisert eller endog basisk tilstand.

De materialer som oppnås ved den foreliggende oppfinnelse er karakterisert ved en godt definert krystallinsk struktur. De har et høyt spesifikt overflateareal som overstiger 150 g/m^2 og som regel ligger mellom $200 \text{ m}^2/\text{g}$ og $500 \text{ m}^2/\text{g}$. I tillegg er materialene i henhold til oppfinnelsen karakterisert ved en porøs struktur som fremviser en porestørrelse overveiende mellom 4 og 7 Angstrømsenheter i diameter. Til det krystallinske silisiumoksyd fremstilt på denne måte, som inneholder bor som en erstatning for silisium eller som med silisium er i stand til å danne et salt av polykisel syrer, kan andre metaller tilsettes som er i stand til å meddele spesielle katalytiske egenskaper. Blant disse metaller kan følgende gjengis som rene eksempler, nemlig platina, palladium, nikkel, kobolt, wolfram, kobber, zink og andre. Denne tilsetning kan gjennomføres ved impregnering eller ved hjelp av hvilken som helst annen metode kjent for den fagkyndige ved å anvende oppløsninger av salter av de utvalgte metaller som foretrukket f.eks. nitrater, acetater, oksyder eller andre forbindelser.

I samsvar med det eller de tilsatte katalytiske metaller kan de katalytiske egenskaper meddeles til silisiumoksydet eller disse kan forbedres, f.eks. for å gjennomføre hydrogeneringer, hydratiseringer, hydrosulfideringer, cracking, reformering, oksydasjoner, isomeriseringer, disproporsjoneringer, polymeriseringer osv.

De silisiumoksydbaserte materialer fremstilt som beskrevet heri kan anvendes for katalytiske reaksjoner eller absorpsjoner som sådanne eller også dispergert på et bærerlegeme, mer eller mindre inert, med et høyt eller lavt spesifikt overflateareal og porøsitet.

Bærerlegemet har til oppgave å forbedre den fysikalske stabilitet og mekaniske motstandseven og eventuelt de katalytiske egenskaper av materialet.

161060

6

Den metode som anvendes for å oppnå det understøttede aktive material kan velges blant de metoder som er kjent for den fagkyndig på området.

Mengden av modifisert silisiumoksyd kan utgjøre mellom 1 og 90%, men mengder på fra 5 til 6+% foretrekkes.

Blant de foretrukne bærerlegemer er eksempler leire, silisiumoksyd, aluminiumoksyd, diatoméjord, silisiumoksyd-aluminiumoksyd og andre.

Det silisiumoksyd-baserte syntetiske material i henhold til oppfinnelsen kan fordelaktig anvendes som en katalysator for et stort antall reaksjoner, hvoriblant nevnes:

1. Alkylering av toluen med metanol for fremstilling av xylen, overveiende para-xylen, og alkylering av benzen, spesielt alkylering av benzen med etylen eller etanol.
2. Disproporsjonering av toluen for fremstilling av overveiende para-xylen.
3. Omdannelse ad dimetyleter og/eller metanol eller andre alkoholer (lavere) til hydrokarboner som f.eks. olefiner og aromatiske bestanddeler.
4. Cracking og hydrocracking.
5. Isomerisering av n-paraffiner og naftener.
6. Polymerisering av forbindelser som inneholder olefin- eller acetylen-bindinger.
7. Reformering.
8. Isomerisering av polyalkyl-substituerte aromatiske bestanddeler, som f.eks. orto-xylen.

9. Disproporsjonering av aromatiske bestaddeler, spesielt av toluen.
10. Omdannelse av alifatiske karbonylforbindelser til i det minste delvis aromatiske hydrokarboner.
11. Separering av etylbenzen fra andre C8 aromatiske hydrokarboner.
12. Hydrogenering og dehydrogenering av hydrokarboner.
13. Metanisering.
14. Oksydasjon, mer spesielt av avløpsgasser fra forbrenningsmotorer.
15. Dehydratisering av oksygenholdige alifatiske forbindelser.
16. Omdannelse av olefiner til brenselprodukter med høyt oktantall.

Som bakgrunnsmateriale (utenom rammen for den foreliggende oppfinnelse) kan man illustrere fremstilling av et bormodifisert porøst krystallinsk silisiumdioksyd "TRS-45" hvor bor er innført som modifierende middel i det krystallinske gitter. Dette material benevnes "boralitt C" og er fremstilt med tetrapropylammoniumhydroksyd som poredannende eller klatratiserende substans, til forskjell fra oppfinnelsen som vedrører "boralitt A" og hvor tetrametylammoniumhydroksyd anvendes som poredannende eller klatratiserende middel.

Fremgangsmåten gjennomføres ved å omsette 30,5 g tetrametylortosilikat, 14,6 g trietylborat og 60 ml vann, idet blandingen kokes i 1 time. Det tilsettes så 6 g tetrapropylammoniumhydroksyd.

161060

8

Det dannes med en gang en gel som deles opp og oppslemmes i vann inntil det oppnås en oppslemming hvortil 2 g KOH tilsettes.

Etter omrøring av den kokende oppslemming i 20 timer innføres denne i en autoklav ved 175°C og holdes der i 6 døgn.

Produktet tørket ved 120°C er røntgenkrystallinsk.

Produktet, brent ved 550°C gir følgende kjemiske sammensetning:

SiO ₂	74,9 vekt%
B ₂ O ₃	21,3 %
K ₂ O	0,02 %

Glødetap ved 1100°C: 3,8 vekt%.

Molforhold SiO₂:B₂O₃ er 4.

Det spesifikke overflateareal bestemt ved hjelp av BET-metoden er 410 m²/g.

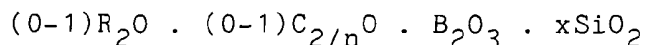
Det kjennes fra litteraturen kompakte borsilikater som er ikke-porøse materialer, hvori bor kan enten ha en plan eller tetraedrisk koordinasjon. Det kjennes også porøse glasstyper oppnådd ved kjemisk angrep av glassmaterialer og disse kan i samsvar med sin opprinnelse inneholde silisiumoksyd, alkalier, aluminiumoksyd og også B₂O₃. Litteraturen lærer at innlemmelse av bor i zeolittlignende strukturer, dvs. krystallinske strukturer med en regelmessig porøsitet, ikke tidligere er oppnådd (Breck, Zeolite Molecular Sieves, J. Wiley and Sons, New York, 1974, side 322).

Impregnering med borsyre av zeolitter som består av oksyder av aluminium og silisium, er kjent fra US patentskrift nr. 4.049.573. I dette tilfelle går bor ikke inn til å bli en integrert del av det krystallinske gitter. Borsilikater med

med andre typer røntgen-diffraksjonsspektra (med sterk absorpsjon i områdene med 10 og 11 Ångstrøm) enn ved den foreliggende oppfinnelse, er kjent fra DE 27 46 790.

Det er således funnet at bor, i tillegg til at det er et erstatningselement for silisium, er i stand til å danne nye materialer med en krystallinsk struktur som er porøs og er godt definert og er i slekt med zeolitt-strukturen.

Disse sistnevnte materialer, som også i den etterfølgende del av beskrivelsen skal benevnes "boralitter" for hensiktsmessig og kort omtale, kan generelt representeres ved hjelp av følgende empiriske formel i sin vannfri tilstand:



hvor R er et tetra-alkylammonium-kation som skriver seg fra den organiske base som anvendes for dannelsen av boralittene, C er et kation som H^+ , HN_4^+ eller et metallkation med valens n, x er minst 4 og utgjør foretrukket høyere verdier, som 50 eller mer, idet disse verdier er forskjellige for hvert type av boralitt, idet en forbedret termisk stabilitet er forbundet med de høyere forhold SiO_2/B_2O_3 .

Det bemerkes at innholdet av R_2O etter at angjeldende boralitt er underkastet kalsinering (brenning), kan ha verdi 0 eller nær 0.

Av de boralitter tilsvarende den generelle formel gjengitt ovenfor er det spesielt syntetisert fire forskjellige typer, som benevnes boralitt A, boralitt B, boralitt Co og boralitt D.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører "boralitt A" hvor R er et tetrametylammoniumkation, mens "boralitter B, C og D" og deres egenskaper er kort berørt for å tydeliggjøre forskjellene mellom "boralittene A, B, C og D" innbyrdes. Det vises

i denne forbindelse til tabellene I-IV. Disse boralitter har en bestemt krystallinsk struktur og de røntgen-diffraksjons-spektra som hører til H^+ -formene kalsinert ved høyere temperaturer (450 - 750°C) fremviser de betydningsfulle linjer gjengitt i tabellene fra I til IV.

Tilstedeværelsen av andre kationer i stedet for H^+ bevirker mindre variasjoner i spektraene, på en måte som svarer til de konvensjonelle zeolitter.

De infrarøde spektra (IR) fremviser et karakteristisk bånd som er en funksjon av mengden av bor som er innført og som utgjør mellom 910 og 925 cm^{-1} .

Fremgangsmåten for fremstilling av boralittene er basert på reaksjonen, under hydrotermiske betingelser, av et derivat av silisium, et derivat av bor, og et passende poredannende eller klatratiserende middel i form av en alkylonium-forbindelse, ved pH mellom 9 og 14, ved en temperatur mellom 100 og 220°C og i et tidsrom som varierer mellom 1 og 30 døgn.

Boralitter med høy renhet kan oppnås ved bruk av organiske derivater av bor og silisium, som f.eks. trialkylborater og tetra-alkylortosilikater og ved å gjennomføre den hydrotermiske prosess i beholdere av "teflon" eller i beholdere av polypropylen, platina og andre for å sikre at den alkaliske løsning ikke ekstraherer forurensninger fra krystallisasjonsbeholderen.

Fraværet av forurensninger garanterer for boralittenes spesielle egenskaper som f.eks. en hydrofob karakter og resulterende mangel på dehydratiserende evne.

Hvis en meget høy renhet ikke er nødvendig kan det anvendes billigere kilder for komponentene, f.eks. for bor kan det anvendes borsyre, natriumborat og boraks, og for silisium kan det anvendes kolloidal silika, silikagel, natriumsili-

kat, aerosil og andre, for krystallisering kan det anvendes beholdere av glass, rustfritt stål og andre materialer.

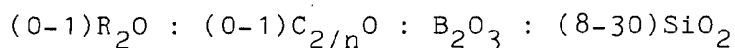
I disse tilfeller kan boralittene inneholde forurensninger som skriver seg fra reaksjonskomponentene eller krystallisasjonsbeholdere. Således inneholder f.eks. kommersielle silisiumoksyder opptil 2.000 ppm (deler pr. million) Al_2O_3 men det er bragt på det rene at prosentandeler så høye som 10.000 ppm Al_2O_3 ikke endrer de strukturelle og krystallografiske egenskaper, selv om selvfølgelig andre egenskaper modifiseres, som f.eks. den hydrofobe karakter og den dehydratiserende even.

Som poredannende eller klatratiserende middel anvendes forbindelser i form av alkyloniumbaser, som tetra-alkylammoniumhydroksyder. Valget av disse forbindelser, sammen med valget av reaksjonskomponentene, har en bestemmende virkning på dannelsen av boralittene.

Mineraliserende midler kan anvendes, som f.eks. alkalimetall- eller jordalkalimetall-hydroksyder eller halogenider.

For de forskjellige boralitter anføres generelt:

Boralitt A kan på basis av molforhold av oksyder og i sin vannfri tilstand betegnes ved formelen:



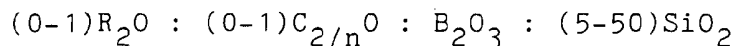
hvor R er tetrametylammonium (TMA) kation, C er H^+ , NH_4^+ , eller et metallkation med valens n.

Det material som kan oppnås ved kalsinering av boralitt A har røntgen-diffraksjonsspektrum i H^+ formen som med hensyn til de mest betydningsfulle linjer er som gjengitt i tabell I.

161060

12

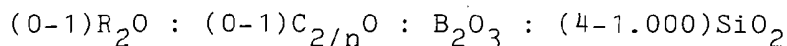
Boralitt B kan på basis av molforhold av oksyder og i sin vannfri tilstand, betegnes ved formelen:



hvor R er tetraetylammonium-kationet (TEA), C er H^+ , NH_4^+ , eller et metallkation med valens n.

Det material som kan oppnås ved kalsinering av boralitt B har røntgen-diffraksjonsspektrum i H^+ formen, som gjengitt i tabell II, med hensyn til de mest betydningsfulle linjer.

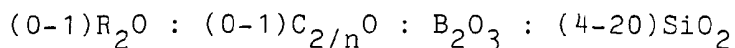
Boralitt C kan på basis av molforholdet av oksyder og i sin vannfri tilstand betegnes med formelen:



hvor R er tetraetylammonium eller tetrapropylammoniumkation, eller et nitrogenholdig kation avledet fra et amin, som f.eks. etylen-diamin, C kan være H^+ , NH_4^+ , eller et metallkation med valens n.

Det bormodifiserte silisiumoksyd eksemplifisert tidliger i beskrivelsen er et boralitt C. Det material som kan oppnås ved kalsineringen av boralitt C er karakterisert i H^+ formen ved hjelp av røntgen-diffraksjonsspektrumet gjengitt i tabell III med hensyn til de mest typiske linjer.

Boralitt D kan på basis av molforhold av oksydene og i sin vannfri tilstand betegnes ved hjelp av formelen:



hvor R er et tetrabutylammonium-kation, C er H^+ , NH_4^+ eller et metallkation med valens n.

Det material som kan oppnås ved kalsinering av boralitt D er i H^+ formen karakterisert ved hjelp av det røntgen-diffraksjonsspektrum som er gjengitt i tabell IV med hensyn til de mest typiske linjer.

Boralittene er meget stabile både ved termisk behandling ved høye temperaturer og ved termisk behandling i nærvær av vann-damp.

A-, B-, C- og D-boralittene som det er gitt eksempel på ovenfor, kan anvendes for katalytiske reaksjoner eller for absorpsjonsprosesser, enten som sådanne eller dispergert på mer eller mindre inerte bærere valgt f.eks. blant silisiumoksyder, alumoniumoksyder og leirelignende materialer, og kan finne anvendelse ved et stort antall reaksjoner, som f.eks. dem som er eksemplifisert i det foregående.

I det følgende anvgis eksempelmateriale for å illustrere oppfinnelsen (boralitt A og dets fremstilling og egenskaper) og her er også for å markere forskjellen overfor boralittene B, C og D disses egenskaper anført.

Et ytterligere sett eksempler er anført i det etterfølgende for mer spesielt å eksemplifisere det nevnte annet aspekt ved oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av boralitt A.

En beholder av Pyrex-glass som holdes i en CO_2 -fri atmosfære tilføres 132 g av en 25% vandig løsning av tetrametyl-ammoniumhydroksyd (konsentrasjonen i vekt%) hvortil 18,6 g borsyre tilsettes under omrøring. Etter fullført oppløsning tilsettes fremdeles under omrøring 187,5 g tetraetylorto-silikat.

161060

14

Reaksjonsblandingen oppvarmes fremdeles under omrøring til 60°C og det dannes gradvis et hvitt melkeaktig bunfall mens etanol som frembringes ved hydrolyse av etylsilikatet samtidig avdrives.

Etter 12 timer er alkoholen fullstendig fjernet og det tilsettes 0,18 g KOH og destillert vann inntil et samlet volum på omtrent 300 ml. Ved dette trinn overføres reaksjonsblandingen til en statisk autoklav foret med "teflon" og den hydrotermiske behandling ved 145°C begynnes for å fortsettes i 12 døgn. Det derved oppnådde produkt får avkjøle seg til romtemperatur, samles på et filter, vaskes grundig med destillert vann og tørkes ved 120°C .

Produktet består av krystaller med en kornstørrelse på mellom omtrent 0,1 og 0,5 mikrometer.

En del av denne prøve kalsineres ved 750°C .-

Produktet er karakterisert ved et molforhold $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 11$. Røntgen-diffraksjonsspektrumet av H^+ formen tilsvarer dataene i tabell I.

RI-spektrumet fremviser et karakteristisk bånd for bor som ikke kan sees i de konvensjonelle zeolitter, ved 921 cm^{-1} .

EKSEMPEL 2

Dette eksempel illustrerer fremstillingen av boralitt A ved anvendelse av kolloidal silika.

Med samme metode og med samme trinnrekkefølge som omhandlet i eksempel 1 anbringes det i en beholder av Pyrex-glass 210 g av en 25 vekt% løsning av tetrametylammonium-hydroksyd, 27 g H_3BO_3 og 240 g kolloidal silika av typen "Ludox" (konsentrasjon 40%).

Etter omrøring og oppvarming ved 80°C i 1 time anbringes reaksjonsblandingen i en autoklav av titan med volum 1 liter og utstyr med røremekanisme og den hydrotermiske behandling ved 150°C gjennomføres i 10 døgn under spontant utviklet trykk.

Det krystallinske produkt fra reaksjonen samles på et filter, vaskes og tørkes og brennes ved 750°C i 6 timer. Det fremviser i H^+ formen det røntgen-diffraksjonsspektrum som er gjengitt i tabell I og et IR-bånd ved 917 cm^{-1} .

I tillegg fremviser produktet følgende egenskaper:

Faktisk densitet (helium-metodne): 2,19 g/cm³ (g/cm³)

Surhet (CsCl-metoden): pH 2,4

SiO₂ : B₂O₃ = 12,3

Eksempel på anvendelse

En elektrisk oppvarmet rør-reaktor med indre diameter på 8 mm tilføres 3 ml av boralitt A-katalysatoren som fremstilt i henhold til eksempel 1 og med en kornstørrelse mellom 14 og 30 mesh (ASTM, USA-serie).

Ved hjelp av en doseringspumpe innføres i reaktoren en porsjon metyl-tert.butyl-eter som var forhåndsoppvarmet ved at den hadde strømmet gjennom et foroppvarmingsrør.

Etter reaktoren er det anordnet en trykkfølsom ventil kalibrert til 6 bar, med en passende oppvarmet prøvetagnings-innretning som etter reduksjon av trykket tillater innføring av reaktorutstrømningen i en gaskromatograf.

Ved oppvarming til de temperaturer som er gjengitt i tabell V tilføres metyl-tert.butyl-eter med strømningshastigheter på 6 cm³ pr. time, dvs. med en væske-volumhastighet på 2, idet resultatene likeledes er oppført i tabell V.

161060

16

TABELL I

-

BORALITT TYPE A

Interplanare avstander

<u>d (Å)</u>	<u>Relativ intensitet</u>
8,82	M
8,25	S
6,52	M
6,12	M
5,61	MW
5,32	W
4,42	MW
4,27	MW
4,09	MW
4,02	MW
3,92	MW
3,83	M
3,47	W
3,42	W
3,27	MW
2,88	W
2,74	W
2,47	W

Bemerkning:

VS = meget sterk S = sterk MW = middels svak

W = svak

Mindre variasjoner i de verdier som er oppført ovenfor kan iakttas ettersom molforholdet $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$, brennings-temperaturen og naturen av angjeldende kation varierer.

TABELL II - BORALITT TYPE B

Interplanare avstander

d (Å)	Relativ intensitet
11,23	S
6,52	W
5,98	W
4,08	MW
3,90	S
3,46	MW
3,26	MW
3,05	W
2,98	MW
2,65	W
2,05	W

Bemerkning:

VS = meget sterk S = sterk MW = middels svak

W = svak

Mindre variasjoner i de ovennevnte verdier kan iakttas når molforholdet $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$, brenningstemperaturen og naturen av angjeldende kation varieres.

TABELL III - BORALITT TYPE C

Interplanare avstander

d (Å)	Relativ intensitet
11,09	VS
9,94	S
9,67	MW
6,66	W
6,33	MW
5,96	MW
5,67	MW

161060

18

(tab. III forts.)

Interplanare avstander

d (Å)	Relativ intensitet
5,55	MW
5,33	W
5,00	W
4,95	W
4,58	W
4,34	W
4,24	MW
3,98	W
3,83	S
3,80	S
3,73	MW
3,70	M
3,63	MW
3,46	W
3,42	W

Bemerkning:

VS = meget sterk S = sterk MW = middels svak

W = svak

Mindre variasjoner kan opptre i de ovennevnte verdier når molforholdet $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$, brennetemperaturen og naturen av angjeldende kation varieres.

TABELL III (fortsatt og avsluttet) - BORALITT TYPE C

Interplanare avstander

d (Å)	Relativ intensitet
3,33	W
3,29	W
3,23	W
3,03	MW
2,97	MW
2,93	W
2,72	W
2,59	W
2,48	W
2,41	W
2,38	W
2,00	MW
1,98	MW

Bemerkning:

VS = meget sterk S = sterk MW = middels svak

W = svak

Mindre variasjoner i de anførte verdier kan opptre, i samsvar med variasjoner i molforholdet av silisiumoksyd til boroksyd, variasjonen av brennētemperaturen og naturen av angjeldende kation.

161060

20

TABELL IV - BORALITT TYPE D

Interplanare avstander

d (Å)	Relativ intensitet
11,12	VS
10,00	S
6,67	W
6,36	W
5,97	M
5,56	MW
4,99	MW
4,59	W
4,34	W
3,83	S
3,70	M
3,62	W
3,46	W
3,33	W
3,04	W
2,97	MW
2,50	W
2,48	W
2,00	MW

Bemerkning:

VS = meget sterk S = sterk MW = middels svak
W = svak

Mindre variasjoner i de angitte verdier kan opptre ettersom molforholdet $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$, brennetemperaturen og naturen av angjeldende kation varieres.

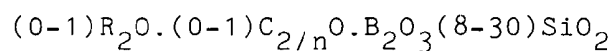
161060

TABELL V

Katalysator: Boralitt type A - trykk : 6 bar : væskevolumhastighet = 2				
Prøve nr.	Ovnstemperatur °C	Omdannelse av metyl- tert.butyl-eter %	% gjenvinning av metanol	% gjenvinning av isobuten
1	200	14,5	99,9	99,8
2	225	22,7	99,9	99,8
3	275	71,7	99,8	99,8
4	305	99,1	99,7	99,7
5	315	99,9	99,7	99,7

PATENTKRAV

1. Borholdig silisiumdioksyd-basert syntetisk material med porøs zeolitt-lignende struktur, k a r a k t e r i s e r t v e d at det i vannfri tilstand tilsvare den generelle formel:



hvor R er et tetrametylammoniumkation og C er et kation som H^+ , NH_4^+ eller et metall med valens n, og hvor B inngår som erstatningselement for silisium i den krystallinske struktur, idet materialet har et røntgen-diffraksjonsspektrum, i H^+ -formen tilsvarende data angitt i tabellen under:

Interplanare avstander

d (Å)	Relativ intensitet
8,82	M
8,25	S
6,52	M
6,12	M
5,61	MW
5,32	W
4,42	MW
4,27	MW
4,09	MW
4,02	MW
3,92	MW
3,83	M
3,47	W
3,42	W
3,27	MW
2,88	W
2,74	W
2,47	W

hvor i betegnelsene angir:

VS = meget sterk S = sterk MW = middels svak
W = svak

2. Fremgangsmåte for fremstilling av det borholdige silisiumdioksyd-basert syntetiske material som er angitt i krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at et derivat av silisium og et derivat av bor i vanndig, alkoholisk eller vanndig-alkoholisk løsning omsettes med et klatratiserende eller poredannende middel i form av en tetrametylammonium-forbindelse, idet det eventuelt tilsettes ett eller flere mineraliserende midler for å fremme krystallisering, og eventuelt tilsettes også en uorganisk base, blandingen krystalliseres i en lukket beholder i et tidsrom på fra noen timer til noen døgn ved en temperatur på fra 100 til 120°C, blandingen avkjøles og etter isolering på et filter og vasking, tørking og kalsinering i luft av den resulterende sammensetning ved en temperatur mellom 300 og 700°C i en tid fra 2 til 24 timer, og eventuell vasking med destillert vann som er bragt til koking og som inneholder oppløst deri et ammoniumsalt, kalsineres til slutt i luft ved den samme temperatur og i det samme tidsrom som angitt ovenfor.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som derivat av silisium anvendes et organisk derivat av silisium.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som organisk derivat av silisium anvendes et tetraalkylortosilikat.

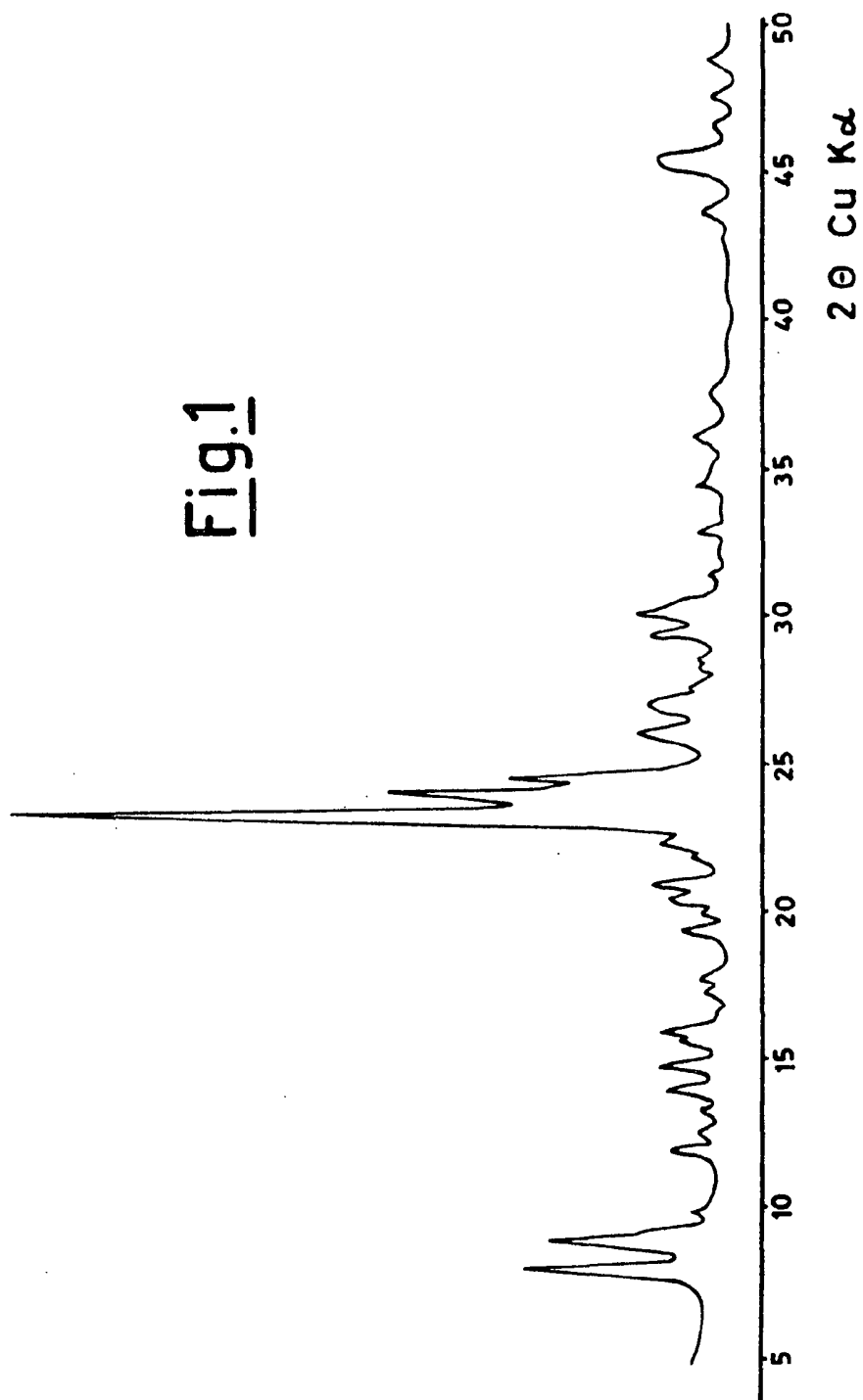
5. Fremgangsmåte som angitt i krav 2 - 4,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som borderivat anvendes et organisk derivat av bor.

161060

24

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 2 - 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som organisk derivat
av bor anvendes trialkylborat.

161060



161060

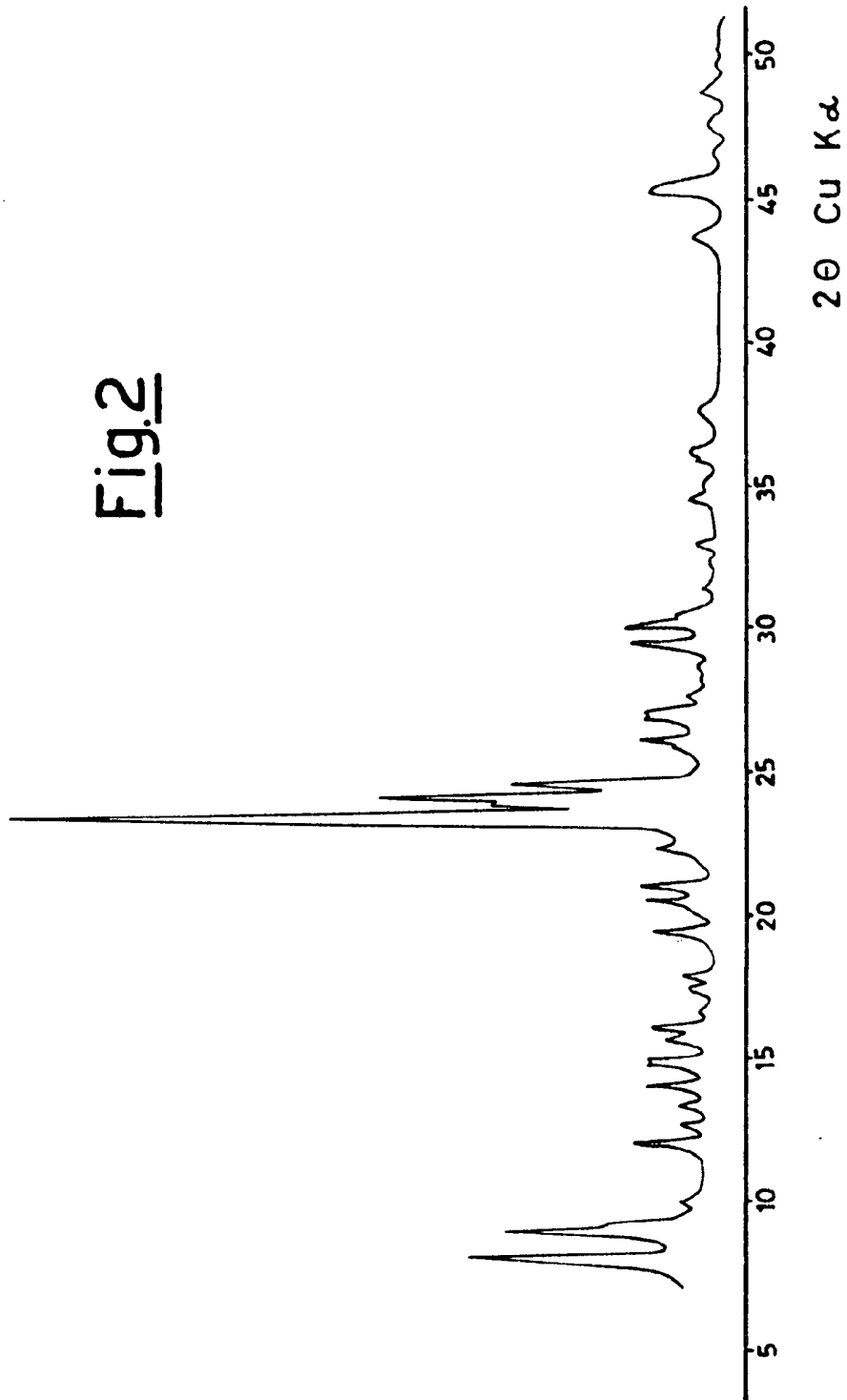
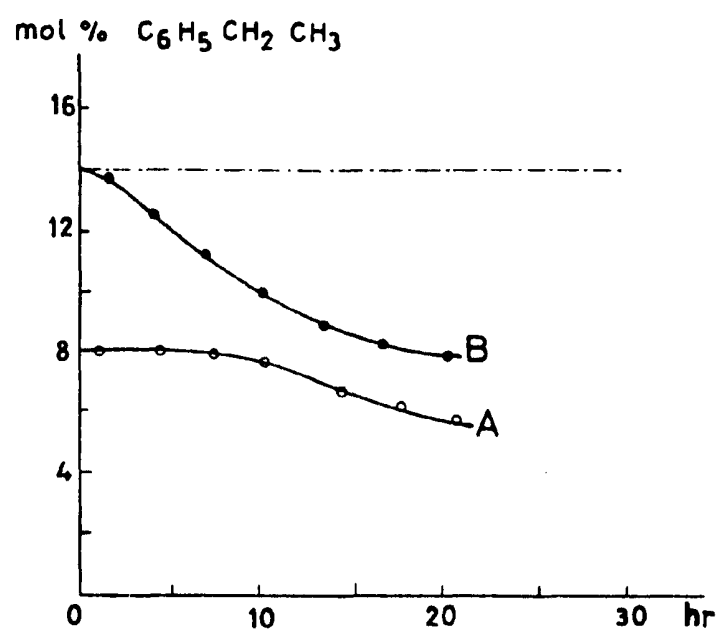


Fig.3Fig.4