



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

259886
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 33/113

(22) Přihlášeno 21 06 79

(21) (PV 1743-86.B)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 05 79
(22638 A/79) Itálie

(40) Zveřejněno 15 03 88

(45) Vydáno 15 05 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 a oxidu boritého

1

2

Syntetický modifikovaný materiál na bázi
oxidu křemičitého a oxidu boritého o slože-
ní

$(0-1) R_2O \cdot (0-1) C_{2/n}O \cdot B_2O_3 \cdot x SiO_2$

kde

R je část z použité organické báze ze sku-
piny tetraalkylamonných kationtů nebo du-
síkový kation odvozený od aminu,

C je kation H^+ , NH_4^+ nebo kov o valenci
n, a

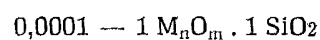
x je číslo rovné nebo vyšší než 4, výhodně
až 1 000, se připraví reakcí derivátu křemí-
ku, derivátu boru a chelátotvorného činidla
ze skupiny tetraalkylamonných sloučenin a
sloučenin s aminovou funkcí, za hydroter-
málních podmínek v uzavřeném prostředí při
pH 9—14 a teplotě 110 až 220 °C po dobu 1
až 30 dní, případně v přítomnosti minerali-
začního činidla, přičemž po zfiltrování, pro-
mytí, vysušení se produkt vyžihá při teplotě
400 — až 900 °C. Získané produkty jsou sta-
bilními, krystalickými látkami, které je mož-
no použít pro celou řadu reakcí jako kataly-
zátorů.

Vynález se týká způsobu přípravy syntetického modifikovaného materiálu na bázi oxidu křemičitého a oxidu boritého.

Pokud se týče dosavadního stavu techniky je možno uvést, že v literatuře jsou popsány různé přírodní kompaktní borekřemičitany, tj. neporézní materiály, ve kterých bor může být buď v planární nebo ve čtyřstěnové konfiguraci. Rovněž jsou známa různá porézní skla, která se získávají chemickým atakem sklovitých materiálů. Tyto materiály mohou v závislosti na svém původu obsahovat oxid křemičitý, alkalické látky, oxid hlinitý a také oxid bositý B_2O_3 . Až dosud se však nepodařilo zavedení boru do zeolitické struktury, tj. do krystalické struktury s pravidelnou porozitou, jak je uváděno v literatuře, viz například Breck, Zeolite Molecular Sieves, J. Wiley and Sons, New York, 1974, str. 322.

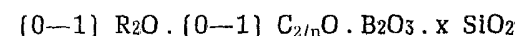
Z dosavadního stavu techniky je znám pouze postup, při kterém se kyselinou boritou impregnují zeolity, tvořené oxidy hliníku a křemíku, jak je uvedeno v patentu Spojených států amerických č. 4 049 573. V tomto případě se bor nestává integrální částí krystalické mřížky.

Rovněž je znám postup přípravy syntetického modifikovaného materiálu na bázi oxidu křemičitého obecného složení:



ve kterém M_nO_m je oxid jednoho nebo více kovů, použitých jako chemické prvky modifikující oxid křemičitý, vybrané ze skupiny zahrnující chrom, beryllium, titan, vanad, mangan, železo, kobalt, zinek, zirkonium, rhodium, stříbro, cín, antimon a bor. Tento postup se provádí ve vodném, alkoholickém nebo vodně-alkoholickém roztoku, přičemž se 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 kvartérní amonné báze, popřípadě v přítomnosti mineralizačního činidla vybraného ze skupiny zahrnující hydroxidy a halogenidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin a popřípadě v přítomnosti anorganické báze. Tato směs se zpracuje v uzavřeném prostředí v časovém intervalu až 30 dnů při teplotě v rozmezí od 100 do 220 °C a potom se zpracuje běžným způsobem.

Podstata způsobu přípravy syntetického modifikovaného materiálu na bázi oxidu křemičitého a oxidu boritého obecného vzorce:



ve kterém znamená

R část z použité organické báze ze skupi-

ny tetraalkylamonných kationtů nebo dusíkový kation odvozený od aminu,

C je kationt jako H^+ , NH_4^+ nebo kov o valenci n,

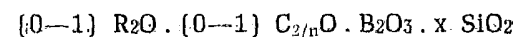
X je číslo rovné nebo vyšší než 4, výhodně až 1 000, podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se do reakce uvádí derivát křemíku na bázi oxidu křemičitého nebo tetraalkylorthokřemičitanu s derivátem boru, jako je kyselina boritá, trialkylborát, boritany, v přítomnosti chelátotvorného činidla vybraného ze skupiny zahrnující tetraalkylamonné sloučeniny a sloučeniny s aminovou funkcí, za hydrotermálních podmínek v uzavřeném prostředí při hodnotě pH v rozmezí od 9 do 14 a teplotě 110 až 220 °C po dobu 1 až 30 dnů, případně v přítomnosti mineralizačního činidla vybraného ze skupiny zahrnující hydroxidy a halogenidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, přičemž se získaná látka zfiltruje, promyje, vysuší a vyžihá při teplotě v rozmezí od 400 do 900 °C.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je derivátem křemíku organický derivát křemíku, derivátem boru je organický derivát boru a rovněž je výhodné, jestliže se jako chelátotvorného činidla použije ethylendiaminu.

Výhody postupu podle uvedeného vynálezu spočívají v tom, že se tímto postupem připraví látky, které jsou velmi stálé jak při působení vysokých teplot, tak i při působení páry. Materiály získané postupem podle uvedeného vynálezu je možno výhodně použít pro různé katalytické reakce a pro adsorpční postupy.

Podle uvedeného vynálezu byl zjištěn postup, při kterém bor kromě toho, že může nahrazovat křemík, je nadto schopen tvořit nové materiály, které mají krystalickou, porézní strukturu, kterou lze dobře definovat a která je příbuzná struktuře zeolitů.

Tyto materiály získané postupem podle uvedeného vynálezu, které budou v dalším textu pro jednoduchost označovány „boralitu“, je možno v bezvodém stavu charakterizovat následujícím složením:



ve kterém znamená:

R produkt pocházející z organické báze, použité pro přípravu tohoto boralitu,

C je kation, například H^+ , NH_4^+ nebo kovový kation o valenci n,

x je číslo rovné nebo větší než 4, přičemž ve výhodném provedení je toto číslo větší než 1 000, přičemž tyto hodnoty jsou pro každý typ boralitu různé. Zlepšená tepelná stabilita se u těchto materiálů dosahuje při vyšších poměrech SiO_2/B_2O_3 .

Je třeba poznamenat, že ve stavu, kdy byl daný boralit vystaven kalcinaci (neboli žihání), se podíl R_2O v konečném materiálu v

některých případech, ovšem ne vždycky, nevyskytuje.

Z boralitů odpovídajících výše uvedenému obecnému vzorci byly synteticky připraveny zejména čtyři typy, které budou v dalším textu označovány jako boralit A, boralit B, boralit C a boralit D, přičemž tyto borality mají definovanou krystalickou strukturu a jejich difrakční rentgenogramy odpovídající H^+ formám, kalcinovaným při vysokých teplotách (v rozmezí od 450 do 750 °C) vykazují význačné čáry, specifikované v dále uvedených tabulkách I až IV.

Přítomnosti jiných kationtů namísto H^+ způsobuje ve spektru menší změny, podobně jako u běžných zeolitů.

Infračervená spektra vykazují charakteristický pás, který závisí na množství přítomného boru a leží v rozmezí od 910 až do 925 cm^{-1} .

Jak již bylo shora uvedeno, postup přípravy boralitů je založen na reakci derivátu křemíku, derivátu boru a vhodného chelátotvorného činidla, přičemž tato reakce se provádí za hydrotermálních podmínek při hodnotě pH v rozmezí od 9 do 14, při teplotě v rozmezí od 100 do 220 °C a v časovém intervalu od 1 do 30 dní.

Borality o vysoké čistotě je možno připravit postupem, při kterém se použije organických derivátů boru a křemíku, například trialkylborátů a tetraalkylorthokřemičitanů, a provedením postupu hydrotermálního zpracování v teflonové nádobě nebo v nádobě z polypropylenu, platiny a z podobných jiných materiálů, přičemž je třeba zajistit, aby alkalický roztok neextrahoval z krystalizační nádoby různé nečistoty.

Nepřítomnost nečistot zaručuje u konečného produktu speciální vlastnosti, jako je například hydrofobní charakter a z něho vyplývající ztráta schopnosti dehydratace.

V případech, kdy není bezpodmínečně vysoká čistota nutná, může být použito levnějších surovin, například v případě boru kyseliny borité, boritanu sodného a boraxu, a v případě křemíku koloidního oxidu křemičitého, gelu oxidu křemičitého, křemičitanu sodného, aerosilu a dalších jiných látek, přičemž pro krystalizaci je možno použít nádob ze skla, nerezavějící oceli a podobně.

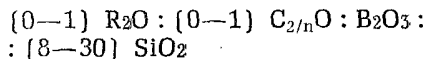
V takovém případě mohou borality obsahovat nečistoty pocházející z reakčních složek nebo z krystalizační nádoby. Běžně obchodně dostupný oxid křemičitý obsahuje například až 2000 ppm oxidu hlinitého, přičemž bylo ale prokázáno, že oxid hlinitý až do množství 10 000 ppm nemění strukturní a krystalografické vlastnosti, i když zřejmě dochází ke změně jiných vlastností, jako je hydrofobní charakter a schopnost dehydratace.

Jako chelátotvorných činidel je možno použít sloučenin obsahujících aminové, ketonové, alkoholické, kyselinové a jiné funkční skupiny, přičemž nejvhodnější jsou alkylníové báze, jako jsou tetraalkylaminoium-

hydroxidy. Výběr těchto sloučenin spolu s výběrem reakčních složek má rozhodující vliv na konečnou podobu boralitů.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu je možno použít přídavku mineralizačního činidla, jako jsou například hydroxidy nebo halogenidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

Boralit A je možno v bezvodém stavu charakterizovat následujícími molárními poměry jednotlivých přítomných oxidů:



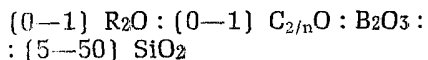
kde znamená

R tetramethylamonný kation (TMA kation),

C může být H^+ , NH_4^+ nebo kovový kation o valenci n.

Difrakční rentgenogram látky, získané kalcinací boralitu A, v H^+ formě má význačné čáry, které jsou charakterizované v dále uváděné tabulce č. 1.

Boralit B je možno v bezvodém stavu charakterizovat následujícími molárními poměry jednotlivých přítomných oxidů:



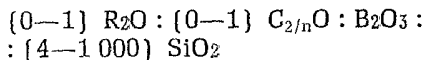
kde znamená

R tetraethylamonný kation (TEA kation),

C může být H^+ , NH_4^+ nebo kovový kation o valenci n.

Difrakční rentgenogram látky získané kalcinací boralitu B, v H^+ formě, má význačné čáry, uvedené v dále uváděné tabulce č. 2.

Boralit C je možno v bezvodém stavu charakterizovat následujícími molárními poměry jednotlivých přítomných oxidů:



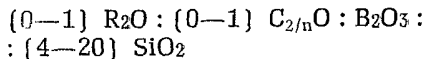
kde znamená

R tetraethylamonný nebo tetrapropylamonný kation nebo dusíkový kation odvozený od aminu, jako je například ethylendiamin,

C může být H^+ , NH_4^+ nebo kovový kation o valenci n.

V následujících příkladech je v provedení podle příkladu 5 připraven tento borem modifikovaný oxid křemičitý, který odpovídá složením boralitu C, specifikovaným výše. Difrakční rentgenogram látky, získané kalcinací boralitu C v H^+ formě má význačné čáry, uvedené v dále uváděné tabulce č. 3.

Boralit D je možno v bezvodém stavu charakterizovat následujícími molárními poměry jednotlivých přítomných oxidů:



kde znamená

R tetrabutylamonný kation,
C je H^+ , NH_4^+ nebo kovový kation o valenci n.

Difrakční rentgenogram látky získané kalcinací boralitu D v H^+ formě má významné čáry uvedené v dále uváděné tabulce č. 4.

Borality jsou velmi stálé látky, jak již bylo uvedeno, a to nejen při působení vysokých teplot, ale i při působení vodní páry.

Tyto borality připravené postupem podle uvedeného vynálezu, zejména borality A, B, C a D, je možno použít pro katalytické reakce nebo procesy adsorpce, přičemž je možno použít tyto borality jako takové v připravené formě nebo rozptýlené na více nebo méně inertním nosičovém materiálu, který se ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu vybere ze skupiny zahrnující oxidy křemičité, oxidy hlinité a jílovité materiály. Tyto látky je možno použít pro nejruznější reakce, jak ještě bude uvedeno a ilustrováno v příkladech části.

V dalším budou uvedeny praktické příklady provedení postupu podle vynálezu, které mají za účel tento postup blíže ilustrovat, aniž by nějak omezovaly podstatu uvedeného řešení. Rovněž budou připojeny praktické příklady využití látek připravených tímto postupem podle vynálezu.

Příklad 1

V tomto příkladu bude ilustrován postup přípravy boralitu A.

Při provádění postupu podle tohoto příkladu bylo do skleněné nádoby (z pyrexového skla) udržované pod atmosférou neobsahující oxid uhličitý, vloženo 132 gramů 25%ního vodného roztoku tetramethylamoniumhydroxidu (koncentrace v procentech hmotnosti), ke kterému bylo za míchání přidáno 18,6 gramu kyseliny borité.

Po dokončení rozpouštění bylo za stálého míchání přidáno 187,5 gramu tetraethylorthokřemičitanu.

Potom byla takto vzniklá reakční směs za stálého míchání zahřáta na teplotu $60^\circ C$, přičemž postupně vznikala bílá sraženina mléčného charakteru. Ethanol, vznikající hydrolýzou tetraethylorthokřemičitanu, byl průběžně odstraňován.

Po dvanácti hodinách byl alkohol zcela odstraněn, přičemž potom bylo přidáno 0,18 gramu hydroxidu draselného a destilovaná voda do celkového objemu asi 300 mililitrů. V tomto stadiu byla reakční směs převedena do statického autoklávu, který byl vyložen teflonem, přičemž potom bylo zahájeno hydrotermální zpracování při teplotě $145^\circ C$, které probíhalo po dobu 12 dní. Získaný produkt byl potom ponechán zchladnout na teplotu místnosti, shromážděn na filtru, pečlivě promyt destilovanou vodou a potom vysušen při teplotě $120^\circ C$.

Takto získaný produkt byl tvořen krystaly o průměrné velikosti přibližně 0,1 až $0,5 \mu m$.

Část takto získaného vzorku byla kalcinována při teplotě $750^\circ C$.

Takto získaný produkt je možno charakterizovat molárním poměrem $SiO_2 : B_2O_3 = 11$. Difrakční rentgenogram H^+ formy odpovídá údajům uvedeným v tabulce č. 1.

Infračervené spektrum vykazovalo charakteristický pás pro bor, který se nevyskytuje u běžných zeolitů, v oblasti 921 cm^{-1} .

Příklad 2

V tomto příkladu provedení bude ilustrován postup přípravy boralitu A s použitím koloidního oxidu křemičitého.

V tomto příkladu se postupovalo stejným způsobem jako v příkladu 1 včetně pořadí prováděných operací, přičemž bylo do skleněné nádoby (pyrexové sklo) vloženo 210 gramů roztoku tetramethylamoniumhydroxidu o koncentraci 25 % hmotnostních, 27 gramů kyseliny borité H_3BO_3 a 240 gramů koloidního oxidu křemičitého o koncentraci 40 procent hmotnostních.

Takto připravená směs byla míchána po dobu 1 hodiny, přičemž byla zahřáta na teplotu $80^\circ C$, načež byla umístěna do titanového autoklávu o objemu 1 litr, který byl opatřen míchací jednotkou. Hydrotermální zpracování bylo prováděno po dobu 10 dní při teplotě $150^\circ C$ a při tlaku, který se tvořil samovolně v autoklávu.

Tímto shora uvedeným postupem byl získán krystalický produkt, který byl shromážděn na filtru, promyt, vysušen a žíhán po dobu 6 hodin při teplotě $750^\circ C$. Tento produkt vykazoval difrakční rentgenogram, který je uveden v dále uváděné tabulce č. 1, a infračervený pás v oblasti 917 cm^{-1} .

Kromě toho měl tento produkt následující charakteristiky:

skutečná hustota	2,19 g/cm^3
(heliová metoda)	
kyselost (chlorid cesný)	pH 2,4
poměr $SiO_2 : B_2O_3$	12,3

Příklad 3

V tomto příkladu provedení bude ilustrován postup přípravy porézního krystalického boralitu typu B.

Podle tohoto příkladu bylo za podmínek stejných jako v příkladu 2 do reakce uvedeno 110 gramů roztoku tetraethylamoniumhydroxidu o koncentraci 25 % hmotnosti, dále 12 gramů kyseliny borité a 100 gramů 40 %ního koloidního roztoku oxidu křemičitého.

Hydrotermální zpracování bylo podle tohoto příkladu prováděno po dobu 9 dní při teplotě $150^\circ C$ ve statickém autoklávu o objemu 300 mililitrů, který byl vyložen teflonem.

Takto získaný krystalický produkt byl po

filtraci, promytí, sušení a žihání tvořen kulovitými částicemi o středním průměru 1,3 μm .

U takto získaného produktu byl chemickou analýzou zjištěn molární poměr $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 6,86$. Rentgenové spektrum H^+ formy, která byla podrobena kalcinování při teplotě 550 °C, odpovídalo údajům uvedeným v tabulce č. 2, která je uváděna dále. Infračervené spektrum vykazovalo charakteristický pás při 921 cm^{-1} .

Specifický povrch, stanovený pomocí dusíku metodou BET, byl 421 m^2/g , objem pórů byl 0,18 cm^3/g , skutečná hustota (heliová metoda) byla 2,32 g/cm^3 , kyselost (měřená metodou s pomocí chloridu cesného) odpovídala pH 1,8.

Příklad 4

V tomto příkladu bude ilustrována příprava boralitu C. Při této přípravě bylo použito stejného postupu jako v příkladu 1, přičemž bylo do reakce uvedeno 90 gramů roztoku tetrapropylamoniumhydroxidu o koncentraci 25 % hmotnosti, 37,5 gramu kyseliny borité, 125 mililitrů destilované vody a 62,4 gramu tetraethylorthokřemičitanu.

Takto připravená směs byla zpracována hydrotermálním způsobem ve stejném autoclávu, který byl použit v postupu podle příkladu 3, při teplotě 160 °C po dobu 11 dní. Po obvyklém zpracování produktu na H^+ formu měly částice produktu olivovitý tvar, přičemž jejich průměrný rozměr se pohyboval v rozmezí od 10 do 15 μm a difrakční rentgenogram odpovídal hodnotám uváděným v následující tabulce č. 3. Infračervený pás se objevil v oblasti 920 cm^{-1} a molární poměr $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$ byl 4.

Příklad 5

V tomto příkladu bylo použito stejného postupu jako v příkladu 4, přičemž bylo do reakce uvedeno v daném pořadí 37,5 gramu kyseliny orthoborité, 250 mililitrů vody, 3 gramy hydroxidu draselného, 180 gramů roztoku tetrapropylamoniumhydroxidu o koncentraci 25 % hmotnostních, 5 gramů bromidu draselného a 124,8 gramu tetraethylorthokřemičitanu.

Potom byla tato směs vložena do autoclávu, který byl stejného provedení jako v postupu podle příkladu 2, přičemž bylo provedeno hydrotermální zpracování, které bylo prováděno po dobu 6 dní při teplotě 175 stupňů Celsia. Po obvyklém zpracování na H^+ formu byl získán produkt s kulovitými částicemi, jehož difrakční rentgenogram odpovídal boralitu C, a tento difrakční rentgenogram je uveden v tabulce III. Infračervený pás se objevil při 915 cm^{-1} a molární poměr $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$ odpovídal 11,2.

Skutečná hustota (zjišťovaná heliovou metodou) byla 2,36 g/cm^3 , specifický povrch (stanovený metodou BET s dusíkem) byl

377 m^2/g , objem pórů činil 0,18 cm^3/g a průměr pórů se pohyboval v rozsahu od 0,5 do 3 nm.

Příklad 6

V tomto příkladu bylo použito stejného postupu jako v příkladu 4, přičemž bylo do reakce uvedeno v daném pořadí 30 gramů tetramethylorthokřemičitanu, 14,6 gramu triethylborátu, 1 100 gramů vody, 80 gramů tetrapropylamoniumhydroxidu (o koncentraci 25 % hmotnostních) a 2 gramy hydroxidu draselného. Krystalizace byla prováděna po dobu 6 dní při teplotě 190 °C, přičemž promývání a následující operace byly stejné jako v příkladu 4.

Rentgenové spektrum H^+ formy, kalcinované při teplotě 550 °C odpovídalo boralitu C, přičemž toto spektrum je charakterizováno v tabulce č. 3. Molární poměr $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$ byl 17 a specifický povrch, stanovený metodou BET, byl 380 m^2/g .

Příklad 7

V tomto příkladu provedení bude ilustrován postup přípravy boralitu C. V tomto příkladu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 4, přičemž bylo do reakce uvedeno v daném pořadí 130 gramů tetraethylorthokřemičitanu, 15 gramů kyseliny borité, 250 mililitrů vody, 70 gramů tetrapentylamoniumhydroxidu ve 250 mililitrech vody a 5 gramů hydroxidu draselného v 50 mililitrech vody.

Takto získaná směs byla míchána po dobu 24 hodin při teplotě 60 až 80 °C a potom byla převedena do jednolitrového titanového autoclávu, který byl vybaven míchadlem, a v tomto autoclávu bylo prováděno zpracování po dobu 12 dní při teplotě 165 °C. Produkt, kalcinovaný při teplotě 550 °C, vykazoval difrakční rentgenogram odpovídající boralitu C, přičemž tento rentgenogram je uveden v tabulce č. 3.

Molární poměr $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$ odpovídal 13,9.

Příklad 8

V tomto příkladu bude ilustrován postup přípravy boralitu C. Podle tohoto provedení bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 4, přičemž bylo do reakce uvedeno 88,7 gramu tetraethylamoniumhydroxidu (roztok o koncentraci 20 % hmotnostních), 4,15 gramu kyseliny borité H_3BO_3 , 62,5 gramu tetraethylorthokřemičitanu. Z takto získaného čirého roztoku byl při teplotě v rozmezí od 60 až 80 °C oddestilován ethanol, aniž by byla pozorována tvorba gelu. Získaná směs byla převedena do 250 mililitrového autoclávu z nerezavějící oceli, přičemž hydrotermální zpracování bylo prováděno po dobu 10 dní při teplotě 150 °C.

Za výše uvedených podmínek vznikl kom-

paktní gel, který byl suspendován ve 100 mililitrech destilované vody, přičemž potom bylo přidáno 2,5 gramu hydroxidu draselného a směs byla za míchání zahřáta na teplotu 80 °C, přičemž byla odpařena voda a objem byl upraven na 250 mililitrů. Tento postup je možno popřípadě opakovat až do dosažení mléčného vzhledu gelu.

Tento gel byl potom opět převeden do autoklávu, kde byl ponechán po dobu 15 dní při teplotě 175 °C, přičemž potom se postupovalo stejným způsobem jako v příkladu 4.

Difrakční rentgenogram H^+ formy produktu, kalcinovaného při teplotě 550 °C, odpovídal údajům uvedeným v následující tabulce č. 3, které odpovídají boralitu C.

Poměr $SiO_2 : B_2O_3$ v konečném produktu byl podle tohoto provedení 12,1.

Příklad 9

V tomto příkladu bude ilustrován postup přípravy boralitu C z ethylendiaminu.

Při provádění tohoto postupu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 2, přičemž bylo do reakce uvedeno 4,25 gramu hydroxidu sodného, 120 mililitrů vody, 6 gramů kyseliny borité H_3BO_3 , 85 gramů ethylendiaminu a 50 gramů koloidního oxidu křemičitého o koncentraci 40 % hmotnostních.

Hydrotermální zpracování bylo prováděno při teplotě 175 °C po dobu 9 dní v autoklávu vyloženém teflonem o objemu 300 mililitrů.

Difrakční rentgenogram H^+ formy produktu, kalcinovanému při teplotě 550 °C, odpovídal údajům uvedeným v tabulce č. 3, které odpovídají boralitu C. Molární poměr $SiO_2 : B_2O_3$ v takto připraveném produktu odpovídal 11,3.

Příklad 10

V tomto příkladu bude ilustrován postup přípravy boralitu D. Při tomto postupu přípravy boralitu D bylo použito stejného postupu přípravy jako v příkladu 1, přičemž bylo do reakce uvedeno 225 gramů roztoku tetrabutylamoniumhydroxidu o koncentraci 40 % hmotnostních, 20 gramů kyseliny borité, 200 gramů tetraethylorthokřemičitanu, 0,2 gramu hydroxidu draselného a po oddestilování ethanolu byla přidána destilovaná voda pro doplnění objemu na 1 liter.

Hydrotermální zpracování bylo prováděno v titanovém autoklávu, který byl opatřen míchadlem, po dobu 12 hodin při teplotě 165 °C.

Takto získaný krystalický produkt v H^+ formě, kalcinované při teplotě 550 °C, byl analyzován, přičemž difrakční rentgenogram odpovídal boralitu D, jak je uvedeno v následující tabulce č. 4. Infračervené spektrum vykazovalo pás při 919 cm^{-1} , který je charakteristický pro bor. Specifický povrch

{zjišťovaný metodou BET pomocí dusíku) byl u tohoto produktu 415 m^2/g a objem pórů byl 0,18 cm^3/g .

Molární poměr $SiO_2 : B_2O_3$ byl u tohoto produktu 4,8.

Příklad 11

V tomto příkladu bylo postupováno stejným způsobem jako v postupu podle příkladu 10, přičemž bylo do reakce uvedeno 113 gramů tetrabutylamoniumhydroxidu o koncentraci 40 % hmotnostních, 10 gramů kyseliny borité a 75 gramů koloidního oxidu křemičitého o koncentraci 40 % hmotnostních.

Hydrotermální zpracování bylo prováděno po dobu 12 dní při teplotě 150 °C v autoklávu vyloženém teflonem.

U takto získaného produktu, který byl v krystalické H^+ formě, přičemž byl kalcinován při teplotě 550 °C, byl molární poměr $SiO_2 : B_2O_3$ 10,4, a dále tento produkt vykazoval difrakční rentgenogram, který je uvedený v tabulce č. 4. Infračervené spektrum vykazovalo charakteristický pás při 918 cm^{-1} .

Specifický povrch {zjišťovaný metodou BET pomocí dusíku} byl u tohoto produktu 335 m^2/g a objem pórů odpovídal 0,155 cm^3/g .

V dalších příkladech bude ilustrováno použití syntetických modifikovaných materiálů na bázi oxidu křemičitého a oxidu boritého připravených postupem podle uvedeného vynálezu pro různé reakce.

Příklad 12

V tomto příkladu bude ilustrováno použití syntetického modifikovaného materiálu na bázi oxidu křemičitého a oxidu boritého, získaného postupem podle uvedeného vynálezu, pro konverzi methylterc.butyletheru.

Podle tohoto příkladu byly do elektricky vyhřívaného trubkového reaktoru o vnitřním průměru 8 milimetrů vloženy 3 mililitry katalyzátoru na bázi boralitu A, který byl připraven postupem podle příkladu 1, o velikosti částic prošlých sítím s počtem ok v rozmezí od 19 do 100 na cm^2 .

Pomocí dávkovacího čerpadla byl do reaktoru nadávkován methylterc.butylether, který byl předeřhřát průchodem předeřhřívací zónou.

Za reaktorem byl umístěn kontrolní tlakový ventil, kalibrovaný na tlak 0,6 MPa, s příslušným způsobem vyhřívaným zařízením na odebrání vzorků, které po snížení tlaku umožnilo zavést výstupní proud z reaktoru do plynového chromatografu.

Methylterc.butylether byl přiváděn při teplotách uvedených v tabulce č. 5, přičemž průtokové množství odpovídalo 6 cm^3/h , tj. prostorová rychlost kapalná fáze byla 2 h^{-1} . Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 5.

Příklad 13

Podle tohoto provedení bylo postupováno stejně jako v příkladu 12, přičemž do stejného reaktoru byly nadávkovány 3 mililitry katalyzátoru na bázi boralitu B, připraveného podle příkladu 3, o velikosti částic prošlých sítím s počtem ok 100 až 400 na cm^2 . Potom byl za tlaku 0,6 MPa proveden stejný postup jako v příkladu 12, přičemž byly získány výsledky, které jsou uvedeny v následující tabulce č. 6.

Příklad 14

V tomto postupu bylo postupováno stejným způsobem jako v příkladu 12, přičemž do stejného reaktoru byly vloženy 2 mililitry katalyzátoru na bázi boralitu C, který byl připraven postupem podle příkladu 4, o velikosti částic prošlých sítím s počtem ok 6–19 na cm^2 . Stejným způsobem jako v příkladu 12 byl přiváděn methylterc.butyl-

ether, přičemž postup byl prováděn po několik hodin za účelem zjišťování konstantnosti katalytické aktivity v průběhu provádění tohoto postupu.

Postup byl prováděn v reaktoru při teplotě 150 °C a za tlaku 0,6 MPa, přičemž prostorová rychlost kapalné fáze byla 2 h^{-1} . Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 7.

Příklad 15

V tomto příkladu byl prováděn stejný postup jako v příkladu 12, přičemž byly do stejného reaktoru vloženy 3 mililitry (tzn. 1,35 gramu) boralitu D, který byl připraven postupem podle příkladu 10, o velikosti částic prošlých sítím s počtem ok v rozmezí od 100 do 400 na cm^2 .

Methylterc.butylether byl přiváděn za podmínek uvedených v následující tabulce č. 8, kde jsou také uvedeny výsledky tohoto postupu.

Tabulka 1

Boralit typu A

Interplanární vzdálenost d (nm)	Relativní intenzita
0,882	M
0,825	S
0,652	M
0,612	M
0,561	MW
0,532	W
0,442	MW
0,427	MW
0,409	MW
0,409	MW
0,402	MW
0,392	MW
0,383	M
0,347	W
0,342	W
0,327	MW
0,288	W
0,274	W
0,247	W

Poznámky:

VS = velmi silná

S = silná

MW = středně slabá

W = slabá

Se změnou molárního poměru $\text{Si}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$, teploty kalcinace a charakteru přítomného

kationtu lze pozorovat mírné změny tabulovaných hodnot.

Boralit typu B

Tabulka č. 2

Interplanární vzdálenost d (nm)	Relativní intenzita
1,123	S
0,652	W
0,598	W
0,408	W
0,390	MW
0,346	S
0,326	MW
0,305	MW
0,298	W
0,265	MW
0,205	W
	W

Poznámky:

VS = velmi silná
 S = silná
 MW = středně slabá
 W = slabá

Se změnou molárního poměru $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$, teploty kalcinace a charakteru přítomného kationtu lze pozorovat mírné změny tabulovaných hodnot.

Boralit typu C

Tabulka č. 3

Interplanární vzdálenost d (nm)	Relativní intenzita
1,109	VS
0,994	S
0,967	MW
0,666	W
0,633	MW
0,596	MW
0,567	MW
0,555	MW
0,533	MW
0,500	W
0,495	W
0,458	W
0,434	W
0,424	W
0,398	W
0,383	MW
0,380	W
0,373	S
0,370	S
0,363	MW
0,346	M
0,342	MW
0,333	W
0,329	W
0,323	W
0,303	W
0,297	W
0,293	MW
0,272	MW
0,259	W
0,248	W
0,241	W
0,238	W
0,200	W
0,198	W
	MW
	MW

Poznámky:

VS = velmi silná

S = silná
 MW = středně slabá
 W = slabá

Se změnou poměru $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$, teploty kalcinace a charakteru přítomného kationtu lze

pozorovat mírné změny tabelovaných hodnot.

Tabulka č. 4

Boralit typu D

Interplanární vzdálenost d (nm)	Relativní intenzita
1,112	VS
1,000	S
0,667	W
0,636	W
0,597	M
0,556	MW
0,499	MW
0,459	W
0,434	W
0,383	S
0,370	M
0,362	W
0,346	W
0,333	W
0,304	W
0,297	MW
0,250	W
0,248	W
0,200	MW

Poznámky:

VS = velmi silná
S = silná
MW = středně slabá
W = slabá

Se změnou molárního poměru $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$, teploty kalcinace a charakteru přítomného kationtu lze pozorovat mírné změny tabelovaných hodnot.

Tabulka č. 5

Katalyzátor: boralit typu A

tlak: 0,6 MPa

prostorová rychlost kapalně fáze: 2 h^{-1}

Číslo pokusu	Teplota reaktoru (°C)	Konverze methylterc.-butyletheru (%)	Získaný methanol (%)	Získaný 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

Tabulka č. 6

Katalyzátor: boralit typu B

tlak: 0,6 MPa

Číslo pokusu	Teplota reaktoru (°C)	Prostorová rychlost (h^{-1})	Konverze methylterc.-butyletheru (%)	Získaný methanol (%)	Získaný isobuten (%)
1	160	2	93,7	99,8	99,3
2	170	2	99,3	99,1	99,0
3	170	4	98,2	99,6	99,1
4	150	4	96,1	99,9	99,6

Tabulka č. 7

Katalyzátor: Boralit typu C
tlak: 0,6 MPa
prostorová rychlost: 2 h⁻¹
teplota reaktoru: 150 °C

Číslo pokusu	Časový interval (h)	Konverze methylterc. butyletheru (%)	Získaný methanol (%)	Získaný isobuten (%)
1	1	97,6	99,7	99,4
2	2	95,9	99,9	99,5
3	5	96,9	99,9	99,6
4	24	94,5	99,9	99,6
5	25	96,8	99,9	99,7
6	26	95,8	99,9	99,7

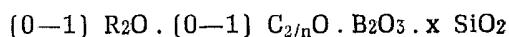
Tabulka č. 8

Katalyzátor: Boralit typu D
tlak: 0,6 MPa

Číslo pokusu	Teplota reaktoru (°C)	Prostorová rychlost (h ⁻¹)	Konverze methylterc.-butyletheru (%)	Získaný methanol (%)	Získaný isobuten (%)
1	136	2	96,3	99,9	99,9
2	136	4	75,3	99,9	99,9
3	150	4	96,5	99,9	99,8

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy syntetického modifikovaného materiálu na bázi oxidu křemičitého a oxidu boritého obecného složení



ve kterém znamená

R část z použité organické báze ze skupiny tetraalkylamonných kationtů nebo dusíkový kation odvozený od aminu

C je kation H⁺, NH₄⁺ nebo kov o valenci n,

x je číslo rovné nebo vyšší než 4, ve výhodném provedení až 1 000, vyznačující se tím, že se do reakce uvádí derivát křemíku na bázi oxidu křemičitého nebo tetraalkylorthokřemičitanu s derivátem boru, jako je kyselina boritá, trialkylborát, boritany, v přítomnosti chelátotvorného činidla vybraného ze skupiny zahrnující tetraalkylamonné sloučeniny a slouče-

niny s aminovou funkcí, za hydrotermálních podmínek v uzavřeném prostředí při hodnotě pH v rozmezí od 9 do 14 a při teplotě v rozmezí od 110 do 220 °C, po dobu 1 až 30 dní, případně v přítomnosti mineralizačního činidla vybraného ze skupiny zahrnující hydroxidy a halogenidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, přičemž se získaná látka zfiltruje, promyje, vysuší a kalcinuje při teplotě v rozmezí od 400 do 900 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že derivátem křemíku je organický derivát křemíku.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že derivátem boru je organický derivát boru.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že chelátotvorným činidlem je ethylen-diamin.