



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8301590**

⑲ NL

⑤4 **Synthetische, kristallijne en poreuze materialen die silicium- en boriumoxyden bevatten, werkwijzen voor hun bereiding en hun toepassingen.**

⑤1 Int.Cl.³: C01B 33/28, B01J 29/04.

⑦1 Aanvrager: SNAM PROGETTI S.p.A. te Milaan, Italië.

⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8301590.

②2 Ingediend 4 mei 1983.

③2 Voorrang vanaf 7 mei 1982.

③3 Land van voorrang: Italië (IT).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 2113282 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 1 december 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Synthetische, kristallijne en poreuze materialen die silicium- en boriumoxyden bevatten, werkwijzen voor hun bereiding en hun toepassingen.

De uitvinding heeft betrekking op synthetische materialen die silicium- en boriumoxyden bevatten met een poreuze en kristallijne structuur van een zeolitische aard, werkwijzen voor hun bereiding en hun toepassingen.

5 Synthetische materialen op basis van silicium- en boriumoxyden zijn bekend.

In het Belgische octrooischrift 877.205 worden vier synthetische materialen beschreven, die bestaan uit silicium- en boriumoxyden met een kristallijne en poreuze structuur, hun bereiding en hun toepassing.

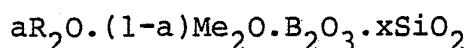
10 Deze materialen, genoemd Boraliet A, Boraliet B, Boraliet C en Boraliet D zijn vervaardigd met aanwezige organische stoffen, bij voorkeur tetra-alkylammoniumionen, die het effect bezitten dat zij de synthese richten naar de gewenste structuur.

Dergelijke kationen zijn tetramethylammonium voor Boraliet A, tetra-ethylammonium voor Boraliet B, tetra-ethylammonium of tetra-propylammonium of een kation dat afkomstig is van ethylnediamine voor Boraliet C en tetrabutylammonium voor Boraliet D.

Op verrassende wijze is nu een nieuwe Boraliet-familie gevonden, Boralieten E genoemd, die bereid worden door voor de synthese een mengsel van tetra-alkylammoniumbasen of gemengde tetra-alkylammoniumbasen toe te passen.

25 De ter verkrijging van Boralieten E toe te passen ammoniumbasen zijn mengsels van tetramethyl- en tetrabutylammoniumhydroxyde in verschillende verhoudingen, of gemengde basen zoals tributylmethylammoniumhydroxy, dimethyldibutylammoniumhydroxyde en butyltrimethylammoniumhydroxyde.

30 De boralieten van de E-familie kunnen in water-vrije toestand, uitgedrukt in de molverhoudingen van de oxyden, worden weergegeven met de volgende formule:



waarin a een waarde tussen 0 en 1, x een waarde tussen 30 en 120, R het bovengenoemde quaternaire ammoniumkation (kationen), en Me een kation zoals H^+ of NH_4^+ of een alkali-metaalion voorstelt.

De synthetische materialen volgens de onderhavige uitvinding zijn volgens Röntgenanalyse kristallijn. Deze analyse is uitgevoerd met behulp van een poederdiffraktometer voorzien van een elektronische puls-telinrichting, waarbij CuK α stralen worden toegepast. Voor het berekenen van de intensiteiten zijn de piekhoogten gemeten en weergegeven als percentage ten opzichte van de hoogte van de meest intense piek.

Het Röntgendiffraktiespectrum van de Boraliëten E lijkt op dat van de Boraliëten C ten aanzien van de waarden van de netvlakafstanden, d, doch belangrijke veranderingen worden waargenomen in de intensiteitsverhoudingen in vergelijking met de Boraliëten C. Meer in het bijzonder wordt in het spectrum van Boraliëten E waargenomen dat de intensiteit van een aantal kenmerkende reflekties van Boraliëten C lager is ten opzichte van de andere, die hun kenmerkende intensiteiten behouden. Geen enkel monster van Boralië E toont het totaal ontbreken van dergelijke reflekties.

Juist vanwege de variabiliteit in het Röntgen-diffraktiespectrum wordt van een boraliëtfamilie gesproken in plaats van een enkele verbinding.

De in het bovengenoemde verschijnsel aanwezige voor-naamste reflekties worden gekenmerkt door de volgende waarden voor d:

30	9.65 $\pm$ 0.10 Å
	6.32 $\pm$ 0.07 Å
	5.67 $\pm$ 0.07 Å
	4.24 $\pm$ 0.005 Å
	3.98 $\pm$ 0.05 Å
35	3.73 $\pm$ 0.05 Å
	3.63 $\pm$ 0.05 Å
	3.42 $\pm$ 0.05 Å

8301590

$$2.93 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

Om een kwantitatieve indruk van het verschijnsel te geven is de verhouding van de intensiteit van de reflectie bij $d = 3,63 \pm 0,05 \text{ \AA}$ (I_1) ten opzichte van de reflectie met overanderde intensiteit bij $d = 3,83 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (I_2) gekozen.

- 5 In Boraliet C is de verhouding I_1 ten opzichte van I_2 kenmerkend genoeg, ongeveer 0,40. Bij de Boralieten E is deze verhouding lager en kan afnemen tot waarden van ongeveer 0,1.

In elk afzonderlijk Boraliet E is de afname van de intensiteit uitgedrukt als percentage, voor alle, bovengenoemde reflecties hetzelfde, terwijl de grootte van het verschijnsel varieert van het ene produkt tot het andere.

Tabel A toont een vergelijking tussen het Röntgen-diffraktiespectrum van een Boraliet E (verkregen volgens de werkwijze van het hierna volgende voorbeeld IV) en het
15 overeenkomende spectrum van een kenmerkend Boraliet C (bereid volgens het Belgische octrooischrift 877.205). Beide spectra hebben betrekking op produkten in de H^+ vorm, dat wil zeggen produkten die 6 uren zijn gecalcineerd bij 550°C , onderworpen aan ionenuitwisseling met ammoniumacetaat en nogmaals 6
20 uren gecalcineerd bij 550°C .

Onbelangrijke variaties van het spectrum van tabel A kunnen zijn ontstaan door veranderingen van de Si/B-verhouding, de calcinerings temperatuur of de aanwezigheid van kationen

25

TABEL A

Boraliet C			Boraliet E		
2 θ	d (Å)	Rel.Int.	2 θ	d (Å)	Rel.Int.
8.00	11.05	100	7.99	11,06	100
8.89	9.95	47	8.87	9.97	48
30 9.17	9.64	16	9.15	9.66	5
9.93	8.91	1.2	9.91	8.93	0.7
12.00	7.37	1.1	11.98	7.39	0.8
12.61	7.02	0.7	12.59	7.03	0.3
13.31	6.65	3.7	13.29	6.66	3.7
35 14.03	6.31	9	14.00	6.32	2.5
14.89	5.95	11	14.86	5.96	11

8301590

	15.65	5.66	6.6	15.63	5.67	2
	16.01	5.54	6.9	15.99	5.54	6.6
	16.65	5.32	1.4	16.63	5.33	0.5
	17.40	5.10	1	17.37	5.11	0.7
5	17.78	4.988	2.6	17.75	4.997	2.6
	17.93	4.947	3.3	17.89	4.957	2.8
	18.33	4.804	0.4	18.29	4.850	0.2
	19.39	4.578	2.7	19.34	4.589	2.5
	20.07	4.424	0.6	19.99	4.442	0.5
10	20.51	4.330	3.8	20.46	4.341	3.5
	20.98	4.234	6.7	20.93	4.244	1.6
	21.90	4.058	0.8	21.82	4.073	0.5
	22.33	3.981	2.6	22.32	3.983	1.2
	23.23	3.829	40	23.19	3.835	36
15	23.44	3.795	31	23.38	3.805	26
	23.86	3.729	14	23.82	3.735	7
	24.07	3.697	20	24.03	3.703	19
	24.57	3.623	16	24.52	3.630	6
	24.93	3.572	1.3	24.85	3.583	1.8
20	25.74	3.461	2.2	25.69	3.468	2.3
	26.05	3.420	4.2	26.00	3.427	1.4
	26.41	3.375	1.4	26.34	3.383	1.5
	26.79	3.328	3.1	26.72	3.336	2.7
	27.11	3.289	4.2	27.00	3.302	2.4
25	27.67	3.224	1.4	27.55	3.238	0.8
	28.26	3.158	0.8	28.17	3.168	0.7
	28.63	3.118	1.2	28.56	3.125	0.5
	29.47	3.031	5	29.39	3.039	4
	30.14	2.965	4.5	30.06	2.973	4.2
30	30.57	2.924	3.1	30.50	2.931	1.1
	31.42	2.847	0.9	31.36	2.852	0.7
	32.35	2.767	0.5	32.36	2.775	0.4
	32.97	2.717	1.9	32.90	2.722	0.4
	33.62	2.666	0.4	33.54	2.672	0.1
35	33.94	2.641	0.4	33.86	2.647	0.3
	34.61	2.592	2	34.51	2.599	1.4
	34.86	2.574	0.9	34.78	2.579	0.2
	35.12	2.555	0.8	35.04	2.561	0.3

8301590

	35.40	2.536	0.5	35.32	2.541	0.5
	35.92	2.500	1.2	35.86	2.504	0.9
	36.30	2.475	1.9	36.24	2.479	1.4
	37.42	2.403	1.1	37.36	2.407	0.8
5	37.77	2.382	1.4	37.68	2.387	0.8
	43.35	2.000	3.5	45.23	2.005	3
	45.79	1.982	3.6	45.65	1.987	2.4
	46.79	1.941	0.8	46.67	1.946	0.3
	47.77	1.904	0.9	47.61	1.910	0.5
10	48.92	1.862	1	48.80	1.866	0.8

De werkwijze ter bereiding van de Boralieten E omvat dat men onder hydrothermale omstandigheden een siliciumverbinding, een boriumverbinding, een mengsel van tetramethylammonium en tetrabutylammoniumhydroxyde in bepaalde verhoudingen of, anderzijds, een gemengde quaternaire base van methylbutylammoniumhydroxyde, zoals hierboven omschreven, desgewenst met een aanwezig alkalimetaalhydroxyde of ammoniumhydroxyde laat reageren, bij een pH tussen 9 en 14, een temperatuur tussen 100°C en 220°C en gedurende een tijd die varieert van 2 dagen tot 30 dagen.

Tabel B toont de molverhoudingen tussen de reactiebestanddelen.

TABEL B

				Voorkeursgebied
25	Molverhouding	SiO ₂ /B ₂ O ₃	0.5:30	1:15
	Molverhouding	R/SiO ₂	0.05:30	0.1:0.3
	Molverhouding	H ₂ O/SiO ₂	10:50	20:40
	Molverhouding	Me/SiO ₂	0:0,5	0.01:0.4

De molverhouding van het tetramethylammoniumkation ten opzichte van het tetrabutylammoniumkation wordt, in het geval dat een dergelijk mengsel wordt toegepast, bij voorkeur gekozen tussen 0,3 en 3.

De siliciumverbindingen worden gekozen uit ofwel tetra-alkylorthosilicaten, zoals tetra-ethylorthosilicaat en tetramethylorthosilicaat, of uit colloïdale siliciumdioxide, silicagel, natriumsilicaat, aërosil en andere verbindingen.

De boriumverbindingen kunnen worden gekozen uit

trialkylboraten, tetra-alkylboraten, boorzuur, natriumboraat en borax.

De keuze van de silicium- en de boriumverbindingen hangt bovenal af van de hogere of geringere zuiverheid van het materiaal dat men wenst te krijgen.

Boraliëten E kunnen worden toegepast voor katalytische doeleinden of voor absorptietoepassingen, als zodanig of verstrooid op een min of meer inert substraat, dat bij voorkeur wordt gekozen uit siliciumdioxide, aluminiumoxyde en klei-achtige materialen.

Dergelijke Boraliëten kunnen als katalysatoren worden toegepast in veel reakties, zoals die welke zijn weergegeven in het bovengenoemde Belgische octrooischrift 877.205.

De hierna volgende voorbeelden lichten de uitvinding op niet beperkende wijze nader toe.

VOORBEELD I

Dit voorbeeld licht de uitvinding toe van de bereiding van Boralië E.

In een pyrexglas vat dat in een van CO₂ bevrijde atmosfeer wordt gehouden, brengt men achtereenvolgens onder roeren 400 g gedestilleerd water, 90,6 g tributylmethylammoniumhydroxyde in een 40 gew.-%'s waterige oplossing, 8,3 g boorzuur en 0,26 g natriumhydroxyde. Nadat een volledige oplossing is verkregen voegt men, nog steeds onder roeren, 138,6 g tetra-ethylorthosilicaat toe.

Men houdt het reaktiemengsel 5 uren onder roeren op 70°C om ethanol, dat door hydrolyse van tetra-ethylorthosilicaat ontstaat, te verdrijven.

Het aldus verkregen melkachtige gel vult men met gedestilleerd water aan tot 400 ml; men brengt het reaktiemengsel over in een autoclaaf die voorzien is van een roermechanisme en houdt het daarin 60 uren op 160°C onder de druk die door de reakties spontaan ontstaat in de autoclaaf.

Na afkoelen tot kamertemperatuur scheidt men het aldus verkregen produkt af van de moederlogen door centrifugeren, wast met stromend, gedestilleerd water om elke oplosbare verontreiniging te verwijderen en droogt tenslotte

8301590

bij 120°C. Men calcineert een gedeelte van het produkt 6 uren bij 550°C, onderwerpt aan ionenuitwisseling met ammoniumacetaat en calcineert opnieuw 6 uren bij 550°C.

De $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ verhouding in het aldus verkregen materiaal is 60. Het aldus verkregen Boraliet E kan niet alleen worden gekenmerkt door een röntgendiffraktiespectrum dat lijkt op dat van tabel A, doch eveneens door een $I_1:I_2$ verhouding van 0,34, waarin, zoals hierboven is toegelicht, I_1 en I_2 de intensiteiten van de kenmerkende reflekties van het röntgendiffraktiespectrum zijn die overeenkomen met de netvlakafstand d , die voor I_1 gelijk is aan $3,63 \pm 0,05 \text{ \AA}$ respektievelijk voor $I_2: 3,83 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

VOORBEELDEN II tot IX.

Andere Boralieten van de "E" familie kunnen worden bereid volgens de in voorbeeld I weergegeven werkwijze, doch met de verhoudingen tussen de reaktiebestanddelen zoals in de hierna volgende tabel C is weergegeven.

Als siliciumbron is voor voorbeeld VIII colloïdaal siliciumdioxide Ludox A.S. (handelsmerk) met 40% siliciumdioxide op gewichtsbasis toegepaste, terwijl alle andere voorbeelden zijn uitgevoerd onder toepassing van tetra-ethylorthosilicaat als siliciumbron.

Het toegepaste Me-kation was natrium, met als enige uitzonderingen de voorbeelden VIII en IX, waarin ammonium is toegepast.

De toegepaste quaternaire ammoniumbase varieert in de verschillende bereidingen: in voorbeeld II is tributylmethylammoniumhydroxyde (3BIM), in voorbeeld III dibutyldimethylammoniumhydroxyde (2B2M) en in de volgende voorbeelden een mengsel, met verschillende verhoudingen, van tetramethylammoniumhydroxyde (TMA) met tetrabutylammoniumhydroxyde (TBA) toegepast.

De aldus verkregen Boralieten van de E-familie worden bovenal gekenmerkt door de $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$ verhouding en de $I_1:I_2$ verhouding van de netvlakafstanden.

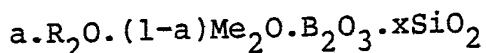
TABEL C

Voorbeeld N° RN ⁺	II 3B1M	III 2B2M	IV TMA TBA =1	V TMA TBA =3	VI TMA TBA =1/3	VII TMA TBA =1	VIII TMA TBA =1	IX TMA TBA =1
SiO ₂ /B ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10	10	2
R/SiO ₂	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.17
Me/SiO ₂	0.10(a)	0.01(a)	0.01(a)	0.01(a)	0.01(a)	0.01(a)	0.20(b)	0.35(b)
H ₂ O/SiO ₂	30	30	30	30	30	30	30	39
Kristallisatie temperatuur °C	165	160	165	165	160	160	160	170
Kristallisatie duur (dagen)	6	6	6	6	6	9	6	15
SiO ₂ /B ₂ O ₃	110	95	57	48	44	41	60	39
I ₁ /I ₂	0.30	0.35	0.18	0.18	0.13	0.16	0.19	0.17

(a) Me = Na⁺(b) Me = NH₄⁺

CONCLUSIES

1. Synthetische, kristallijne en poreuze materialen met een zeolytische aard, die silicium- en boriumoxyden bevatten, en in watervrije toestand overeenkomen met de volgende empirische formule:



waarin a varieert van 0 tot 1, x van 30 tot 120, Me een H^+ kation, of een NH_4^+ -kation of een alkalimetaalkation, R één of meer tetra-alkylammoniumkationen, voorstelt, met het kenmerk, dat de materialen zijn bereid door onder hydrothermale omstandigheden een siliciumverbinding, een boriumverbinding, een mengsel van tetramethylammonium- en tetrabutylammoniumhydroxyde of, anderzijds, een gemengde quaternaire base van methylbutylammoniumhydroxyde, een alkali-metaalhydroxyde of ammoniumhydroxyde dat eventueel aanwezig is, te laten reageren in een molverhouding $SiO_2:B_2O_3^F$, een molverhouding van de reaktiebestanddelen $H_2O:SiO_2$ gekozen tussen 10 en 50, een molverhouding $R:SiO_2$ van de reaktiebestanddelen gekozen tussen 0,05 en 5 en een molverhouding $Me^+:SiO_2$ van de reaktiebestanddelen gekozen tussen 0 en 0,5.

2. Synthetische, kristallijne en poreuze materialen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de materialen een röntgendiffraktiespectrum in de H^+ vorm bezitten dat overeenkomt met de in tabel A van de beschrijving weergegeven gegevens.

3. Synthetische, kristallijne en poreuze materialen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de materialen zijn bereid uitgaande van een $SiO_2:B_2O_3$ molverhouding die is gekozen tussen 1 en 15, een $H_2O:SiO_2$ molverhouding gekozen tussen 20 en 40, een $R:SiO_2$ molverhouding gekozen tussen 0,1 en 0,3 en een $Me:SiO_2$ molverhouding gekozen tussen 0,01 en 0,4.

4. Synthetische, kristallijne en poreuze materialen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de materialen zijn bereid met een tetramethylammoniumkation tot tetrabutylammoniumkationverhouding tussen 0,3 en 3.

F van de reaktiebestanddelen gekozen tussen 0,5 en 30,

8301590

5. Synthetische, kristallijne en poreuze materialen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de materialen zijn bereid bij een temperatuur tussen 100°C en 220°C, een pH tussen 9 en 14 en gedurende een tijd die varieert van 2 dagen tot 30 dagen.
6. Synthetische, kristallijne en poreuze materialen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de siliciumverbinding wordt gekozen uit tetraalkylorthosilicaten, of uit colloïdale siliciumdioxide, silicagel, natrium-silicaat of aërosil.
7. Synthetische, kristallijne en poreuze materialen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de boriumverbinding wordt gekozen uit trialkylboraten, tetraalkylboraten, boorzuur, natriumboraat en borax.
8. Synthetische, kristallijne en poreuze materialen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gemengde quaternaire methylbutylammoniumbase dimethyldibutylammonium is.
9. Synthetische, kristallijne en poreuze materialen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gemengde methylbutylammoniumbase butyltrimethylammoniumhydroxyde is.
10. Synthetische, kristallijne en poreuze materialen volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gemengde quaternaire methylbutylammoniumbase tributylmethylammoniumhydroxyde is.