



**Ausschliessungspatent**

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**209 795**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

**C 01 B 33/20**

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 01 B/ 2507 107  
(31) 21132A/82

(22) 06.05.83  
(32) 07.05.82

(44) 23.05.84  
(33) IT

(71) siehe (73)  
(72) PEREGO, GIOVANNI, IT; FATTORE, VITTORIO, IT; TARAMASSO, MARCO, verstorben  
(73) SNAMPROGETTI S.P.A., MILAN, IT

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SYNTHETISCHEN, KRISTALLINEN, PORESEN BOROSILICATEN MIT ZEOLITHGEFUEGE**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen, kristallinen, porösen Borosilikaten mit Zeolithgefüge. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung einer neuen Klasse von synthetischen, kristallinen, porösen Borosilikaten. Erfindungsgemäß werden Boralithe E, d. h. synthetische, kristalline, poröse, zeolithische Borosilikate, hergestellt durch hydrothermale Umsetzung einer Silicium- und einer Borverbindung und eines Gemischs von Tetramethyl- und Tetrabutylammoniumhydroxid oder eines gemischten quaternären Methylbutylammoniumhydroxids, gegebenenfalls in Gegenwart eines Alkalihydroxids oder Ammoniumhydroxids.

Berlin, den 24.9.1983

APC 01B250 710/7

(62 413/18)

Verfahren zur Herstellung von synthetischen, kristallinen, porösen Borosilikaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft synthetische Materialien auf der Basis von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit poröser kristalliner Struktur eines Zeolithen und ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Synthetische Borosilicate sind bekannt. So hat das nach BE-PS877 205 bekannte Borosilicat ein kristallines, poröses Gefüge. Es sind vier derartig synthetisierte Produkte daraus bekannt, nämlich "Boralith A", "Boralith B", "Boralith C" und "Boralith D", die mit Hilfe von organischen Substanzen, vorzugsweise Tetraalkylammoniumionen, synthetisiert worden sind. Mit deren Hilfe läßt sich die Synthese auf das gewünschte Gefüge einstellen. Für Boralith A wurde Tetramethylammonium, für Botalith B Tetraethylammonium, für Boralith C Tetraethylammonium- oder Tetrapropylammoniumion oder ein von Ethylendiamin abgeleitetes Kation und für Boralith D Tetrabutylammoniumion angewandt.

Ziel der Erfindung

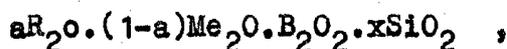
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung einer neuen Klasse von synthetischen, kristallinen, porösen Borosilikaten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Syntheseverfahren und geeignete Reaktionskomponenten aufzufinden.

Erfindungsgemäß konnte eine neue Klasse von "Boralithen", die im folgenden als "Boralithe E" bezeichnet werden, hergestellt werden, die mit Hilfe eines Gemischs von Tetraalkylammoniumbasen oder gemischten Tetraalkylammoniumbasen synthetisiert werden können. Die Ammoniumbasen für die Herstellung von Boralith E sind Gemische von Tetramethyl- und Tetrabutylammoniumhydroxid in verschiedenen Mischungsverhältnissen oder gemischte Basen wie Tributylmethylammoniumhydroxid, Dimethyldibutylammoniumhydroxid und Butyltrimethylammoniumhydroxid.

Die Boralithe E lassen sich in wasserfreiem Zustand durch das Molverhältnis der enthaltenen Oxide mit Hilfe folgender Formel charakterisieren:



worin a zwischen 0 und 1, x zwischen 30 und 120 liegen kann und R quaternäre(s) Ammonium-kation(en) sein kann, während Me ein Kation wie  $H^+$ ,  $NH_4^+$  oder ein Alkaliion bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Produkte sind röntgenkristallin. Die Röntgenanalyse wird zu dieser Bestimmung mit Hilfe eines Pulver-Diffraktometers, ausgestattet mit elektronischem Pulszähler unter Anwendung der  $CuK \alpha$ -Strahlung, vorgenommen. Für die Berechnung der Intensitäten dient die

24.9.1983

AP 250 710/7

(62 413/18)

Höhe der Peaks. Sie werden angegeben in Prozent der Höhe des Peaks oder der Bande höchster Intensität.

Das Röntgenbeugungsspektrum von Boralith E ist ähnlich dem von Boralith C, was die Gitterabstände  $d$  anbelangt, jedoch zeigten sich beträchtliche Variationen in den Intensitätsverhältnissen gegenüber Boralith C. Es kann festgestellt werden, daß in dem Spektrum der Boralithe E die Intensität einer gewissen Anzahl an typischen Reflexionen des Boraliths C gegenüber anderen geringer ist, die ihre charakteristischen Intensitäten behalten. Nicht eine einzige Probe von Boralith E gibt einen Anhaltspunkt für ein vollständiges Verschwinden derartiger Reflexionen (Banden).

Aufgrund der Unterschiedlichkeit im Röntgenbeugungsspektrum ist ein Boralith eher als Boralithgruppe als eine einzige Verbindung zu bezeichnen. Die Banden oder Hauptreflexionen, die beim oben aufgezeigten Phänomen auftreten, können durch folgende Werte der Gitterabstände  $d$  charakterisiert werden:

0,965 ±	0,010 nm
0,632 ±	0,007 nm
0,567 ±	0,007 nm
0,424 ±	0,0005 nm
0,398 ±	0,005 nm
0,373 ±	0,005 nm
0,363 ±	0,005 nm
0,342 ±	0,005 nm
0,293 ±	0,005 nm

24.9.1983

AP 250 710/7

(62 413/18)

Um eine quantitative Vorstellung des Phänomens zu geben, wurde das Verhältnis der Intensität der Reflexion bei  $d = 0,363 \pm 0,005$  nm ( $I_1$ ) zu der Reflexion mit unveränderter Intensität bei  $d = 0,383 \pm 0,005$  nm ( $I_2$ ) ausgewählt. Bei Boralith C ist das Verhältnis  $I_1$  zu  $I_2$  etwa 0,40. Bei Boralithen E liegt dieses Verhältnis tiefer und kann bis auf Werte in der Größenordnung von 0,1 absinken. In jedem einzelnen Boralith E ist die Verringerung der Intensität - ausgedrückt in % - für alle obigen Reflexionen ähnlich, während das Ausmaß dieses Phänomens von Produkt zu Produkt variiert.

Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der Röntgenbeugungsspektren eines Boraliths E - hergestellt nach Beispiel 4 - und dem Spektrum eines typischen Boraliths C - hergestellt nach BE-PS 877 205. Beide Spektren wurden von Produkten in der Wasserstoffform aufgenommen, d. h., sie wurden 6 h bei 550 °C gebrannt mit Ammoniumacetat, einem Ionenaustausch unterworfen und anschließend nochmals 6 h bei 550 °C gehalten.

Geringe Variationen im Spektrum der Tabelle 1 kann aus Variationen des Si/B-Verhältnisses der Brenntemperatur oder der Anwesenheit von Kationen beruhen.

Tabelle 1

Boralith C			Boralith E		
$2\theta$	d (nm)	Rel. Int.	$2\theta$	d (nm)	Rel.Int.
8,00	1,105	100	7,99	1,106	100
8,89	0,995	47	8,87	0,997	48
9,17	0,964	16	9,15	0,966	5

Tabelle I (Fortsetzung)

9,93	0,891	1,2	9,91	0,893	0,7
12,00	0,738	1,1	11,98	0,739	0,8
12,61	0,702	0,7	12,59	0,703	0,3
13,31	0,665	3,7	13,29	0,666	3,7
14,03	0,631	9	14,00	0,632	2,5
14,89	0,595	11	14,86	0,596	11
15,65	0,566	6,6	15,63	0,567	2
16,01	0,554	6,9	15,99	0,554	6,6
16,65	0,532	1,4	16,63	0,533	0,5
17,40	0,510	1	17,37	0,511	0,7
17,78	0,4988	2,6	17,75	0,4997	2,6
17,93	0,4947	3,3	17,89	0,4957	2,8
18,33	0,4840	0,4	18,29	0,4850	0,2
19,39	0,4578	2,7	19,34	0,4589	2,5
20,07	0,4424	0,6	19,99	0,4442	0,5
20,51	0,4330	3,8	20,46	0,4341	3,5
20,98	0,4234	6,7	20,93	0,4244	1,6
21,90	0,4058	0,8	21,82	0,4073	0,5
22,33	0,3981	2,6	22,32	0,3983	1,2
23,23	0,3829	40	23,19	0,3835	36
23,44	0,3795	31	23,38	0,3805	26
23,86	0,3729	14	23,82	0,3735	7
24,07	0,3697	20	24,03	0,3703	19
24,57	0,3623	16	24,52	0,3630	6
24,93	0,3572	1,3	24,85	0,3583	1,8
25,74	0,3461	2,2	25,69	0,3468	2,3
26,05	0,3420	4,2	26,00	0,3427	1,4
26,41	0,3375	1,4	26,34	0,3383	1,5
26,79	0,3328	3,1	26,72	0,3336	2,7
27,11	0,3289	4,2	27,00	0,3302	2,4

Tabelle 1 (Fortsetzung)

27,67	0,3224	1,4	27,55	0,3238	0,8
28,26	0,3158	0,8	28,17	0,3168	0,7
28,63	0,3118	1,2	28,56	0,3125	0,5
29,47	0,3031	5	29,39	0,3039	4
30,14	0,2965	4,5	30,06	0,2973	4,2
30,57	0,2924	3,1	30,50	0,2931	1,1
31,42	0,2847	0,9	31,36	0,2852	0,7
32,35	0,2767	0,5	32,26	0,2775	0,4
32,97	0,2717	1,9	32,90	0,2722	0,4
33,62	0,2666	0,4	33,54	0,2672	0,1
33,94	0,2541	0,4	33,86	0,2647	0,3
34,61	0,2592	2	34,51	0,2599	1,4
34,86	0,2574	0,9	34,78	0,2579	0,2
35,12	0,2555	0,8	35,04	0,2561	0,3
35,40	0,2536	0,5	35,32	0,2541	0,5
35,92	0,2500	1,2	35,86	0,2504	0,9
36,30	0,2475	1,9	36,24	0,2479	1,4
37,42	0,2403	1,1	37,36	0,2407	0,8
37,77	0,2382	1,4	37,68	0,2387	0,8
43,35	0,2000	3,5	45,23	0,2005	3
45,79	0,1982	3,6	45,65	0,1987	2,4
46,79	0,1941	0,8	46,67	0,1946	0,3
47,77	0,1904	0,9	47,61	0,1910	0,5
48,92	0,1862	1	48,80	0,1866	0,8

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Boralithe E erfolgt durch hydrothermale Umsetzung einer Silicium-liefernden Substanz, einer Bor-liefernden Substanz und einem Gemisch von Tetramethylammonium- und Tetrabutylammoniumhydroxid in

24.9.1983

AP 250 710/7

(62 413/18)

bestimmten Mengenverhältnissen oder eines gemischten Methylbutylammoniumhydroxids gegebenenfalls in Gegenwart eines Alkalihydroxids oder Ammoniumhydroxid bei einem pH-Wert zwischen 9 und 14 bei einer Temperatur zwischen 100 und 220 °C während 2 bis 30 Tagen.

In Tabelle 2 sind die Molverhältnisse der eingesetzten Reaktionspartner angegeben.

Tabelle 2

		bevorzugt
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 bis 30	1 bis 15
R/SiO <sub>2</sub>	0,05 bis 5	0,1 bis 0,3
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	10 bis 50	20 bis 40
Me/SiO <sub>2</sub>	0 bis 0,5	0,01 bis 0,4

Das Molverhältnis Tetramethylammonium zu Tetrabutylammonium im Falle eines Gemisches liegt bevorzugt zwischen 0,3 und 3.

Die Silicium-liefernde Verbindung kann ein Tetraalkylorthosilikat wie Tetraethylorthosilikat oder Tetramethylorthosilikat sein oder kolloidale Kieselsäure, Kieselgel, Natriumsilikat, Aerosil (durch Flammenhydrolyse hergestellte SiO<sub>2</sub>) od. dgl. sein.

Die Bor-liefernde Verbindung kann ein Trialkylborat, Tetraalkylborat sein oder Borsäure, Natriumborat oder Borax.

Die Auswahl der Silicium- und Bor-liefernden Verbindungen

24.9.1983  
AP 250 710/7  
(62 413/18)

hängt im allgemeinen von der größeren oder geringeren Reinheit des herzustellenden Produktes ab.

Boralithe E lassen sich für katalytische Zwecke oder für Adsorptionsverfahren anwenden, und zwar als solche oder aufgetragen auf einem mehr oder weniger inerten Substrat, vorzugsweise einer Kieselsäure/Tonerde oder eines tonartigen Materials.

Boralithe E lassen sich auch als Katalysatoren für die verschiedensten Reaktionen, wie sie auch beispielsweise in der BE-PS 877 205 erwähnt sind, anwenden.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele weiter erläutert.

#### Beispiel 1

In ein Pyrex-Glasgefäß wurden in einer CO<sub>2</sub>-freien Atmosphäre unter Rühren 400 g destilliertes Wasser, 90,6 g Tributylmethylammoniumhydroxid in 40 gew.-%iger wäßriger Lösung, 8,3 g Borsäure und 0,26 g Natriumhydroxid eingerührt. Nach vollständiger Auflösung wurden 138,6 g Tetraethylorthosilikat eingerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde bei 70 °C unter Rühren 5 h gehalten, wobei Ethanol, der sich durch Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat bildete, abgetrieben wurde.

24.9.1983

AP 250 710/7

(62 413/18)

Das erhaltene milchige Gel wurde mit destilliertem Wasser auf 400 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, dieses dann in einen Autoklaven mit Rührer überführt und darin bei 160 °C 60 h unter dem Druck gehalten, der sich von selbst infolge der Reaktionen einstellt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der erhaltene Feststoff von der Mutterlauge zentrifugiert, mit destilliertem Wasser zur Entfernung löslicher Verunreinigungen gewaschen und schließlich bei 120 °C getrocknet.

Ein Teil dieses Produkts wurde 6 h bei 550 °C gehalten, einem Ionenaustausch mit Ammoniumacetat unterworfen und dann nochmals 6 h bei 550 °C gebrannt.

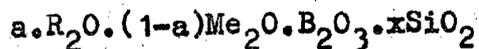
Das Verhältnis SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in dem erhaltenen Produkt betrug 60. Der so erhaltene Boralith E zeichnet sich nicht nur durch ein Röntgenbeugungsspektrum ähnlich dem der Tabelle 1 aus, sondern hat auch in Intensitätsverhältnis I<sub>1</sub> : I<sub>2</sub> von 0,34, wobei I<sub>1</sub> die Intensität im Röntgenbeugungsspektrum bei einem Gitterabstand d 0,363 ± 0,005 nm und für I<sub>2</sub> von 0,383 ± 0,005 nm sind.

#### Beispiele 2 bis 9

Entsprechend Beispiel 1 wurden weitere Boralithe hergestellt, deren Verhältnisse der Reaktionspartner in Tabelle 3 zusammengefaßt sind. Bei Beispiel 6 wurde als Silicium-liefernde Verbindung kolloidale Kieselsäure ("Ludox A.S.") mit 40 Gew.-% SiO<sub>2</sub> angewandt. Bei allen anderen Beispielen wurde jedoch Tetraethylorthosilikat eingesetzt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischen, kristallinen, porösen, zeolithischen Borsilikaten, die in wasserfreiem Zustand der empirischen Formel



entsprechen, worin a 0 bis 1 und x 30 bis 120 beträgt, und Me ein Wasserstoff-, Ammonium- oder Alkaliion ist und R eine oder mehrere Tetraalkylammoniumgruppe(n) bedeutet und in der Wasserstoffform das in Tabelle 1 angegebene Röntgenbeugungsspektrum besitzen, gekennzeichnet dadurch, daß man eine Silicium-liefernde und eine Bor-liefernde Verbindung in Gegenwart eines Gemischs von Tetramethyl- und Tetrabutylammoniumhydroxid oder eines quaternären Methylbutylammoniumhydroxids und gegebenenfalls eines Alkalihydroxids oder Ammoniumhydroxids bei 100 bis 220 °C und einem pH-Wert zwischen 9 und 14 während 2 bis 30 Tagen hydrothermal umsetzt, wobei in dem Ausgangsgemisch das Molverhältnis von  $SiO_2/B_2O_3$  0,5 bis 30, von  $H_2O/SiO_2$  10 bis 50, von  $R/SiO_2$  0,05 bis 5 und von  $Me^+/SiO_2$  0 bis 0,5 beträgt.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man im Ausgangsgemisch ein Molverhältnis von  $SiO_2/B_2O_3$  1 bis 15, von  $H_2O/SiO_2$  20 bis 40, von  $R/SiO_2$  0,1 bis 0,3 und von  $Me/SiO_2$  0,01 bis 0,4 einhält.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß man im Ausgangsgemisch ein Verhältnis der Ionen

24.9.1983

AP 250 710/7

(62 413/18)

Tetramethylammonium zu Tetrabutylammonium 0,3 bis 3 einhält.

4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man als Silicium-liefernde Verbindung Tetraalkylorthosilikat, kolloidale Kieselsäure, Kieselgel, Natriumsilikat oder durch Flammenhydrolyse hergestellte Kieselsäure verwendet.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß man als Bor-liefernde Verbindung ein Trialkylborat oder Tetraalkylborat, Borsäure, Natriumborat oder Borax verwendet.
6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß man als quaternäre Ammoniumbase Dimethyldibutylammoniumhydroxid, Butyltrimethylammoniumhydroxid oder Tributylmethylammoniumhydroxid verwendet.

24.9.1983

AP 250 710/7

(62 413/18)

Das Kation Me war Natrium, nur in den Beispielen 8 und 9 Ammonium.

Die quaternäre Ammoniumbase war in den einzelnen Beispielen unterschiedlich, nämlich Beispiel 2 Tributylmethylammoniumhydroxid (3B1M), in Beispiel 3 Dibutyldimethylammoniumhydroxid (2B2M) und in den folgenden Beispielen ein Gemisch unterschiedlicher Verhältnisse von Tetramethylammoniumhydroxid (TMA) und Tetrabutylammoniumhydroxid (TBA).

Die so erhaltenen Boralithe sind durch das  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis und das Verhältnis der Intensitäten  $I_1 : I_2$  der angegebenen Gitterabstände charakterisiert.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	2	3	4	5	6	7	8	9
RN <sup>+</sup>	3B1M	2B2M	$\frac{TMA}{TBA} = 1$	$\frac{TMA}{TBA} = 3$	$\frac{TMA}{TBA} = \frac{1}{3}$	$\frac{TMA}{TBA} = 1$	$\frac{TMA}{TBA} = 1$	$\frac{TMA}{TBA} = 1$
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	10	10	10	10	10	10	2
R/SiO <sub>2</sub>	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,125	0,25	0,17
Me/SiO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	30	30	30	30	30	30	30	39
Kristallisations- temperatur, °C	165	160	165	165	160	160	160	170
Kristallisations- zeit, Tage	6	6	6	6	6	9	6	15
SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	95	57	48	44	41	60	39
I <sub>1</sub> /I <sub>2</sub>	0,30	0,35	0,18	0,18	0,13	0,16	0,19	0,17

(a) Me = Na<sup>+</sup>

(b) Me = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>