

# PATENTSCHRIFT 144 398

**Ausschlusspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. <sup>3</sup>		
(11)	144 398	(44)	15.10.80	3(51)	C 01 B 33/12 B 01 J 21/08
(21)	AP C 01 B / 213 819	(22)	21.06.79		
(31)	24844 A/78 22638 A/79	(32)	22.06.78 14.05.79	(33)	IT

---

(71) siehe (73)

(72) Taramasso, Marco; Manara, Giovanni; Fattore, Vittorio;  
Notari, Bruno, IT

(73) Snamprogetti S.p.A., Milan, IT

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,  
Wallstraße 23/24

---

(54) Modifizierte kristalline Kieselsäuren und Verfahren zu  
deren Herstellung

---

(57) Die Erfindung betrifft mit zumindest teilweise amphoteren Elementen modifizierte, insbesondere poröse kristalline Kieselsäuren, wobei die modifizierenden Elemente Gitterplätze des Siliciums ersetzen. Die Herstellung dieser modifizierten Kieselsäuren geschieht durch Umsetzung einer Siliciumverbindung und einer Verbindung des amphoteren Elements in Gegenwart einer „gitterbildenden“ Substanz und gegebenenfalls in Gegenwart von Mineralisatoren und anorganischen Basen, wobei die Kristallisation in weniger Stunden bis mehreren Tagen bei 100 bis 220 °C erfolgt. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren eignen sich für die verschiedensten katalytischen Zwecke.

Verfahren zur Herstellung von modifizierten kristallinen  
Kieselsäuren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf synthetische Stoffe auf der Basis von Kieselsäure. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein neues synthetisches Material, das aus einer modifizierten kristallinen Kieselsäure mit hoher spezifischer Oberfläche besteht, so wie auf das Verfahren zu deren Herstellung und auf die Verfahren, in denen dieses neue Material angewandt bzw. eingesetzt werden kann. Die erfindungsgemäßen neuen Stoffe, nachfolgend mit TRS bezeichnet, bestehen aus Kieselsäuren, modifiziert durch Elemente, die in das Kristallgitter eintreten können sowohl als Ersatz für Silicium wie (und) als Salze von Polykieselsäuren in Übereinstimmung mit Beschaffenheit und den relativen Mengen oder Mengenverhältnissen der Reaktionspartner.

Als Elemente, die verwendet werden können, um die oben genannten modifizierten Kieselsäuren zu erhalten, können alle Metallkationen angegeben werden; besonders bevorzugt werden - und sei es nur zur Vereinfachung des Verfahrens - Elemente, die zumindest teilweise amphoteren Charakter aufweisen wie Chrom, Beryllium, Titan, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Zink, Zirkonium, Rhodium, Silber, Zinn, Antimon und Bor.

Modifizierte Kieselsäuren dieser Art sind gekennzeichnet durch das Vorhandensein einer einzigen kristallinen Phase und können innerhalb folgender Molverhältnisse existieren, daß heißt, im Bereich von 0,0001 bis  $1 \frac{M_n O_m}{SiO_2}$ , wobei  $M_n O_m$  das Oxid von einem oder mehreren der oben aufgezählten Metalle bedeutet.

Das Produkt kann geringe Mengen Wasser enthalten; der Wasseranteil ist größer oder kleiner je nach der Brenntemperatur. Die erfindungsgemäßen Stoffe zeichnen sich durch außerordentlich hohe thermische Beständigkeit aus und sind durch ihre Zusammensetzung, die Herstellungsverfahren und die Kristallstrukturen gekennzeichnet, wie nachfolgend näher beschrieben und in den Beispielen näher erläutert wird, außerdem durch ihre hohe spezifische Oberfläche sowie durch ihre Azidität entsprechend dem Lewis-System, durch ihre Azidität entsprechend dem Brønsted-System, wobei diese beiden je nach Beschaffenheit des Kations, das als modifizierendes Mittel eingeführt worden ist, eingestellt werden können.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Mann kennt sehr viele amorphe Kieselsäuren mit großer oder kleiner spezifischer Oberfläche, wie sie nach den allgemein bekannten Verfahren des Gelierens von Kieselsäuresolen oder auch durch Ausfällung und Gelieren, ausgehend von verschiedenen Silicaten, erhalten werden können (US-PS 2 715 060, 3 210 273, 3 236 594, 3 709 833).

In jüngerer Zeit wurde in der US-PS 3 983 055 eine synthetische amorphe Kieselsäure mit im voraus gewählter Porenverteilung und deren Herstellungsverfahren beschrieben; letzteres besteht in der Hydrolyse einer organischen Siliciumverbindung und der Kondensation mittels Polymerisation und anschließendes Brennen. Eine Anzahl von Kristallarten oder -typen der Kieselsäure sind bekannt, beispielsweise Quarz, Cristobalit, Tridymit, Keatit und zahlreiche andere, hergestellt nach Verfahren, die in der Fachliteratur ausführlich beschrieben sind. Beispielsweise erhält Heidemann, in Beitr. Min. Petrog. 10, 242 (1964) durch Umsetzen einer amorphen Kieselsäure mit 0,55 % KOH

bei 180 °C im Verlauf von 2  $\frac{1}{2}$  Tagen eine kristalline Kieselsäure, "Kieselsäure (SiO<sub>2</sub>)-X" bezeichnet, mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 10 m<sup>2</sup>/g, die aber wenig beständig ist, da sie innerhalb von 5 Tagen in Cristobalit und dann in Quarz umgewandelt wird. In jüngster Zeit haben Flanigen et al., Nature, 271, 512 (1978) eine kristalline Kieselsäure, Silicalit mit großer spezifischer Oberfläche erhalten und aufgrund ihrer hydrophoben Beschaffenheit die Verwendung dieser Kieselsäure für die Reinigung von mit organischen Substanzen verschmutzten Wässern (Abwässern) empfohlen.

#### Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, eine modifizierte Kieselsäure bereitzustellen, die als Katalysator oder zur Herstellung von Katalysatoren verwendet werden kann.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Beschaffenheit einer kristallinen Kieselsäure für das genannte Ziel unter Beibehaltung der Stabilität (Beständigkeit) zu modifizieren sowie die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von kristallinen modifizierten Kieselsäuren, die mit solchen Eigenschaften ausgestattet sind.

Das modifizierende Element hat einen vorrangigen Einfluß auf die katalytischen Eigenschaften der Kieselsäure; die Zugabe eines solchen Elementes ruft die Bildung von kristallinen Stoffen hervor, deren Spektren entweder dem Silicalitspektrum nah verwandt oder von diesem stark verschieden sind, wie in den Figuren 1 und 2 gezeigt wird.

Die TRS-Kieselsäuren, modifiziert durch Zugabe von Elemen-

ten, die Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind, sind gekennzeichnet durch ihre kristalline Struktur und können mit Molverhältnissen entsprechend der allgemeinen Formel  $0,0001 \text{ bis } 1 \text{ M}_{n m} \cdot \text{SiO}_2$  vorkommen, in der  $\text{M}_{n m}$  das Oxid eines Metallkations ist, welches in das Kristallgitter der Kieselsäure eintreten und Silicium ersetzen bzw. vertreten kann oder auch als Salz von Kieselsäure oder einer Polykieselsäure. Je nach den Brenntemperaturen sind größere oder kleinere Mengen Wasser vorhanden.

Alle Metallkationen sind brauchbar, um die modifizierten Kieselsäuren nach der Erfindung zu erhalten. Bevorzugt werden Elemente mit, auch nur teilweiser, amphoterer Beschaffenheit wie Chrom, Beryllium, Titan, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Zink, Zirkonium, Rhodium, Silber, Zinn, Antimon und Bor.

Damit das synthetische Material nach der Erfindung erhalten werden kann, wird vorteilhafterweise das nachfolgend näher beschriebene Herstellungsverfahren angewandt.

Eine Siliciumverbindung wird in wässriger, alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung umgesetzt mit einer Verbindung eines modifizierenden Elementes und einer Substanz mit bogenförmigem oder gitterbildendem Effekt (archivolt or clathrate-forming effect), gegebenenfalls unter Zugabe von einem oder mehreren mineralisierenden Mitteln, um die Kristallisation anzuregen bzw. zu unterstützen und gegebenenfalls auch unter Zugabe einer anorganischen Base. Man läßt das Gemisch in einer geschlossenen Umgebung während einer Zeitspanne von wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen sowie bei einer Temperatur von 100 bis 220 °C kristallisieren, vorzugsweise bei 150 bis 200 °C während einer Woche. Darauf wird gekühlt und das Kristallisat gewaschen und auf einem Filter gesammelt.

Dann wird in Luft bei Temperaturen von 300 bis 700 °C, vorzugsweise bei 550 °C, 2 bis 24 Stunden gebrannt. Darauf wird gewaschen, um eventuell vorhandene austauschbare kationische Begleitstoffe zu entfernen, gegebenenfalls mit siedendem destilliertem Wasser, das ein Ammoniumsalz gelöst enthält, vorzugsweise ein Nitrat oder ein Acetat; anschließend wird noch einmal gebrannt, wie oben angegeben.

Die Siliciumverbindungen können ausgewählt werden unter den Kieselsäureregeln - unabhängig davon, wie diese erhalten worden sind - oder einem Tetraalkylorthosilicat wie Tetraäthylorthosilicat und Tetramethylorthosilicat.

Die Verbindungen der modifizierenden Elemente werden ausgewählt unter den Oxiden, Hydroxiden und Salzen von Alkoxyderivaten der oben genannten Elemente. Die bevorzugten Salze sind vor allem Nitrate und Acetate.

Die Substanzen mit bogenförmigem oder gitterbildendem Effekt können ausgewählt werden unter den tertiären Aminen, den Aminoalkoholen, den Aminosäuren, den Polyalkoholen und den quaternären Ammoniumbasen wie Tetraalkylammoniumbasen ( $\text{NR}_4\text{OH}$ ), wobei R eine  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_5$  Alkylgruppe bedeutet oder den Tetraarylammoniumbasen ( $\text{NR}'_4\text{OH}$ ), wobei R' eine Phenyl- oder Alkylphenylgruppe ist.

Die gitterbildenden (chelatbildenden) Substanzen haben die Aufgabe, eine kristalline Struktur mit Poren bestimmter Größe bereitzustellen, und daher sind solche Substanzen aus vergleichsweise großen (dicken) Molekülen zusammengesetzt.

Das mineralisierende Mittel kann ausgewählt werden unter den Alkalihydroxiden, Alkalihalogeniden, Erdalkalihydroxiden und Erdalkalihalogenen, wie beispielsweise LiOH, NaOH, KOH,  $\text{Ca(OH)}_2$ , KBr, NaBr, NaJ,  $\text{CaJ}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ .

Die zugegebene anorganische Base kann ausgewählt werden unter den Alkalihydroxiden oder Erdalkalihydroxiden, vorzugsweise NaOH, KOH,  $\text{Ca(OH)}_2$  und Ammoniumhydroxid.

Die Mengen an anorganischer Base und/oder gitterbildenden Substanzen sind in der Regel niedriger, als der stöchiometrischen Menge bezogen auf Kieselsäure entspricht; vorzugsweise werden 0,05 bis 0,50 Mol-% je Mol Kieselsäure eingesetzt.

Die auf diese Weise erhaltenen Produkte sind gekennzeichnet durch eine protonartige Azidität, die überwacht werden kann durch Variieren des eingeführten, das Silicium ersetzenden Kations. Für eine reine Kieselsäure gilt  $1 \cdot 10^{-3}$  mÄq. Wasserstoffionen je Gramm Probe: Diese Azidität kann erhöht werden durch Einführen des ersetzenden oder substituierenden Elementes in einer solchen Menge, daß die Anzahl mÄq. Wasserstoffionen je Gramm Probe etwa  $5 \times 10^{-1}$  mÄq.  $\text{H}^+$  erreicht.

Um bestimmte katalytische Reaktionen auszuführen, kann es sich als zweckmäßig erweisen, die Azidität zu vermindern durch Einführen von Alkalien bis zur Neutralität oder sogar bis in den basischen Bereich.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Stoffe sind gekennzeichnet durch eine wohldefinierte kristalline Struktur, wie sie

23.10.1979

55 701 12

in den Röntgenbeugungsspektren gemäß Figur 1 und 2 der beigefügten Zeichnungen gezeigt werden; außerdem zeichnen sie sich durch eine hohe spezifische Oberfläche über  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ , meist im Bereich von 200 bis  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , aus. Weiterhin sind die Stoffe nach der Erfindung gekennzeichnet durch eine poröse Struktur mit einer Porengröße bzw. einem Porendurchmesser überwiegend im Bereich von 0,4 bis 0,7 nm. Den auf diese Weise hergestellten kristallinen Kieselsäuren, welche ein Kation enthalten, das entweder ein Ersatz ist für Silicium oder in der Lage ist, mit dem Silicium ein Salz einer Polykieselsäure zu bilden, können noch andere Metalle zugesetzt werden, die in der Lage sind, ihnen bestimmte katalytische Eigenschaften zu verleihen. Zu derartigen Metallen gehören beispielsweise Platin, Palladium, Nickel, Kobalt, Wolfram, Kupfer, Zink und andere. Diese Zugabe erfolgt mittels Imprägnieren oder anderen dem Fachmann geläufigen Verfahren unter Einsatz von Lösungen von Salzen der ausgewählten Metalle, beispielsweise von Nitraten, Acetaten, Oxiden und anderen Verbindungen.

In Übereinstimmung mit dem zugesetzten Metall bzw. den zugesetzten Metallen werden der Kieselsäure bestimmte katalytische Eigenschaften verliehen oder sie können verbessert werden, beispielsweise mit dem Ziel, Hydrierungen, Hydratationen, Hydrosulfurierungen, Crackprozesse, Reformierungen, Oxidationen, Isomerisierungen, Disproportionierungen, Polymerisationen und andere chemische Prozesse auszuführen.

Die erfindungsgemäßen Stoffe auf der Basis von Kieselsäure können für katalytische Reaktionen eingesetzt



werden oder für Absorptionsreaktionen, und zwar als solche oder auch dispergiert bzw. verteilt auf einem Träger, der mehr oder weniger inert ist und eine große oder kleine spezifische Oberfläche und Porosität aufweist.

Der Träger hat die Aufgabe, die physikalische Beständigkeit (Stabilität) und die mechanische Festigkeit und gegebenenfalls auch die katalytischen Eigenschaften des Materials, wenn vorhanden, zu verbessern.

Verfahren zur Herstellung des auf einem Träger befindlichen aktiven Materials (Trägerkatalysators) sind in der Fachwelt bekannt und geläufig.

Der Anteil an modifizierter Kieselsäure kann 1 bis 90 % ausmachen; bevorzugt werden Anteile von 5 bis 60 %.

Zu den bevorzugten Trägerstoffen gehören beispielsweise Tone, Kieselsäure, Tonerde, Diatomeenerde, Kieselsäure-Tonerde (Silicate) und andere.

Das synthetische Material auf Kieselsäurebasis nach der Erfindung wird vorteilhafterweise für zahlreiche Reaktionen eingesetzt, hierzu gehören die Alkylierung von Benzol mit Äthylen und die Alkylierung von Benzol mit Äthanol.

Andere mögliche Anwendungsgebiete sind:

1. Alkylierung von Toluol mit Äthanol, um Xylol-überwiegend p-Xylol-herzustellen.
2. Disproportionierung von Toluol, um überwiegend p-Xylol herzustellen.
3. Überführung von Dimethyläther und/oder Methanol oder anderen (niederen) Alkoholen in Kohlenwasserstoffe wie Olefine und Aromaten.
4. Cracken und Hydrocracken.

5. Isomerisierung von n-Paraffinen und Naphthenen.
6. Polymerisierung von Verbindungen, die olefinische oder acetylenische Bindungen enthalten.
7. Reformieren.
8. Isomerisierung von polyalkyl-substituierten Aromaten wie o-Xylol.
9. Disproportionierung von Aromaten insbesondere von Toluol.
10. Überführung von aliphatischen Carbonylverbindungen in zumindest teilweise aromatische Kohlenwasserstoffe.
11. Trennung von Äthylbenzol von anderen C<sub>8</sub>-aromatischen Kohlenwasserstoffen.
12. Hydrierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.
13. Methanisierung.
14. Oxidation, insbesondere von Abgasen aus Verbrennungskraftmaschinen.
15. Dehydratation von sauerstoffhaltenden aliphatischen Verbindungen.
16. Umwandlung von Olefinen in Treibstoffe mit hoher Octanzahl.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiel 1

Herstellung poröser kristalliner Kieselsäure TRS-27, modifiziert mit Beryllium.

In ein Pyrex-Glasgefäß wurden unter Stickstoffatmosphäre 40 g Tetraäthylorthosilicat unter Rühren auf 80 °C vorgewärmt und dann 100 cm<sup>3</sup> einer 20 gew.-%igen wässrigen Lösung vom Tetrapropylammoniumhydroxid zugesetzt und das Ganze gerührt und erwärmt bis zur Homogenität und Klärung, wozu man etwa 1 h benötigte. Nun wurden 4 g Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O in

80 cm<sup>3</sup> Äthanol zugefügt. Es bildete sich schnell ein weißer Niederschlag, der unter Rühren zum Sieden erhitzt wurde, um Äthanol, nämlich den zugesetzten und den durch Hydrolyse gebildeten, zu verjagen.

Es wurden 150 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser zugefügt und das Glasgefäß in einen Autoklaven gesetzt und darin 17 Tage bei 155°C gehalten, dann wurde der Kristallbrei abgekühlt und das Kristallisat bei 10 000 UpM zentrifugiert, die Kristallmasse neuerlich in destilliertem Wasser aufgeschlämmt und nochmals zentrifugiert. Dieser Waschzyklus wurde 4 mal wiederholt. Das bei 120°C getrocknete Produkt erwies sich in der Röntgenbeugungsanalyse als kristallin.

Um Alkaliverunreinigungen zu beseitigen, kann man 16 h im Luftstrom bei 550°C brennen und dann den Feststoff wiederholtemale mit destilliertem Wasser, enthaltend Ammoniumacetat, waschen und schließlich abschließend nochmals 6 h bei 550°C brennen.

Chemische Analyse:

92,7 Gew.-% SiO<sub>2</sub>

3,2 Gew.-% BeO

0,02 Gew.-% Na<sub>2</sub>O

Glühverlust (1100°C) 4,1 Gew.-%, Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : BeO 12.

Das Röntgenbeugungsspektrum dieser Substanz ist in Fig. 1 gezeigt. Die Wasserstoffionenkonzentration oder Azidität betrug  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mÄq/g und die spezifische Oberfläche 400 m<sup>2</sup>/g.

Beispiel 2

Herstellung der kristallinen Kieselsäure TRS-28, modifiziert mit Chrom.

Nach Beispiel 1 wurden 40 g Tetraäthylorthosilicat angewandt und bei 80°C gerührt, dann wurden 20 g einer 20 %igen wässrigen Lösung von Tetrapropylammoniumhydroxid zugefügt und bei 80°C weitergerührt, bis die Mischung klar wurde, wozu man etwa 1 h benötigte.

Nun wurden 4 g  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 50 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Methanol zugesetzt. Ein dichtet hellgrünes Gel bildete sich unmittelbar, dem 0,25 g KOH in 20 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt, daß Ganze gerührt und bis zur Vervollständigung der Hydrolyse zum Sieden erhitzt. Dadurch wurde auch Äthanol und zwar zugesetzter und bei der Hydrolyse gebildeter verjagt. Für all diese Maßnahmen benötigte man 2 bis 3 h. Das Gel wurde nun langsam und allmählich in ein hellgrünes Pulver umgewandelt, welches der Vorläufer für die chrommodifizierte kristalline Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) war.

Diesem wurden nun 150 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser zugesetzt und das Glasgefäß in einen Autoklaven eingesetzt und in diesem 13 Tage bei 155°C gehalten, dann wurde abgekühlt, der Kristallbrei 15 min bei 5000 UpM zentrifugiert, das Kristallisat 4 mal mit destilliertem Wasser gewaschen und dann bei 120°C getrocknet.

Das erhaltene Produkt war Röntgen-kristallin.

Um die alkalischen Verunreinigungen vollständig zu zerstören, kann man im Luftstrom noch 16 h bei 550°C brennen, woraufhin der Feststoff wiederholtemale im siedenen

destillierten Wasser, enthaltend Ammoniumacetat, aufgeschlämmt und abschließend nochmals 6 h bei 550°C gebrannt wurde.

Chemische Analyse:

90,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$

6,0 Gew.-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Glühverlust (1100°C) 3,5 Gew.-%. Molverhältnis  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  38, Wasserstoffkonzentration  $5,8 \cdot 10^{-3}$  mÄq/g, spezifische Oberfläche 380 m<sup>2</sup>/g.

Das Material ist röntgenkristallin und das Röntgenbeugungsdiagramm<sup>ist</sup> in Fig. 2 gezeigt.

### Beispiel 3

Herstellung von poröser kristalliner Kieselsäure TRS-66, modifiziert mit Zink.

In einem Pyrex-Glasgefäß in CO<sub>2</sub>-freier Atmosphäre wurden 40 g Tetraäthylorthosilicat und eine Lösung von 4 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 40 cm<sup>3</sup> 95%igem Äthanol gerührt; dann eine Lösung von 20 g Tetrapropylammoniumhydroxid eingerührt und erwärmt, bis ein homogenes kompaktes Gel gebildet war.

Das Gel wurde zerkleinert und Wasser zugesetzt, indem 2 g KBr gelöst waren. Man erhielt eine Aufschlämmung, die unter Erwärmen gerührt wurde bis der gesamte Äthanol, nämlich zugesetzter und durch Hydrolyse gebildeter, verjagt war. Nun wurden 150 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser zugefügt und das Glasgefäß in einen Autoklaven eingesetzt und in diesem 6 Tage bei 197°C gehalten.

Anschließend wurde abgekühlt, der Kristallbrei filtriert, das Kristallisat gewaschen, bis keine basische Reaktion mehr festzustellen ist, und schließlich bei 120°C getrocknet. Dieses Produkt ist offensichtlich röntgenkristallin.

Um alkalische Verunreinigungen zu zerstören, kann man 16 h im Luftstrom bei 550°C brennen und anschließend das Material wiederholtemale mit Ammoniumacetat enthaltendem siedendem destilliertem Wasser waschen und schließlich nochmals 6 h bei 550°C brennen.

Chemische Analyse:

88,3 Gew.-%	SiO <sub>2</sub>
8,0 Gew.-%	ZnO
0,02 Gew.-%	K <sub>2</sub> O

Glühverlust (1100°C) 3,7 Gew.-%, Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : ZnO 15, Wasserstoffionenkonzentration  $2,2 \cdot 10^{-5}$  mÄq/g, spezifische Oberfläche (BET) 380 m<sup>2</sup>/g.

Beispiel 4

Herstellung von kristalliner Kieselsäure TRS-42, modifiziert mit Beryllium.

Nach Beispiel 1 wurden 83 g Tetraäthylorthosilicat, 59,6 g Triäthanolamin, 1,1 g Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O und 2 g NaOH umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 200 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser versetzt und 6 Tage im Autoklaven bei 200°C gehalten.

Das bei 120°C getrocknete Produkt war röntgenkristallin.

Chemische Analyse des bei 550°C gebrannten Produktes:

96,0	Gew.-%	SiO <sub>2</sub>
0,4	Gew.-%	BeO
0,03	Gew.-%	Na <sub>2</sub> O

Glühverlust (1100°C) 3,5 Gew.-%, Molverhältnis SiO<sub>2</sub> :  
BeO 100, Wasserstoffionenkonzentration  $1,2 \cdot 10^{-3}$  mÄq/g,  
spezifische Oberfläche 380 m<sup>2</sup>/g.

### Beispiel 5

Herstellung von poröser kristalliner Kieselsäure TRS-45,  
modifiziert mit Bor.

Nach Beispiel 1 wurden 30,5 g Tetramethylorthosilicat,  
14,6 g Triäthylborat und 60 cm<sup>3</sup> Wasser 1 h gekocht  
und dann 6 g Tetrapropylammoniumhydroxid zugefügt. Es  
bildete sich unmittelbar ein Gel. Dieses wurde zer-  
kleinert und in Wasser aufgeschlämmt, woraufhin man  
dieser Aufschlammung 2 g KOH zusetzte. Diese siedende  
Aufschlammung wurde 20 h gerührt, dann in einen Auto-  
klaven gebracht und 6 Tage bei 175°C gehalten.

Das bei 120°C getrocknete Produkt war röntgenkristallin,  
nach Brennen bei 550°C hatte es folgende Analyse:

74,9	Gew.-%	SiO <sub>2</sub>
21,3	Gew.-%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,02	Gew.-%	K <sub>2</sub> O

Glühverlust (1100°C) 3,8 Gew.-%, Molverhältnis SiO<sub>2</sub> :  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4, spezifische Oberfläche 410 m<sup>2</sup>/g.

Beispiel 6

Herstellung von poröser kristalliner Kieselsäure TRS-64, modifiziert mit Titan.

In Abwandlung des Beispiels 1 wurden 40 g Tetraäthylorthosilicat, 10 g Tetraäthylorthotitanat ( getrennt hydrolysiert mit Wasser und mit 100 cm<sup>3</sup> 30 %igem Wasserstoffperoxid bis zur Bildung einer klaren gelborange gefärbten Lösung behandelt), 20 g Tetrapropylammoniumhydroxid als 10%ige wässrige Lösung und 2 g KBr 10 Tage im Autoklaven bei 145°C gehalten. Das bei 120°C getrocknete Produkt war röntgenkristallin und das bei 550°C gebrannte Produkt hatte folgende chemische Analyse:

66,5	Gew.-%	SiO <sub>2</sub>
29,5	Gew.-%	TiO <sub>2</sub>
0,02	Gew.-%	K <sub>2</sub> O

Glühverlust (1100°C) 3,9 Gew.-%, Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : TiO<sub>2</sub> 3, spezifische Oberfläche 430 m<sup>2</sup>/g.

Beispiel 7

Herstellung von poröser kristalliner Kieselsäure TRS-48, modifiziert mit Vanadium.

In Abwandlung des Beispiels 1 wurden 8 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser, enthaltend 20 g Tetrapropylammoniumhydroxid, bis zur vollständigen Auflösung erwärmt, woraufhin 88 g Tetramethylorthosilicat zugesetzt wurden. Das sich bildende Gel wurde in Wasser aufgeschlämmt und die Aufschlammung mehrere Stunden gekocht, dann 0,25 g KOH zugesetzt und das Ganze in einem Autoklaven 6 Tage bei 175°C gehalten.



Das bei 120°C getrocknete Produkt war röntgenkristallin und das bei 550°C gebrannte Produkt enthielt:

81,7	Gew.-%	SiO <sub>2</sub>
14,6	Gew.-%	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0,01	Gew.-%	K <sub>2</sub> O

Glühverlust (1100°C) 3,7 Gew.-%, Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 17, spezifische Oberfläche 410 m<sup>2</sup>/g.

#### Beispiel 8

Herstellung von poröser kristalliner Kieselsäure TRS-41, modifiziert mit Beryllium.

In Abwandlung des Beispiels 1 wurden 38 g 30%iges Kieselöl anstelle von Tetraäthylorthosilicat neben den anderen Reaktionspartnern unter den gleichen Arbeitsbedingungen angewandt. Das bei 120°C getrocknete Produkt war röntgenkristallin und das bei 550°C gebrannte Produkt enthielt:

93,1	Gew.-%	SiO <sub>2</sub>
3,2	Gew.-%	BeO
0,02	Gew.-%	K <sub>2</sub> O

Glühverlust (1100°C) 3,7 Gew.-%, Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : BeO 12.

Die Eigenschaften des Materials entsprachen denen des Beispiels 1.

#### Beispiel 9

Die Kieselsäure TRS-28 wurde als Katalysator für die Alkylierung von Benzol mit Äthylen angewandt. Dazu

wurde 1 cm<sup>3</sup> Katalysator nach Beispiel 2 in einem Festbett-Reaktor vorgesehen. Es wurden folgende Arbeitsbedingungen eingehalten:

A) Raumgeschwindigkeit oder Durchsatz LHSV = 14

Molverhältnis Benzol : Äthylen = 7,5

Temperatur 440°C

Druck 20 bar

B) LHSV = 2

Molverhältnis Benzol : Äthylen = 7,5

Temperatur 400°C

Druck 40 bar

Das Reaktionsprodukt wurde gaschromatographisch analysiert und in Fig. 3 der Verfahrensverlauf für die Versuche A und B graphisch dargestellt.

Die Mol-% an gebildetem Äthylbenzol sind eine Funktion der Reaktionszeit (h). Die strichpunktierte Linie entspricht einer 100%igen Umsetzung von Äthylen.

#### Beispiel 10

Alkylierung von Benzol mit Äthanol unter Verwendung von TRS-28 aus Beispiel 2 als Katalysator im Festbett.

LHSV = 10

Molverhältnis C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 5

Temperatur 440°C

Druck 20 bar.

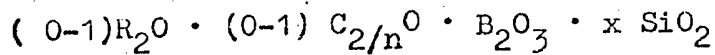
Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert. Fig. 4 zeigt nun ein Diagramm über diese Reaktion, indem die molare Menge an Äthylbenzol in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gezeigt ist. Auch hier bezieht sich die strichpunktierte Linie wieder auf 100 %ige Äthanolumwandlung.

Gegenstand der Erfindung sind auch Doppeloxide des Siliciums und Bors mit poröser kristalliner Struktur und deren Herstellung und Anwendung. Aus der Literatur ist bekannt, daß natürlich vorkommende dichte Borosilicate, entweder eine ebene oder eine tetraedrische Koordination des Bors zeigen. Es sind auch poröse Gläser bekannt, die durch chemische Behandlung von glasigen Stoffen erhalten werden, die zumindest ursprünglich  $\text{SiO}_2$ , Alkalien,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und auch  $\text{B}_2\text{O}_3$  enthalten können. Die Einbringung von Bor in zeolithische Gefüge, also kristalline Strukturen mit regelmäßiger Porosität, war nicht erhaltbar (Breck, Zeolite Molecular Sieves, J. Wiley and Sons, New York, 1974, page 322).

Es war lediglich bekannt, Zeolithe mit Borsäure zu imprägnieren, wobei die Zeolithe aus den Oxiden von Aluminium und Silicium bestehen und aus der US-PS 4 049 573 bekannt sind. In diesem Fall tritt jedoch Bor nicht als integraler Teil in das Kristallgitter ein.

Bei kristallinen Kieselsäuren können modifizierende Elemente in das Kristallgitter eintreten und ersetzen das Silicium auf Gitterplätzen. Oben wurde auch als modifizierendes Element Bor erwähnt und in Beispiel 5 eine mit Bor modifizierte Kieselsäure und deren Herstellung beschrieben.

Darüberhinaus wurde festgestellt, daß Bor nicht nur Silicium im Gitter ersetzen kann, sondern auch in der Lage ist, neue Substanzen zu bilden, die ein kristallines Gefüge haben, welches porös und wohldefiniert ist und der Zeolith-Struktur zugerechnet werden kann. Diese Stoffe werden im folgenden als "Boralite" bezeichnet und entsprechen in ihrem wasserfreien Zustand folgender empirischer Formel:



R ist der Rest einer organischen Base, die für die Herstellung der Boralite angewandt wurde, C bedeutet ein Kation wie  $H^+$ ,  $NH_4^+$  oder ein Metall mit der Wertigkeit n,  $x \geq 4$ , vorzugsweise hat x hohe Werte, nämlich bis 1000, die bei den verschiedensten Typen der Boralite unterschiedlich sind. Die verbesserte Wärmestabilität beruht auf dem hohen Verhältnis  $SiO_2 : B_2O_3$ .

$R_2O$  sollte nicht vorhanden sein, insbesondere (jedoch nicht ausschließlich) nach dem Boralit gebrannt worden ist.

Von den oben erwähnten Boraliten wurden 4 spezielle Arten hergestellt, nämlich A, B, C und D, die definierte Gefüge und Röntgenbeugungsspektren in der Wasserstoffform besitzen, nach einem Brennen bei hohen Temperaturen, wie 450 bis 750°C, und deren signifikanten Banden in den Tabellen 1 bis 4 aufgeführt sind.

Andere Kationen anstelle von Wasserstoff führen zu minimalen Variationen der Spektren, die üblichen Zeolithen ähnlich sind. Die IR-Spektren zeigen eine charakteristische Bande, die eine Funktion der Bormenge ist und zwischen 910 und 925  $cm^{-1}$  liegt.

Die Herstellung der Boralite beruht auf einer Reaktion unter hydrothermalen Bedingungen von Verbindungen des Siliciums, Bors und eines entsprechenden gitter- bzw. chelatbildenden Mittels, vorzugsweise einer Alkylloniumverbindung, bei einem pH-Wert zwischen 9 und 14 bei einer Temperatur zwischen 100 und 220°C und zwar während 1 bis 30 Tagen.

Hochreine Boralite erhält man aus organischen Bor- und Siliciumverbindungen, wie Trialkylborate und Tetraalkylorthosilicate, auf hydrothermalelem Wege in Gefäßen aus Polytetrafluoräthylen oder Polypropylen, Platin oder dergleichen soll gewährleisten, daß die alkalische Lösung keine Verunreinigungen aus dem Kristallisationsgefäß extrahiert. Die Abwesenheit von Verunreinigungen garantiert den Boraliten spezielle Eigenschaften, wie Hydrophobie sie würden den Dehydratationsfähigkeit der Produkte entgegenwirken.

Werden keine sehr hohen Ansprüche an die Reinheit gestellt, so kann man billigerere Ausgangsmaterialien anwenden, wie für die Borreaktionspartner Borsäure, Natriumborat oder Borax und für die Siliciumreaktionspartner kolloidale Kieselsäure, Kieselgel, Natriumsilicate, Aerosil oder dergleichen. Die Kristallisation kann beispielsweise in Gefäßen aus Glas, korrosionsbeständigem Stahl oder dergleichen stattfinden.

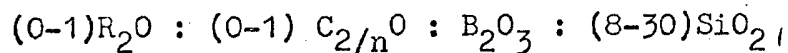
Die Boralite können Verunreinigungen aus den Reaktionspartnern oder dem Kristallisationsgefäß enthalten. So enthält beispielsweise handelsübliche Kieselsäure bis zu 2000 ppm  $Al_2O_3$ , jedoch ist anzunehmen, daß Aluminiumoxidgehalte bis 10000 ppm die kristallographischen und Gefügeeigenschaften nicht zu ändern vermögen, offensichtlich selbst dann, wenn andere Eigenschaften modifiziert werden, wie die Hydrophobie und die Fähigkeit zur Dehydratation.

Als gitter- oder chelatbildende Mittel kann man Verbindungen mit Amin-, Keton-, Alkohol-, Säure- oder anderen Funktionen anwenden, im allgemeinen wird man jedoch Alkylloniumbasen einsetzen, wie Tetraalkylammoniumhydroxide. Die Auswahl dieser Verbindungen in Verbindung mit der Auswahl der Reaktionspartner hat eine bestimmte Bedeutung auf die

letztlich gebildeten Boralite.

In die reagierende Masse kann man auch Mineralisatoren einbringen <sup>wie</sup> Alkali- oder Erdalkalihydroxide oder halogenide.

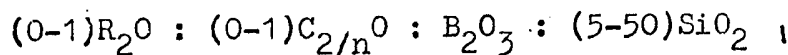
Boralit A kann charakterisiert werden durch ein Molverhältnis seiner Oxide in wasserfreiem Zustand entsprechend



worin R Tetramethylammonium ist.

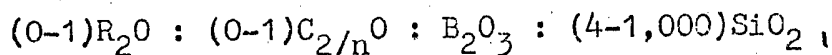
Wenn man Boralit A brennt, erhält man ein Material, welches in der Wasserstoffform ein Röntgenbeugungsdiagramm aufweist, dessen wesentliche Banden in der Tabelle 1 angegeben sind.

Boralit B kann charakterisiert werden durch das Molverhältnis seiner Oxide im wasserfreien Zustand entsprechend:



worin R Tetraäthylammonium ist. Wird Boralit B gebrannt, so zeigt das Röntgenbeugungsspektrum der Wasserstoffform die in der Tabelle 2 angegebenen wesentlichen Banden.

Boralit C kann charakterisiert werden durch das Molverhältnis seiner Oxide in wasserfreiem Zustand nach

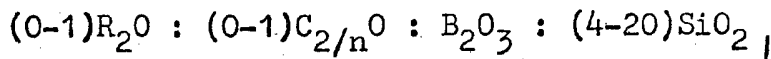


worin R Tetraäthylammonium oder Tetrapropylammonium

oder ein stickstoffhaltiges Kation, abgeleitet von einem Amin wie Äthylendiamin, sein kann.

Die nach Beispiel 5 erhaltene bormodifizierte Kieselsäure ist ein Boralit C. Brennt man Boralit C so zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm der Wasserstoffform die in der Tabelle 3 aufgeführten wesentlichen Banden.

Boralit D kann gekennzeichnet werden durch das Molverhältnis seiner Oxide unter wasserfreien Bedingungen entsprechend



worin R Tetrabutylammonium ist.

Brennt man Boralit D, so erhält man für die Wasserstoffform ein Röntgenbeugungsspektrum, dessen Hauptbanden in der Tabelle 4 aufgeführt sind.

Die Boralite sind sowohl gegen eine thermische Behandlung bei hohen Temperaturen als auch in Gegenwart von Wasserdampf ausserordentlich stabil. Die Boralite und insbesondere die Typen A, B, C und D eignen sich für katalytische Reaktionen und für Adsorptionsverfahren und können als solche oder auch auf einem mehr oder weniger inerten Träger angewandt werden. Als Träger bevorzugt man Kieselsäuren oder Silicate, Aluminiumoxid und Tone.

#### Beispiel 11

Herstellung eines Boralits A.

In einem Pyrex-Glasgefäß wurden in CO<sub>2</sub>-freier Atmosphäre 132 g einer 25 %igen wässrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid mit 18,6 g Borsäure gerührt. Nachdem

sich alles gelöst hatte, wurden 187,5 g Tetraäthyl-orthosilicat eingerührt, die Reaktionsmasse unter weiterem Rühren auf 60°C erwärmt, wodurch ein weißer milchiger Niederschlag sich allmählich bildete, während der bei der Hydrolyse gebildete Äthanol verdampfte. Nach 12 h war der gesamte Alkohol entfernt, woraufhin 0,18 g KOH in destilliertem Wasser in einer Menge bis auf ein Gesamtvolumen von etwa 300 cm<sup>3</sup> zugesetzt wurden. Diese Reaktionsmischung wurde in einen mit Polytetrafluoräthylen ausgekleideten Autoklaven überführt und die hydrothermale Behandlung 12 Tage bei 145°C durchgeführt, dann wurde abgekühlt, der Kristallbrei filtriert und das Kristallisat mit Wasser sorgfältig gewaschen und bei 120°C getrocknet.

Die Kristallgröße des erhaltenen Produkts war etwa 0,1 bis 0,5 µm.

Ein Teil dieses Produkts wurde bei 750°C gebrannt.

Das Produkt hatte ein Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 11 und das Röntgenbeugungsspektrum der Wasserstoffform entsprach den Angaben der Tabelle 1.

Das IR-Spektrum zeigte eine charakteristische Bande des Bors, die bei üblichen Zeolithen nicht feststellbar ist, und zwar bei 921 cm<sup>-1</sup>.

#### Beispiel 12

Herstellung von Boralit A aus kolloidaler Kieselsäure.

Beispiel 11 wurde dahingehend abgewandelt, daß 210 g einer 25 gew.-%igen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid 27 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und 240 g 40 %ige kolloidale Kieselsäure (Ludox) eingesetzt wurden. Nach einstündigem Rühren und Erwärmen



auf 80°C wurde die Reaktionsmasse in einen Titan-Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 1 l überführt, in dem ein Rührmechanismus vorgesehen war. Die hydrothermale Behandlung erfolgte während 10 Tagen unter autogenem Druck bei 150°C.

Der Kristallbrei wurde filtriert und das Kristallisat gewaschen, getrocknet und 6 h bei 750°C gebrannt. In der Wasserstoffform entsprach das Röntgenbeugungsspektrum den Angaben in der Tabelle 1 und das IR-Spektrum zeigte eine Bande bei 917 cm<sup>-1</sup>.

Die tatsächliche Dichte (bestimmt nach der Helium-Methode) betrug 2,19 g/cm<sup>3</sup>, die Azidität (bestimmt nach der CsCl-Methode) entsprach einem pH-Wert von 2,4 und das Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> war 12,3.

### Beispiel 13

Herstellung eines porösen kristallinen Boralit B.

Unter den Arbeitsbedingungen des Beispiels 12 wurden 110 g einer 25 %igen Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxid, 12 g Borsäure und 100 g 40 %ige kolloidale Kieselsäure (Ludox) eingesetzt und die hydrothermale Behandlung in einen mit Polytetrafluoräthylen ausgekleideten Autoklaven 9 Tage bei 150°C vorgenommen. Der Kristallbrei wurde abfiltriert und das Kristallisat gewaschen, getrocknet und zu einem kugeligen Granulat von etwa 1,3 µm gebrannt. Das Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> betrug 6,86. Das Röntgenbeugungsspektrum der Wasserstoffform des bei 550°C gebrannten Produkts entsprach dem der Tabelle 2. Das IR-Spektrum zeigte eine charakteristische Bande bei 921 cm<sup>-1</sup>. Die spezifische Oberfläche ( BET ) war

421 m<sup>2</sup>/g. Das Porenvolumen betrug 0,18 cm<sup>3</sup>/g. Die tatsächliche Dichte (Helium-Verfahren) war 2,32 g/cm<sup>3</sup> und die Azidität entsprach einem pH-Wert von 1,8.

Beispiel 14

## Herstellung von Boralit C

Das Beispiel 11 wurde dahingehend abgewandelt, daß 90 g einer 25%igen Lösung von Tetrapropylammoniumhydroxid, 37,5 g Borsäure, 125 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser und 62,4 g Tetraäthylorthosilicat eingesetzt wurden.

Nach den Arbeitsbedingungen des Beispiels 13 wurde die hydrothermale Behandlung nun bei 160°C während 11 Tagen vorgenommen. In der Wasserstoffform zeigte das Produkt ein Röntgenbeugungsspektrum entsprechend den Angaben der Tabelle 3. Es war ein olivenartig geformtes Granulat einer Körnung von 10 bis 15 µm; das IR-Spektrum zeigte die charakteristische Bande von 920 cm<sup>-1</sup> und das Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> betrug 4.

Beispiel 15

Das Beispiel 14 wurde dahingehend abgewandelt, daß 37,5 g Orthoborsäure, 250 cm<sup>3</sup> Wasser, 3 g KOH, 180 g einer 25%igen Lösung von Tetrapropylammoniumhydroxid, 5 g KBr und 124,8 g Tetraäthylorthosilicat eingesetzt und diese Masse nach Beispiel 12 der hydrothermalen Behandlung während 6 Tagen bei 175°C unterzogen wurde. Das kugelige Granulat zeigte in der Wasserstoffform ein Röntgenbeugungsspektrum entsprechend der Tabelle 3 und eine IR-Bande bei 915 cm<sup>-1</sup>, wobei das Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 11,2 lag.

Tatsächliche Dichte (Heliumverfahren): 2,36 g/cm<sup>3</sup>, spezifische Oberfläche (BET) 377 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen: 0,18 cm<sup>3</sup>/g, Porendurchmesser 0,5 bis 3 nm.

Beispiel 16

Das Beispiel 14 wurde dahingehend abgewandelt, daß 30 g Tetramethylorthosilicat, 14,6 g Triäthylborat, 1,1 kg Wasser, 80 g Tetrapropylammoniumhydroxid als 25%ige Lösung und 2g KOH 6 Tage bei 190°C kristallisiert wurden, das Kristallisat <sup>wurde</sup> gewaschen und dann entsprechend Beispiel 14 aufgearbeitet.

Das bei 550°C gebrannte Boralit C zeigte in der Wasserstoffform ein Röntgenbeugungsspektrum entsprechend Tabelle 3. Das Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$  lag bei 17 und die spezifische Oberfläche betrug  $380 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Beispiel 17

## Herstellung von Boralit C

Das Beispiel 14 wurde dahingehend abgewandelt, daß 130 g Tetraäthylorthosilicat, 15 g Borsäure, 250 cm<sup>3</sup> Wasser, 70 g Tetrapentylammoniumhydroxid in 250 cm<sup>3</sup> Wasser und 5 g KOH in 50 cm<sup>3</sup> Wasser 24 h bei 60 bis 80°C gerührt und die Masse dann in einem 1-l-Autoklaven aus Titan mit Rührer 12 h bei 165°C gehalten wurde. Das bei 550°C gebrannte Produkt zeigte ein Röntgenbeugungsspektrum entsprechend Boralit C nach Tabelle 3.

Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 13,9$ .

Beispiel 18

Das Beispiel 14 wurde dahingehend abgewandelt, daß 88,7 g Tetraäthylammoniumhydroxid als 20%ige Lösung, 4,15 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 62,5 g Tetraäthylorthosilicat einge-

setzt, die klare Lösung bei 60 bis 80°C ohne Bildung eines Gels von Äthanol befreit wurde und dann die Masse in einem 250 cm<sup>3</sup> Autoklaven aus korrosionsbeständigem Stahl 10 Tage zur Kristallisation bei 150°C gehalten wurde.

Unter diesen Bedingungen bildete sich ein dichtes Gel, welches in 100 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser aufgeschlämmt und diesem Schlamm 2,5 g KOH zugegeben und schließlich die Masse unter Rühren auf 80°C erwärmt wurde. Das Wasser wurde abgedampft bis auf ein Gesamtvolumen von 250 cm<sup>3</sup>. Diese Maßnahmen werden gegebenenfalls wiederholt, bis das Gel ein milchiges Aussehen erhält.

Das Gel wird in einem Autoklaven 15 Tage bei 175°C entsprechend Beispiel 14 gehalten.

Das bei 550°C gebrannte Produkt zeigte in der Wasserstoffform ein Röntgenbeugungsspektrum entsprechend Tabelle 3. Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist 12,1.

#### Beispiel 19

Herstellung von Boralit C in Gegenwart von Äthylendiamin

Die Maßnahmen des Beispiels 12 wurden wiederholt und dabei 4,25 g NaOH, 120 cm<sup>3</sup> Wasser, 6 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 85 g Äthylendiamin und 50 g einer 40%igen kolloidalen Kieselsäure (Ludox A.S.) eingesetzt. Die hydrothermale Behandlung erfolgte in einem mit Polytetrafluoräthylen ausgekleideten Autoklaven mit einem Fassungsvermögen 300 cm<sup>3</sup> bei 175°C während 9 Tagen.

Das Röntgenbeugungsspektrum der Wasserstoffform des bei 550°C gebrannten Produktes entsprach Tabelle 3. Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 : 11,3$ .

#### Beispiel 20

##### Herstellung von Boralit D

Das Beispiel 11 wurde dahingehend abgewandelt, daß 225 g einer 40%igen Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid, 20 g Borsäure, 200 g Tetraäthylorthosilicat, 0,2 KOH eingesetzt, Äthanol abgestreift und destilliertes Wasser bis zu 1 l zugesetzt wurde. Die hydrothermale Behandlung erfolgte in einem Titanautoklaven mit Rührwerk in 12 Tagen bei 165°C.

Das bei 550°C gebrannte Produkt in der Wasserstoffform zeigte ein Röntgenbeugungsspektrum entsprechend Tabelle 4. In dem IR-Spektrum findet sich die für Bor charakteristische Bande bei  $919 \text{ cm}^{-1}$ . Spezifische Oberfläche (BET)  $415 \text{ m}^2/\text{g}$ , Porenvolumen  $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ , Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 : 4,8$ .

#### Beispiel 21

Beispiel 20 wurde abgewandelt, indem 113 g einer 40%igen Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid, 10 g Borsäure und 75 g 40%iger kolloidaler Kieselsäure (Ludox A.S.) umgesetzt wurden. Die hydrothermale Behandlung fand in einem mit Polytetrafluoräthylen ausgekleideten Autoklaven in 12 Tagen bei 150°C statt.

In dem kristallinen Produkt lag das Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$  bei 10,4. Das bei 550°C gebrannte

Produkt in der Wasserstoffform hatte ein Röntgenbeugungsspektrum entsprechend Tabelle 4 und zeigte im IR-Spektrum die charakteristische Bande bei  $918 \text{ cm}^{-1}$ .

Spezifische Oberfläche  $335 \text{ m}^2/\text{g}$ , Porenvolumen  $0,155 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

#### Beispiel 22

In einen elektrisch beheizten Rohrreaktor - lichte Weite  $8 \text{ mm}$  - wurden  $3 \text{ cm}^3$  Boralit A aus Beispiel 11 mit einer Körnung von  $0,59$  bis  $1,41 \text{ mm}$  als Katalysator eingebracht. Mit Hilfe einer Dosierpumpe wurden in den Reaktor vorgewärmter Methyl-tert.-butyläther mit entsprechender Geschwindigkeit eingeleitet. Am Reaktorende befand sich ein auf  $6 \text{ bar}$  eingestelltes Ventil und eine Möglichkeit zur Probenahme in der Wärme nach Ablassen des Drucks, um die Reaktionsgase gaschromatographisch untersuchen zu können.

Durch Erwärmen auf die in Tabelle 5 angegebenen Temperaturen wurde Methyl-tert.-butyläther mit einer Geschwindigkeit von  $6 \text{ cm}^3/\text{h}$  eingespeist, was einem Durchsatz oder einer Raumeschwindigkeit von  $2$  entsprach (siehe Tabelle 5).

#### Beispiel 23

Der Reaktor nach Beispiel 22 wurde mit  $3 \text{ cm}^3$  Boralit B nach Beispiel 13 als Katalysator gefüllt; Körnung  $0,297$  bis  $0,59 \text{ mm}$ . Der Druck wurde wie in Beispiel 22 auf  $6 \text{ bar}$  begrenzt (siehe Tabelle 6).

#### Beispiel 24

In den Reaktor nach Beispiel 22 wurden  $2 \text{ cm}^3$  Boralit

C nach Beispiel 14, Körnung 1,41 bis 2,83 mm, als Katalysator eingebracht und entsprechend Beispiel 22 Methyl-tert.-butyläther eingespeist. Der Versuch lief einige Stunden, um die Konstanz der katalytischen Aktivität mit zunehmender Betriebszeit zu messen.

Die Arbeitsbedingungen waren: 150°C, 6 bar, Raumgeschwindigkeit 2 (siehe Tabelle 7).

#### Beispiel 25

In den Reaktor des Beispiels 22 wurden 3 cm<sup>3</sup> (1,35 g) Boralit D aus Beispiel 20, Körnung 0,297 bis 0,59 mm, als Katalysator eingebracht und die in den Tabellen 8 angegebenen Bedingungen eingehalten.



Tabelle 1Boralit A

d. nm	Relative Intensität
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
0,402	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

VS = sehr stark      S = stark      MW = mittel  
 W = schwach

Mit Änderung des Molverhältnisses  $\text{SiO}_2$  :  $\text{B}_2\text{O}_3$ , der Brenntemperatur und der jeweiligen Kationen können geringfügige Änderungen der obigen Werte beobachtet werden.

Tabelle 2Boralit B

d nm	Relative Intensität
1,123	S
0,652	W
0,598	W
0,408	MW
0,390	S
0,346	MW
0,326	MW
0,305	W
0,298	MW
0,265	W
0,205	W

Auch hier gilt, daß mit Änderungen des Molverhältnisses, der Brenntemperatur und der Art des Kations geringe Variationen der angegebenen Werte auftreten können.

Tabelle 3Borolit C

d nm	Relative Intensität
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	W
0,500	W
0,495	W
0,458	W
0,434	W
0,424	MW
0,398	W
0,383	S
0,380	S
0,373	MW
0,370	M
0,363	MW
0,346	W
0,342	W
0,333	W
0,329	W
0,323	W
0,303	MW
0,297	MW
0,293	W
0,272	W
0,259	W
0,248	W
0,241	W
0,238	W
0,200	MW
0,198	MW

Tabelle 4Boralit D

d nm	Relative Intensität
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

Mit Variation des Molverhältnisses, der Brenntemperatur und der Art des Kations können sich obige Werte etwas verschieben( Tab.3 und 4)

23.10.1979

55 701 12

T A B E L L E 5

Katalysator	Boralit Typ A	Druck 6 bar	LHSV = 2	Ausbeute %	
Versuch Nr.	Ofentemperatur °C	Umwandlung von Methyltert. butyläther %	Methanol	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	

T A B E L L E 6

Katalysator : Boralit Typ B - Druck 6 bar		Ausbeute %		
Versuch Nr.	Ofentemperatur °C	Raumgeschwindigkeit LHSV	Umwandlung von Methyl-tert.butyl-äther %	Methanol 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

T A B E L L E 7

Katalysator : Boralit C - Druck 6 bar LHSV = 2 Ofentemperatur = 150 °C Ausbeute %					
Versuch Nr.	Zeit h	Umwandlung von Methyltetra- butyläther %	Methanol	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	

R I C C I

T A B E L L E 8

Katalysator : Boralit D		Druck = 6 bar		Ausbeute %		
Versuch Nr.	Ofentemperatur °C	LHSV	Umwandlung von Methyl- tert.butyläther %	Methanol	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	



Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von modifizierten kristallinen Kieselsäuren, gekennzeichnet dadurch, daß man in wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung eine Siliciumverbindung und eine Verbindung eines zumindest teilweise amphoteren Elementes mit einer gitterbildenden Substanz, gegebenenfalls in Gegenwart von einem oder mehreren mineralisierenden Mitteln und gegebenenfalls einer anorganischen Base in wenigen Stunden bis zu mehreren Tagen bei 100 bis 220° C kristallisieren läßt, den Kristallbrei abkühlt und filtriert, das Kristallisat wäscht, trocknet und 2 bis 24 Stunden auf 300 bis 700° C erhitzt und gegebenenfalls mit siedendem destilliertem Wasser, das ein Ammoniumsalz gelöst enthält, wäscht und schließlich erneut unter obigen Bedingungen brennt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die modifizierten Kieselsäuren der allgemeinen Formel
$$(0,0001 \text{ bis } 1) M_{n,m}O_m \cdot SiO_2$$
entsprechen, in der  $M_{n,m}O_m$  das Oxid von einem oder mehreren modifizierenden Metallen ist.
3. Verfahren nach den Punkten 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die modifizierenden Elemente zumindest teilweise amphoter sind.
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß die amphoteren Elemente Cr, Be, Ti, V, Mn, Fe, Co, Zn, Zr, Rh, Ag, Sn, Sb, B sind.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die modifizierten Kieselsäuren eine spezifische Oberfläche (BET) von  $\approx 150 \text{ m}^2/\text{g}$  haben.

6. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß die modifizierten Kieselsäuren eine spezifische Oberfläche von 200 bis 500 m<sup>2</sup>/g haben.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Siliciumverbindung auf beliebige übliche Weise hergestellte Silicagele und/oder Tetraalkylorthosilicate verwendet.
8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß als Tetraalkylorthosilicat Tetraäthylorthosilicat oder Tetramethylorthosilicat verwendet wird.
9. Verfahren nach den Punkten 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß man als Verbindungen des modifizierenden zumindest teilweise amphoteren Elementes die Oxide, Hydroxide, Alkoxyderivate und/oder Salze, insbesondere Nitrate und Acetate, von Chrom, Beryllium, Titan, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Zink, Zirkonium, Rhodium, Silber, Zinn, Antimon und/oder Bor verwendet.
10. Verfahren nach den Punkten 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß man als gitterbildende Substanzen tertiäre Amine, Aminoalkohole, Aminosäuren, mehrwertige Alkohole und/oder quaternäre Ammoniumbasen verwendet.
11. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß man als quaternäre Ammoniumbasen Tetraalkylammonium, deren Alkylgruppe 1 bis 5 C-Atome enthält, und/oder Tetraarylammonium, deren Arylgruppe die Phenyl- oder Alkylphenylgruppe ist, verwendet.
12. Verfahren nach den Punkten 1 bis 11, gekennzeichnet dadurch, daß man als Mineralisator Alkali- und/oder

Erdalkalihydroxide und/oder -halogenide verwendet.

13. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß man als Mineralisator  $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{CaJ}_2$  und/oder  $\text{CaBr}_2$  verwendet.
14. Verfahren nach den Punkten 1 bis 13, gekennzeichnet dadurch, daß man als anorganische Base Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide und/oder Ammoniak verwendet.
15. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß man  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  und/oder  $\text{Ca(OH)}_2$  verwendet.
16. Verfahren nach den Punkten 1, 10, 11 und 15, gekennzeichnet dadurch, daß die Mengen der anorganischen Base und/oder der gitterbildenden Substanzen unterhalb der stöchiometrisch erforderlichen Menge, bezogen auf Kieselsäure, liegen.
17. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß man 0,05 bis 0,50 Mol anorganische Base und/oder gitterbildende Substanzen je Mol Kieselsäure verwendet.
18. Verfahren nach den Punkten 1, 3, und 4, gekennzeichnet dadurch, daß man eine Siliciumverbindung, eine Borverbindung und ein gitter- bzw. chelatbildendes Mittel unter hydrothermalen Bedingungen bei einem pH-Wert von 9 bis 14 und 110 bis 220 °C während 1 bis 30 Tagen umsetzt.
19. Verfahren nach Punkt 18, gekennzeichnet dadurch, daß man als Siliciumverbindung eine organische Siliciumverbindung verwendet.

23.10.1979

55 701 12

20. Verfahren nach Punkt 19, gekennzeichnet dadurch, daß man als organische Siliciumverbindung ein Tetraalkyl-orthosilicat verwendet.
21. Verfahren nach den Punkten 18 bis 20, gekennzeichnet dadurch, daß man als Borverbindung eine organische Borverbindung verwendet.
22. Verfahren nach Punkt 21, gekennzeichnet dadurch, daß man als organische Borverbindung Trialkylborat verwendet.
23. Verfahren nach Punkt 18, gekennzeichnet dadurch, daß man als gitter- bzw. chelatbildendes Mittel eine Alkylloniumverbindung, vorzugsweise Tetramethylammonium, Tetraäthylammonium, Tetrapropylammonium, Tetrabutylammonium oder Tetrapentylammonium, verwendet.
- \*24. Verfahren nach den Punkten 18 bis 23, gekennzeichnet dadurch, daß man als gitter- bzw. chelatbildendes Mittel eine Verbindung mit einer Aminfunktion, vorzugsweise Äthylendiamin, verwendet.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

213 819

- 44 -

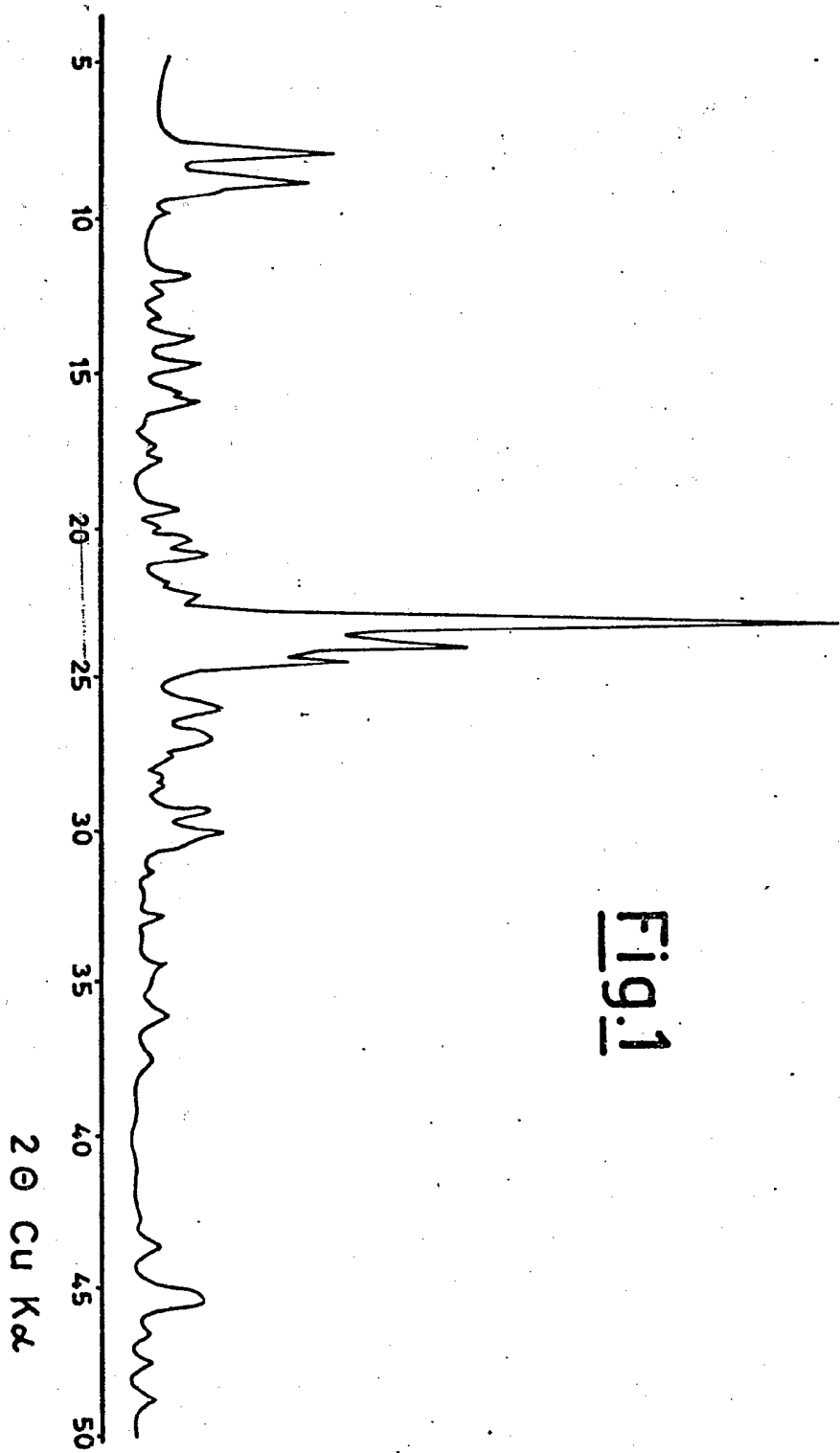


Fig.1

213 819

- 45 -

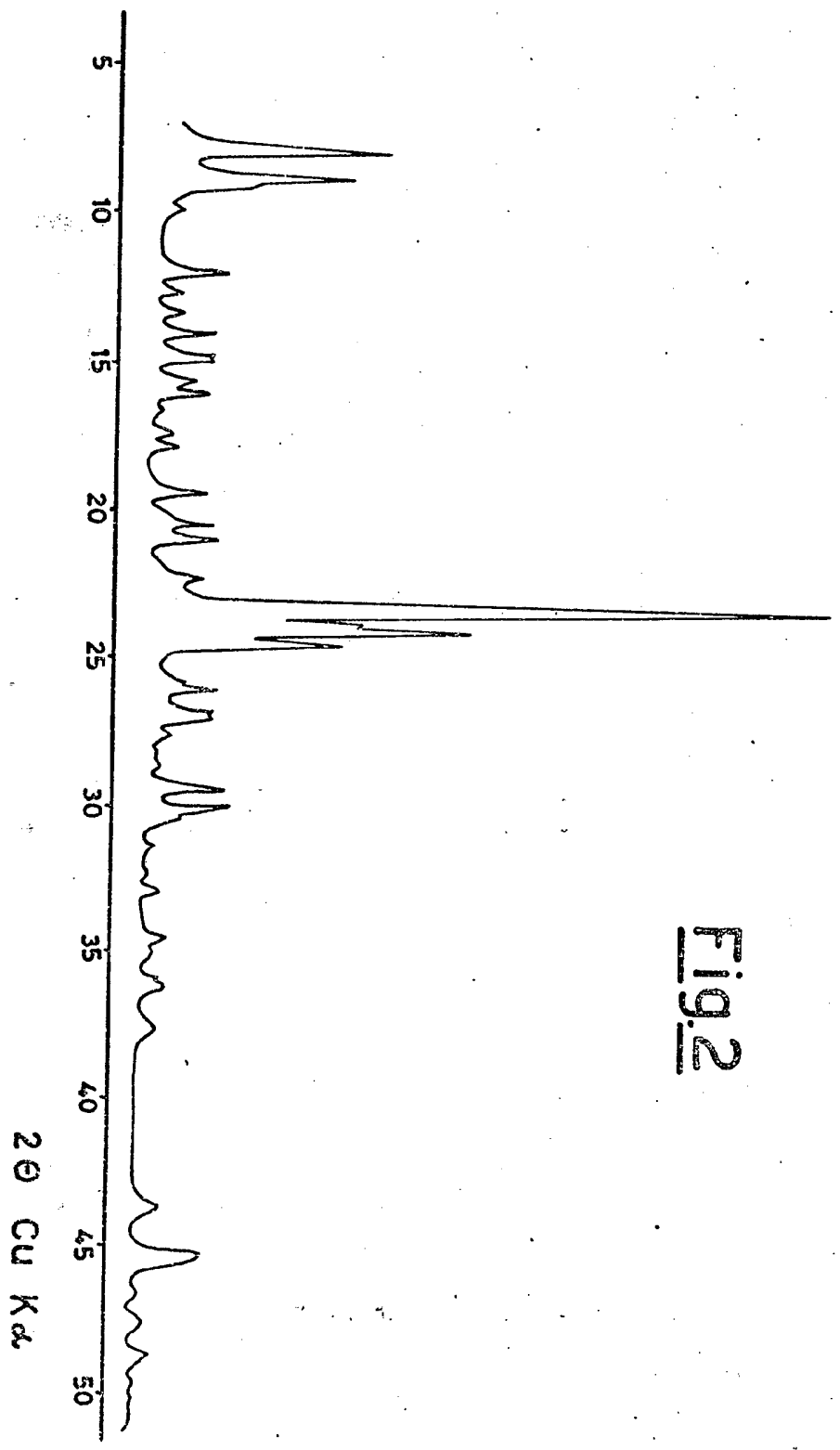


Fig.2

Fig.3

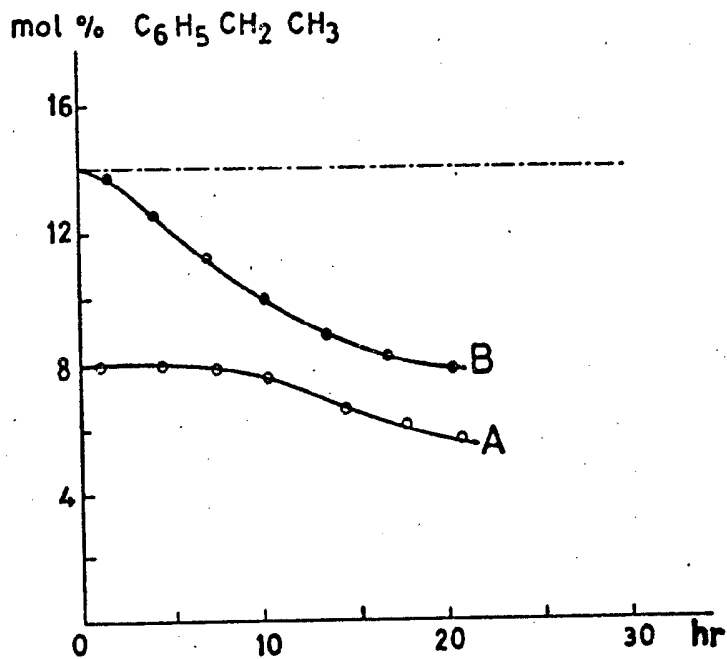


Fig.4

