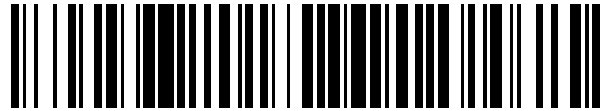


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 231**

51 Int. Cl.:

C01B 33/20 (2006.01)

C01B 33/26 (2006.01)

C01B 33/46 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.1999 E 99951455 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 1115656**

54 Título: **Óxidos inorgánicos con mesoporosidad o mesoporosidad y microporosidad combinadas y proceso para la preparación de los mismos**

30 Prioridad:

17.09.1998 EP 98203134

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.06.2015

73 Titular/es:

TECHNISCHE UNIVERSITEIT DELFT (50.0%)

Julianalaan 134

2628 BL Delft, NL y

LUMMUS TECHNOLOGY INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

SHAN, ZHIPING;

MASCHMEYER, THOMAS y

JANSEN, JACOBUS CORNELIS

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 539 231 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Óxidos inorgánicos con mesoporosidad o mesoporosidad y microporosidad combinadas y proceso para la preparación de los mismos.

5

La invención se refiere a un proceso para la preparación de un material de óxido inorgánico que tiene mesoporos, así como microporos, o mesoporos con una cantidad reducida de microporos o microporos con una cantidad reducida de mesoporos.

10 Las zeolitas y los materiales relacionados poseen sistemas de poros bien estructurados y presentan tamaños de poro uniformes. Sin embargo, estos materiales tienden a poseer solamente microporos o solamente mesoporos. Además, estos materiales son bastante caros de producir.

El documento JP 11-226391 se refiere a una zeolita para purificación de gases de emisión que tiene mesoporos con un tamaño de poro de 2 a 5 nm y microporos con un tamaño de poro de menos de 2 nm.

15 La bibliografía no de patente Tanev P. T. et al., Nature, Nature Publishing Group, Londres, GB, vol. 368, no. 6469, 24 de marzo de 1994, (24-03-1994), páginas 321-323, se refiere a tamices moleculares mesoporosos que contienen titanio para oxidación catalítica de compuestos aromáticos.

20 La bibliografía no de patente Bagshaw S.A. et al., Science, American Association for the Advancement of Science, Washington, DC; EE. UU., vol. 269, 1 de septiembre de 1995 (01-09-1995), páginas 1242-1244, describe la formación de plantillas de tamices moleculares mesoporosos mediante tensioactivos de óxido de polietileno no iónico.

La bibliografía no de patente Sato S. et al., Journal of Materials Science, Springer Países Bajos, NL, vol. 25, no 11, 1 de enero de 1990 (01-01-1990), páginas 4880-4885, describe el control de la distribución del tamaño de poro de gel de sílice a través de proceso *sol-gel* usando polímeros solubles en agua como aditivos.

25 La bibliografía no de patente De Witte B. et al., Journal of Porous Materials, Springer, Dordrecht, vol. 2, no. 4, 1 de enero de 1996 (01-01-1996), páginas 307-313, describe la adsorción de N₂ sobre aluminosilicato amorfo y la aplicación de la ecuación de Kelvin en el análisis *T-plot* para materiales microporosos-mesoporosos mixtos.

Existe una necesidad de materiales inorgánicos y en particular materiales catalíticos (o soportes catalíticos) que incluyan tanto mesoporos como microporos.

30 Existe también una necesidad de nuevos procedimientos para producir materiales inorgánicos que contengan mesoporos y/o microporos.

35 Por consiguiente, de acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para producir un material de óxido inorgánico que tiene una estructura de poros, en la que al menos parte de sus poros están en el intervalo de tamaño del mesoporo y una parte están en el intervalo de tamaño del microporo, y un método para producir dicho material así como materiales que contengan esencialmente solamente mesoporos (menos del tres por ciento en volumen y generalmente menos del dos por ciento en volumen de microporos) de manera sencilla, económica y reproducible.

40 Además, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para la producción de un material de silicato que pueda modificarse fácilmente para tener propiedades ventajosas, tales como propiedades catalíticas específicas, por ejemplo, sustituyendo parte de los átomos de silicio por átomos metálicos tales como aluminio, titanio, vanadio, galio, hierro y similares. Otros objetos y ventajas se volverán claros a partir de la posterior descripción.

De acuerdo con un aspecto de la invención, los óxidos inorgánicos que incluyen microporos y mesoporos pueden prepararse de manera fácil y sencilla mediante el uso de ciertos compuestos, dando como resultado materiales que tienen propiedades ventajosas, tales como estructura de poros específica, volumen de poros elevado y la capacidad de ser modificados, tanto en la superficie como en el propio material.

45 En una realización preferida, el material obtenido mediante el proceso de la invención es un óxido inorgánico amorfo (preferentemente un silicato), que tiene una estructura bimodal de microporos y mesoporos, dominios de dichos microporos estando conectados a dichos mesoporos, en el que el tamaño promedio de mesoporo, determinado mediante porosimetría de N₂, está entre 2 y 25 nm, y el tamaño promedio de microporo, determinado mediante porosimetría de N₂, está entre 0,7 y 2,0 nm, preferentemente entre 0,5 y 1,5 nm.

50 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, los mesoporos del material obtenido mediante el proceso de la invención tienen una distribución del tamaño de poro definida. Más particularmente, la distribución del tamaño de poro de los mesoporos es tal que, en un gráfico de la distribución del tamaño de poro en el que la derivada del

volumen de poros se representa en el eje y, y el diámetro de poro se representa en el eje x, en dicho gráfico, el cociente de la anchura del gráfico en el punto del eje y que es la mitad de la altura del gráfico, con el diámetro de poro en la altura máxima del gráfico no es mayor de 0,75 y preferentemente no es menor de 0,01. Más preferentemente dicho cociente no es mayor de 0,5.

5 DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un patrón de rayos X del material producido en el ejemplo 1;

La figura 1B es un gráfico de la derivada del volumen de poros en función del diámetro de poro para los microporos del material del ejemplo 1;

10 La figura 1C es un gráfico de la derivada del volumen de poros en función del diámetro de poro para los mesoporos del material del ejemplo 1.

La figura 2 es un patrón de rayos X del material producido en el ejemplo 2;

La figura 2B es un gráfico de la derivada del volumen de poros en función del diámetro de poro para los microporos del material del ejemplo 2;

15 La figura 2C es un gráfico de la derivada del volumen de poros en función del diámetro de poro para los mesoporos del material del ejemplo 2.

La figura 3 es un patrón de rayos X del material producido en el ejemplo 3;

La figura 3B es un gráfico de la derivada del volumen de poros en función del diámetro de poro para los microporos del material del ejemplo 3;

20 La figura 3C es un gráfico de la derivada del volumen de poros en función del diámetro de poro para los mesoporos del material del ejemplo 3.

La figura 4 es un patrón de rayos X del material producido en el ejemplo 4;

La figura 5 es un patrón de rayos X del material producido en el ejemplo 5;

La figura 5B es un gráfico de la derivada del volumen de poros en función del diámetro de poro para los microporos del material del ejemplo 5;

25 La figura 5C es un gráfico de la derivada del volumen de poros en función del diámetro de poro para los mesoporos del material del ejemplo 5.

La figura 6 es un patrón de rayos X del material producido en el ejemplo 6;

30 El material inorgánico bimodal que incluye tanto mesoporos como microporos generalmente incluye al menos el 3 por ciento en volumen de microporos (preferentemente al menos el 5%) y generalmente no incluye más del 60 por ciento en volumen de microporos (preferentemente no más del 50%), con dichos porcentajes de volumen estando basados en el volumen combinado de mesoporos y microporos.

35 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un óxido inorgánico que incluye tanto mesoporos como microporos, que se prepara calentando una mezcla de (1) un óxido inorgánico en agua, y (2) un material orgánico que se mezcla bien con el óxido, y preferentemente forma puentes de hidrógeno con él. Opcionalmente, la mezcla también puede incluir una plantilla del tipo que se usa para producir microporos en la formación de tamices moleculares (en particular, zeolitas) siendo dicho calentamiento a niveles de temperatura y durante un tiempo suficiente para producir un silicato que contenga tanto mesoporos como microporos.

40 El material de partida es, generalmente, un material amorfo y puede estar compuesto por uno o más óxidos inorgánicos tales como óxido de silicio u óxido de aluminio con o sin óxidos metálicos adicionales. Los metales adicionales pueden incorporarse en el material antes de iniciar el proceso para producir una estructura que contiene mesoporos y microporos y/o puede añadirse un metal a la preparación que se emplea para producir un óxido inorgánico que contiene tanto microporos como mesoporos.

45 El compuesto o compuestos orgánicos que se unen al óxido inorgánico mediante la formación de puentes de hidrógeno es un glicol (un compuesto que incluye dos o más grupos hidroxilo), o miembros del grupo constituido por trietanolamina, sulfolano, tetraetilenpentamina y dibenzoato de dietilglicol.

La plantilla o agente de formación de microporos que puede combinarse o no con el material que forma puentes de hidrógeno con el óxido inorgánico puede ser del tipo que se usa generalmente para producir tamices moleculares o zeolitas a partir de silicatos. Dichas plantillas se conocen generalmente en la técnica.

En general, el agente de formación de plantillas para producir microporos es un compuesto orgánico que contiene un elemento del Grupo VA de la tabla periódica de los elementos, particularmente nitrógeno, fósforo, arsénico y antimonio, preferentemente N o P y de la forma más preferente N. los compuestos también contienen al menos un grupo alquileo, alquilo o arilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Compuestos que contienen nitrógeno particularmente preferidos para uso como agentes de formación de plantillas son las aminas y compuestos de amonio cuaternario, estando los últimos representados generalmente mediante la fórmula $R_4 N^+$ en la que R es un grupo alquilo o arilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, o mono-, di- y triaminas, en solitario o en combinación con un compuesto de amonio cuaternario u otro compuesto de formación de plantillas. Agentes de formación de plantillas orgánicos ilustrativos son los siguientes: sales de tetrametilamonio ("TMA"), tetraetilamonio ("TEA"), tetra-n-propilamonio ("TPA"), tetra-isopropilamonio y tetrabutilamonio, di-n-propilamina, di-n-butilamina, tri-n-propilamina, trietilamina, tributilamina, quinuclidina ("Q"), hidróxido de metilquinuclidina, ciclohexilamina, neopentilaminas, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, di-n-pentilamina, isopropilamina, t-butilamina, etilendiamina; hexametilendiamina, pirrolidina; 2-imidazolidona, piperidina, 2-metilpiridina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metildietanolamina, N-metiletanolamina, N-metilpiperidina, 3-metilpiperidina, N-metilciclohexilamina, 3-metilpiridina, 4-metilpiridina, dietilpiperidinio ("DEPP"), trimetilbencilamonio ("TMBA"), tetrametilfosfonio ("TMP"), 5-azoniaspiro(4,4)nonano o bispirrolidinio ("BP"), (2-hidroxiethyl)trimetilamonio ("colina"), 1,4-dimetil-1,4-diazoniabicyclo(2,2,2)octano ("DDO"), 1,4-diazoniabicyclo(2,2,2) octano ("DO" o "DABCO"), ion N,N'-dimetil-1,4-diazabicyclo (2,2,2) octano, etc.

Aunque una plantilla del tipo usado para producir un tamiz molecular con microporos puede usarse en la presente invención junto con el material que forma puentes de hidrógeno, y se sabe que dichos materiales en muchos casos producen una estructura cristalina, cuando se usan en la presente invención, dichas plantillas dan origen a la formación de microporos aunque no producen una estructura cristalina. En muchos casos, el óxido inorgánico resultante que incluye tanto microporos como mesoporos es un material pseudocristalino que incluye una estructura ordenada o regular en un patrón tridimensional sin ser cristalina.

Sin limitar la presente invención, se cree que el material que se une al óxido inorgánico mediante la formación de puentes de hidrógeno (en solitario o en combinación con la "plantilla") hace que el óxido forme una estructura de pared fina que tiene mesoporos con microporos formándose en dichas paredes. Una estructura similar a cristalina puede estar o no presente en las paredes finas, sin embargo, si están presentes, pueden no ser detectadas mediante difracción de rayos X, debido a la ausencia de ordenación de largo alcance.

El material obtenido mediante el proceso de la invención es, consecuentemente, un silicato amorfo mesoporoso-microporoso que contiene iones metálicos de los grupos IVB-IIB y IIIA, tales como aluminio o titanio, como parte de la estructura mesoporosa, añadidos durante la preparación e incorporados directamente durante la síntesis, o que puede introducirse en la red cristalina mediante intercambio con los iones metálicos que están presentes en la red cristalina después de la producción. Dependiendo de la naturaleza de los otros iones metálicos, las propiedades del material difieren. Por ejemplo, incorporando aluminio en silicatos, es posible dar al material propiedades ácidas, mientras que algunos otros metales pueden dar como resultado propiedades alcalinas, haciéndolo útil por lo tanto como un catalizador de oxidación.

El material tiene una estructura de poros bimodal que incluye, por un lado, mesoporos interconectados, es decir, poros que tienen un diámetro de poro entre 2 y 25 nm. Los mesoporos están interconectados, y se cree que están formados por jaulas que tienen una especie de "estructura de salchicha", teniendo los poros una forma algo esférica, generalmente con dos o más conexiones a otros poros en dos extremos opuestos de los mismos. Por otro lado, el material también contiene dominios o fases de microporos, que están conectados a mesoporos. Por lo tanto, de acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método de una etapa para producir un sistema de poros bimodal. En una realización preferida, el material inorgánico de la presente invención incluye tanto mesoporos como microporos, y dichos mesoporos y microporos están presentes de una manera tal que los microporos existen solamente en dominios pequeños, es decir, la anchura de un dominio de microporos generalmente no es mayor de 5 nm.

En el material inorgánico obtenido mediante el proceso de la presente invención que es bimodal, existe un pico marcado de microporos y un pico marcado de mesoporos en un gráfico de la derivada del volumen de poros frente al tamaño de poros. En general, la anchura del pico de microporos a media altura no es mayor de 2 angstroms y generalmente no mayor de 1 angstrom.

Los materiales mesoporosos y mesoporosos-microporosos obtenidos mediante el proceso de acuerdo con la invención son un material pseudocristalino (no se observa cristalinidad mediante las técnicas de difracción de rayos X disponibles actualmente). De acuerdo con una realización, los materiales tienen un pico en el patrón de difracción XRD, donde 2θ está entre $0,5$ y $2,5^\circ$. La presencia de un pico significa que el material tiene una estructura extremadamente regular, sin ser cristalina. Dicha estructura regular está determinada por una distribución de grosores de la pared, en combinación con una estrecha distribución de tamaño de los tamaños de los mesoporos. La distancia de pared a pared de los mesoporos estará preferentemente entre 3 y 25 nm. Un material producido de acuerdo con la invención que contiene esencialmente solamente microporos no tiene un pico en el patrón de difracción de rayos X.

5 El material que tiene una estructura de poros bimodal es adecuado para llevar a cabo todo tipo de reacciones químicas que requieren, por un lado, poros grandes y, por otro lado, poros pequeños. Ejemplos de los mismos son reacciones donde grandes moléculas pueden entrar fácilmente en el sistema mediante los mesoporos y a continuación se hacen reaccionar o se convierten en los microporos. Esto puede dar como resultado reacciones selectivas. El material tiene intrínsecamente una elevada área superficial en combinación con grades poros que dan como resultado elevada accesibilidad y, por consiguiente, elevada actividad volumétrica intrínseca. Otra ventaja de crear microdominios ordenados en las paredes de la estructura mesoporosa es la posibilidad de introducir sitios catalíticos con mayor acidez de lo que hasta ahora era posible en materiales puramente mesoporosos.

10 Otro ejemplo de la idoneidad de los materiales es en la química del petróleo, en la que grandes moléculas se convierten en primer lugar en los mesoporos en moléculas más pequeñas que posteriormente se hacen reaccionar en los microporos. De esta manera, se puede conseguir una conversión muy controlada y selectiva de, por ejemplo, fracciones de petróleo.

15 Parte del silicio es sustituido por otro metal, preferentemente añadiendo una fuente de dicho metal durante la preparación del material. Son ejemplos de metales adecuados titanio, vanadio, circonio, galio, manganeso, cinc, hierro y aluminio.

20 Además, es posible intercambiar, después de la preparación del material, cationes en el sistema con otros iones, tales como los de un metal alcalino. De esta manera, pueden generarse propiedades controladas cuidadosamente. Por ejemplo, la presencia de titanio como componente adicional en silicato crea propiedades catalíticas adicionales (por ejemplo, propiedades de oxidación) en la superficie interna del material, que puede ser una característica muy interesante, especialmente en química fina.

En caso de que microdominios altamente ordenados también se formen en las paredes de la estructura mesoporosa, generalmente serán invisibles a la detección por rayos X, dado que las unidades que se repiten de la estructura del microdominio serán demasiado pequeñas para detectarlas. Sin embargo, los microdominios afectarán de forma medible a la acidez del material.

25 El material, obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención, generalmente presenta un área superficial promedio según lo determinado mediante BET (N₂) de entre 400 y 1200 m²/g. El volumen de microporos y mesoporos combinados determinado mediante absorción de nitrógeno estará generalmente entre 0,3 y 2,2 ml/g.

30 Una importante ventaja de los materiales obtenidos mediante el proceso de la presente invención es la estabilidad de los mismos. Se ha descubierto que el material es más estable que los materiales mesoporosos convencionales, tales como MCM-41 de Mobil. Esta estabilidad se determina en términos de disminución de la intensidad del pico más importante en XRD, volumen de poros y tamaño de poro después del tratamiento del material en agua hirviendo, por ejemplo, durante aproximadamente 2 horas.

35 Más en particular, el material se prepara mediante un proceso que comprende proporcionar una fase acuosa que tiene dispersada en su interior un precursor de óxido inorgánico, tal como una fuente de sílice. Preferentemente, ésta es una solución de un silicato adecuado. Generalmente, el pH de la fase acuosa estará preferentemente por encima de 7. Opcionalmente, la fase acuosa puede contener otros iones metálicos tales como obtenibles de una sal de aluminio. La fase acuosa también incluye un material orgánico que se une al silicato, en particular, mediante la formación de puentes de hidrógeno y, en algunos casos, puede incluir además un agente de formación de microporos del tipo usado para producir microporos en la producción de zeolita. El material que se une a la sílice no debe ser demasiado hidrófobo para formar una fase independiente. Finalmente, es ventajoso si dicho material tiene un punto de ebullición relativamente alto, tal como al menos 150°C. Los ejemplos de materiales adecuados son glicoles (compuestos que tienen dos o más grupos hidroxilo), tales como glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol. Para conseguir una buena mezcla entre la solución de precursor de óxido inorgánico y la mezcla acuosa del compuesto que forma puentes de hidrógeno/plantilla, se prefiere la adición gota a gota de la solución de la plantilla/el compuesto que forma puentes de hidrógeno a la fase de óxido inorgánico. La velocidad de adición está generalmente entre 2 y 20 g/min y preferentemente entre 3 y 8 g/min.

40 En una realización preferida, la mezcla también incluye un alcohol, preferentemente un alcanol. El alcohol puede añadirse a la mezcla o puede producirse mediante descomposición del material que se usa como fuente del óxido metálico. Por ejemplo, cuando se usa ortosilicato de tetraetilo como fuente de sílice, tras calentamiento, se produce etanol, o cuando se usa isopropóxido de aluminio como fuente de alúmina, se produce propanol. Por lo tanto, en una realización preferida, un alcohol puede incluirse en la mezcla o generarse a partir de uno de los materiales usados durante el proceso.

45 Dependiendo del tipo de fuente de óxido inorgánico, el material puede envejecerse en primer lugar a una temperatura, por ejemplo, de 5°C a 45°C; por ejemplo, a temperatura ambiente, durante un periodo, para expulsar cualesquiera compuestos orgánicos de la fuente de óxido inorgánico (tal como de ortosilicato de tetraetilo), por ejemplo, hasta 48 h. Después de la fase de envejecimiento, el material es posteriormente calentado gradualmente a aproximadamente el punto de ebullición del agua. De este modo, el agua y los componentes orgánicos generados a partir de la fuente de óxido inorgánico (tal como metanol o etanol) se evaporan. Para obtener un producto con la

elevada integridad deseada, se prefiere conseguir una velocidad de calentamiento homogénea y la ausencia de un perfil de temperatura en la fase precursora durante esta etapa de secado. Esto se consigue maximizando el área superficial de transferencia de calor del gel durante la evaporación, por ejemplo, usando lechos poco profundos, rompiendo la fase sólida después del secado, o usando evaporadores rotatorios. Durante esta etapa de secado, las moléculas orgánicas que ayudan a formar los microporos y mesoporos no deben ser retiradas del sistema en un grado sustancial. Por consiguiente, el material orgánico que se une al óxido inorgánico debe tener un punto de ebullición por encima de, al menos, 150°C. El secado puede requerir, por ejemplo, de 6 a 48 h.

Después de la fase de secado para eliminar el agua, que se mantiene, por ejemplo, durante aproximadamente de 6 a 48 horas, el óxido inorgánico, que aún contiene el agente formador de mesoporos, se calienta a una temperatura a la que existe una producción sustancial de mesoporos; es decir, una temperatura por encima del punto de ebullición del agua y hasta el punto de ebullición del agente formador de mesoporos. La temperatura del sistema puede incrementarse hasta una temperatura de calcinación, por ejemplo, temperaturas de 300°C a 1000°C, preferentemente al menos 400°C, y mantenerse a dicha temperatura durante un tiempo suficiente para realizar dicha calcinación del material. Para impedir puntos calientes, la velocidad de calentamiento debe ser suficientemente baja y la altura del lecho de muestra debe ser limitada. La velocidad de calentamiento durante la calcinación está preferentemente entre 0,1 y 25°C/min, más preferentemente entre 0,5 y 15°C/min, y de la forma más preferente entre 1 y 5°C/min. El material puede someterse a tratamiento hidrotérmico antes del secado o después del secado y antes de la calcinación, por ejemplo, en un recipiente sellado a presión autógena y a temperaturas por encima de 100°C y que generalmente no superarán los 350°C. El tamaño de los mesoporos y el volumen de los microporos en el producto final están influidos por la longitud y la temperatura de la etapa hidrotérmica. En general, se observa que en el producto final, el porcentaje mesoporos se incrementa y el porcentaje de microporos disminuye con el incremento de la temperatura y el incremento de la duración del tratamiento hidrotérmico. Preferentemente, para mantener el volumen de microporos, la etapa hidrotérmica no se usa. También es posible prolongar el tratamiento hidrotérmico de modo que el volumen de microporos se vuelva despreciable y el material contenga esencialmente solamente mesoporos.

Está dentro del alcance de la invención eliminar las moléculas de la plantilla del óxido inorgánico, antes de conseguir una temperatura a la que los mesoporos se forman sustancialmente, por ejemplo, mediante extracción que causa la formación de un material con poros menores de 20 Å, que también contiene mesoporos; sin embargo, no hay ningún pico marcado de mesoporos cuando se prepara un gráfico de la derivada del volumen de poros frente al tamaño de poros. Por ejemplo, no se forman sustancialmente mesoporos a temperaturas por debajo de 100°C; sin embargo, puede ser posible calentar a temperaturas algo superiores a 100°C sin la formación de mesoporos.

Durante la calcinación, la estructura del material se forma finalmente, mientras adicionalmente las moléculas orgánicas son expulsadas del sistema y pueden ser recuperadas para reutilización. Si fuera necesario, el material puede lavarse, aunque generalmente el tipo de componentes son tales que no es necesario ningún lavado, dado que no estarán presentes componentes adicionales en el sistema. Debido a este método de preparación, no se produce agua residual. Una ventaja adicional de la invención se basa en su interior, de que el método de preparación es altamente eficiente, debido a la utilización del 100% de la sílice y la posibilidad de recuperación de los compuestos orgánicos.

Si fuera necesario, pueden usarse etapas adicionales para añadir iones metálicos tales como titanio, vanadio, circonio, galio, manganeso, cinc, níquel, cobalto, cromo, molibdeno o hierro por impregnación, intercambio iónico o sustituyendo parte de los átomos de la red cristalina, tal como se describe en el documento G.W. Skeels y E.M. Flanigen en M. Occelli, et al., eds., A.C.S. Symposium Series, Vol. 398, Butterworth, páginas 420-435 (1989). Para estructuras de silicato, también es posible tratar la capa superficial del interior de los poros de tal manera que el material de silicato se convierta en una estructura zeolítica, por ejemplo, mediante impregnación con una solución acuosa de una plantilla. De esta manera, se ha obtenido, con un tamaño de poro bimodal, un material que tiene poros con una estructura interna zeolítica. Esto puede realizarse mediante "modificación superficial" que significa que un ion metálico o de plantilla adecuado se sitúa en la pared, seguido por un tratamiento térmico. Este método de modificación superficial se ha desvelado en la conferencia plenaria "Zeolite Coatings" de J.C. Jansen, en el 12º IZC, Baltimore, julio de 1998 (Proc. 12º IZC Baltimore, M.M.J. Treacy et al eds. MRS Warrendale (PA), (1999), 1, 603-611) y en las referencias mencionadas en esta conferencia.

Además, es posible adaptar las propiedades del material con un material catalíticamente activo tal como un metal precioso, mediante impregnación o mediante una combinación de intercambio iónico y reducción. Además, también es posible fijar (injertar) componentes funcionales a la pared mediante reacción de grupos hidroxilo superficiales con el compuesto en fase gaseosa o líquida.

En la presente descripción, se han mencionado tamaños de microporo y tamaños de mesoporo. Los microporos se definen como poros que tienen un diámetro de menos de 2,0 nm. Los mesoporos se definen como poros en el intervalo de 2 a 50 nm. La distribución del tamaño de poro de los materiales preparados mediante la presente invención puede determinarse mediante adsorción y desorción de nitrógeno y produciendo a partir de los datos adquiridos un gráfico de la derivada del volumen de poros en función del diámetro de poro.

Los datos de adsorción y desorción de nitrógeno pueden obtenerse usando instrumentos disponibles en la técnica

(por ejemplo Micrometrics ASAP 2010) instrumentos que también son capaces de producir un gráfico de la derivada del volumen de poros en función del diámetro de poro. En el intervalo de los microporos, dicho gráfico puede generarse usando la geometría de poro alargado del modelo de Horvath-Kawazoe, tal como se describe en el documento G. Horvath, K. Kawazoe, J. Chem. Eng. Japón, 16(6), (1983), 470. En el intervalo de los mesoporos, dicha gráfica puede generarse mediante la metodología descrita en el documento E.P. Barrett, L.S. Joyner y P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951), 373-380.

En una realización de la invención, la distribución del tamaño de poro de materiales producidos en la presente invención, en el intervalo de los mesoporos, es tal que una curva de distribución del tamaño de poro de la derivada del volumen de poros (dV) en función del diámetro de poro es tal que en un punto en la curva que es la mitad de la altura de la misma (la mitad del volumen de poros máximo), el cociente de la anchura de la curva (la diferencia entre el diámetro de poro máximo y el diámetro de poro mínimo a la mitad de la altura) con respecto al diámetro de poro a la altura máxima del gráfico (tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento) no es mayor de 0,75.

La invención se describirá adicionalmente con respecto a los siguientes ejemplos; sin embargo, el alcance de la invención no está limitado por estos.

EJEMPLOS

Ejemplo comparativo 1

En primer lugar, se disolvieron 1,3 g de isopropóxido de aluminio en 39,1 g de solución acuosa de TPAOH, hidróxido de tetrapropilamonio (40%). A continuación, se mezclaron 47,88 g de trietanolamina (97%, ACROS) y 14,0 g de agua. La mezcla de trietanolamina se añadió gota a gota (8-10 g/min) a la mezcla que contenía aluminio en agitación. Finalmente, 33,1 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS) se añadieron gota a gota (4-6 g/min) a la mezcla resultante mientras se agitaba. La mezcla final se envejeció a temperatura ambiente durante 48 h, se extendió sobre una placa para formar una capa que tenía una altura de 1,0-1,2 cm y se secó a 100°C durante 18 h en un horno de aire estático. El material resultante se calcinó en aire usando el siguiente procedimiento: con una velocidad de calentamiento de 1°C/min a 500°C, mantenida durante 4 horas, con 1°C/min a 550°C, mantenida durante 10 h. El patrón de rayos X del producto resultante se muestra en la figura 1. Los resultados de porosimetría de N₂ se dan en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

La adición gota a gota de 17,37 g de trietanolamina (75%, ACROS) tuvo lugar a 4-6 g/min a una mezcla de 94,72 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS) y 136,87 g de agua en agitación. La mezcla homogénea se envejeció a temperatura ambiente durante 16 h. La mezcla envejecida se transfirió a una placa para formar una capa con una altura de 1,8-2,0 cm y se secó en un horno de aire estático de 100°C durante 24 h. A continuación, el producto seco se trató hidrotérmicamente a 190°C durante 48 h. La calcinación tuvo lugar al aire calentando a 1°C/min hasta 550°C y manteniendo durante 10 h.

El patrón de difracción de rayos X se da en la figura 2. Los resultados de porosimetría de nitrógeno se dan en la figura 2B, 2C y en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Se preparó una mezcla de 2,1 g de isopropóxido de aluminio y 60,6 g de isopropanol. A esta mezcla, se le añadieron gota a gota 53,06 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS) (8-10 g/min). A continuación, una mezcla de 38,39 g de trietanolamina (97%, ACROS) y 114,37 g de agua se añadió gota a gota (8-10 g/min) a la mezcla anterior. Finalmente, se añadieron 31,5 g de hidróxido de tetraetilamonio lentamente (4-6 g/min) mientras se agitaban. La mezcla final se envejeció a temperatura ambiente durante 24 h. La mezcla se transfirió a una placa para formar una capa con una altura de 1,8-2,0 cm y se secó en un horno de aire estático a 100°C durante 24 h. El producto seco se trató hidrotérmicamente a 190°C durante 24 h. La calcinación tuvo lugar al aire a una velocidad de calentamiento de 1°C/min hasta 500°C, manteniendo durante 4 h, seguido por calentamiento a 1°C/min hasta 600°C y manteniendo durante 10 h. La figura 3 muestra el patrón de difracción de rayos X del producto. Los resultados de porosimetría de N₂ se dan en la figura 3B, 3C y en la tabla 1.

Ejemplo 4

Una mezcla de 29,12 g de tetraetilenglicol (99%, ACROS) y 107,46 g de agua se añadió lentamente (4-6 g/min) a 63,42 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS) en agitación. La mezcla de síntesis se envejeció a temperatura ambiente durante 22 h. La mezcla de síntesis se transfirió a una placa para formar una capa de aproximadamente 1,8-2,0 cm y se secó en un horno de aire estático a 100°C durante 24 h. El tratamiento hidrotérmico tuvo lugar en un autoclave a 190°C durante 24 h. La muestra se calcinó al aire a 550°C durante 10 h, calcinada con una velocidad de calentamiento de 1°C/min. La figura 4 representa el patrón de difracción de rayos X del producto. Los resultados de porosimetría de nitrógeno se dan en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

5 Una mezcla de 25,29 g de trietanolamina, 17,29 g de hidróxido de tetraetilamonio (25%) y 18,01 g de agua se añadió gota a gota (4-6 g/min) a otra mezcla de 1,1 g de N-butoxido de titanio (IV) y 34,95 g de TEOS en agitación. La mezcla homogénea final se envejeció a temperatura ambiente durante 24 h. La mezcla se transfirió a una placa para formar una capa de aproximadamente 1,8-2,0 cm, y se secó en un horno de aire estático a 100°C durante 24 h. El producto seco se calcinó a 600°C durante 10 h con una velocidad de rampa ascendente de 1°C/min al aire.

10 Su porosidad se determinó usando isoterma de adsorción de nitrógeno, que se midió a 77 K usando el instrumento Micromeritics ASAP 2000. La figura 5A muestra el patrón de difracción de rayos X del producto. Los resultados de porosimetría de nitrógeno se dan en la figura 5B, 5C y en la tabla 1. La composición química se analizó usando espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente y mostraba el 1,65% en peso de Ti.

15 La actividad catalítica se evaluó usando epoxidación de ciclohexeno como una reacción modelo, que se llevó a cabo a 40°C en un flujo de N₂ en un matraz con un condensador de reflujo. Hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) (solución acuosa al 70%) como oxidante se secó usando sulfato de magnesio anhidro antes del uso. Se añadieron 10 mmoles de ciclohexeno (99%), 11 mmoles de TBHP a 10 ml de diclorometano que contenía 5 mmoles de mesitileno como patrón interno. Cuando la temperatura alcanzaba los 40°C, se introdujeron 0,11 g del catalizador en la mezcla reactante. Las muestras se analizaron mediante GC (WAX 52 CB). La frecuencia de recambio, definida como moles de ciclohexeno convertidos por mol de titanio por hora, alcanzaba 20,2 l^l después de 6 h. Esto es aproximadamente 5 veces más elevada que sobre titanio que contiene MCM-41 en las mismas condiciones de reacción que las descritas en el documento C.H. Rhee, J.S. Lee, Catal. Lett., 1996, Vol. 40, 261-264.

20 Ejemplo comparativo 6

25 Se añadieron 25,55 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS) lentamente (4-6 g/min) a una mezcla de 17,37 g de trietanolamina (97%, ACROS) y 56,98 g de agua en agitación. La mezcla de síntesis homogénea obtenida se envejeció a temperatura ambiente durante 24 h. A continuación, la mezcla se transfirió a una placa para formar una capa de 1,8-2,0 cm de altura, y se secó en un horno de aire estático a 100°C durante 18 h. La muestra seca se calcinó a 550°C al aire con una velocidad de rampa ascendente de 1°C/min.

La figura 6 muestra el patrón de difracción de rayos X del producto. Los datos de porosimetría de nitrógeno se dan en la tabla 1.

Ejemplo 7

30 Una mezcla de 29,12 g de tetraetilenglicol (99%, ACROS) y 107,46 g de agua se añadió lentamente (4-6 g/min) a 63,42 g de ortosilicato de tetraetilo (98%, ACROS) en agitación. La mezcla de síntesis se envejeció a temperatura ambiente durante 22 h. La mezcla de síntesis se transfirió a una placa para formar una capa de aproximadamente 1,8-2,0 cm y se secó en un horno de aire estático a 100°C durante 24 h. La muestra seca se extrajo con Soxhlet usando cloroformo durante 2 días y se secó al aire a 100°C. El producto no presentaba un pico en el patrón de difracción de rayos X entre 2:θ=0,5 y 50°. Los resultados de porosimetría de N₂ se dan en la tabla 1

Tabla 1

Datos de porosimetría de nitrógeno para productos de los ejemplos 1-7

Nº de ejemplo	BET (m ² /g)	Vmicro <10Å (cm ³ /g)	Vmicro 10-20 Å (cm ³ /g)	Vmeso (cm ³ /g)	Pico máximo de mesoporos (nm)	Anchura del pico a media altura del pico de mesoporo (nm)	Microporos porcentuales	Cociente de mesoporos de anchura a media altura con respecto al tamaño de poro a la altura máxima
1	905	0,015	0,157	0,61	3,3	6	28	0,18
2	571	0,011	0,023	1,01	7,0	6	3,4	0,09
3	589	0,057	0,027	1,62	13,0	3,0	5,2	0,23
4	505	0,001	0,013	1,24			1,1	0,22
5	972	0,05	0,138	0,798	3,1	2,0	23	0,65
6	491	0,002	0,019	1,47	18,0	4,5	1,4	0,25
7	791	0,053	0,364	0,122	n.o.*	n.o.*	75	

* n.o.: no se observó pico de mesoporo marcado

Se entiende que el material inorgánico se produce a partir de sílice en combinación con otros óxidos metálicos.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un óxido inorgánico que contiene microporos y mesoporos, que comprende:
- 5 calentar una mezcla que comprende agua, un precursor de óxido inorgánico y al menos un compuesto que se une al óxido inorgánico mediante la formación de puentes de hidrógeno y un agente de formación de plantillas para producir microporos, siendo el agente de formación de plantillas un compuesto orgánico que contiene un elemento del Grupo VA de la tabla periódica de los elementos y al menos un grupo alquileo, alquilo o arilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, siendo dicho calentamiento a una temperatura y durante un periodo para producir un óxido inorgánico que contiene tanto microporos como mesoporos,
- 10 en el que el óxido inorgánico es un silicato amorfo, y
- en el que dicho compuesto es un glicol, que tiene un punto de ebullición de al menos 150°C, y que se selecciona entre el grupo constituido por glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol, y
- en el que la mezcla contiene adicionalmente una fuente de iones seleccionados entre el grupo de elementos de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, IIB y IIIA, y
- 15 en el que el calentamiento incluye mantener a la mezcla en el punto de ebullición del agua para evaporar el agua y los compuestos orgánicos volátiles del precursor de óxido inorgánico de la misma, seguido por calcinar a una temperatura por encima de 300°C.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho agente de formación de plantillas es una sal de amonio cuaternario.
- 20
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el precursor de óxido inorgánico es un material de silicato seleccionado entre el grupo constituido por ortosilicato de tetraetilo, sílice de combustión, silicato sódico y sol de sílice.
- 25
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la mezcla contiene adicionalmente una fuente de iones de aluminio.
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el óxido inorgánico comprende alúmina.
- 30
6. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además, calentar hidrotérmicamente dicho óxido inorgánico antes de la calcinación.
7. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además, eliminar dicho agente de formación de plantillas a una temperatura por debajo de la temperatura a la cual se produce formación de mesoporos, en el que dicha temperatura a la cual se produce formación de mesoporos es una temperatura por encima del punto de ebullición del agua y hasta el punto de ebullición de dicho glicol.
- 35

FIG. 1A

Ejemplo 1

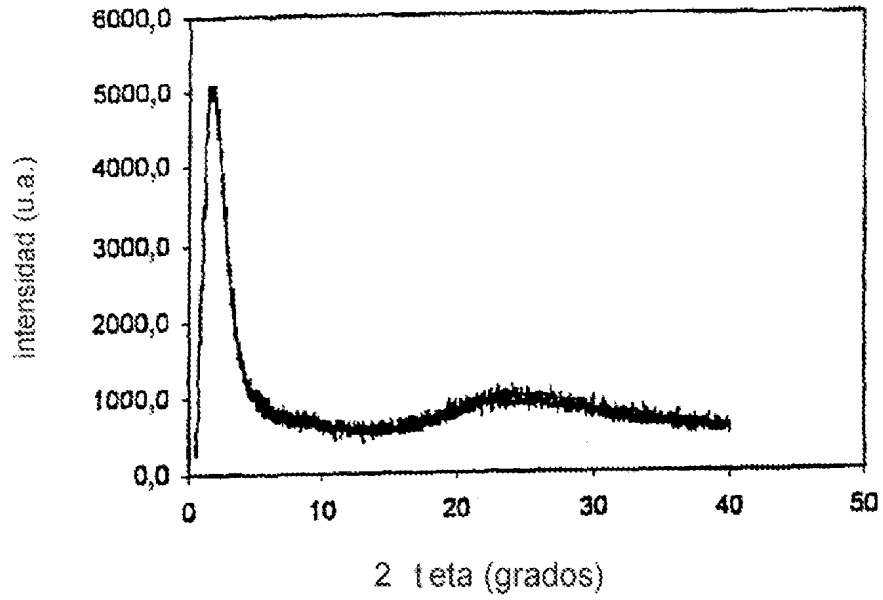


FIG. 2A

Ejemplo 2

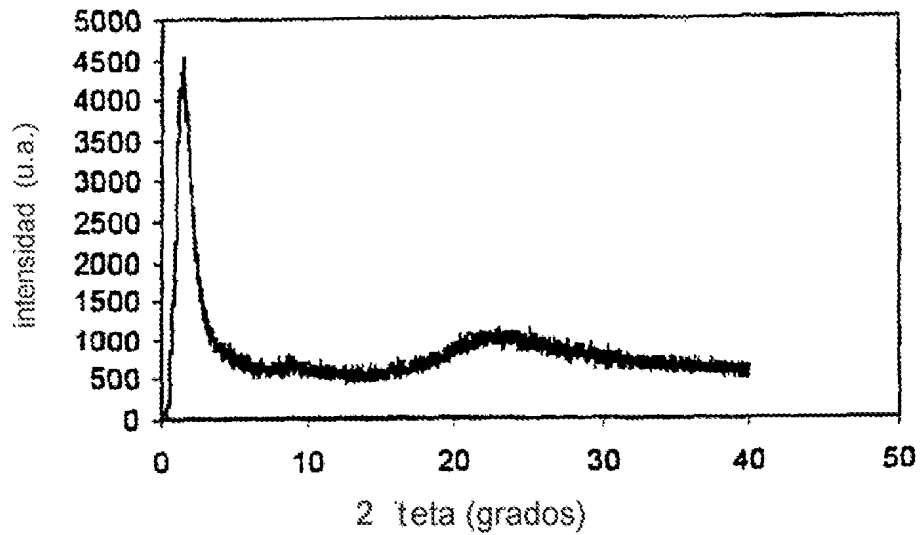


FIG. 1B

Figura 1B: Curva dV/dlogD de desorción de BJH para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 1.

Inicio: 29/03/99 08:55:09
 Completado: 30/03/99 18:09:56
 Presentación de informe: 31/03/99 08:37:39
 Peso de la muestra: 0,1270 g
 Espacio libre caliente: 18,5791 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 57,1148 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

dV/dlog desorción BJH (D) Volumen de Poro

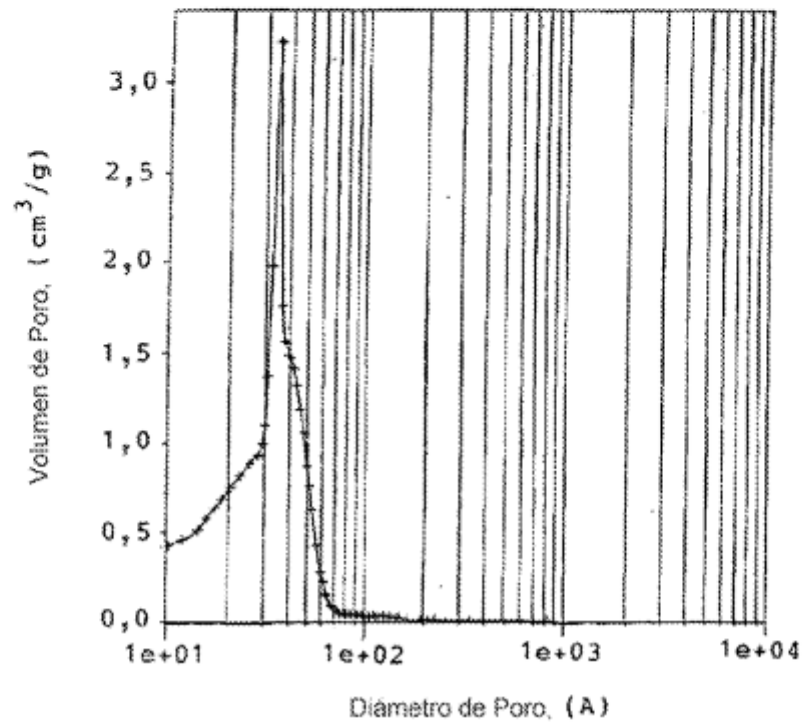


FIG. 1C

Figura 1C: Representación del volumen de poro diferencial de Horvath-Kawazoe con geometría de poro alargado para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 1.

Inicio: 29/03/99 08:55:09
 Completado: 30/03/99 18:09:56
 Presentación de informe: 14/07/99 09:15:22
 Peso de la muestra: 0,1270 g
 Espacio libre caliente: 18,5791 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N₂
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 57,1148 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

Representación del volumen de poro diferencial con geometría de poro alargado de Horvath-Kawazoe (HK original)

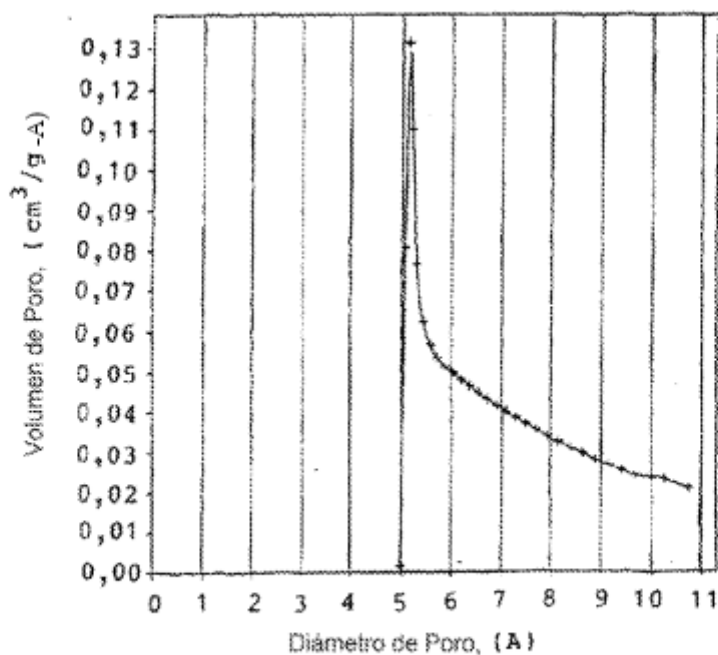


FIG. 2B

Figura 2B: Curva de $dV/d\log D$ de desorción de BJH para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 2.

Inicio: 18/03/99 11:49:36
 Completado: 20/03/99 02:27:11
 Presentación de informe: 23/03/99 08:50:51
 Peso de la muestra: 0,3600 g
 Espacio libre caliente: 17,3334 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 53,0273 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

$dV/d\log$ desorción BJH (D) Volumen de Poro

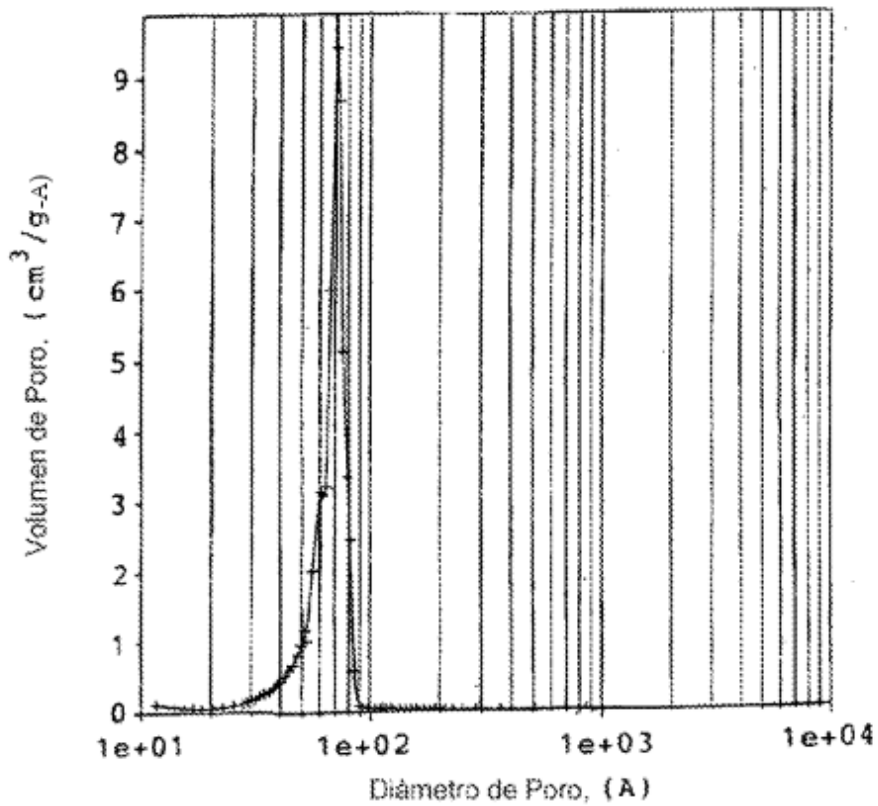


FIG. 2C

Figura 2C: Representación del volumen de poro diferencial de Horvath-Kawazoe con geometría de poro alargado para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 2.

Inicio: 18/03/99 11:49:36
 Completado: 20/03/99 02:27:11
 Presentación de informe: 14/07/99 09:17:34
 Peso de la muestra: 0,3600 g
 Espacio libre caliente: 17,3334 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 53,0273 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

Representación del volumen de poro diferencial con geometría de poro alargado de Horvath-Kawazoe (HK original)

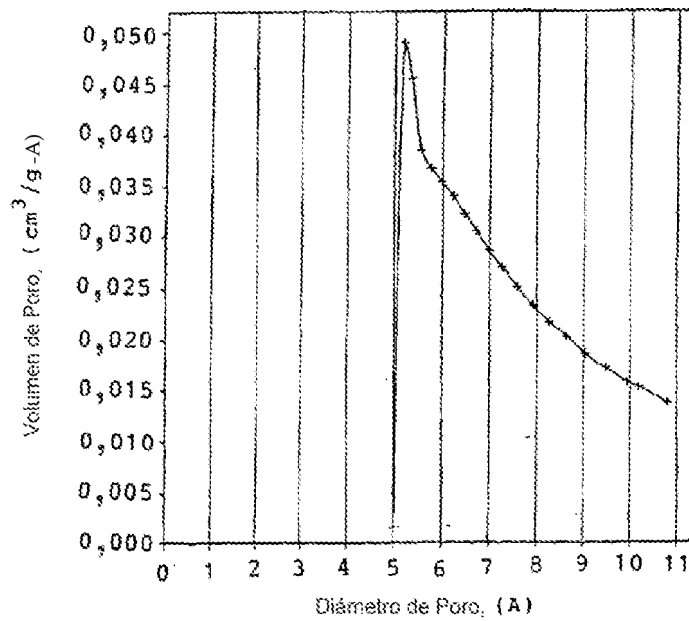


FIG. 3A

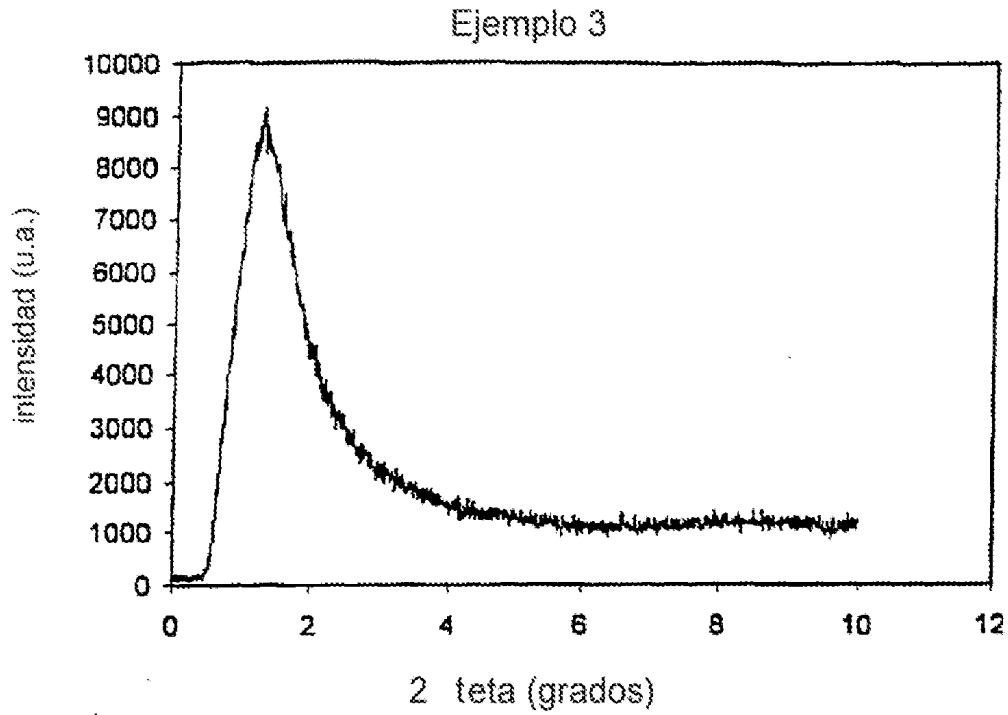


FIG. 4

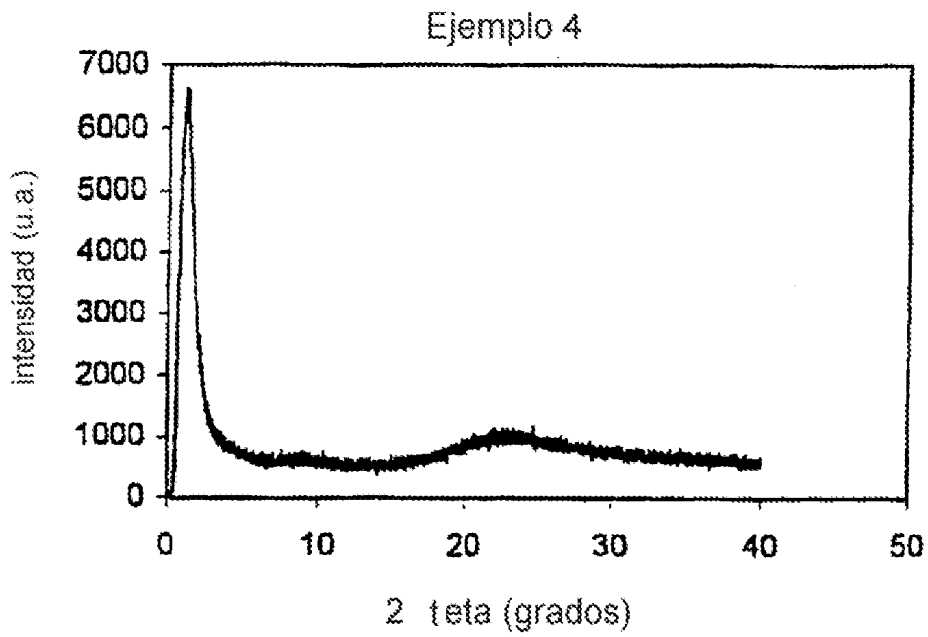


FIG. 3B

Figura 3B: Curva $dV/d\log D$ de desorción de BJH para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 3

Inicio: 15/03/99 15:50:42
 Completado: 17/03/99 07:17:44
 Presentación de informe: 05/04/99 14:41:11
 Peso de la muestra: 0,2140 g
 Espacio libre caliente: 18,3702 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 56,4418 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

$dV/d\log$ desorción BJH (D) Volumen de Poro

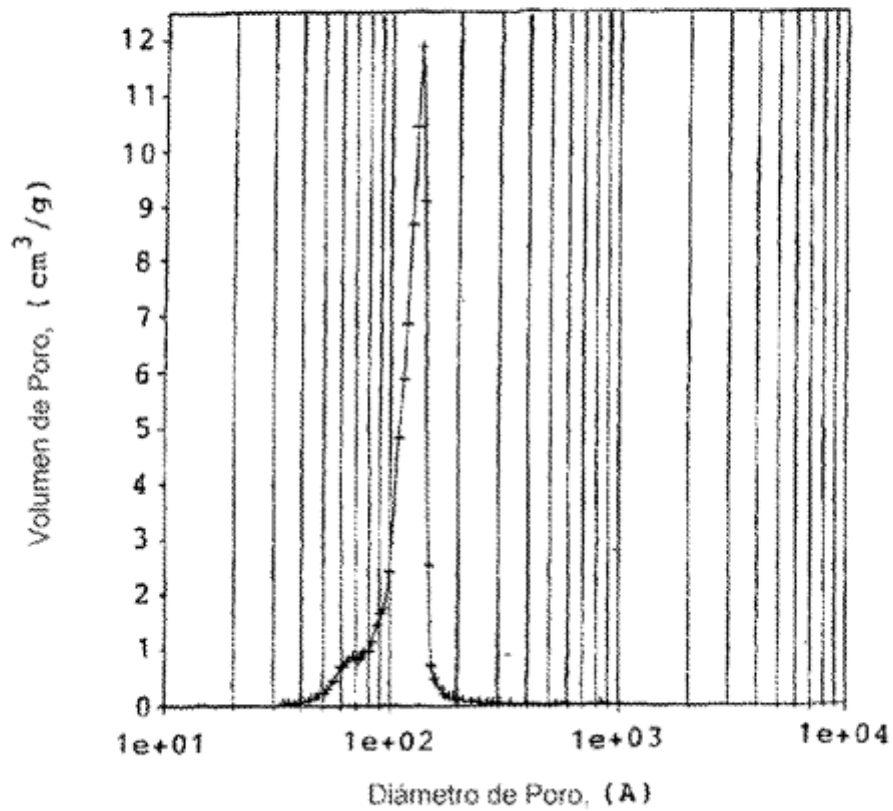


FIG. 3C

Figura 3C: Representación del volumen de poro diferencial de Horvath-Kawazoe con geometría de poro alargado para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 3.

Inicio: 15/03/99 15:50:42
 Completado: 17/03/99 07:17:44
 Presentación de informe: 14/07/99 13:57:03
 Peso de la muestra: 0,2140 g
 Espacio libre caliente: 18,3702 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 56,4418 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

Representación del volumen de poro diferencial con geometría de poro alargado de Horvath-Kawazoe (HK original)

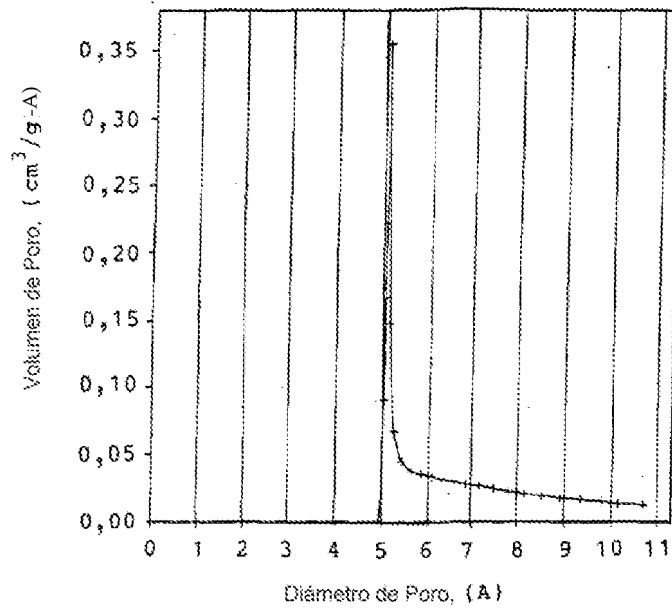


FIG. 5A

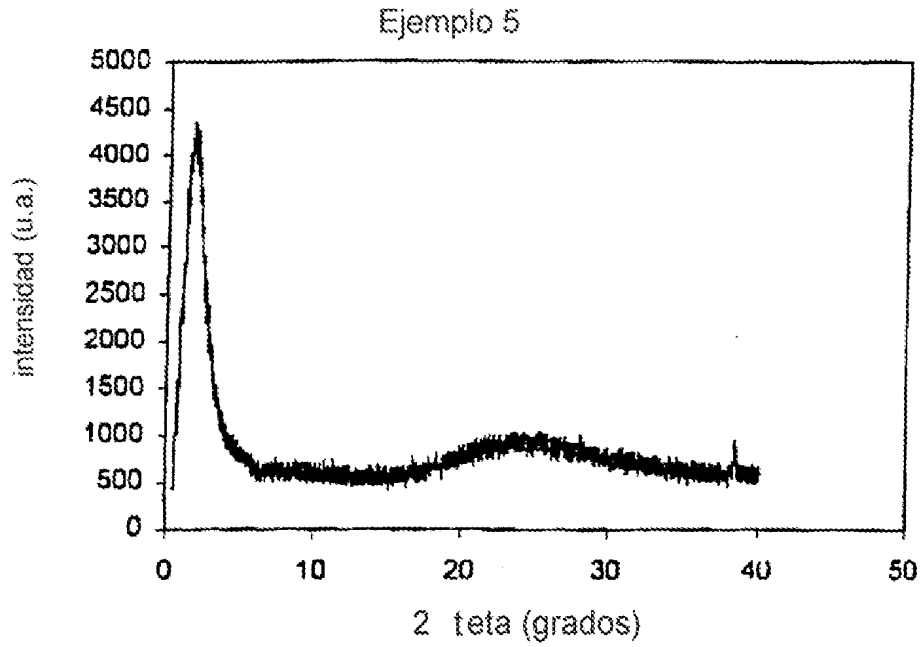


FIG. 6

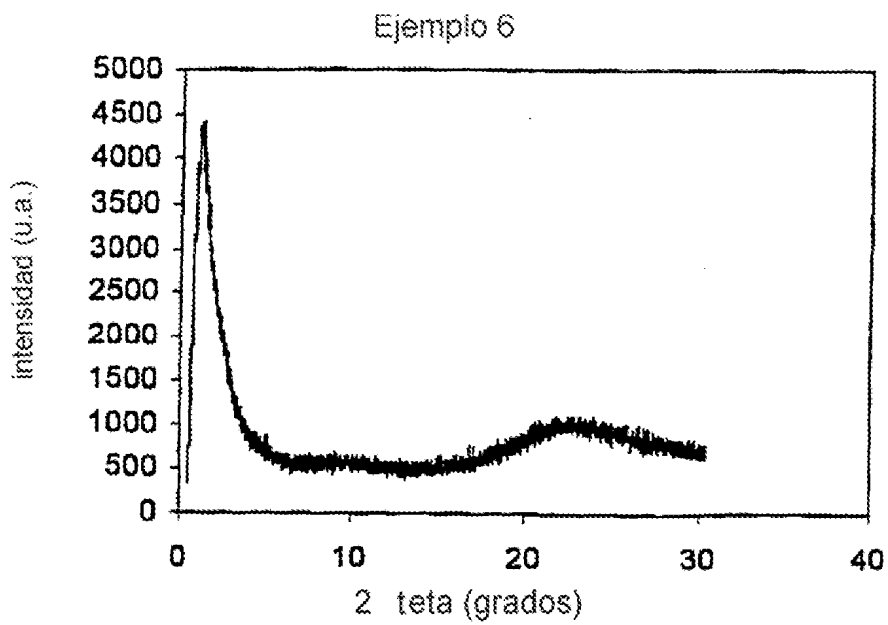


FIG: 5B

Figura 5B: Curva dV/dlogD de desorción de BJH para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 5.

Inicio: 26/07/99 11:03:10
 Completado: 27/07/99 23:22:25
 Presentación de informe: 29/07/99 16:21:36
 Peso de la muestra: 0,1220 g
 Espacio libre caliente: 18,1883 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 55,4195 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

dV/dlog desorción BJH (D) Volumen de Poro

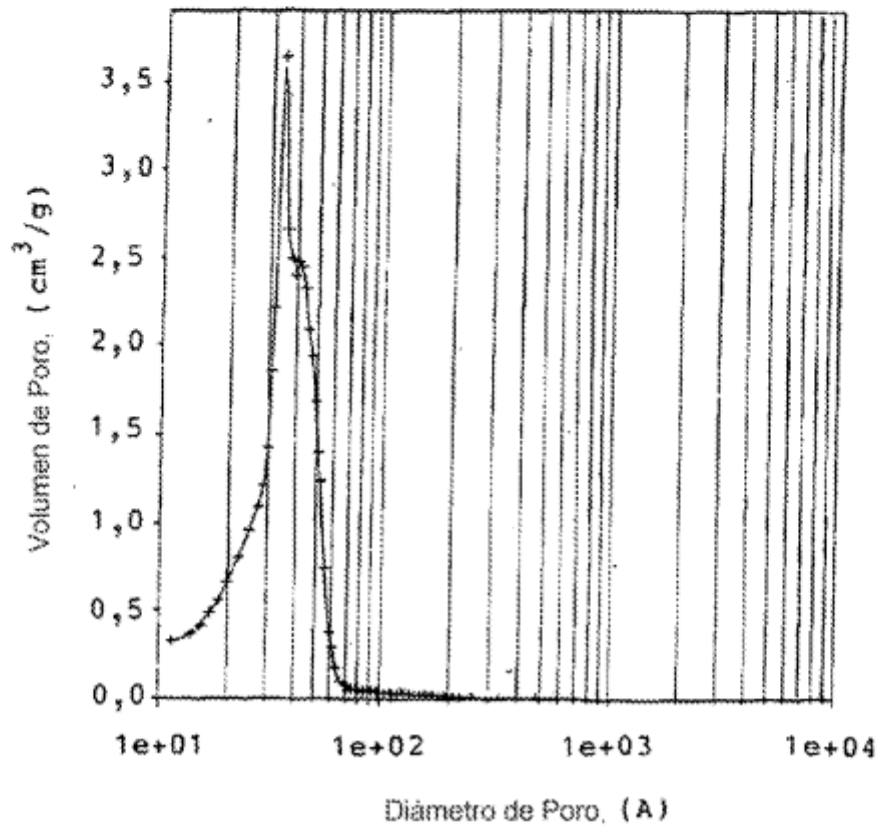


FIG. 5C

Figura 5C: Representación del volumen de poro diferencial de Horvath-Kawazoe con geometría de poro alargado para la muestra preparada de acuerdo con el ejemplo 5.

Inicio: 26/07/99 11:03:10
 Completado: 27/07/99 23:22:25
 Presentación de informe: 29/07/99 16:21:36
 Peso de la muestra: 0,1220 g
 Espacio libre caliente: 18,1883 cm³
 Intervalo Equil.: 10 s
 Análisis de adsorción: N2
 Baño de análisis: 77,30 K
 Corrección térmica: No
 Presiones suavizadas: No
 Espacio libre frío: 55,4195 cm³
 Dosis a baja presión: 5,00 cm³/g STP

Representación del volumen de poro diferencial con geometría de poro alargado de Horvath-Kawazoe (HK original)

