

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 268**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| B01J 21/08 | (2006.01) |
| B01J 29/03 | (2006.01) |
| B01J 37/00 | (2006.01) |
| C01B 37/00 | (2006.01) |
| B01J 37/03 | (2006.01) |
| C01B 39/04 | (2006.01) |
| C01B 37/02 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2008 PCT/FR2008/052282**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2009 WO09081000**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2008 E 08863489 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2231521**

54 Título: **Procedimiento de preparación de materiales mesoporosos**

30 Prioridad:

14.12.2007 FR 0708727
21.12.2007 FR 0709011

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2018

73 Titular/es:

TOTAL RAFFINAGE FRANCE (50.0%)
2 place Jean Millier, La Défense
92400 Courbevoie, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)

72 Inventor/es:

BACCILE, NIKI;
IN, MARTIN;
IN-GERARDIN, CORINE;
LUCK, FRANCIS;
REBOUL, JULIEN y
VAN DONK, SANDER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 673 268 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

Procedimiento de preparación de materiales mesoporosos

La presente invención se refiere al campo de los materiales porosos, en particular mesoporosos, a su uso, específicamente en el campo de los tamices moleculares o de la catálisis, en particular en el campo de la petroquímica, y a reactivos que permiten la preparación de estos materiales.

Los materiales porosos inorgánicos son ampliamente utilizados, particularmente como catalizadores o soportes de catalizadores en numerosas aplicaciones industriales. Estos materiales presentan una gran superficie específica y pueden tener una estructura amorfa, paracristalina o cristalina. Los materiales amorfos, como el gel de sílice o de alúmina no poseen un orden cristalográfico a larga distancia, mientras que los sólidos paracristalinos como la alúmina gamma o eta son semiordenados, mostrando así picos de difracción de rayos X anchos. Estas dos clases de materiales presentan en general una distribución ancha de poros, para la mayoría en el intervalo de tamaños que varía de 1 a 100 nm y, más precisamente, en el intervalo de los mesoporos, de 2 a 50 nm.

La necesidad de mejorar la eficacia catalítica continúa creciendo. Esta mejora puede pasar por el desarrollo de materiales que presentan superficies específicas accesibles más grandes y volúmenes de poros mayores. En los años 90, se descubrieron los materiales de sílices mesoporosos denominados M41S que presentan un tamaño de poro uniforme y ajustable en el intervalo de 1,3 a 10 nm. Variando las condiciones de síntesis, se han descrito materiales de este tipo con morfologías hexagonales (MCM-41), cúbicas (MCM-48) o en capas.

Contrariamente a los materiales microporosos que se sintetizan generalmente mediante estructuración alrededor de moléculas aisladas, los materiales M41S se generan alrededor de ensamblajes de moléculas. Las primeras estructuras se han obtenido utilizando micelas de moléculas de tensioactivo que tienen una cadena de alquilo y una cabeza polar catiónica. Estos materiales presentaban un espesor de pared limitado, que iba de 0,8 a 1,2 nm, y una baja estabilidad térmica.

Se ha proporcionado un gran avance mediante el uso de tensioactivos de tipo amina, diamina u óxidos inorgánicos, que han permitido la obtención de un mayor espesor de pared de la estructura, mejorando de este modo la estabilidad de los materiales mesoporosos estructurados. Otro desarrollo importante ha sido el uso de copolímeros con secuencias anfífilicas del tipo PEO-PPO-PEO que han permitido aumentar el tamaño de los mesoporos hasta aproximadamente 30 nm.

El documento Mitra y col. "Synthesis and characterization of mesoporous titanium dioxide using self-assembly of sodium dodecyl sulfate and benzyl alcohol systems as templates", *Microporous and Mesoporous Materials*, 109 (2008), 66-72, describe la síntesis de partículas nanométricas de TiO₂ mesoporoso mediante ensamblaje conjunto de sistemas tensioactivo-cotensioactivo. Se usa alcohol bencílico (BA) como cotensioactivo con un tensioactivo aniónico, el SDS. Estos tensioactivos se autoensamblan a fin de formar un agente director de la estructura (SDA). Los SDA se retiran a continuación mediante extracción o mediante la acción de borohidruros.

No obstante, a pesar de los grandes progresos de estos últimos años en cuanto a la síntesis, la caracterización y la comprensión de los mecanismos de formación de los materiales mesoporosos estructurados, las aplicaciones industriales siguen siendo limitadas, particularmente por el coste de estos materiales.

Durante la síntesis de estos materiales el agente estructurante se puede encontrar atrapado en el interior de los poros. A fin de eliminar el agente estructurante de los poros, el material se calcina generalmente a alta temperatura, lo que descompone el agente estructurante en componentes más pequeños que puede ser extraídos de los poros. La calcinación puede producir efectos negativos, como el deterioro de la estructura del material, la precipitación salina de efluentes que puede causar problemas medioambientales o el consumo elevado de energía.

Es deseable, por tanto, disponer de un procedimiento que se pueda efectuar en condiciones suaves, que evite en particular una etapa de calentamiento a alta temperatura, que permita reutilizar al menos en parte el agente estructurante en otras síntesis, que se pueda efectuar con disolventes poco costosos, por ejemplo, en agua, y/o que permita controlar al menos determinadas características del material obtenido, como el tamaño de los poros, la estructura o la resistencia térmica.

Por otra parte, no siempre es fácil obtener materiales que presenten las propiedades químicas deseadas, en particular en cuanto al tamaño de los poros, la resistencia o la estructura. Los materiales pueden ser costosos, difíciles de preparar, y pueden necesitar condiciones que generen grandes cantidades de reactivos degradados.

Sigue existiendo, por tanto, la necesidad de materiales que presenten propiedades químicas particulares, que sean económicos y fáciles de fabricar, y que presenten una síntesis que sea ecológica.

De acuerdo con un aspecto, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de materiales mesoporosos, que comprende las etapas definidas en la reivindicación 1.

Breve descripción de las figuras:

- La figura 1 describe esquemáticamente el principio de la invención.
 La figura 2 es un gráfico que representa el volumen absorbido de materiales mesoporosos.
 La figura 3 es un gráfico que representa el volumen absorbido de materiales mesoporosos.
 La figura 4 representa los espectros de IR de la adsorción de diferentes materiales, y
 La figura 5 representa imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) y curvas de difusión de rayos X en pequeños ángulos (SAXS) de los materiales.
- Más en particular, el agente estructurante comprende partes estructurantes idénticas. De acuerdo con otra realización, el agente estructurante comprende partes estructurantes diferentes y, en particular, dos, tres, cuatro, incluso cinco tipos diferentes.
- De acuerdo con la invención, las partes estructurantes son polímero hidrófilos, solubles en agua. Los polímeros hidrófilos usados son copolímeros dibloque hidrófilos, copolímeros de injerto doble hidrófilos, copolímeros tribloque, polímeros en peine, polímeros de injerto, copolímeros aleatorios, termopolímeros y homopolímeros.
- Las partes estructurantes pueden comprender al menos dos componentes solubles en agua, particularmente dos, de los cuales:
- al menos un componente, particularmente uno, se puede hacer insoluble en agua por el efecto de la adición de un inductor y/o el efecto de la variación de un parámetro físico-químico, y
 - al menos un componente, particularmente uno, sigue siendo soluble en agua, y que permitirá estabilizar el coloide.
- El componente no reactivo soluble en agua puede ser neutro (no cargado). En este caso, puede tratarse de un segmento polimérico de tipo poli(óxido de etileno).
- El componente reactivo, que se puede hacer insoluble en agua por el efecto de la adición de un inductor y/o el efecto de la variación de un parámetro físico-químico, puede ser neutro o puede estar cargado, negativamente o positivamente.
- Por supuesto, el componente que se hace insoluble se puede hacer de nuevo soluble bien de forma reversible, o bien por la variación del mismo parámetro, o por otro medio, tal como otro parámetro físico-químico.
- Por "soluble en agua", se entiende en el contexto de la presente invención, una solubilidad en agua a temperatura ambiente que puede ser igual o superior a 3 mg/ml, particularmente superior o igual a 6 mg/ml y, en particular, superior o igual a 8 mg/ml.
- Por "insoluble en agua", se entiende en el contexto de la presente invención, una solubilidad en agua a temperatura ambiente y en las condiciones que hacen insoluble al componente, en particular una solubilidad inferior o igual a 8 mg/ml, particularmente inferior o igual a 6 mg/ml y, en particular, inferior o igual a 3 mg/ml.
- Por "polímero" se entiende, en el contexto de la presente invención, un cuerpo compuesto por al menos una unidad que se repite, particularmente al menos diez veces, en particular al menos veinte veces, incluso al menos cincuenta veces y, más en particular al menos cien veces.
- En particular, las partes estructurantes se unen mediante al menos un tipo de interacción, seleccionada particularmente entre los enlaces de hidrógeno, enlaces electrostáticos, enlaces de coordinación, enlaces dipolares, la solvatación y las interacciones hidrófobas.
- El procedimiento es capaz de recuperar al menos un 70 %, especialmente al menos un 75 %, en particular al menos un 80 %, incluso un 85 %, más en particular un 90 % y, aún más en particular, un 95 % en peso de las dos partes estructurantes.
- La solución que comprende las dos partes estructurantes recuperadas de una síntesis anterior puede ser utilizada particularmente tal cual para una nueva síntesis.
- El agente estructurante se puede presentar en forma de coloides y, en particular, de coloides cuyo tamaño y/o diámetro medio varía de 1 nm a 10 micrómetros, particularmente de 1 nm a 2 micrómetros.
- Se entiende por "coloides" en el contexto de la presente invención, partículas cuyo tamaño es superior al de las moléculas que lo constituyen (tamaño supramolecular) aunque suficientemente pequeño como para que la mezcla siga siendo homogénea. En particular, su tamaño varía de un nanómetro (10^{-9} m) a una decena de micrómetros (esto es, 10^{-5} m). Los coloides se pueden denominar también micelas o agregados micelares.
- La formación del agente estructurante por las partes estructurantes puede ser inducida particularmente mediante la adición de al menos un inductor, y el inductor puede ser un compuesto químico y/o un compuesto físico. El inductor es capaz de permitir la modificación de al menos un parámetro físico-químico, particularmente "químico" como la

variación del pH o de la fuerza iónica y/o "físico" como la modificación de la temperatura.

El inductor puede ser un ion, tal como los protones o los iones hidroxilo durante la variación del pH, una molécula cargada o neutra, un polímero cargado o neutro, un copolímero, un copolímero de bloques o aleatorio, de injerto o en peine.

- 5 El inductor puede ser de carga opuesta a la del componente reactivo de la parte estructurante.

Por ejemplo, la formación de un complejo entre el inductor y el componente reactivo de la parte estructurante es capaz de permitir la obtención de coloides. En este caso, estos son agentes estructurantes para los materiales.

- 10 Cuando un componente de la parte estructurante es termosensible, se puede usar una variación de la temperatura para hacer insoluble en agua a este componente y llevarlo, por tanto, a la formación de un coloide. Un componente termosensible de la parte estructurante puede ser la poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) o poli(éteres vinílicos).

Más en particular, el agente estructurante se forma en solución, en particular en solución acuosa.

Ventajosamente, el procedimiento se realiza a baja temperatura, es decir, a una temperatura inferior o igual a 200 °C, especialmente a una temperatura inferior a 100 °C, y, en particular, a temperatura ambiente.

- 15 El procedimiento es capaz de permitir la obtención del material a las presiones autógenas de las soluciones, particularmente acuosas, llevadas hasta 200 °C, aunque, en general, el procedimiento se lleva a cabo a presión atmosférica.

De acuerdo con otro de sus aspectos, la invención tiene por objeto el uso de al menos un componente que presenta al menos dos partes estructurantes ensambladas por al menos un tipo de interacción reversible no covalente, como agente estructurante reciclable en la preparación de un material poroso, particularmente a temperatura ambiente.

- 20 De acuerdo con la invención, el material mesoporoso se forma a partir de precursores de sílice, alúmina, sílice-alúmina, zirconia, titania, como, por ejemplo, tetraetóxido de silicio (TEOS), alcóxidos de aluminio, alcóxidos o sales de titanio o de zirconio. El material se puede formar también a partir de nanopartículas minerales previamente formadas.

- 25 Más en particular, el procedimiento usa las partes estructurantes y el precursor del material mesoporoso en una relación ponderal (parte estructurante/masa total del material precursor) que varía de 0,20 a 0,65, particularmente de 0,30 a 0,55.

Por otra parte, este procedimiento es capaz de permitir igualmente la creación de mesoporosidades en zeolitas y/o en zeotipos. Este crearía una porosidad secundaria intracrystalina de mesoporos estructurados que existen junto a los microporos de la zeolita.

- 30 Los procedimientos conocidos que permiten la obtención de materiales que comprenden a la vez microporos y mesoporos pueden necesitar un calentamiento de alta temperatura que pueda generar defectos en la estructura del material y/o poros asimétricos.

El procedimiento de acuerdo con la invención es capaz de crear mesoporosidad sin influir en la microporosidad inicial, en términos de composición y/o en términos de estructura.

- 35 La figura 1 describe una realización particular del procedimiento en el que el agente estructurante, el polímero hidrófilo, se forma mediante ensamblaje, la formación de micelas en agua, de las partes estructurantes, estando inducido el ensamblaje particularmente por la modificación de un parámetro físico-químico (etapa a), después el material mesoporoso se forma mediante policondensación inorgánica (etapa b), a continuación el agente estructurante se desensambla y se libera mediante una modificación inversa a la de la etapa a) de un parámetro físico-químico (etapa c) y las partes estructurantes se recuperan y pueden ser reutilizadas.

- 40 Las figuras 2 y 3 son isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno efectuadas para caracterizar materiales porosos. El gas empleado para realizar estas mediciones es el nitrógeno. Estas figuras presentan en abscisas la presión parcial (P/Po) de nitrógeno y en ordenadas el volumen adsorbido (en cm³/g) en el material.

La figura 4 representa un espectro de IR de diferentes compuestos (con la longitud de onda en cm⁻¹ en abscisas).

- 45 La figura 5 presenta imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) y de curvas de difusión de rayos X en pequeños ángulos de compuestos (con la intensidad en ordenadas y la longitud de onda en nm⁻¹ en abscisas).

De acuerdo con una variante, el procedimiento puede comprender una etapa en la que se ensamblan cristales de zeolita sobre el agente estructurante. De este modo se puede crear un material mesoporoso con paredes de zeolita cristalina.

- 50 De acuerdo con otra variante, el agente estructurante crea mesoporos durante la síntesis de la zeolita. El agente

estructurante es introducido, por tanto, durante la síntesis de la zeolita.

De acuerdo con otro de sus aspectos, la invención tiene también por objeto el uso de micelas reversibles que permiten preparar materiales mesoporosos. Las micelas pueden comprender o pueden estar constituidas por compuestos descritos anteriormente en el presente documento.

- 5 De acuerdo con un aspecto, la invención también tiene por objeto un material mesoporoso obtenido de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente en el presente documento.

De acuerdo con un variante particular, el material mesoporoso comprende también microporos. En tales materiales, la presencia de mesoporos intracrystalinos sobre catalizadores de zeolita puede hacer posible una mejora de la accesibilidad y el transporte de los reactivos y los productos en el interior del cristal de zeolita, mientras que los microporos de la zeolita inducen las propiedades de selección de formas preferidas.

10 El material mesoporoso puede comprender o estar constituido por sílice, óxido de titanio, alúmina, óxidos metálicos o compuestos mixtos que comprenden estas diferentes composiciones.

De acuerdo también con otro de sus aspectos, la invención tiene por objeto el uso de un material mesoporoso como tamiz molecular o como catalizador, particularmente de reacciones químicas y, en particular, en el campo de la petroquímica.

15

Ejemplos

Las mesoestructuras se controlaron mediante difracción de rayos X en un difractor Bruker D8 y mediante SAXS. La medición por SAXS se efectuó en una configuración que usa un ánodo rotatorio de cobre (4 kW) como fuente de rayos con un monocromador multicapa de enfoque "Osmic" que proporcionaba un flujo elevado (10^8 fotones/s) y se empleó una colimación puntual. Se usó un detector 2D de "placa de imagen" (*Image Plate*).

20

Las imágenes MET (o TEM) se obtuvieron en un microscopio JEOL 1200 EX II a partir de muestras microtomizadas.

Las mediciones de adsorción / desorción de N_2 se efectuaron con un dispositivo Micromeritics ASAP 2010.

Ejemplo 1A: Síntesis de un material estructurado

El polímero dibloque de poli(ácido metacrílico) (PMA)-b-poli(óxido de etileno) (PEO) ($M_{PEO} = 5000$ g/mol; $M_{PMA} = 2100$ g/mol de Polymer Source, Inc.) (88 mg) y el lactato de oligoquitosano (masa del polímero: aproximadamente 5000 g/mol de polímero; Aldrich) (80 mg) se añadieron a agua (9,5 g), siendo el pH 4,3 y siendo la temperatura 25 °C. A continuación se añadió TEOS (Aldrich) (0,319 ml) y se mezcló el conjunto. Se formó una emulsión y el pH se llevó a 2. Al cabo de aproximadamente 15 minutos de agitación, el TEOS se hidrolizó, y el pH se llevó entonces a 5. Se obtuvo un precipitado al cabo de aproximadamente 20 minutos. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 h.

30

Se obtuvo una dispersión 1A. Esta dispersión 1A se filtró sobre una frita, y se recuperó una solución 1A por un lado, y un material estructurado 1A por otro.

Ejemplo 1B: Síntesis de un material estructurado

El polímero dibloque de poli(ácido metacrílico) (PMA)-b-poli(óxido de etileno) (PEO) ($M_{PEO} = 5000$ g/mol; $M_{PMA} = 2100$ g/mol de Polymer Source, Inc.) (88 mg) y un polímero polietilenimina (PEI) de fórmula $-(CH_2-CH_2-NH)_n-$ ($M_{PEI} = 700$ g/mol, de Aldrich) (en una relación molar NH de PEI/COOH de PMA-b-PEO igual a 1) se añadieron a agua (9,5 g). A continuación se añadió TEOS (Aldrich) (0,319 ml) y se mezcló el conjunto. El pH se llevó a 2, y después el pH se ajustó a 4. Se obtuvo un precipitado al cabo de aproximadamente 20 minutos. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 h.

35

40 Se obtuvo una dispersión 1B. Esta dispersión 1B se filtró sobre una frita, y se recuperó una solución 1B por un lado, y un material estructurado 1B por otro.

Ejemplo 1C: Síntesis de un material estructurado

Una variante del procedimiento del ejemplo 1B, efectuado con la polietilenimina, consistía en efectuar el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1B pero llevando la temperatura a 80 °C tras el ajuste del pH. Esta variante condujo a la dispersión 1C y después, mediante filtración y separación del sólido, a la solución 1C y al material estructurado 1C.

45

Ejemplo comparativo 2A: Síntesis de un material poroso mediante calcinación

Se sometió al material estructurado 1A a una calcinación según el perfil siguiente para dar respectivamente los materiales mesoporosos 2A.

50 La calcinación de los polvos se efectuó mediante un procedimiento en dos etapas en el que:

- la primera rampa duraba 6 horas y partía de temperatura ambiente (25 °C) hasta 200 °C a una velocidad de 3 °C/min, y
- la segunda rampa duraba 6 horas y partía de una temperatura de 200 °C hasta llegar a 620 °C a una velocidad de 3 °C/min.

5 Se dejó que los polvos volvieran de nuevo a temperatura ambiente y dieron los materiales mesoporosos 2A.

La figura 2 representa las isotermas de adsorción-desorción efectuadas para caracterizar el material poroso 2A.

Ejemplo comparativo 2B: Síntesis de un material poroso mediante calcinación

Se sometió al material estructurado 1B a una calcinación según el perfil siguiente para dar respectivamente los materiales mesoporosos 2B.

10 La calcinación de los polvos se efectuó mediante un procedimiento en dos etapas en el que:

- la primera rampa duraba 6 horas y partía de temperatura ambiente (25 °C) hasta 200 °C a una velocidad de 3 °C/min, y
- la segunda rampa duraba 6 horas y partía de una temperatura de 200 °C hasta llegar a 620 °C a una velocidad de 3 °C/min.

15 Se dejó que los polvos volvieran de nuevo a temperatura ambiente y dieron los materiales mesoporosos 2B.

La figura 2 representa las isotermas de adsorción-desorción efectuadas para caracterizar el material poroso 2B.

Ejemplo comparativo 2C: Síntesis de un material poroso mediante calcinación

Se sometió al material estructurado 1C a una calcinación según el perfil siguiente para dar respectivamente los materiales mesoporosos 2C.

20 La calcinación de los polvos se efectuó mediante un procedimiento en dos etapas en el que:

- la primera rampa duraba 6 horas y partía de temperatura ambiente (25 °C) hasta 200 °C a una velocidad de 3 °C/min, y
- la segunda rampa duraba 6 horas y partía de una temperatura de 200 °C hasta llegar a 620 °C a una velocidad de 3 °C/min.

25 Se dejó que los polvos volvieran de nuevo a temperatura ambiente y dieron los materiales mesoporosos 2C.

Ejemplo 3A: Síntesis de un material poroso de acuerdo con la invención ("lavado ex situ")

Se filtró una dispersión 1A tal como la descrita en el ejemplo 1A. El polvo 1A obtenido se dispersó en agua para dar la dispersión 3A (el mismo volumen que la dispersión 1) a pH 8 durante 24 h, después la dispersión 3A se filtró sobre una frita, y se obtuvo el material mesoporoso 3A por un lado, después se secó a 60 °C durante 12 h, y la solución 3A (filtrado) se recuperó y pudo ser reutilizada.

30

Ejemplo 3B: Síntesis de un material poroso de acuerdo con la invención ("lavado ex situ")

Se filtró una dispersión 1B tal como la descrita en el ejemplo 1B. El polvo 1B obtenido se dispersó en agua para dar la dispersión 3B (el mismo volumen que la dispersión 1) a pH 8 durante 24 h, después la dispersión 3B se filtró sobre una frita, y se obtuvo el material mesoporoso 3B por un lado, después se secó a 60 °C durante 12 h, y la solución 3B (filtrado) se recuperó y pudo ser reutilizada.

35

El material mesoporoso 3B se caracterizó por su isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno de la figura 3.

Ejemplo 3C: Síntesis de un material poroso de acuerdo con la invención ("lavado ex situ")

Se filtró una dispersión 1C tal como la descrita en el ejemplo 1C. El polvo 1C obtenido se dispersó en agua para dar la dispersión 3C (el mismo volumen que la dispersión 1) a pH 8 durante 24 h, después la dispersión 3C se filtró sobre una frita, y se obtuvo el material mesoporoso 3C por un lado, después se secó a 60 °C durante 12 h, y la solución 3C (filtrado) se recuperó y pudo ser reutilizada.

40

El material mesoporoso 3C se caracterizó por su isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno de la figura 3.

Ejemplo 4C: Síntesis de un material poroso de acuerdo con la invención ("lavado in situ")

A una dispersión 1C tal como la descrita en el ejemplo 1C se añadió una base (NaOH, 1 M) hasta la obtención de un pH de 8. La dispersión se agitó durante 24 h, después se filtró. Por un lado se obtuvo el filtrado correspondiente al material mesoporoso 4C, este secado a 60 °C durante 12 h y, por otro, la solución 4 (filtrado) que se recuperó y pudo ser reutilizada.

45

El material 4C se caracterizó por difusión de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Estos dos análisis mostraron que el material 4, obtenido tras lavado, presenta una mesoestructura ordenada, con una distancia de correlación de 1,34 nm.

5 La figura 4 presenta los espectros de IR del material poroso 4C obtenido por lavado *in situ* del material poroso 2C obtenido mediante calcinación del material 1C.

Este espectro de IR permite observar que, en lo que respecta a las partes minerales, no hay diferencias sustanciales entre los diferentes compuestos presentados. No obstante, se puede observar que los picos de silanol en las proximidades de 900 cm^{-1} disminuyen con el lavado a pH 8 y el pico de SiO_2 aumenta, probablemente debido a la condensación de la sílice.

10 Se puede observar también, en el caso de la calcinación, una reducción de los picos a 950 y 800 cm^{-1} , correspondientes a los picos de SiO_2 , que puede ser causada por una condensación entre los grupos silanol.

El gran pico de OH en la región de 3500 cm^{-1} es debido, sin duda, a la mayor cantidad de agua en los materiales lavados, al igual que da a entender el pico a 1640 cm^{-1} . La mayor cantidad de agua puede estar asociada a la porosidad creada por el lavado a pH 8.

15 Cabe señalar también que el pico a 3000 cm^{-1} disminuye de intensidad lo que tiende a mostrar la disminución, incluso la desaparición, de materia orgánica en los compuestos lavados 4C y calcinados 2C.

Ejemplo 5C: Demostración de la reutilización

20 El material 1C, tras el lavado *in situ*, proporcionó el material mesoporoso 4C. La solución 4C, recuperada tras la filtración y separación del material mesoporoso 4C, se reutilizó tal cual para una nueva síntesis de material. Se efectuó, por tanto, un procedimiento de síntesis idéntico al del material 1C a partir de la solución 4C (adición de TEOS, pH llevado a 2, después a 5, mezcla durante 24 h, a temperatura ambiente). Se obtuvo entonces un material estructurado 5C. Se lavó a pH 8 y, tras filtración y separación, se obtuvo el material 6C.

25 Los resultados de la difusión de rayos X presentados en la figura 5 muestran que el material 1C es mesoestructurado, y que el material poroso 4C es también mesoestructurado. Tras el reciclado de los polímeros, el nuevo material formado 6C, presenta igualmente una estructura a escala mesoscópica. La distancia de correlación observada es de 12,3 nm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un material mesoporoso que comprende las etapas de:

- (a) preparación de una solución acuosa de al menos un agente estructurante que presenta al menos dos partes estructurantes ensambladas por al menos un tipo de interacción reversible no covalente, y un precursor de material mesoporoso,
- (b) formación del material mesoporoso mediante policondensación inorgánica,
- (c) desensamblaje de al menos dos partes del agente estructurante a baja temperatura mediante una modificación inversa de la etapa (a) de un parámetro físico-químico.
- recuperación de al menos un 50 % en peso de las dos partes estructurantes no degradadas y del material mesoporoso,

caracterizado porque:

- las dos partes estructurantes son polímeros hidrófilos, solubles en agua, elegidos entre copolímeros dibloque hidrófilos, copolímeros de injerto doble hidrófilos, copolímeros tribloque, polímeros en peine, polímeros de injerto, copolímeros aleatorios, termopolímeros y homopolímeros,
- dicho precursor de material mesoporoso se selecciona entre los precursores de sílice, alúmina, sílice-alúmina, zirconia, titania, alcóxidos de aluminio, alcóxidos o sales de titanio o de zirconio,
- la relación ponderal (parte estructurante/masa total del material precursor) de la etapa a) es de 0,20 a 0,65,
- a lo largo de la etapa a) el agente estructurante se forma mediante ensamblaje por formación de micelas en agua de las partes estructurantes, estando inducido este ensamblaje por la modificación de al menos un parámetro físico-químico seleccionado entre el pH y la temperatura.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el agente estructurante comprende partes estructurantes idénticas.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el agente estructurante comprende partes estructurantes diferentes y, en particular, dos, tres, cuatro, incluso cinco tipos diferentes.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el agente estructurante se presenta en forma de coloides y, en particular, de coloides cuyo tamaño varía de 10^{-9} m a 10^{-5} m.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la temperatura es inferior o igual a 200 °C, incluso inferior o igual a 100 °C.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el precursor del material mesoporoso es tetraetóxido de silicio (TEOS).

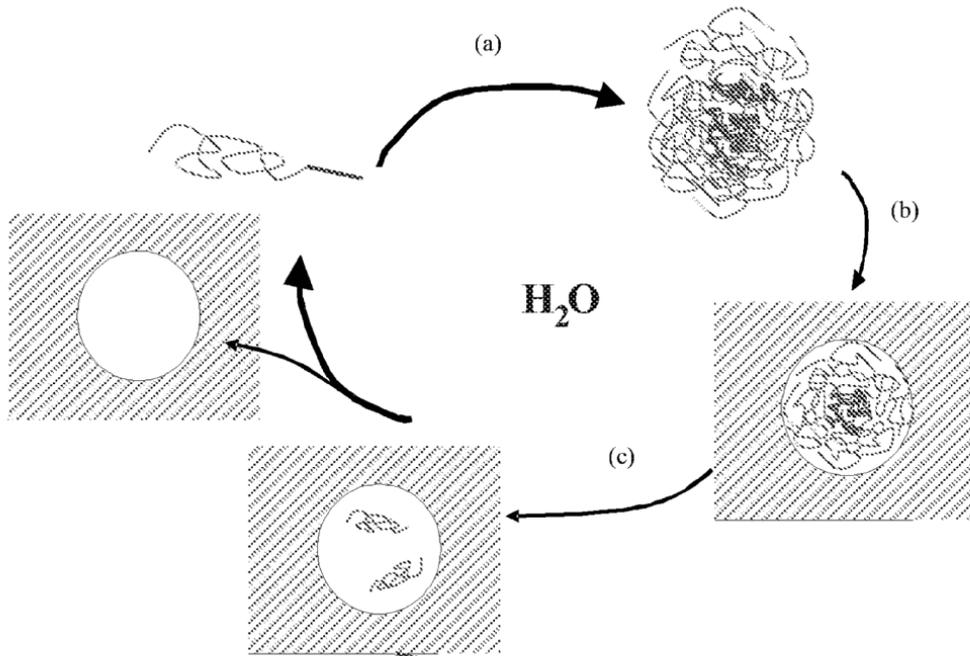


Figura 1

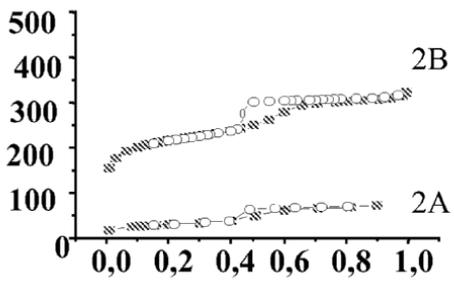


Figura 2

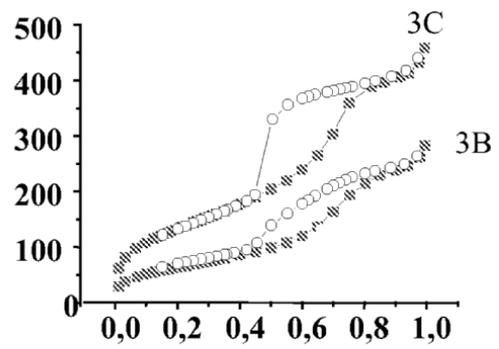


Figura 3

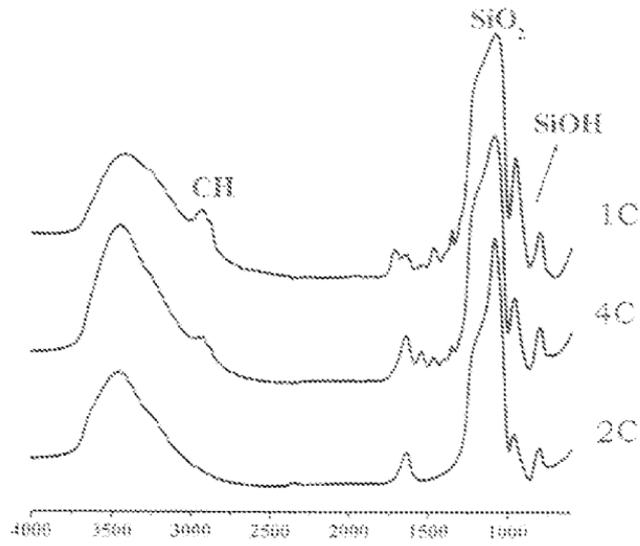


Figura 4

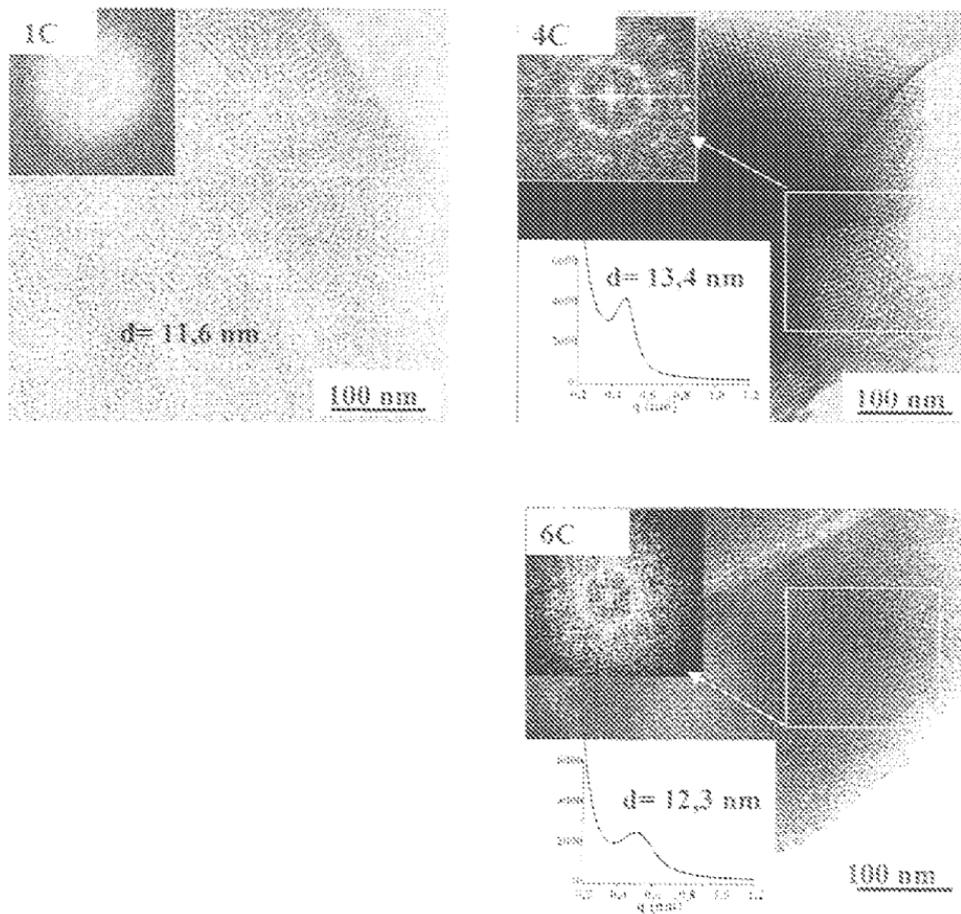


Figura 5