



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900157148
Data Deposito	21/12/1990
Data Pubblicazione	21/06/1992

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	01	B		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	J		

Titolo

GEL CATALITICAMENTE ATTIVO E PROCEDIMENTO PER LA SUA PREPARAZIONE

Descrizione modificata
(art. 49 D.P.R. n. 338/1979)
Istanza dep. # 11/06/92
prof. MIV 2863

ENIRICERCHE S.p.A.
SNAMPROGETTI S.p.A.

ru 21 DIC. 1990

ENIRICERCHE S.p.A. e SNAMPROGETTI S.p.A.
MILANO MILANO

22477A/90

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un gel cataliticamente attivo, costituito da una matrice di silice in cui sono dispersi uno o più ossidi metallici dotati di attività catalitica. L'invenzione riguarda altresì l'uso di tale gel quale catalizzatore.

Nella tecnica sono noti alcuni gel di silice ed allumina, di natura amorfa, che presentano attività catalitica. Così ad esempio la domanda di brevetto Europa N°160.145 descrive un procedimento di alchilazione di idrocarburi aromatici che fa uso di un catalizzatore gel di silice ed allumina, di natura amorfa, con diametro medio dei pori tipicamente nell'ambito da 50 a 500 Å e con un rapporto tra silice ed allumina tipicamente nell'intervallo da 1/1 a 10/1. M.R.S. Manton e J.C. Davidtz in Journal of Catalysis, 60, pag. 156-166(1979) descrivono un procedimento per la sintesi di catalizzatori amorfi di silice ed allumina, aventi un volume controllato dei pori. Tipicamente questi catalizzatori presentano pori con diametro da 3,7 a 15 nm. (da 37 a 150 Å).

Il brevetto italiano N°1.219.692 descrive un gel di silice ed allumina, amorfo ai raggi X, microporoso e cataliticamente attivo.

E' stato ora trovato un gel dotato di attività catalitica, costituito da una matrice di silice in cui sono uniformemente dispersi uno o più ossidi metallici, avente porosità monomodale nella regione dei micropori (diametro dell'ordine di 10 Å); tale gel esplicando la sua attività catalitica in differenti tipi di reazione in funzione dei vari ossidi in esso contenuti, prevalentemente in reazioni di ossidazione ed in reazioni acido-catalizzate.

In accordo con ciò la presente invenzione riguarda un gel amorfo ai raggi X

- dotato di attività catalitica in reazioni acido-catalizzate o di ossidazione;
- costituito da una matrice di silice in cui sono uniformemente dispersi uno o più ossidi di metalli che esplicano attività catalitica scelti fra: Titanio, Gallio, Cromo, Ferro, Zirconio, Vanadio, Molibdeno, Zinco, Cobalto, Fosforo, Stagno;
- avente porosità monomodale nella regione dei micropori ed alta area superficiale,
- caratterizzato da un rapporto molare SiO_2 /ossidi

metallici compreso tra 5/1 e 300/1,

tale gel essendo ottenuto:

(a) preparando una soluzione acquosa di:

1) un tetra alchil ammonio idrossido(TAA-OH)

dove l'alchile viene scelto tra etile,

n-propile e n-butile;

2) un composto solubile del silicio capace

di idrolizzare in SiO_2 ;

3) uno o più sali, o acidi, solubili di uno o

più metalli i cui ossidi esplicano attività

catalitica ;

la quantità dei costituenti la soluzione

essendo tale da rispettare i seguenti rapporti

molari:

SiO_2 /ossidi metallici da 5/1 a 300/1;

TAA-OH/ SiO_2 da 0,05/1 a 0,5/1;

H_2O / SiO_2 da 5/1 a 40/1;

(b) riscaldando la soluzione così ottenuta per

provocare la gelificazione;

(c) essiccando il gel;

(d) calcinando il gel essiccato, operando dapprima

in atmosfera inerte e quindi in atmosfera

ossidante.

E' critico l'uso di tetra etil, n-propil o n-butil
ammonio idrossido nello stadio (a) del

procedimento. Infatti l'uso di composti di ammonio simili, quali il tetra metilammonio idrossido, porta alla formazione di gel dotati di mesopori. I composti di silicio solubili, utilizzati nello stadio (a) del procedimento, sono preferibilmente i tetraalchil silicati, ad esempio il tetraetil silicato.

I sali o acidi solubili in acqua di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica, particolarmente di tipo catalisi acida e catalisi ossidativa, sono scelti tra i sali o gli acidi più idrosolubili o idrolizzabili dei metalli stessi.

Lo stadio (a) del procedimento viene condotto a temperatura ambiente (20-25°C), oppure a temperature superiori a quelle ambientali, fino a valori prossimi ai quali inizia la gelificazione (circa 50°C).

Non è critico l'ordine di aggiunta dei costituenti la soluzione nello stadio (a). E' tuttavia preferibile formare inizialmente una soluzione acquosa contenente il tetra alchil ammonio idrossido ed il composto solubile dei metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica, ed aggiungere a detta soluzione il composto solubile del silicio.

Possono essere altresì usate soluzioni idro-alcooliche dei componenti della soluzione nello stadio (a).

In ogni caso nella soluzione risultante devono essere rispettati i seguenti rapporti molari:

SiO ₂ /ossidi metallici	da 5/1 a 300/1;
TAA-OH/SiO ₂	da 0,05/1 a 0,5/1;
H ₂ O/SiO ₂	da 5/1 a 40/1;

I valori preferiti per tali rapporti sono:

SiO ₂ /ossido metallico	da 10/1 a 200/1;
TAA-OH/SiO ₂	da 0,1/1 a 0,3/1;
H ₂ O/SiO ₂	da 10/1 a 25/1;

La gelificazione nello stadio (b) del procedimento avviene per riscaldamento della soluzione in un ambito di temperature compreso tra 50 e 70°C e preferibilmente dell'ordine di 60°C. Il tempo per una completa gelificazione varia in funzione della temperatura, delle concentrazioni ed altro; normalmente nell'ambito da 15 minuti a 5 ore e tipicamente nell'ordine di 25-60 minuti. E'critico condurre la gelificazione mediante semplice riscaldamento della soluzione.

Infatti operando in condizioni acide, come nella tecnica nota, si ottiene un gel con caratteristiche indesiderate, specialmente in relazione alla

porosità ed alla distribuzione della grandezza dei pori.

Il gel così ottenuto viene sottoposto ad essiccamento nello stadio (c) del procedimento della presente invenzione. Un tale essiccamento viene convenientemente condotto a temperature fino a 150°C e preferibilmente dell'ordine di 90-100°C, per un tempo sufficientemente lungo per eliminare l'acqua in modo completo o sostanzialmente completo. Secondo una forma di attuazione del procedimento della presente invenzione, l'essiccamento dello stadio (c) viene effettuato per essiccamento a spruzzo. In questo caso si può utilizzare un essiccatore a spruzzo nel quale il gel viene iniettato sotto forma di goccioline che vengono poste a contatto con un gas inerte, operando con una temperatura di entrata del gas dell'ordine di 230-250°C e con una temperatura di uscita dell'ordine di 140-160°C.

In ogni caso il gel essiccato viene sottoposto ad un trattamento di calcinazione, nello stadio (d) del procedimento della presente invenzione, e tale trattamento viene convenientemente condotto dapprima in atmosfera inerte, ad esempio in azoto, e quindi in ambiente ossidante, ad esempio in

aria. Le temperature di calcinazione sono convenientemente nell'intervallo da 500 a 700°C e preferibilmente son dell'ordine di 500-600°C. I tempi di calcinazione possono variare da 4 a 20 ore e sono tipicamente dell'ordine di 6-16 ore.

Si ottiene in questo modo il gel di silice cataliticamente attivo della presente invenzione, che mostra una struttura completamente amorfa ai raggi X ed è caratterizzato da un rapporto SiO_2 /ossidi metallici pari a quello derivante dai composti di silicio e degli altri metalli inizialmente caricati e nell'ambito da 5/1 a 300/1 e preferibilmente da 10/1 a 200/1.

Tale gel di metallo-silice presenta una elevata area superficiale con valori (determinazione BET) nell'intervallo da 560 a 1000m²/g. Il volume globale dei pori è nell'ambito da 0,3 a 0,6 ml/g. I pori sono nell'ambito dei micropori, con diametro medio dell'ordine di 10 Å o meno e con una ristretta distribuzione della loro grandezza. In particolare sono assenti, o virtualmente assenti, pori con diametro superiore a 30 Å ed in genere sono assenti pori con diametro superiore a 20 Å.

Il gel di metallo-silice della presente invenzione è cataliticamente attivo, il genere di

attività catalitica essendo funzione del tipo di ossidi incorporati. Così ad esempio risultano attivi nella epossidazione di olefine e cicloolefine i gel di metallo-silice contenenti uno o più ossidi metallici scelti tra quelli di molibdeno, titanio o vanadio. Nella ossidazione di ad ossime sono ugualmente attivi i gel di metallo-silice contenenti molibdeno e vanadio, mentre nella oligomerizzazione di olefine sono attivi i gel di metallo-silice contenente gallio o ferro.

Nella idrossilazione di fenolo a pirocatechina ed idrochinone sono preferibilmente attivi i gel di metallo-silice contenenti zirconio, molibdeno, vanadio o cromo o loro miscele.

Gli esempi sperimentali che seguono sono riportati a maggiore illustrazione della presente invenzione.

Esempio 1 -Gallio silica gel

In un beacker da 400 cc. di vetro pyrex, munito di agitatore magnetico e posto su una piastra agitante e riscaldante, vengono messi 38 g di una soluzione acquosa al 30% peso di tetrapropil ammonio idrossido.

A questa soluzione, diluita con altri 26,7 cc. di acqua, vengono aggiunti 1,33 g di $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Si riscalda quindi sino a circa 55°C, ed alla soluzione limpida e calda si aggiungono 34,7 g di tetraetilsilicato. Si lascia la miscela in agitazione fino a che il sistema non gelifica, generalmente dopo circa un'ora dall'aggiunta dell'etilsilicato, producendo un gel compatto, perfettamente limpido, non più agitolabile. Il gel viene quindi lasciato invecchiare a riposo per 48 ore a temperatura ambiente, quindi viene messo in un pallone da 1 litro su un evaporatore rotante. La temperatura del bagno termostatico dell'evaporatore viene portata a circa 90°C, il pallone viene messo in rotazione alla velocità massima, e sul campione viene inviato un leggero flusso di aria per facilitare l'essiccamento alla pressione atmosferica. Queste condizioni vengono mantenute per 3-4 ore. Il campione scaricato viene poi messo in stufa per 1 ora a 100°C: si ottiene così un gel essiccato che viene quindi sottoposto a calcinazione per tre ore in azoto a 550°C (allo scopo di eliminare per pirolisi la maggior parte dell'organico intrappolato nel solido), poi per 10 ore in aria a 600°C per bruciare i residui carboniosi incombusti.

Si ottengono 11,2 g di gallio silica gel avente le

seguenti caratteristiche:

Area superficiale: $823\text{m}^2/\text{g}$

Volume dei pori: $0,32\text{ cm}^3/\text{g}$

Il diametro medio dei pori (B.E.T.) è dell'ordine dei 10 Å o meno, e sono assenti pori con diametro superiore ai 20 Å.

Esempio 2-Stagno silica gel

Un gel di stagno-silice viene preparato (grammi 32,3) a partire da una soluzione acquosa costituita da 148,3 grammi di acqua, 31,3 grammi di tetrapropil ammonio idrossido e 4 grammi di $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ cui vengono successivamente aggiunti 104,1 g di tetraetilsilicato. La procedura adottata è la stessa descritta nell'esempio 1.

Esempio 3-Titanio silica gel

Un gel di titanio-silice viene preparato nel seguente modo:

Ad una soluzione acquosa costituita da 103,8 g di acqua e 31,3 g di tetrapropil ammonio idrossido, viene aggiunta una miscela costituita da 104,1 g di tetraetilsilicato e da 4,5 g di tetraetilortotitanato. Dopo circa 2 ore si forma un gel giallo trasparente omogeneo. Si essicca in evaporatore rotante a 100°C con flusso di azoto. Si calcina a 550°C per un'ora in azoto e per 10 ore

in aria: si ottengono g 31,9 di gel.

Esempio 4- Vanadio silica-gel

Un gel di Vanadio-silice(grammi 32,1) viene preparato aggiungendo ad una soluzione costituita da 53 grammi di tetrapropil ammonio idrossido (titolo 29,89%) e 55 grammi di acqua, una seconda soluzione costituita da 2,3 grammi di NH_4VO_3 e 104 grammi di tetraetil ortosilicato. La procedura è descritta nell'esempio 1.

Esempio 5- Cromo silica-gel

Secondo la procedura descritta nell'esempio 1, grammi 33,3 di gel di cromo-silice vengono preparati aggiungendo ad una miscela costituita da 73 g di tetrapropil ammonio idrossido(titolo 29,89%) e 55 g di acqua, una seconda miscela costituita da 4 g di $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 50 g di etanolo e 104 g di tetraetilsilicato.

Esempio 6- Ferro silica-gel

Questo gel(grammi 31,8) è stato preparato secondo la procedura descritta nell'esempio 1 a partire da una soluzione, costituita da 73 g di tetrapropil ammonio idrossido(titolo 29,89%) e 55 g di acqua, alla quale viene addizionata una seconda soluzione costituita da 50 g di etanolo, 4 g di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 104 g di tetraetilsilicato.

Esempio 7-Zirconio silica-gel

Questo gel(34,0 g) è stato preparato secondo la procedura descritta nell'esempio 1, a partire da una soluzione costituita da 50 g di acqua e 85 g di tetrapropilammonio idrossido(titolo 29,89%), aggiunta ad una seconda soluzione di 6,5 g di $Zr(OC_3H_7)_4$ e di 104 g di tetraetil silicato.

Esempio 8- Molibdeno silica-gel

Questo gel viene preparato (35,8g) a partire da una soluzione costituita da 53 g di tetrapropilammonio idrossido(titolo 28,89%) e 3,4 g di acido molibdico, addizionata ad una seconda soluzione costituita da 55 g di acqua e 104 g di tetraetil silicato.

Esempio 9- Zinco silica-gel

Ad una soluzione di 70 g di tetrapropil ammonio idrossido(titolo 29,89%) in 30 g di acqua, vengono aggiunti 104 g di tetraetil silicato e successivamente 2,7 g di $ZnCl_2$ in 50 g di etanolo. Alla fine della procedura descritta nell'esempio 1 si ottengono 34,3 g di Zinco silica-gel.

Esempio 10- Cobalto silica-gel

Ad una soluzione di 5,8 grammi di $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in 30 g di acqua vengono aggiunti 81 g di tetrapropil ammonio idrossido(titolo 29,89%); vi si fa

gorgogliare molto lentamente aria di purezza cromatografica lavata in NaOH 3M per 24 ore. Si aggiungono quindi 104 g di tetraetil silicato e quindi si procede come descritto nell'esempio 1, ottenendo infine 30,6 g di cobalto silica-gel.

Esempio 11- Titanio/ Molibdeno-silica gel

Si prepara una soluzione contenente 3,4 g di acido molibdico, 80 g di tetrapropil ammonio idrossido(titolo 28%), 60 g di acqua. A questa soluzione vengono successivamente aggiunti 104 g di tetraetil silicato e 4,5 g di tetraetil orto titanato. Procedendo secondo quanto descritto nell'esempio 1, si ottengono 35,7 g di Titanio/ Molibdeno Silica gel.

Esempio 12- Fosforo/ Vanadio Silica-gel

Si prepara una soluzione costituita da 70 g di tetrapropil ammonio idrossido(titolo 28%), 2,9 g di acido fosforico al 85% e 2,3 g di NH_4VO_3 . A questa soluzione vengono successivamente aggiunti 38 g di acqua e 104 g di tetraetil silicato. Procedendo come descritto nell'esempio 1, si ottengono 32,58 g di Fosforo/ Vanadio silica gel avente area superficiale di $603 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esempio 13- Ferro/ Titanio Silica-gel

Si prepara una soluzione di 75 g di tetrapropil

ammonio idrossido(titolo 28%) e 55 g di acqua. Vi si aggiungono quindi 104 g di tetraetil silicato, 4,5 g di tetraetil ortotitanato ed una soluzione di 4 g di $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 50 g di etanolo. Procedendo secondo quanto descritto nell'esempio 1, si ottengono 32,3 g di Ferro/ Titanio Silica-gel.

Esempio 14- Attività catalitica di Molibdeno Silica-gel

Si descrive l'attività catalitica del gel di Molibdeno-Silice, preparato secondo quanto descritto nell'esempio 8, nell'eossidazione di varie olefine con ter butil idroperossido(TBHP) e nell'ossidazione di cicloesilammina a cicloesilossima con acqua ossigenata e TBHP.

Esempio 14a(Eossidazione cicloesene)

In una boccetta con tappo a vite munito di setto di gomma perforabile sono pesati mg 810 di cicloesene(mmoli 9,88), mg 40 di Molibdeno Silica-gel. La boccetta, provvista di ancoretta magnetica, viene tappata e posta in un blocco di alluminio forato. Si riscalda il blocco a 85°C e dopo 30 minuti si aggiungono, con una siringa, 1,41 g(12,5 mmoli) di TBHP avente titolo di 80%. Si segue l'andamento della reazione mediante

analisi gascromatografica in presenza di standard interno. Si hanno i seguenti risultati:

Dopo 18 ore a 25°C:

	Conversione	Selettività
cicloesene	30,2%	100%
TBHP	30,9%	77%

Dopo 18 ore a 60°C:

cicloesene	45,0%	100%
TBHP	57,7%	62%

Dopo 18 ore a 85°C:

cicloesene	71,3%	100%
TBHP	95,0%	58%

Esempio 14b-Epossidazione 1-ottene

Utilizzando la procedura descritta nell'esempio 14a, si caricano 40 mg di Molibdeno Silica-gel, 730 mg(6,51 mmoli) di 1-ottene, 90 mg di TBHP avente titolo 80%(0,8 mmoli).

Dopo un'ora a 100-110°C, la conversione del TBHP è di 69,2%, la sua selettività è di 13,4%, mentre la resa e la selettività in epossido è uguale a 9,3%.

Esempio 14c-Epossidazione di 2-cicloesen-1-olo

Utilizzando la procedura descritta nell'esempio 14a, si caricano 40 mg di Molibdeno Silica-gel, 1,0 g(10,2 mmoli) di 2-cicloesen-1-olo, 1,18 g (10,5 mmoli) di TBHP avente titolo 80%. Dopo 2 ore

a 80°C, la conversione dell'olefina è del 66%, la resa in epossido è 82%, la conversione TBHP è 60% e la sua selettività è 87%.

Esempio 14d-Ossidazione cicloesilammina con TBHP

In un pallone si caricano 860 mg (8,24 mmoli) di cicloesilammina, 40 mg di catalizzatore e 1,07 g di TBHP all'80%. Dopo 2 ore a 80°C, la conversione di TBHP è 64%, la conversione di cicloesilammina è 30%, la resa in ossima è 5%.

Esempio 14e-Ossidazione cicloesilammina con H_2O_2

In un pallone si caricano 860 mg (8,24 mmoli) di cicloesilammina, 1,6 ml di H_2O_2 al 30% (16,48 mmoli) e 40 mg di catalizzatore. Dopo 2 ore a 85°C, la conversione dell'ammina risulta del 16%, la resa in ossima di 8% e la selettività in ossima rispetto al substrato è del 50%.

Esempio 14f-Idrossilazione del fenolo

In un palloncino vengono caricati g 25 di fenolo, 2,5 ml di acqua e 0,3 g di catalizzatore. La sospensione viene riscaldata a 100°C sotto agitazione. Ad essa vengono lentamente aggiunti, goccia a goccia, 6 ml di H_2O_2 al 33%. A fine reazione il catalizzatore viene separato ed i prodotti di

reazione vengono analizzati mediante gascromatografia.

Dopo 30 minuti a questa temperatura, la conversione di H_2O_2 è del 100%, mentre la resa in pirocatechina+ idrochinone è del 19%.

Esempio 15-Attività catalitica di Vanadio Silica gel

In questo esempio si descrive l'attività catalitica del Vanadio Silica-Gel, preparato come descritto nell'esempio 4, nella epossidazione di varie olefine e nella idrossilazione di fenoli.

Esempio 15a-Epossidazione cicloesene

Utilizzando la procedura descritta nell'esempio 14a, si caricano mg 810(mmoli 9,88) di cicloesene, 40 mg di Vanadio Silica-gel e 1,41 g(mmoli 12,5) di TBHP all'80%. Dopo 18 ore a 25°C, i risultati sono i seguenti:

	Conversione	Selettività
cicloesene	4,1%	100%
TBHP	13,3%	24%
Dopo 18 ore a 60°C:		
cicloesene	44,1%	100%
TBHP	52,0%	68%
Dopo 18 ore a 85°C:		
cicloesene	57,0%	100%

TBHP 65,3% 68%

Esempio 15b-Eossidazione l-ottene

Utilizzando la procedura descritta nell'esempio 14a, si caricano 40 mg di Vanadio silica-gel, 730 mg(mmoli 6,51) di l-ottene e 90 mg(mmoli 0,8) di TBHP avente titolo 80%. Dopo un'ora a 100-110°C la conversione del TBHP è del 36%, la sua selettività è 86%.

Esempio 15c-Idrossilazione del fenolo

In un palloncino vengono posti g 25 di fenolo, 2,5 ml di H₂O e 0,3 g di catalizzatore. La sospensione viene riscaldata a 100°C sotto agitazione. Ad essa vengono aggiunti lentamente, goccia a goccia, 6 ml di H₂O₂ al 33% peso/ volume. A fine reazione il catalizzatore viene separato e i prodotti di reazione vengono analizzati mediante gascromatografia su una colonna lunga 6 piedi, riempita con SP 2250 al 10%.

Dopo 150 minuti a questa temperatura la conversione di H₂O₂ è di 11% e la resa in pirocatechina+idrochinone è di 20%.

Esempio 15d-Ossidazione cicloesilammina con

TBHP

In un pallone si caricano 860 mg(8,24 mmoli) di cicloesilammina, 40 mg di catalizzatore e 1,07 g

di TBHP all'80% (9,52 mmoli). Dopo 2 ore a 80°C, la conversione di TBHP è 78%, la conversione della cicloesilammina è 16%, la resa in ossima è 2%,

Esempio 16-Attività catalitica di Titanio
Silica-gel

Esempio 16a-Epossidazione 1-ottene

Secondo le modalità descritte in 15a, si caricano 15,2 mmoli di 1-ottene, 50 mg di Titanio silica-gel, preparato come descritto nell'esempio 4, e 2,5 mmoli di TBHP all'80%. Dopo un'ora a 110°C, la conversione di 1-ottene è 3,9%, la conversione di TBHP è 27% e la selettività di TBHP è 87%.

Caricando invece 33 mmoli di 1-ottene, 5 mmoli di TBHP all'80% e 15 mg di catalizzatore, dopo 240 minuti a 110°C la conversione di 1-ottene è 2,4%, la conversione di TBHP è 26% e la selettività di TBHP è 60%.

Esempio 17-Attività di Titanio/ Molibdeno
silica-gel

Esempio 17a-Epossidazione cicloesene

Secondo le modalità descritte in 15a, si caricano 9,88 mmoli di cicloesene, 40 mg di Titanio/ Molibdeno silica-gel, preparato come descritto nell'esempio 11, e 12,5 mmoli di TBHP all'80%.

Dopo 18 ore a 85°C, la conversione di cicloesene è 58%, la sua selettività 100%, la conversione TBHP è 61% e la sua selettività 95%.

Esempio 17b-Epossidazione di 1-ottene

Secondo le modalità descritte nell'esempio 15a, si caricano 6,5 mmoli di 1-ottene, 0,8 mmoli di TBHP all'80% e 40 mg di Titanio/ Molibdeno silica-gel. Dopo 1 ora a 110°C, la conversione di 1-ottene è 39,9%, la conversione di TBHP è 47,6% e la selettività di TBHP è 83,8%.

Esempio 18-Attività di Gallio silica-gel

Esempio 18a-Oligomerizzazione di 1-ottene

In un'autoclavina in vetro della capacità di circa 30 ml, munita di pozzetto per termocoppia, vengono caricati 6 ml di 1-ottene anidro e 0,4 g di catalizzatore(preparato come descritto nell'esempio 1), precedentemente seccato a 400°C per 3 ore. La sospensione viene riscaldata alla temperatura di 150°C per 3 ore. Dopo raffreddamento, il catalizzatore viene separato e i prodotti di reazione analizzati mediante gascromatografia su una colonna lunga 4 piedi, riempita con SP 2100 3%(5 minuti a 100°C e quindi a 280°C alla velocità di 25°C/min.): l'ottene è il 57,1%(in % di aree gascromatografiche); i dimeri sono il 33,4%;

i trimeri il 6,9% e i tetrameri il 2,6%.

Esempio 18b-Alchilazione del benzene

Procedendo come da esempio 18a, si caricano 1,45 g di 1-ottene, 10 cc di benzene e 0,0378 di n-decano come standard interno gascromatografico.

Dopo 3 ore a 150°C, l'ottene residuo è 9,69 mmoli mentre gli alchilati sono 3,20 mmoli.

Esempio 19-Attività di ferro silica-gel

Esempio 19a-Oligomerizzazione di 1-ottene

Procedendo secondo quanto descritto in 18a, si caricano 6 ml di 1-ottene anidro e 0,4 g di catalizzatore preparato come descritto nell'esempio 6. Dopo 3 ore a 200°C, il % di ottene (in % di aree gascromatografiche) è di 91,0% e i dimeri sono il 9,0%.

Esempio 19b-Alchilazione di benzene

Procedendo secondo quanto descritto in 18a, si caricano 1,45 g di 1-ottene, 10 cc di benzene e g 0,370 di n-decano come standard interno gascromatografico. Dopo 3 ore a 150°C, l'ottene residuo ammonta a 12,54 mmoli mentre gli alchilati sono 0,41 mmoli.

Esempio 20-Attività di Zirconio silica-gel nella idrossilazione del fenolo

Procedendo come descritto nell'esempio 15c ed

utilizzando il catalizzatore preparato come da esempio 7, dopo 3 ore a 100°C la conversione di H_2O_2 è di 66% e la resa in pirocatechina + idrochinone è 19%.

Esempio 21-Attività di Cromo silica gel

Procedendo come descritto nell'esempio 15c ed utilizzando il catalizzatore preparato come descritto nell'esempio 5, dopo 2 ore a 100°C la conversione di H_2O_2 è di 100% mentre la resa in pirocatechina + idrochinone è 25%.

Rivendicazioni

1. Gel amorfo ai raggi X
 - dotato di attività catalitica in reazioni acido-catalizzate o di ossidazione;
 - costituito da una matrice di silice in cui sono uniformemente dispersi uno o più ossidi di metalli che esplicano attività catalitica scelti fra: Titanio, Gallio, Cromo, Ferro, Zirconio, Vanadio, Molibdeno, Zinco, Cobalto, Fosforo, Stagno;
 - avente porosità monomodale nella regione dei micropori ed alta area superficiale;
 - caratterizzato da un rapporto molare SiO_2 /ossidi metallici compreso tra 5/1 e 300/1;

utilizzando il catalizzatore preparato come da esempio 7, dopo 3 ore a 100°C la conversione di H_2O_2 è di 66% e la resa in pirocatechina + idrochinone è 19%.

Esempio 21-Attività di Cromo silica gel

Procedendo come descritto nell'esempio 15c ed utilizzando il catalizzatore preparato come descritto nell'esempio 5, dopo 2 ore a 100°C la conversione di H_2O_2 è di 100% mentre la resa in pirocatechina + idrochinone è 25%.

Rivendicazioni

1. Gel amorfo ai raggi X
 - dotato di attività catalitica in reazioni acido-catalizzate o di ossidazione;
 - costituito da una matrice di silice in cui sono uniformemente dispersi uno o più ossidi di metalli che esplicano attività catalitica scelti fra: Titanio, Gallio, Cromo, Ferro, Zirconio, Vanadio, Molibdeno, Zinco, Cobalto, Fosforo, Stagno;
 - avente porosità monomodale nella regione dei micropori ed alta area superficiale;
 - caratterizzato da un rapporto molare SiO_2 /ossidi metallici compreso tra 5/1 e 300/1;

tale gel essendo ottenuto:

(a) preparando una soluzione acquosa di:

- 1) un tetra alchil ammonio idrossido (TAA-OH) dove l'alchile viene scelto tra etile, n-propile e n-butile;
- 2) un composto solubile del silicio capace di idrolizzare in SiO_2 ;
- 3) uno o più sali, o acidi, solubili di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica; la quantità dei costituenti la soluzione essendo tale da rispettare i seguenti rapporti molari:

SiO_2 /ossidi metallici da 5/1 a 300/1;

TAA-OH/ SiO_2 da 0,05/1 a 0,5/1;

H_2O / SiO_2 da 5/1 a 40/1;

(b) riscaldando la soluzione così ottenuta per provocare la gelificazione;

(c) essiccando il gel;

(d) calcinando il gel essiccato, operando dapprima in atmosfera inerte e quindi in atmosfera ossidante.

2. Gel amorfo ai raggi X e dotato di attività catalitica secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che:

- il composto solubile di silicio nello

stadio (a) è un tetraalchil silicato,

- i sali o acidi solubili in acqua di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica, particolarmente di tipo catalisi acida e catalisi ossidativa, sono scelti tra i sali o gli acidi più idrosolubili o idrolizzabili dei metalli stessi.

3. Gel amorfo ai raggi X e dotato di attività catalitica secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il composto solubile di silicio è il tetraetil silicato.

4. Gel amorfo ai raggi X e dotato di attività catalitica come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che i costituenti la soluzione nello stadio (a) sono in quantità tale da rispettare i seguenti rapporti molari:

SiO_2 /ossidi metallici da 10/1 a 200/1;

TAA-OH/ SiO_2 da 0,1/1 a 0,3/1;

H_2O / SiO_2 da 10/1 a 25/1;

5. Gel amorfo ai raggi X e dotato di attività catalitica secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che lo stadio (a) del procedimento viene condotto a temperatura ambiente (20-25°C), oppure a temperature

superiori a quelle ambientali, fino a valori prossimi ai quali inizia la gelificazione (circa 50°C).

6. Gel amorfo ai raggi X e dotato di attività catalitica secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la gelificazione nello stadio (b) viene effettuata ad una temperatura tra 50 e 70°C, per un tempo da 15 minuti a 5 ore.
7. Gel amorfo ai raggi X e dotato di attività catalitica secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che detta gelificazione viene effettuata ad una temperatura di 60°C, per un tempo dell'ordine di 25-60 minuti.
8. Gel amorfo ai raggi X e dotato di attività catalitica secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che lo stadio (c) di essiccamento viene effettuato a temperature fino a 150°C.
9. Gel amorfo ai raggi X e dotato di attività catalitica secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che detto essiccamento viene effettuato a temperature dell'ordine di 90-100°C.

10. Gel amorfo ai raggi X e dotato di attività catalitica secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detto stadio (c) di essiccamento viene effettuato per essiccamento a spruzzo.
11. Gel amorfo ai raggi X e dotato di attività catalitica secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che lo stadio (d) di calcinazione viene effettuato ad una temperatura da 500 a 700°C per un tempo da 4 a 20 ore.
12. Gel amorfo ai raggi X e dotato di attività catalitica secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che detto stadio (c) di calcinazione viene effettuato a circa 550-600°C per circa 6-16 ore.
13. Uso del gel secondo le rivendicazioni da 1 a 12 in un procedimento catalitico, particolarmente nella epossidazione di olefine e cicloolefine, nella ossidazione di ammine, nella oligomerizzazione di olefine e nella idrossilazione di fenoli.

Il mandatario Dr. Carlo CIONI

21 DIC. 1990

