



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

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101995900433270</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>07/04/1995</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>07/10/1996</b>

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
C	01	G		

Titolo

**PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI UN GEL MICRO-MESOPOROSO**

ENIRICERCHE S.p.A.

\*\*\*\*\*

## DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di un gel micro-mesoporoso, costituito da una matrice di silice in cui sono eventualmente dispersi uno o più ossidi metallici dotati di attività catalitica.

Più in particolare la presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di un gel micro-mesoporoso costituito da una matrice di silice in cui sono eventualmente dispersi, in modo uniforme, uno o più ossidi metallici scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA, caratterizzato da una distribuzione monomodale della porosità.

Tra i materiali noti nell'arte che possono essere utilizzati in diversi campi quali la catalisi eterogenea, la separazione di liquidi o di gas, lo scambio ionico, ricordiamo le zeoliti che sono allumino-silicati cristallino porosi di origine naturale o sintetica.

La caratteristica peculiare delle zeoliti è rappresentata dalla presenza di una microporosità controllata, con canali di dimensioni comprese fra 3 Å e 7 Å circa. In alcune particolari strutture zeolitiche, sono presenti cavità di dimensioni superiori, fino a circa 13 Å. Sulla base delle dimensioni medie dei canali, le zeoliti vengono classificate come "small", "medium" o "large pores", queste ultime con diametro medio dei pori di circa 7 Å.

La preparazione di zeoliti con canali di diametro medio

7 APR. 1995

MI 95 A 0007 12

superiore a 7 Å è tuttora di grande interesse nel campo della catalisi eterogenea in quanto estenderebbe le possibilità di utilizzo di questi materiali in reazioni coinvolgenti molecole organiche ingombranti, non possibili con i sistemi microporosi finora noti. E' immaginabile l'utilizzo di siffatti materiali in processi industriali per la produzione di intermedi per l'industria chimica, di "fine chemicals" e, soprattutto, per la trasformazione di "heavy feeds" di raffineria e per il processo denominato "Fluid Catalytic Cracking" (FCC). Tentativi di sintetizzare zeoliti di questo tipo non hanno finora avuto successo sebbene, recentemente, siano stati preparati un fosfato di alluminio denominato VPI-5, con diametro medio dei pori di circa 12,1 Å come descritto da M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces e C. Crowder, *Nature* (1988), Vol. 331, pag. 698 e la Cloverite, un fosfato di gallio caratterizzato da pori con diametro compreso fra 6 Å e 13,2 Å come descritto da M. Estermann, L.B. McCusker, Ch. Baerlocher, A. Merrouche e H. Kessler, *Nature* (1991), Vol. 352, pag. 320.

Tuttavia, un utilizzo pratico in reazioni acido-catalizzate dei prodotti sopra descritti, è pregiudicato dalla debole forza acida, dalla bassa stabilità termica e dalla scarsa resistenza ai trattamenti idrotermali.

La possibilità di sintetizzare una silice-allumina amorfa ad elevata area superficiale caratterizzata da una distribuzione stretta della mesoporosità (con dimensioni dei pori nel range tra 37 Å e 150 Å) è stata descritta da M.R. Manton e J.C. Davidtz, *Journal of Catalysis* (1979), Vol. 60, pag. 156-166. Questi materiali non hanno tuttavia

trovato applicazioni pratiche.

Più recentemente, nel brevetto europeo No. 463,673 e nei brevetti USA No. 4,992,608 e No. 5,049,536, è stata descritta la possibilità di ottenere allumino-silicati amorfi con distribuzione piuttosto stretta delle dimensioni dei pori (diametro medio dell'ordine dei 10 Å o meno, sostanziale assenza di pori con diametro superiore a 30 Å) ed ottime proprietà catalitiche in reazioni acido catalizzate. Tali proprietà derivano, probabilmente, dal fatto che il metodo di preparazione utilizzato permette una distribuzione uniforme dell'alluminio in coordinazione tetraedrica. Ciò permette di classificare gli allumino-silicati amorfi sopra descritti, come materiali zeolito-simili.

Il procedimento per la sintesi dei suddetti materiali è simile, infatti, a quello tipicamente utilizzato per alcune zeoliti e differisce da questo per la sostanziale assenza del trattamento idrotermale. Il procedimento prevede la miscelazione di una fonte di silice (preferibilmente tetraetilortosilicato) e di una di alluminio (un trialossido, preferibilmente il tri-n-propossido o il tri-isopropossido) con una soluzione acquosa di un idrossido di tetraalchilammonio ( $R_4N-OH$ , con  $R = \text{etile, n-propile, n-butile}$ ). Successivamente, si procede alla gelificazione della soluzione ottenuta mediante riscaldamento della stessa ad una temperatura compresa fra 50°C e 70°C. In tal modo, si ottiene una parziale evaporazione degli alcoli prodotti dall'idrolisi dei reagenti. Il gel ottenuto viene quindi essiccato e calcinato a dare il prodotto finale.

Ancora più recentemente, nella domanda di brevetto italiano



MI 93 A 002696, sono descritti allumino-silicati amorfi caratterizzati da una distribuzione dimensionalmente molto stretta della micro-mesoporosità, ottenuti tramite un procedimento in cui la gelificazione viene condotta alla temperatura di ebollizione (o di poco superiore) degli alcoli prodotti dall'idrolisi dei reagenti, senza eliminazione degli stessi alcoli dalla miscela reagente. Tale procedimento può essere agevolmente effettuato in un reattore munito di refrigerante a ricadere o in un'autoclave chiusa, operante a pressione autogena. Le basi ammoniche rivendicate sono sempre del tipo  $R_4N-OH$  (con  $R =$  etile, n-propile, n-butile, n-pentile). L'effetto positivo della presenza dell'alcool sulle caratteristiche porose dei suddetti allumino-silicati amorfi è stato verificato anche aggiungendo un alcool, preferibilmente etanolo, alla miscela di reazione, in quantità fino ad un massimo del rapporto molare tra alcool aggiunto e  $SiO_2$  pari a 8/1. E' importante sottolineare il fatto che la presenza dell'alcool rende la miscela di reazione omogenea fin dall'inizio. In queste condizioni, la velocità di idrolisi e gelificazione è molto più elevata che nelle condizioni eterogenee. Inoltre, la gelificazione può avvenire anche a temperature inferiori a quella di ebollizione degli alcoli prodotti dall'idrolisi dei reagenti, anche a temperatura ambiente, con tempi non necessariamente superiori a quelli utilizzati nell'analogo processo condotto a  $60^\circ C$  in fase eterogenea.

Nella domanda di brevetto WO 91/11390 viene descritta la possibilità di ottenere una nuova classe di allumino-silicati mesoporosi (denominati M41S) aventi diametro medio dei pori compreso fra

20 Å e 100 Å ed organizzati regolarmente nel materiale secondo una struttura esagonale (MCM-41) o cubica (MCM-48).

Questi materiali possono essere preparati a partire da una miscela contenente almeno una fonte di silice, una di allumina, un composto organico di formula  $R_1R_2R_3R_4Q-OH$  in cui Q è azoto o fosforo, almeno uno tra  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$ , rappresenta un arile o un gruppo alchilico contenente da 6 a 36 atomi di carbonio, e ciascuno dei rimanenti  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  è scelto tra idrogeno e un gruppo alchilico contenente da 1 a 5 atomi di carbonio. Esempi di cationi di formula  $R_1R_2R_3R_4Q^+$  ben utilizzabili secondo WO 91/11390 sono: cetiltrimetilammonio, cetiltrimetilfosfonio, octadeciltrimetilfosfonio, benziltrimetilammonio, cetilpiridinio, miristiltrimetilammonio, deciltrimetilammonio, dodeciltrimetilammonio e dimetildidodecilammonio.

Eventualmente può essere anche presente una base ammonica quaternaria avente la suddetta formula  $R_1R_2R_3R_4N-OH$  in cui, però,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  sono scelti tra idrogeno e un gruppo alchilico  $C_1-C_5$  oppure, due tra i gruppi alchilici, possono essere considerati congiuntamente a formare un composto ciclico.

La miscela viene sottoposta a trattamento idrotermale ad una temperatura compresa fra 25°C e 250°C per una durata compresa fra 5 minuti e 14 giorni.

Il prodotto ottenuto è caratterizzato da uno spettro di diffrazione di raggi X da polveri (XRD) riconducibile ad una struttura esagonale con ordine bidimensionale o ad una struttura con simmetria cubica.

Le indagini condotte mediante microscopia elettronica a

trasmissione ad alta risoluzione (HREM) evidenziano, nel caso degli allumino-silicati mesoporosi a simmetria esagonale (denominati MCM-41), la presenza di mesoporosità monodimensionale organizzata in modo regolare secondo una struttura esagonale a nido d'api. In questi materiali l'alluminio si trova in coordinazione tetraedrica conferendo acidità al materiale. Inoltre, tali materiali, sono molto stabili ai trattamenti termici.

Nella domanda di brevetto italiano MI 94 A 01399 è stato trovato che, attraverso una procedura derivata da quella descritta nella domanda di brevetto italiano MI 93 A 002696 per la preparazione di allumino-silicati amorfi e molto più semplice rispetto a quella descritta nella domanda di brevetto WO 91/11390 per la preparazione di allumino-silicati mesoporosi (denominati M41S), è possibile produrre metallo-silicati micro-mesoporosi caratterizzati da una distribuzione stretta delle dimensioni dei pori e con un parziale ordine degli stessi. Infatti, mentre gli allumino-silicati ottenuti tramite il procedimento descritto nella suddetta domanda di brevetto italiano sono completamente amorfi, questi nuovi materiali, denominati ERS-8, sono caratterizzati da uno spettro di diffrazione di raggi X (XRD) da polveri che presenta una riflessione diffusa a bassi angoli, indice di un ordinamento "short-range" della struttura mesoporosa. L'esistenza di un ordine strutturale "short-range" permette di identificare questa classe di materiali come intermedi fra analoghi materiali ordinati (M41S) e completamente disordinati (allumino-silicati amorfi).

I materiali descritti in MI 94 01399 consistono quindi in un gel

micro-mesoporoso costituito da una matrice di silice in cui sono eventualmente dispersi, in modo uniforme, uno o più ossidi metallici in cui i metalli sono scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA, caratterizzato da una distribuzione monomodale della porosità. Tale gel di metallo-silice può essere utilmente impiegato come catalizzatore eterogeneo, come assorbente o come supporto per catalizzatori in processi industriali nei campi della raffinazione, della petrolchimica, della chimica di base e della chimica fine.

Lo spettro di diffrazione di raggi X da polveri (XRD) di detto gel di metallo-silice micro-mesoporoso (denominato ERS-8) registrato mediante un diffrattometro verticale Philips, equipaggiato con un contatore proporzionale degli impulsi, slitte divergenti e riceventi di  $1/6^\circ$  e con radiazione  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ), è caratterizzato dalla presenza di un'unica riga di diffrazione allargata, o comunque da uno "scattering" diffuso, a valori angolari non superiori a  $2\theta = 5^\circ$  (Fig. 1), mentre non vengono osservati altri fenomeni di "scattering" coerente per valori angolari superiori (Fig. 2). Ciò è interpretabile con la presenza di un ordinamento "short-range" della struttura mesoporosa, con una correlazione strutturale limitata sostanzialmente ai soli primi vicini. Detto gel di metallo-silice micro-mesoporoso è inoltre caratterizzato da un'area superficiale compresa fra  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ , determinata col metodo B.E.T. mediante cicli di adsorbimento-desorbimento di  $\text{N}_2$  alla temperatura dell'azoto liquido ( $77 \text{ K}$ ) utilizzando uno strumento Carlo Erba Sorptomatic 1900, e da un

volume dei pori compreso fra 0,3 cm<sup>3</sup>/g e 1,3 cm<sup>3</sup>/g. Il diametro dei pori è inferiore a 40 Å. Adottando la terminologia suggerita da IUPAC "Manual of Symbols and Terminology" (1972), Appendix 2, Part I Coll. Surface Chem. Pure Appl. Chem., Vol. 31, pg. 578, in cui vengono definiti micropori i pori con diametro inferiore a 20 Å e mesopori quelli con diametro compreso fra 20 Å e 500 Å, detto gel di metallo-silice è stato classificato come solido micro-mesoporoso.

Il procedimento per la preparazione di questo gel di metallo-silice micro-mesoporoso descritto in MI 94 01399 comprende:

- (a) sottoporre ad idrolisi e gelificazione una soluzione di un tetra-alchil ortosilicato in alcool con una soluzione acquosa di un idrossido di tetra-alchilammonio avente formula (I):



dove R' rappresenta un gruppo alchilico C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> ed, eventualmente, di uno o più composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA;

la quantità dei costituenti la suddetta soluzione essendo tale da rispettare i seguenti rapporti molari:

$$H_2O/SiO_2 = 5 - 30;$$

$$R-OH/SiO_2 = 5 - 10;$$

$$R'_4N^+/SiO_2 = 0,05 - 0,5;$$

$$\text{ossidi metallici}/SiO_2 = 0 - 0,05;$$

mentre il rapporto  $H_2O/R'_4N^+$  varia al variare del numero di atomi di carbonio nella catena alchilica R' secondo i valori riportati nella Tabella 1 seguente e nel grafico di Fig. 3;

TABELLA 1

$R'_4N-OH$	$H_2O/R'_4N^+$
TEsilA-OH	$\leq 133$
TPentilA-OH	$\leq 100$
TButilA-OH	$\leq 73$
TPropilA-OH	$\leq 53$

operando ad una temperatura prossima alla temperatura di ebollizione, alla pressione atmosferica, dell'alcool utilizzato nella soluzione del tetra-alchil ortosilicato e di qualsiasi alcool che si sviluppa quale sottoprodotto della suddetta reazione di idrolisi, senza eliminazione o senza sostanziale eliminazione di detti alcoli dall'ambiente di reazione, preferibilmente a temperatura compresa tra 20°C e 80°C;

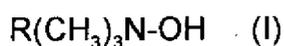
- (b) sottoporre il gel ottenuto nello stadio (a) ad essiccazione e calcinazione.

La richiedente ha ora inaspettatamente trovato che i materiali descritti in MI 94 A 01399 possono essere ottenuti utilizzando come agente gelificante, in opportune condizioni, un idrossido di alchiltrimetilammonio di formula  $R(CH_3)_3N-OH$  dove R è un gruppo alchilico lineare scelto tra n-butil, n-pentil, n-esil e n-epil.

E' quindi oggetto della presente invenzione un processo per la

preparazione di un gel micro-mesoporoso costituito da una matrice di silice in cui sono eventualmente dispersi, in modo uniforme, uno o più ossidi metallici scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA, caratterizzato da una distribuzione monomodale della porosità, detto processo comprendente:

- (a) sottoporre ad idrolisi e gelificazione un tetraalchilortosilicato, puro od in soluzione alcolica, con una soluzione acquosa di un idrossido di alchil-trimetilammonio avente formula (I):



dove R rappresenta un gruppo alchilico lineare scelto tra n-buttil, n-pentil, n-esil e n-eptil ed, eventualmente, di uno o più composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA;

la quantità dei costituenti la suddetta soluzione essendo tale da rispettare i seguenti rapporti molari:

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5 - 40;$$

$$\text{R-OH}/\text{SiO}_2 = 0 - 10;$$

$$\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N-OH}/\text{SiO}_2 = 0,05 - 0,4;$$

$$\text{ossidi metallici}/\text{SiO}_2 = 0 - 0,02;$$

mentre il rapporto  $\text{H}_2\text{O}/\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N-OH}$  varia al variare del numero di atomi di carbonio nella catena alchilica R, secondo i valori riportati nella Tabella 2 seguente e nel grafico di Fig. 4:

-----  
-----

TABELLA 2

R	H <sub>2</sub> O/R(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-OH
n-butil	<35
n-pentil	<70
n-esil	<102
n-eptil	<136

operando ad una temperatura compresa tra 20°C e 80°C;

(b) sottoporre il gel od il solido ottenuto nello stadio (a) ad essiccazione e calcinazione.

Il tetra-alchil ortosilicato utile allo scopo della presente invenzione è scelto tra tetrametil-, tetraetil-, tetrapropil-, tetraisopropilortosilicato e tra questi, preferito, è il tetraetilortosilicato (TES). L'alcool eventualmente utilizzato per solubilizzare il suddetto tetra-alchil ortosilicato è, preferibilmente, etanolo (EtOH).

I composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica utili allo scopo della presente invenzione, sono scelti tra i sali o gli acidi idrosolubili o idrolizzabili dei metalli stessi. Tra questi, preferiti, sono l'alluminio tripropossido e triisopropossido.

Nell'effettuazione dello stadio (a) del suddetto procedimento, viene dapprima preparata una soluzione acquosa di un tetra-alchilammonio idrossido di formula (I) ed, eventualmente, di uno o più composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli a cui, successivamente, avvenuta la completa solubilizzazione del composto o dei composti di metalli nel caso in cui essi siano presenti, viene

aggiunto il tetra-alchil ortosilicato, puro od in soluzione alcolica. Dopo tale aggiunta, si osserva un aumento della viscosità della miscela reagente, con velocità direttamente dipendente dalla temperatura e dalla composizione della miscela stessa, fino a formazione di un gel o precipitazione di un solido. Il processo di gelificazione si completa in un tempo compreso fra 1 minuto e 3 ore. Il gel o il precipitato può essere successivamente sottoposto ad invecchiamento per un tempo compreso fra 1 e 72 ore, ad una temperatura compresa tra 20°C e 80°C. Nel caso in cui si abbia formazione di un precipitato, questo viene quindi separato dal solvente per filtrazione o centrifugazione.

Nello stadio (b) del suddetto procedimento, il gel od il solido ottenuto nello stadio (a), viene essiccato ad una temperatura compresa fra 60°C e 150°C sotto vuoto ed infine viene calcinato in aria ad una temperatura compresa tra 450°C e 550°C per 6 - 12 ore.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, vengono di seguito riportati alcuni esempi illustrativi da non ritenersi comunque, in alcun modo, restrittivi della portata dell'invenzione stessa.

### ESEMPIO 1

#### **Gelificazione con n-Eptil-trimetil-ammonio idrossido**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono scaldati, a circa 60°C, 13.7 g di n-eptil-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al 27.6% in peso), 43 g di acqua e 0.8 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla



soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, 40.9 g di tetraetilortosilicato.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 100;$$

$$\text{n-eptil-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 0,11;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{n-eptil-trimetil-ammonio idrossido} = 136.$$

Dopo circa 50 minuti di agitazione si ha la formazione di un precipitato che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, viene filtrato, essiccato in stufa a vuoto e quindi calcinato in aria a 500°C per 8 ore.

Lo spettro XRD mostra la presenza di una riflessione centrata a  $2\theta = 3.0^\circ$  ( $d = 29.5 \text{ \AA}$ ) (Fig. 5). L'area superficiale specifica è risultata pari a 655 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,394 cm<sup>3</sup>/g, con diametro dei pori inferiore a 40 Å.

## ESEMPIO 2

### **Gelificazione con n-Eptil-trimetil-ammonio idrossido**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono scaldati, a circa 60°C, 17.5 g di n-eptil-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al 27.6% in peso), 33 g di acqua e 1.02 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, 52 g di tetraetilortosilicato e 100 g di alcol etilico.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01;$$

$$\text{n-eptil-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 0,11;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{n-eptil-trimetil-ammonio idrossido} = 73;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 8$$

Dopo circa 7 minuti si ha formazione di un gel che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD evidenzia la presenza di uno "scattering" debole e diffuso nell'intervallo 1-4° 2θ (Fig. 6). L'area superficiale specifica è risultata essere 827 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,849 cm<sup>3</sup>/g, con diametro dei pori inferiore a 40 Å.

### ESEMPIO 3

#### **Gelificazione con n-Eptil-trimetil-ammonio idrossido**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono scaldati, a circa 60°C, 34.9 g di n-eptil-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al 27.6% in peso), 42 g di acqua e 1.02 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, 52 g di tetraetilortosilicato.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01;$$

$$\text{n-epil-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 0,22;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{n-epil-trimetil-ammonio idrossido} = 68.$$

Dopo circa 2 minuti si ha formazione di un gel che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD evidenzia la presenza di una riflessione allargata centrata a  $2\theta = 3.0^\circ$  ( $d = 29.5 \text{ \AA}$ )(Fig.7). L'area superficiale specifica è risultata essere 1023 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,607 cm<sup>3</sup>/g, con diametro dei pori inferiore a 40 Å.

#### ESEMPIO 4

##### **Gelificazione con n-Epil-trimetil-ammonio idrossido**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono scaldati, a circa 60°C, 34.9 g di n-epil-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al 27.6% in peso), 21 g di acqua e 1.02 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, 52 g di tetraetilortosilicato e 100 g di alcol etilico.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01;$$

$$\text{n-epil-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 0,22;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10;$$

$H_2O/n\text{-pentil-trimetil-ammonio idrossido} = 45;$

$EtOH/SiO_2 = 8.$

Dopo circa 3 minuti si ha formazione di un gel che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in stufa a  $120^\circ C$  sotto vuoto ed infine calcinato in aria a  $550^\circ C$  per 8 ore.

Lo spettro XRD evidenzia la presenza di uno "scattering" diffuso nell'intervallo  $1-5^\circ 2\theta$  (Fig. 8). L'area superficiale specifica è risultata essere  $953\text{ m}^2/\text{g}$ , il volume specifico dei pori  $0,625\text{ cm}^3/\text{g}$ , con diametro dei pori inferiore a  $30\text{ \AA}$ .

#### ESEMPIO 5

##### **Gelificazione con n-pentil-trimetilammonio idrossido.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di  $400\text{ cm}^3$  vengono scaldati, a circa  $60^\circ C$ ,  $21.3\text{ g}$  di n-pentil-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al  $38.45\%$  in peso),  $54.5\text{ g}$  di acqua e  $1.02\text{ g}$  di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione,  $52\text{ g}$  di tetraetilortosilicato.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$Al_2O_3/SiO_2 = 0.01;$

$n\text{-pentil-trimetil-ammonio-OH}/SiO_2 = 0,22;$

$H_2O/SiO_2 = 15;$

$H_2O/n\text{-pentil-trimetil-ammonio idrossido} = 68;$

Dopo circa 4 minuti si ha formazione di un gel che viene lasciato



invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD evidenzia la presenza di una riflessione debole e allargata centrata a  $2\theta = 2.2^\circ$  ( $d = 40.2 \text{ \AA}$ )(Fig.9). L'area superficiale specifica è risultata essere 773 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,386 cm<sup>3</sup>/g, con diametro dei pori inferiore a 30 Å.

### ESEMPIO 6

#### **Gelificazione con n-pentil-trimetilammonio idrossido.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono scaldati, a circa 60°C, 21.3 g di n-pentil-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al 38.45% in peso), 33 g di acqua e 1.02 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, 52 g di tetraetilortosilicato e 100 g di alcol etilico.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01;$$

$$\text{n-pentil-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 0,22;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 10;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{n-pentil-trimetil-ammonio idrossido} = 45;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 8.$$

Dopo circa 4 minuti si ha formazione di un gel che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in stufa a 120°C sotto vuoto ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.



Lo spettro XRD evidenzia la presenza di uno "scattering" diffuso nell'intervallo  $1-5^\circ 2\theta$  (Fig. 10). L'area superficiale specifica è risultata essere  $703 \text{ m}^2/\text{g}$ , il volume specifico dei pori  $0,359 \text{ cm}^3/\text{g}$ , con diametro dei pori inferiore a  $40 \text{ \AA}$ .

### ESEMPIO 7

#### **Gelificazione con n-butyl-trimetilammonio idrossido.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di  $200 \text{ cm}^3$  vengono scaldati, a circa  $60^\circ\text{C}$ ,  $16.9 \text{ g}$  di n-butyl-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al  $38.45\%$  in peso),  $7.1 \text{ g}$  di acqua e  $0.67 \text{ g}$  di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, la soluzione formata da  $34.6 \text{ g}$  di tetraetilortosilicato e  $62 \text{ g}$  di alcol etilico. La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01;$$

$$\text{n-butyl-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 0,23;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{n-pentil-trimetil-ammonio idrossido} = 35;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 8.$$

Dopo circa 2 minuti si ha formazione di un gel che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in stufa a  $120^\circ\text{C}$  sotto vuoto ed infine calcinato in aria a  $550^\circ\text{C}$  per 8 ore.

Lo spettro XRD evidenzia la presenza di uno "scattering" debole e diffuso nell'intervallo  $2-5^\circ 2\theta$  (Fig.11). L'area superficiale

specifica è risultata essere 605 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,345 cm<sup>3</sup>/g, con diametro dei pori inferiore a 40 Å.

### ESEMPIO 8

#### **Gelificazione con n-butyl-trimetilammonio idrossido.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 200 cm<sup>3</sup> vengono scaldati, a circa 60°C, 29.5 g di n-butyl-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al 38.45% in peso), 3.3 g di acqua e 0.67 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, la soluzione formata da 34.6 g di tetraetilortosilicato e 62 g di alcol etilico.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01;$$

$$\text{n-butyl-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 0,4;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{n-pentil-trimetil-ammonio idrossido} = 20;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 8.$$

Il prodotto formatosi ha l'aspetto di un liquido poco viscoso; viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in essiccatore rotante ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD evidenzia la presenza di uno "scattering" debole e diffuso nell'intervallo 1-5° 2θ (Fig.12). L'area superficiale specifica è risultata essere 494 m<sup>2</sup>/g, il volume specifico dei pori 0,337 cm<sup>3</sup>/g, con diametro dei pori inferiore a 30 Å.

### ESEMPIO 9 (comparativo)

#### **Gelificazione con n-eptil-trimetilammonio idrossido.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 200 cm<sup>3</sup> vengono scaldati, a circa 60°C, 10.8 g di n-eptil-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al 20.2 % in peso), 27.4 g di acqua e 1.04 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, la soluzione formata da 52 g di tetraetilortosilicato e 92 g di alcol etilico.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01;$$

$$\text{n-eptil-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 0,05;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{n-eptil-trimetil-ammonio idrossido} = 160;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 8.$$

Dopo circa 15 minuti si ha la formazione di un gel opaco che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, quindi essiccato in essiccatore rotante ed infine calcinato in aria a 550°C per 8 ore.

Lo spettro XRD non mostra la presenza di significativi fenomeni di scattering a bassi angoli (Fig.13), mentre l'analisi B.E.T. evidenzia un'area superficiale specifica di 775 m<sup>2</sup>/g ed un volume specifico dei pori di 1183 cm<sup>3</sup>/g. La distribuzione della porosità risulta essere piuttosto allargata nella regione dei mesopori, con diametro inferiore ai 100 Å.

### ESEMPIO 10(comparativo)

#### **Gelificazione con n-esil-trimetilammonio idrossido.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono scaldati, a circa 60°C, 31.8 g di n-esil-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al 39 % in peso), 31.8 g di acqua e 1.04 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, la soluzione formata da 52 g di tetraetilortosilicato e 92 g di alcol etilico.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01;$$

$$\text{n-esil-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 0,066;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{n-esil-trimetil-ammonio idrossido} = 120;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 8.$$

Dopo circa 5 minuti si ha formazione di un gel bianco che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, viene essiccato in stufa a vuoto e quindi calcinato in aria a 550°C per 8 ore circa.

Lo spettro XRD non evidenzia la presenza di significativi fenomeni di scattering a bassi angoli (Fig.14) mentre l'analisi B.E.T. evidenzia un'area superficiale specifica di 766 m<sup>2</sup>/g ed un volume specifico dei pori 0,996 cm<sup>3</sup>/g. La distribuzione della porosità risulta essere piuttosto allargata nella regione dei mesopori, con diametro dei pori inferiore a 100 Å.

### ESEMPIO 11(comparativo)

#### **Gelificazione con n-pentil-trimetilammonio idrossido.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 400 cm<sup>3</sup> vengono scaldati, a circa 60°C, 10.6 g di n-pentil-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al 38.45 % in peso), 60.9 g di acqua e 1.02 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, la soluzione formata da 52 g di tetraetilortosilicato.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01;$$

$$\text{n-pentil-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 0,11;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 15;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{n-pentil-trimetil-ammonio idrossido} = 136;$$

Dopo circa 25 minuti si ha formazione di un gel che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, viene essiccato in stufa a vuoto e quindi calcinato in aria a 550°C per 8 ore circa.

Lo spettro XRD non evidenzia la presenza di significativi fenomeni di scattering a bassi angoli (Fig.15) mentre l'analisi B.E.T. evidenzia un'area superficiale specifica di 659 m<sup>2</sup>/g ed un volume specifico dei pori 0,583 cm<sup>3</sup>/g. La distribuzione della porosità risulta essere piuttosto stretta, centrata a circa 40 Å.

### ESEMPIO 12(comparativo)

#### **Gelificazione con n-butyl-trimetilammonio idrossido.**



In un bicchiere da laboratorio della capacità di 200 cm<sup>3</sup> vengono scaldati, a circa 60°C, 9.6 g di n-butyl-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al 30 % in peso), 17.3 g di acqua e 0.67 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, la soluzione formata da 34.6 g di tetraetilortosilicato e 62 g di alcol etilico.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01;$$

$$\text{n-butyl-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 0,13;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{n-butyl-trimetil-ammonio idrossido} = 60;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 8.$$

Dopo circa 4 minuti si ha formazione di un gel torbido che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, viene essiccato in stufa a vuoto e quindi calcinato in aria a 550°C per 8 ore circa.

Lo spettro XRD non evidenzia la presenza di significativi fenomeni di scattering a bassi angoli (Fig.16) mentre l'analisi B.E.T. evidenzia un'area superficiale specifica di 695 m<sup>2</sup>/g ed un volume specifico dei pori di 1.072 cm<sup>3</sup>/g. La distribuzione della porosità risulta essere piuttosto allargata nella regione mesoporosa, con pori di diametro inferiore a 150 Å.

#### ESEMPIO 13 (comparativo)

#### **Gelificazione con n-propil-trimetilammonio idrossido.**

In un bicchiere da laboratorio della capacità di 200 cm<sup>3</sup> vengono scaldati, a circa 60°C, 45.3 g di n-propil-trimetil-ammonio idrossido (soluzione acquosa al 21 % in peso), 0.2 g di alluminio isopropossido. Avvenuta la completa dissoluzione del sale di alluminio, il bicchiere viene tolto dalla piastra riscaldante ed alla soluzione così ottenuta vengono aggiunti, sotto agitazione, la soluzione formata da 34.6 g di tetraetilortosilicato e 62 g di alcol etilico.

La composizione della miscela, espressa come rapporti molari, è la seguente:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.01;$$

$$\text{n-propil-trimetil-ammonio-OH}/\text{SiO}_2 = 1.6;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 39.7;$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{n-propil-trimetil-ammonio idrossido} = 5;$$

$$\text{EtOH}/\text{SiO}_2 = 8.$$

Dopo circa 4 minuti si ha formazione di un gel torbido che viene lasciato invecchiare fino al giorno seguente, viene essiccato in stufa a vuoto e quindi calcinato in aria a 550°C per 8 ore circa.

Lo spettro XRD non evidenzia la presenza di significativi fenomeni di scattering a bassi angoli (Fig.17) mentre l'analisi B.E.T. evidenzia un'area superficiale specifica di 308 m<sup>2</sup>/g ed un volume specifico dei pori di 0.337 cm<sup>3</sup>/g. La distribuzione della porosità risulta essere piuttosto stretta nella regione mesoporosa, con pori prevalentemente di diametro pari a circa 50 Å.

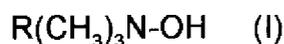
---

---

## RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di un gel micro-mesoporoso costituito da una matrice di silice in cui sono eventualmente dispersi, in modo uniforme, uno o più ossidi metallici scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA, caratterizzato da una distribuzione monomodale della porosità, comprendente:

(a) sottoporre ad idrolisi e gelificazione un tetraalchilortosilicato, puro od in soluzione alcolica, con una soluzione acquosa di un idrossido di alchil-trimetilammonio avente formula (I):



dove R rappresenta un gruppo alchilico lineare scelto tra n-buttil, n-pentil, n-esil e n-eptil ed, eventualmente, di uno o più composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica scelti tra i metalli di transizione o tra i metalli appartenenti ai gruppi IIIA, IVA e VA;

la quantità dei costituenti la suddetta soluzione essendo tale da rispettare i seguenti rapporti molari:

$$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5 - 40;$$

$$\text{R-OH}/\text{SiO}_2 = 0 - 10;$$

$$\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N-OH}/\text{SiO}_2 = 0,05 - 0,4;$$

$$\text{ossidi metallici}/\text{SiO}_2 = 0 - 0,02;$$

mentre il rapporto  $\text{H}_2\text{O}/\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N-OH}$  varia al variare del numero di atomi di carbonio nella catena alchilica R secondo i valori riportati nella Tabella 2 seguente:

TABELLA 2

R	H <sub>2</sub> O/R(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-OH
n-butil	<35
n-pentil	<70
n-esil	<102
n-eptil	<136

operando ad una temperatura compresa tra 20°C e 80°C;

- (b) sottoporre il gel od il solido ottenuto nello stadio (a) ad essiccazione e calcinazione.
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il tetra-alchil ortosilicato è scelto tra tetrametil-, tetraetil-, tetrapropil-, tetraisopropilortosilicato.
  3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui il tetra-alchil ortosilicato è il tetraetilortosilicato.
  4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui l'alcool utilizzato per solubilizzare il tetra-alchil ortosilicato è etanolo.
  5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui i composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli i cui ossidi esplicano attività catalitica, sono scelti tra i sali o gli acidi idrosolubili o idrolizzabili dei metalli stessi.
  6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui i composti solubili o idrolizzabili di uno o più metalli sono scelti tra alluminio tripropossido e alluminio triisopropossido.
  7. Procedimento secondo la rivendicazione 6 in cui, nello stadio (b), il gel od il solido ottenuto nello stadio (a), viene essiccato

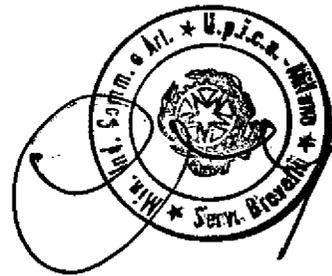
ad una temperatura compresa fra 60°C e 150°C sotto vuoto e  
calcinato in aria ad una temperatura compresa tra 450°C e  
550°C per 6 - 12 ore.

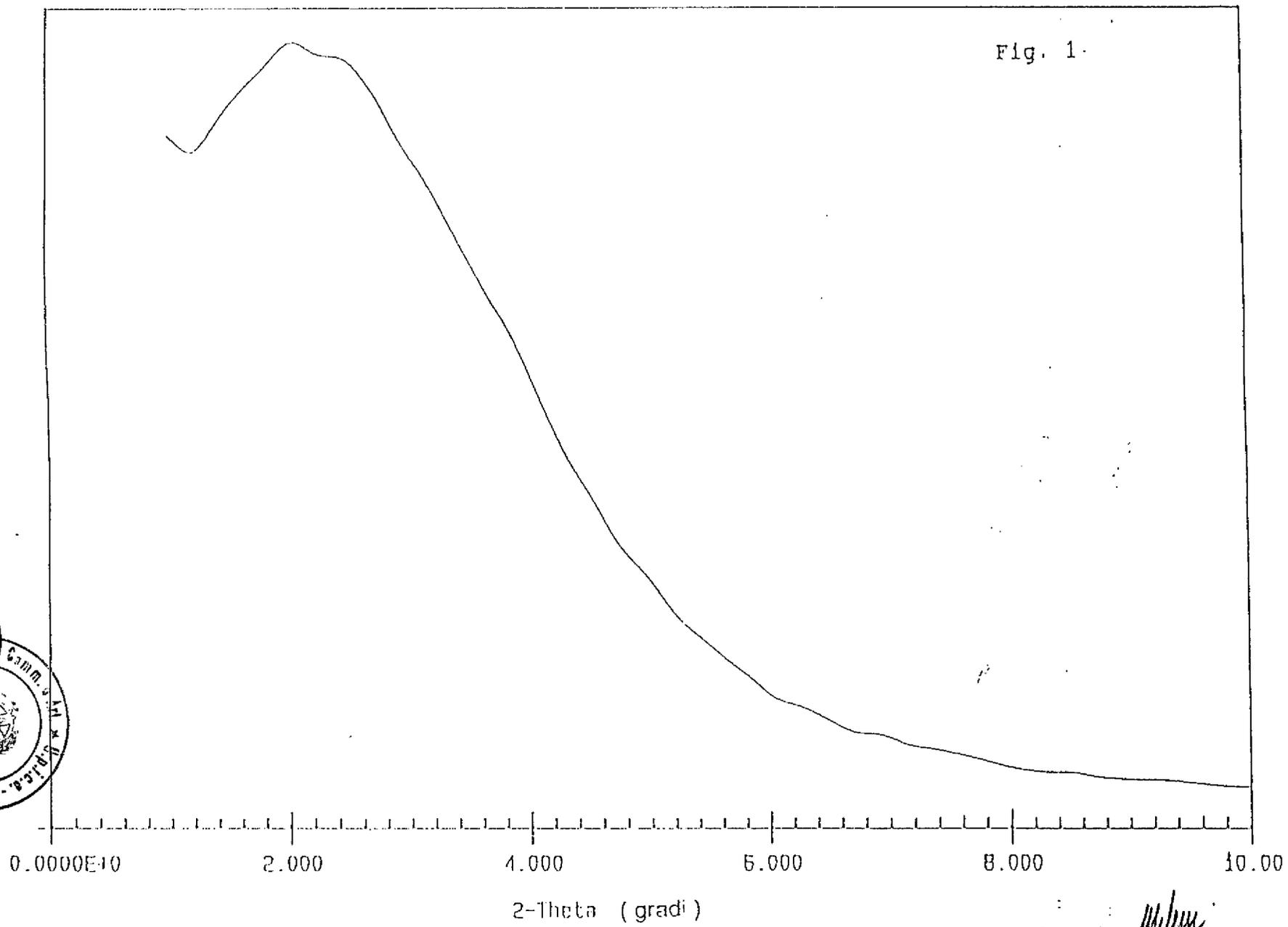
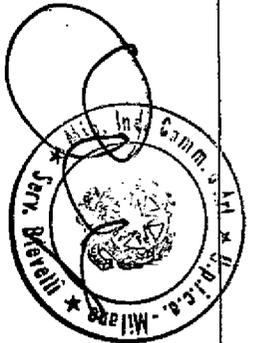
Il mandatario Dr. Marco Gennari



- 7 APR. 1995

22.

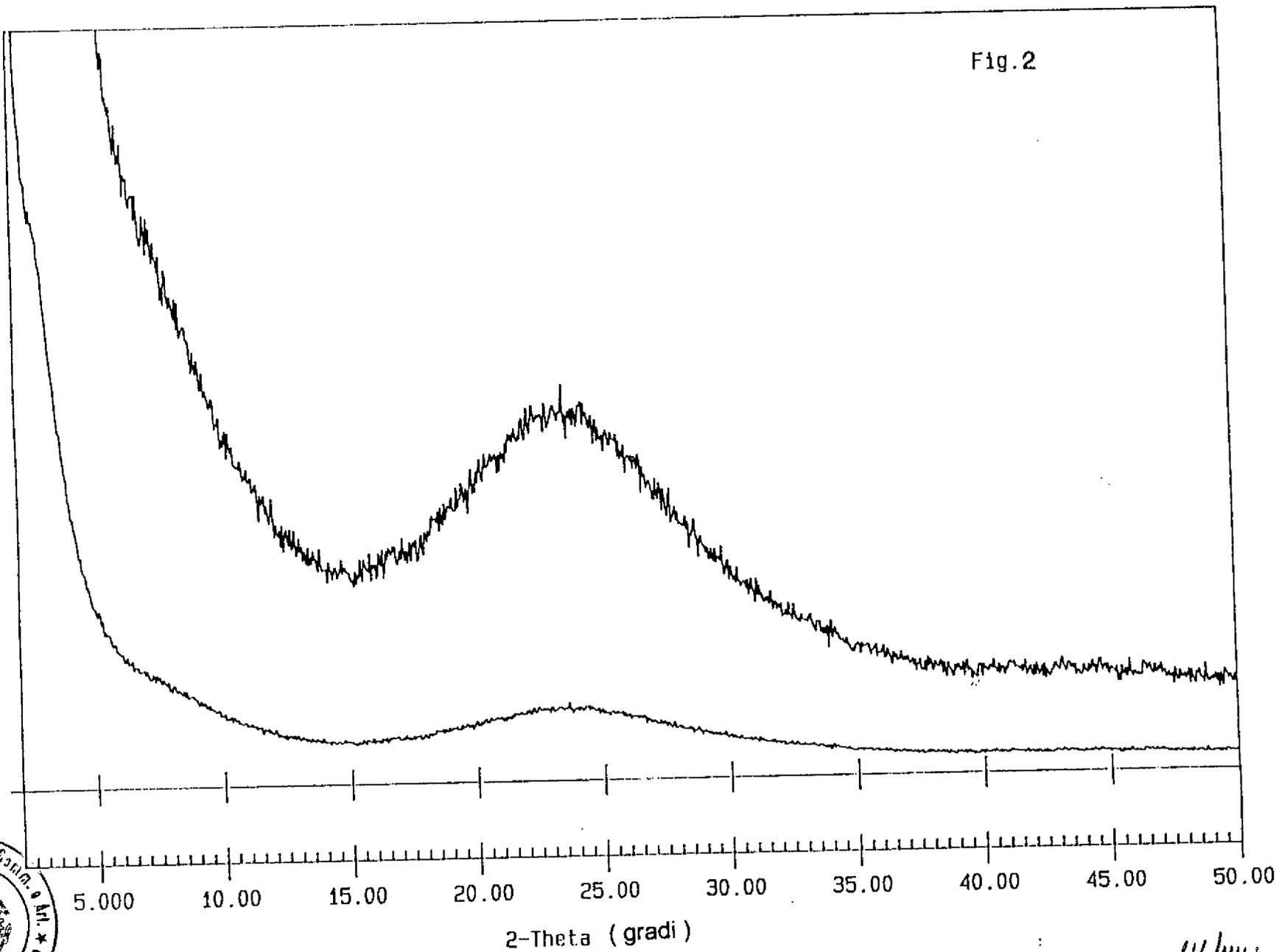




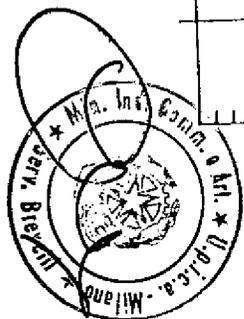
MI 95 A 0007 12

*Mylen*

Fig.2



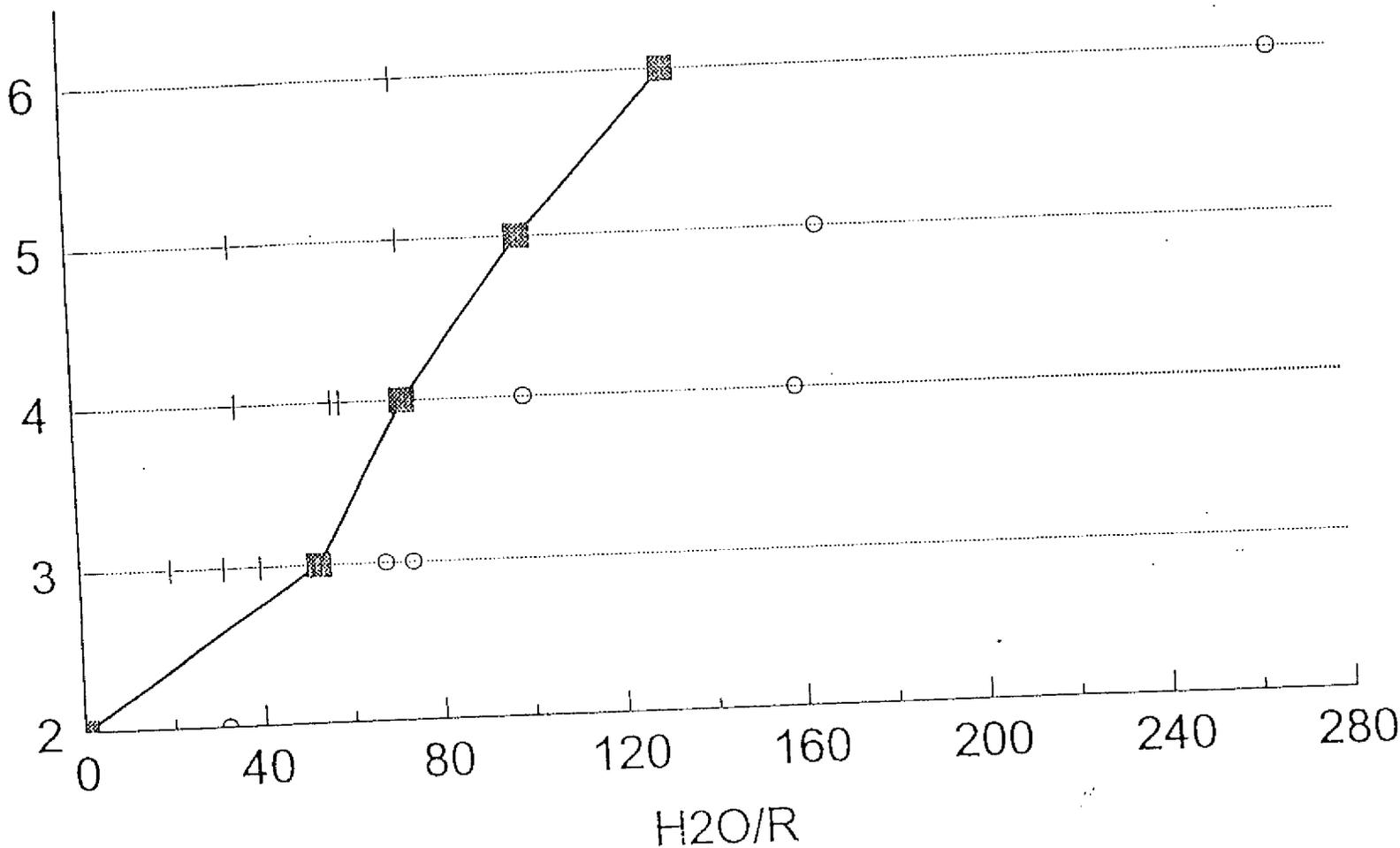
MI 95A 0007 12



*M. J. M.*

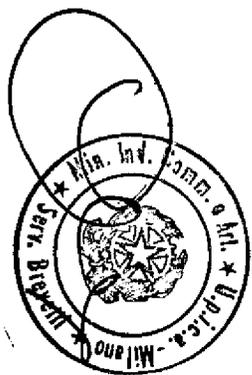
atomi carbonio di R

FIG. 3



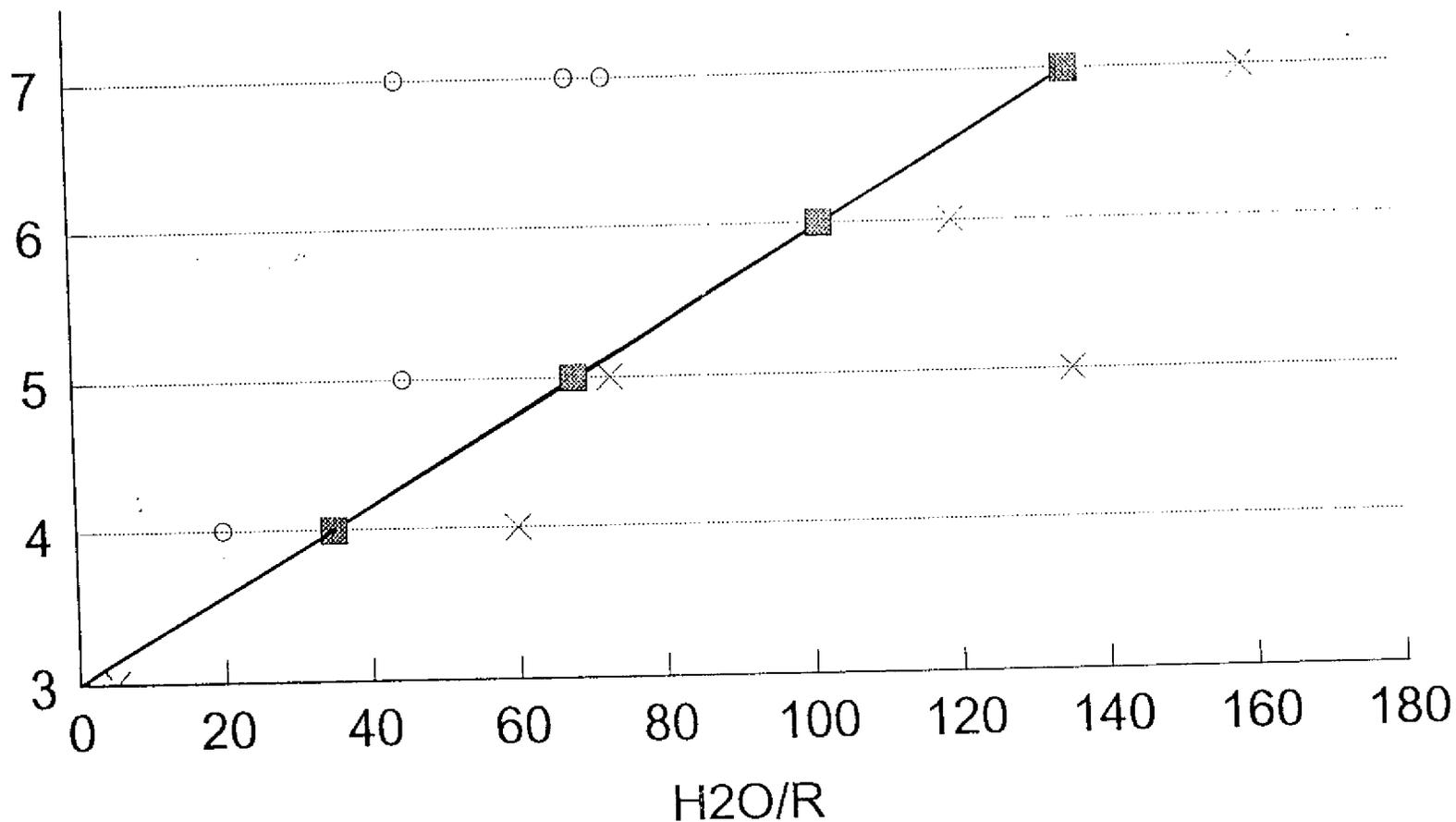
+ = formazione del gel micro-mesoporoso ERS-8

o = non-formazione del gel micro-mesoporoso ERS-8



MI 95A000712

atomi carbonio di R



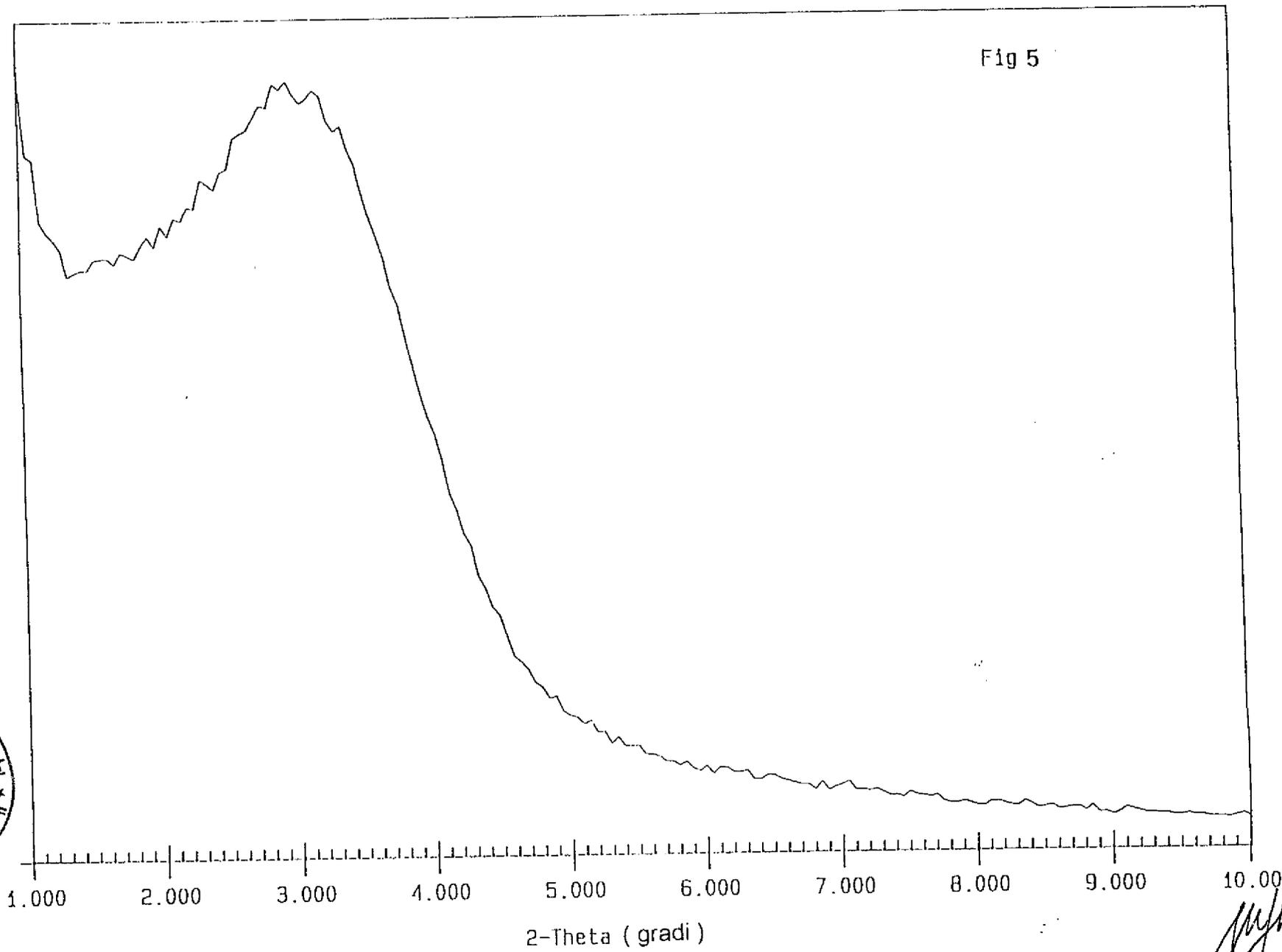
o = formazione del gel micro-mesoporoso ERS-8

x = formazione del gel micro-mesoporoso tipo MSA

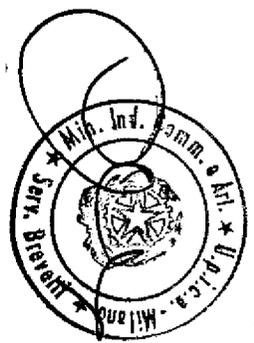
Fig. 4



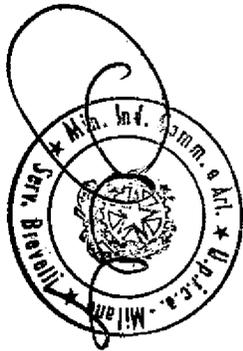
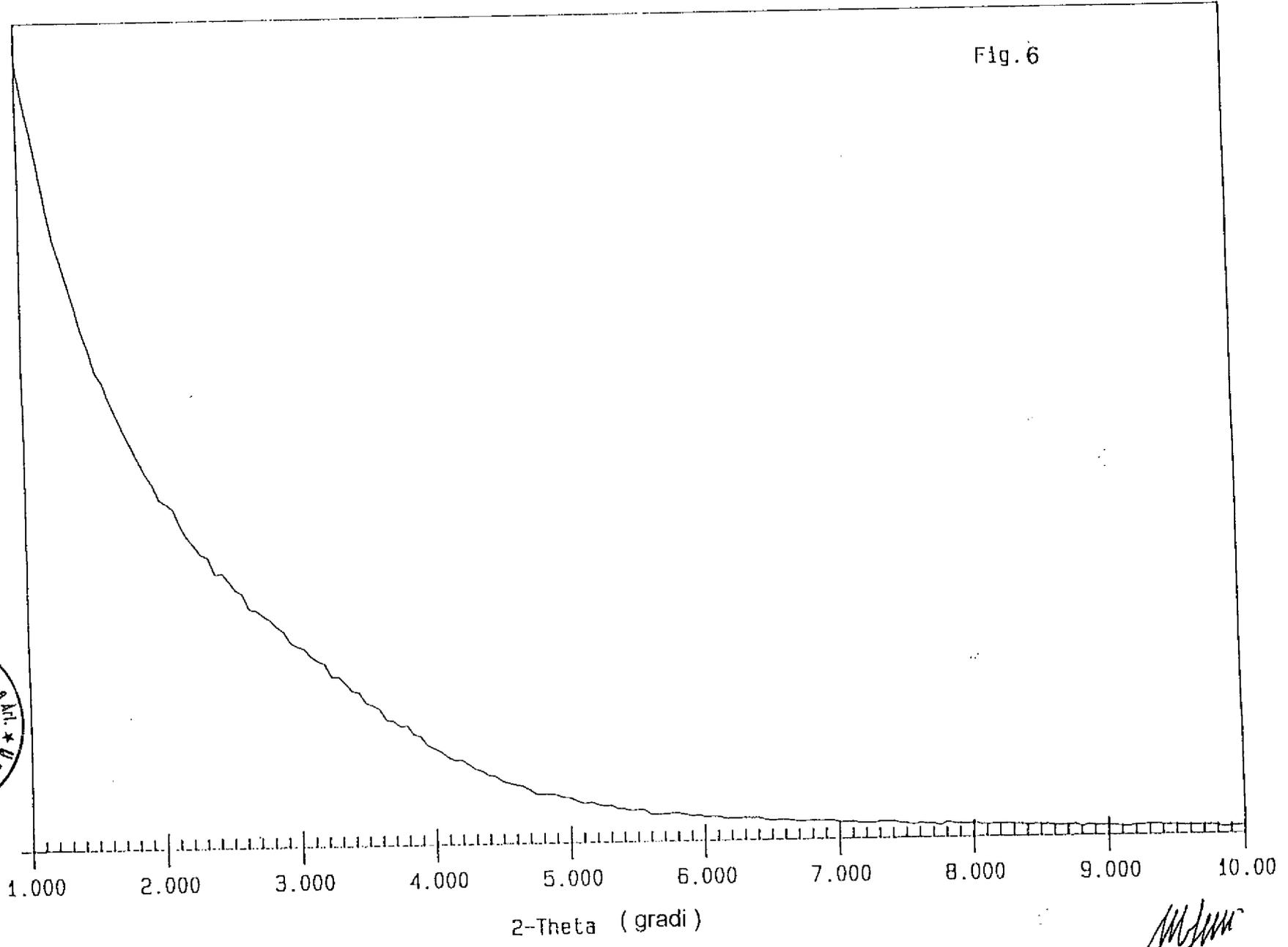
MI 95 A 0007 12



MI 95 A000712



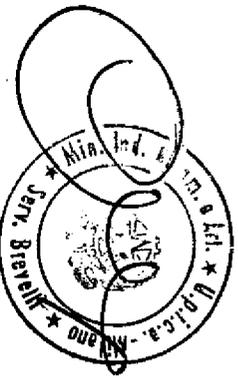
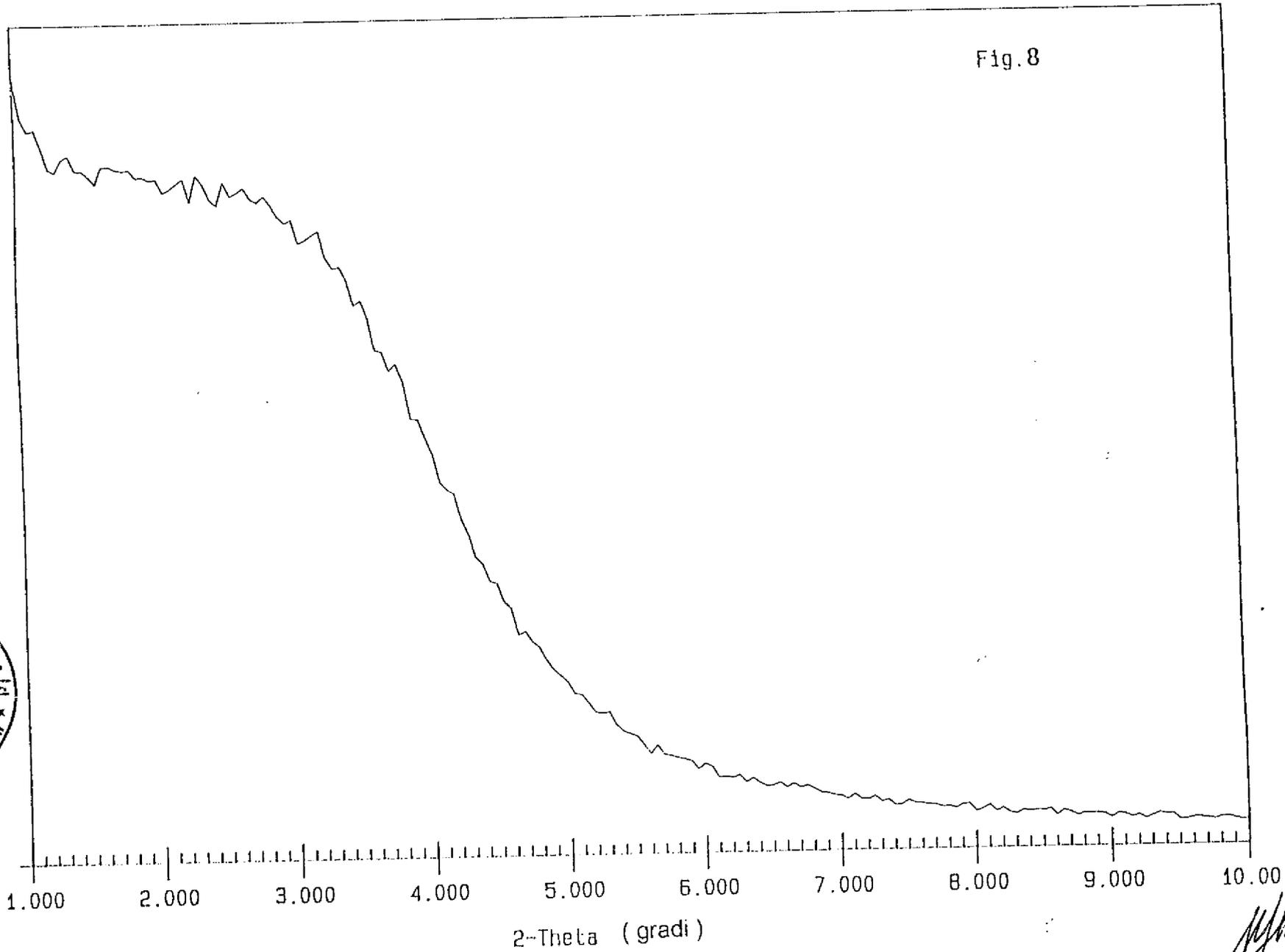
MI 95 A 0007 12



*M. J. M.*



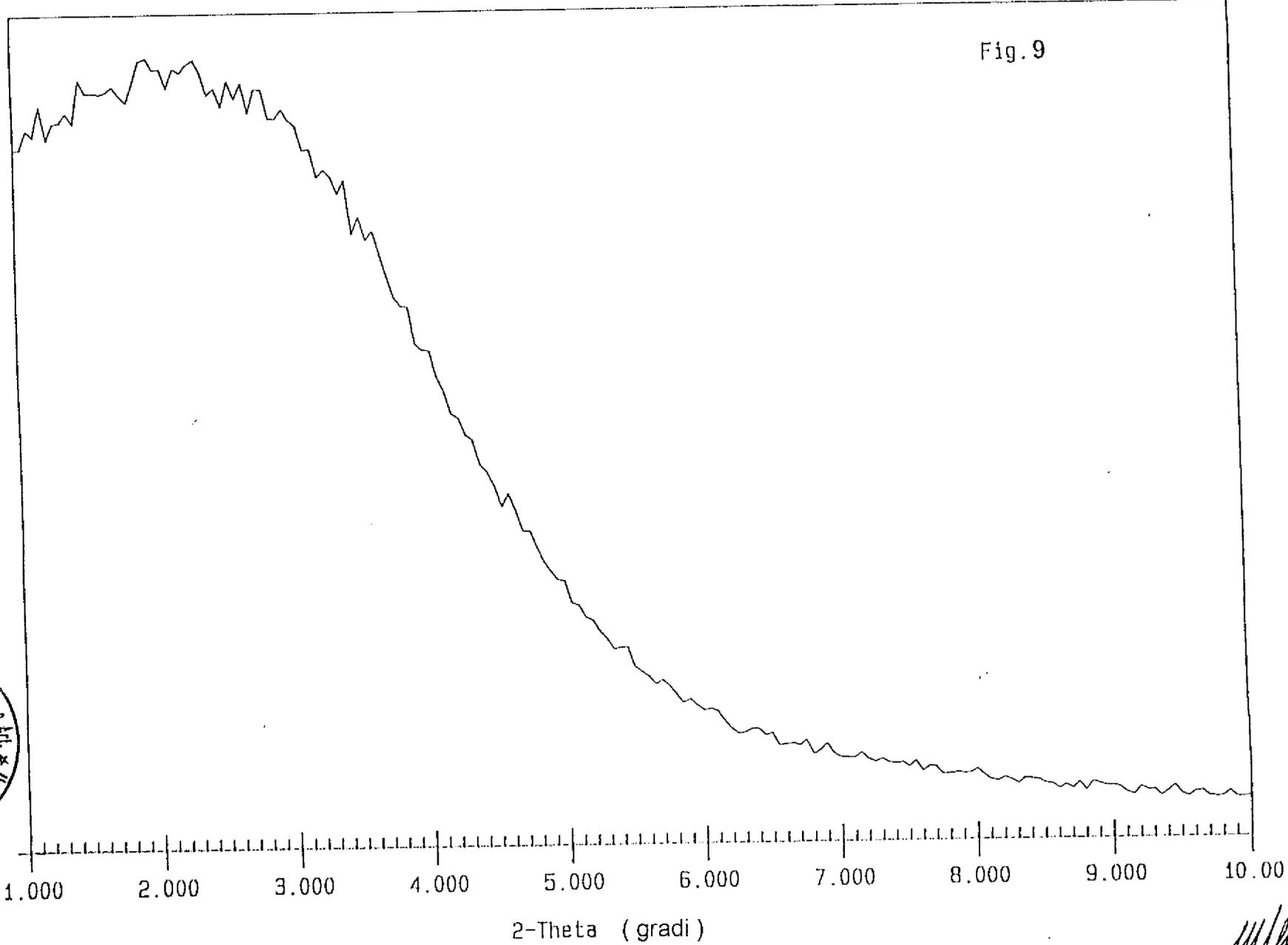
Fig. 8



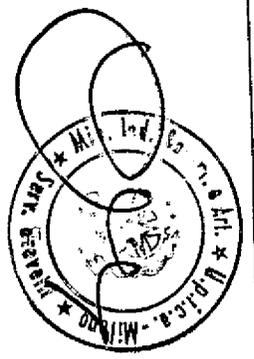
MI 95A000712

*[Handwritten signature]*

Fig. 9

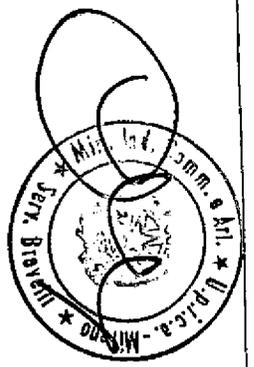
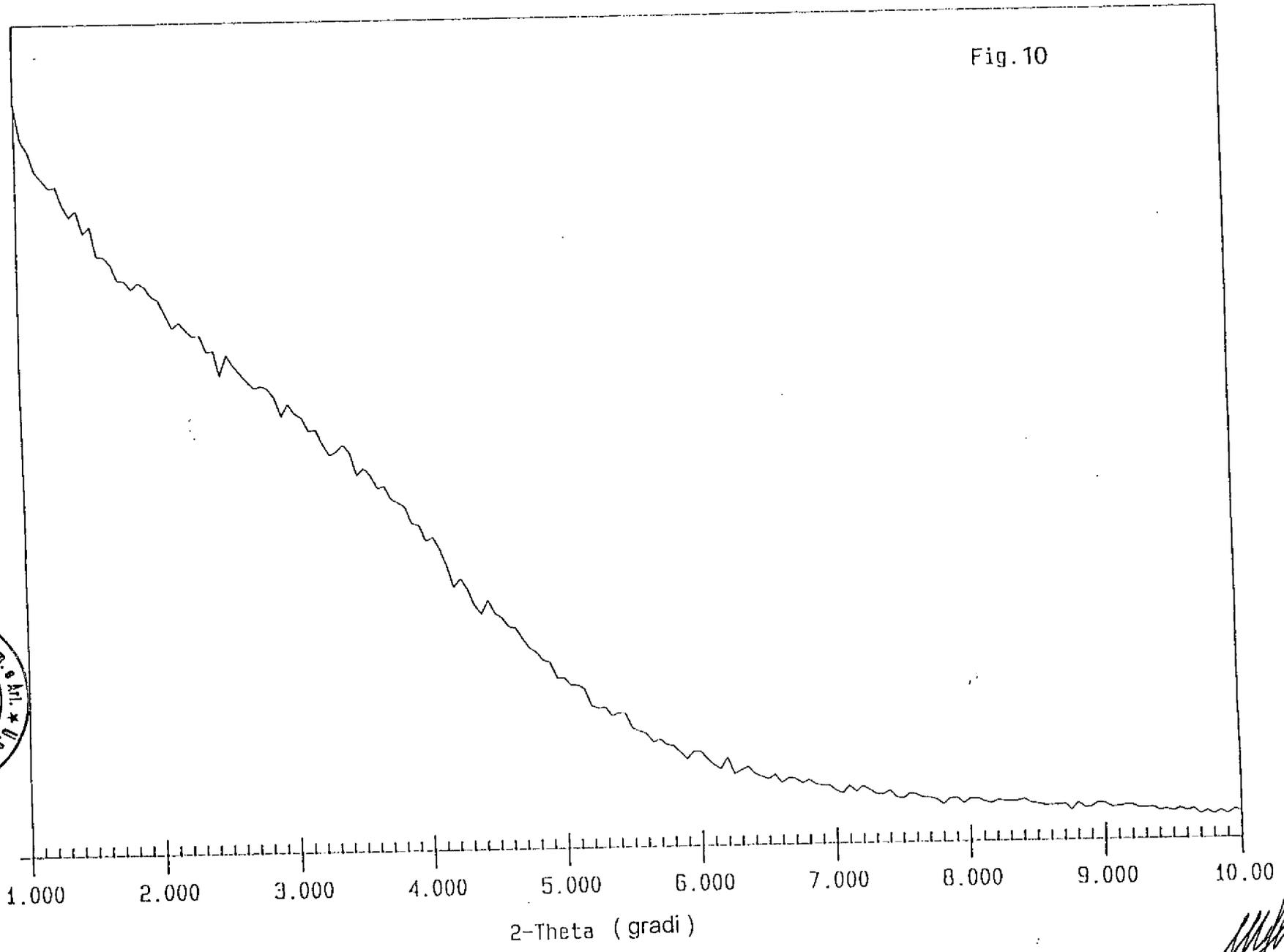


MI 95 A 0007 12



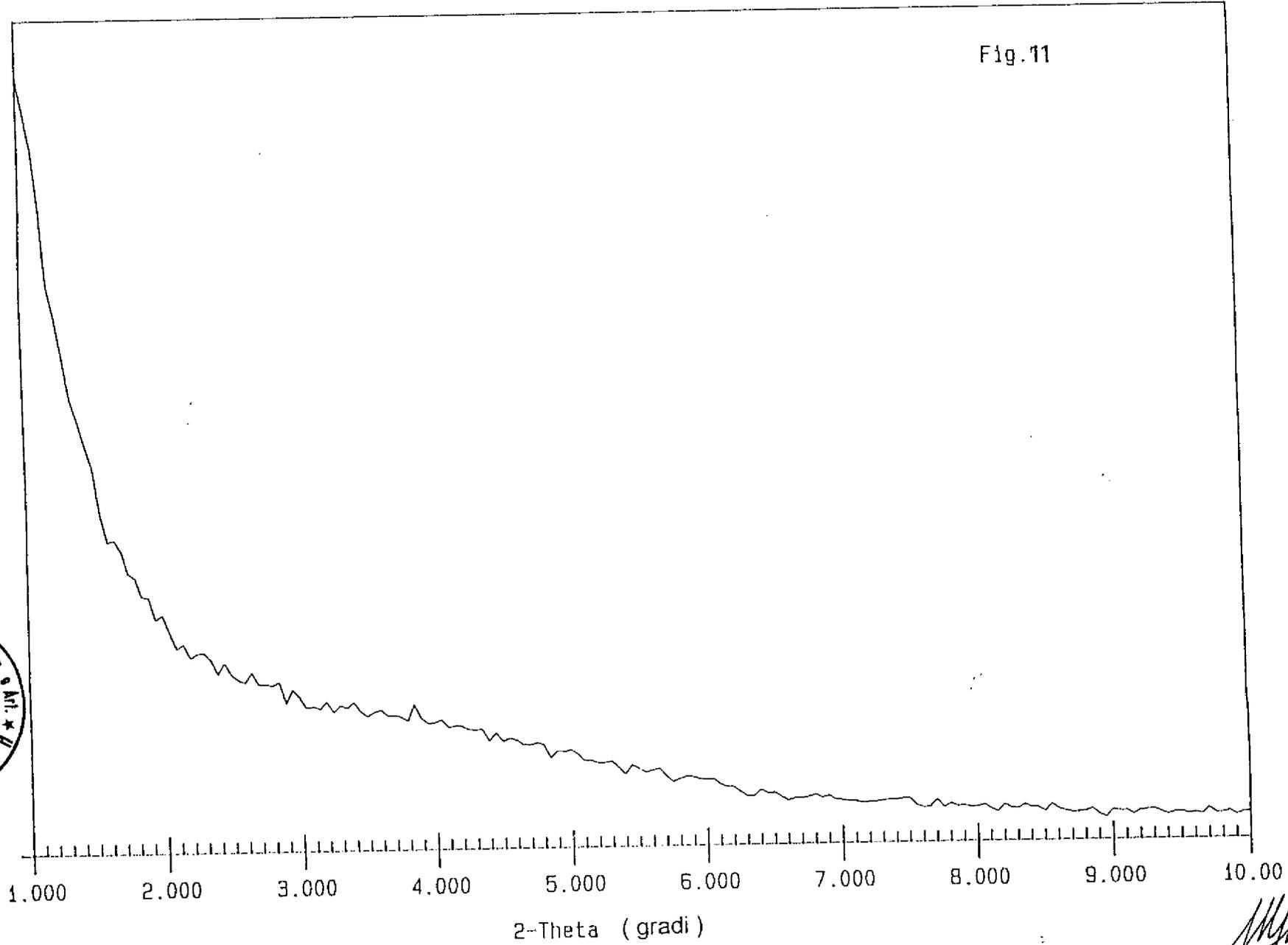
A handwritten signature or set of initials in the bottom right corner of the page.

Fig. 10



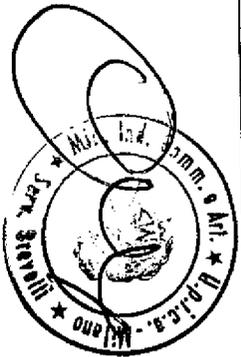
MI 95 A 0007 12

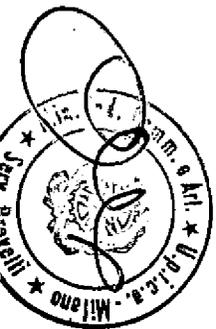
Fig. 11



MI 95 A 0007 12

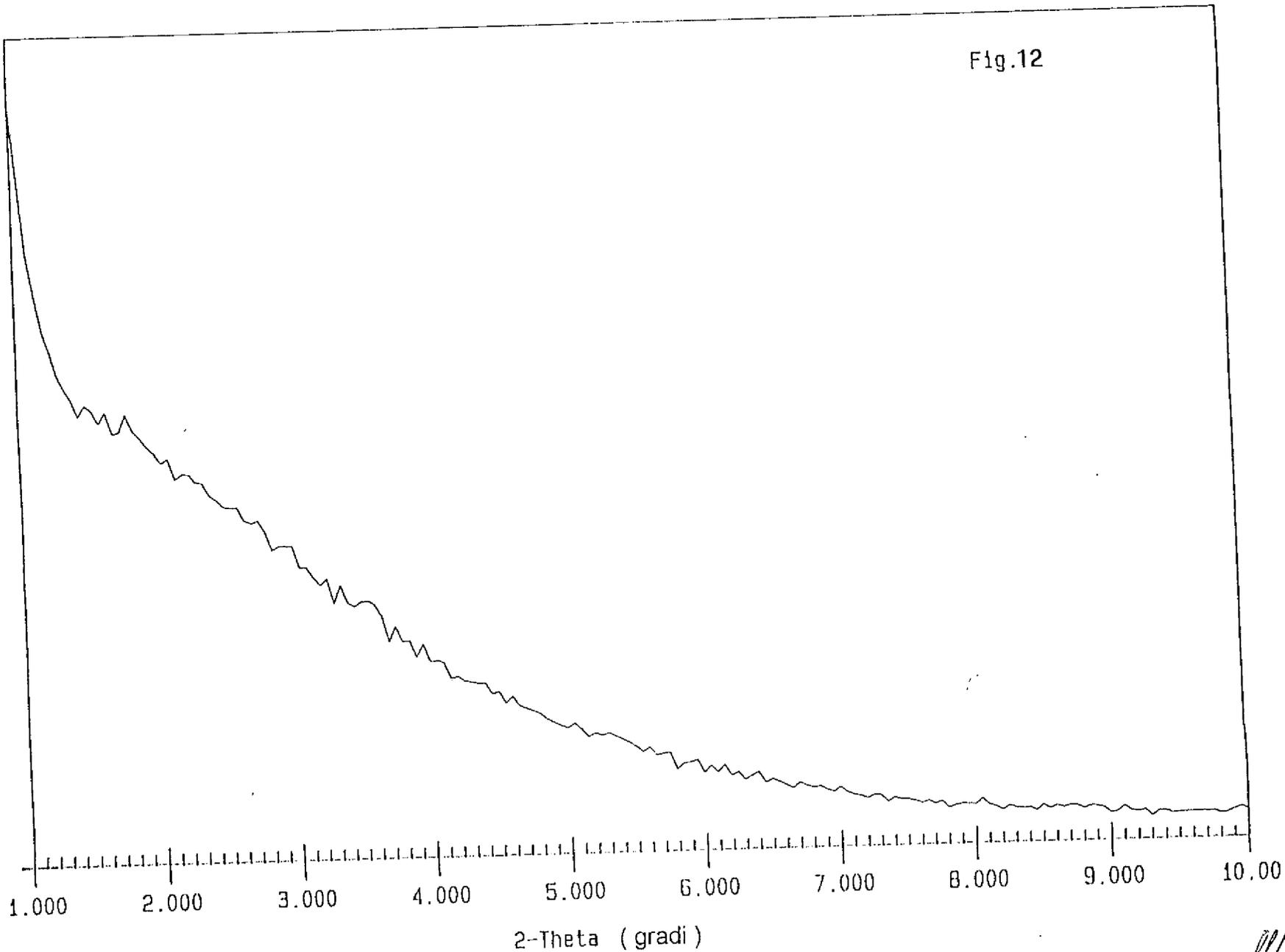
*[Handwritten signature]*





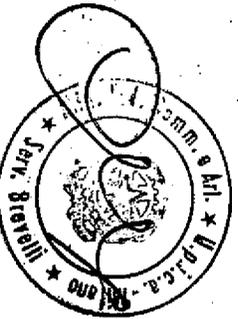
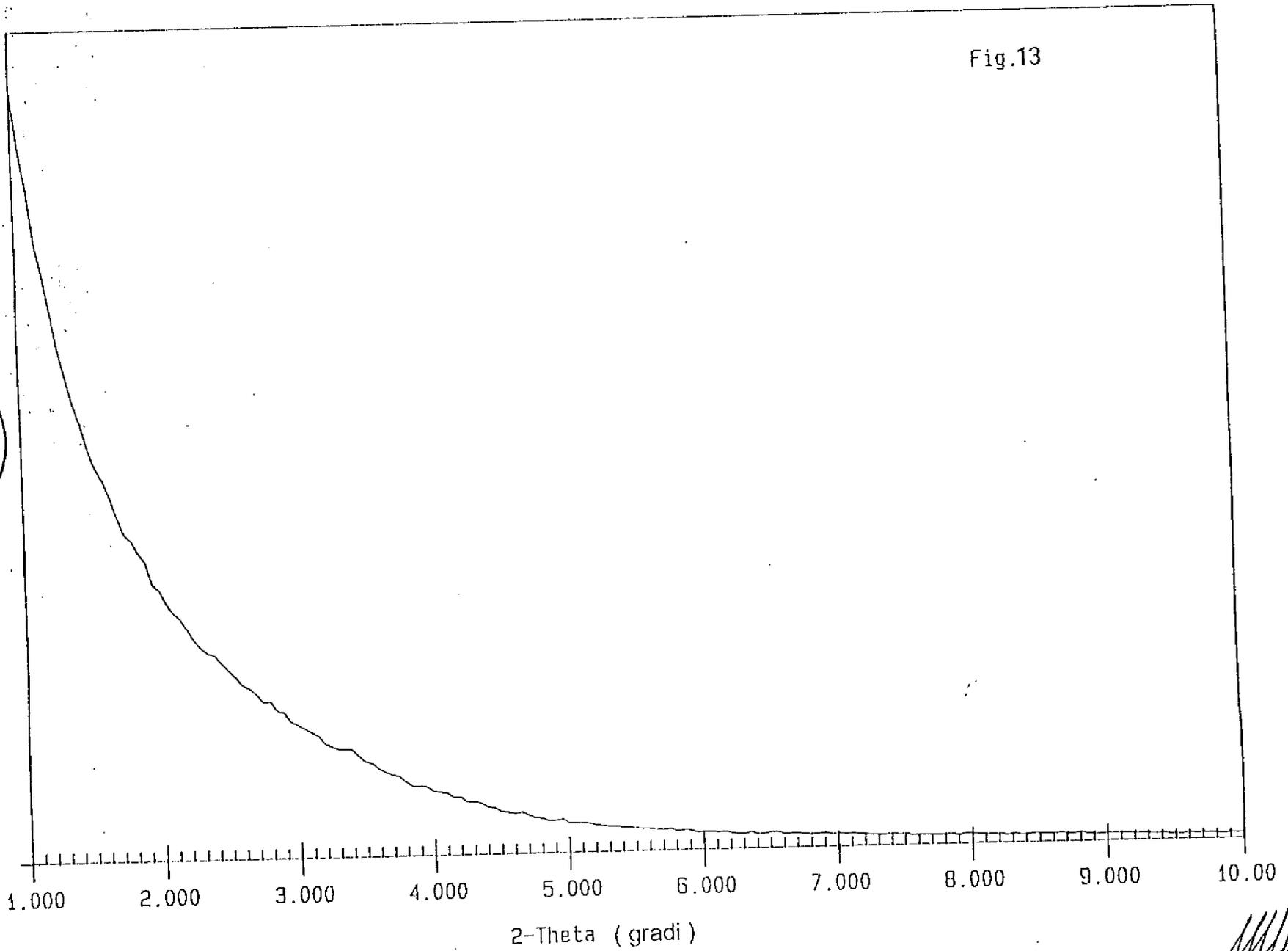
MI 95A 0007 12

Fig.12



*[Handwritten signature]*

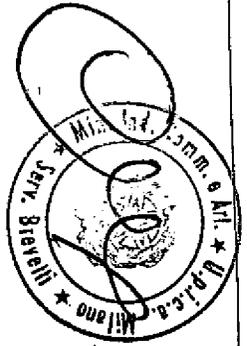
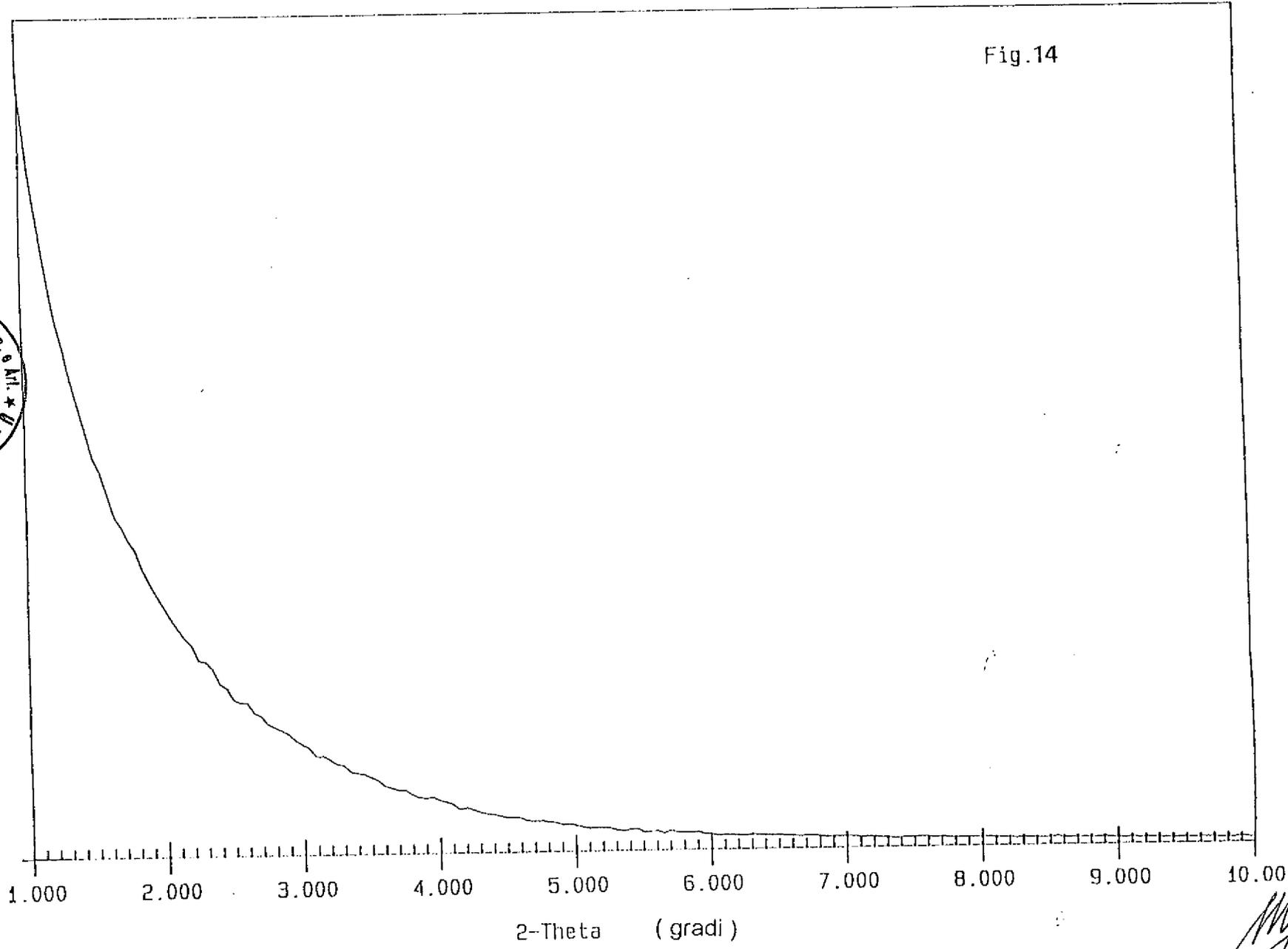
Fig.13



MI 95 A0007 12

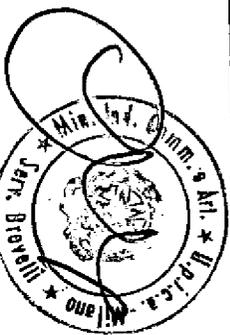
*[Handwritten signature]*

Fig.14

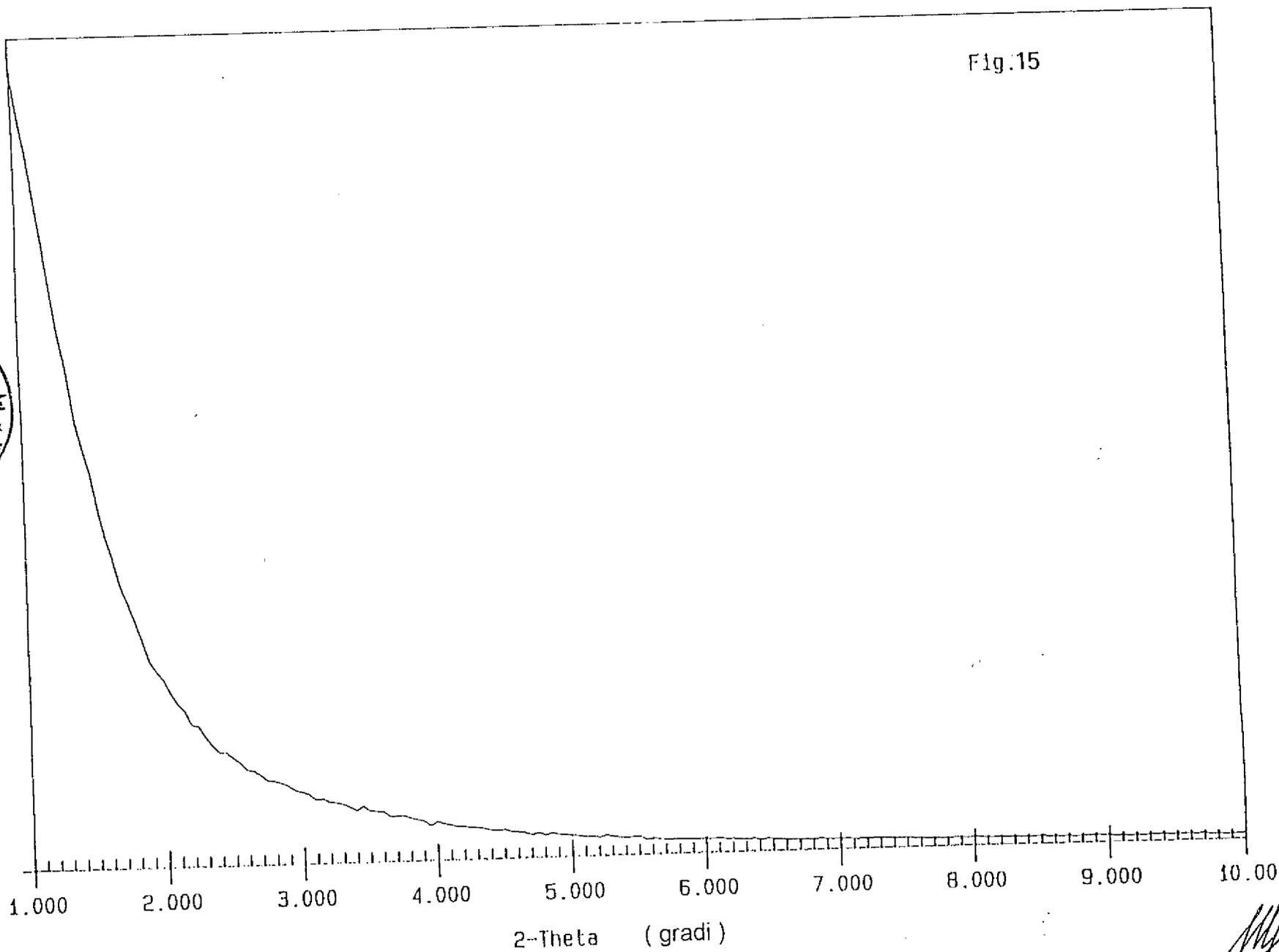


MI 95A000712

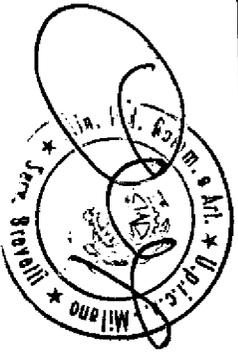
*M. J. M.*



MI 95 A 0007 12

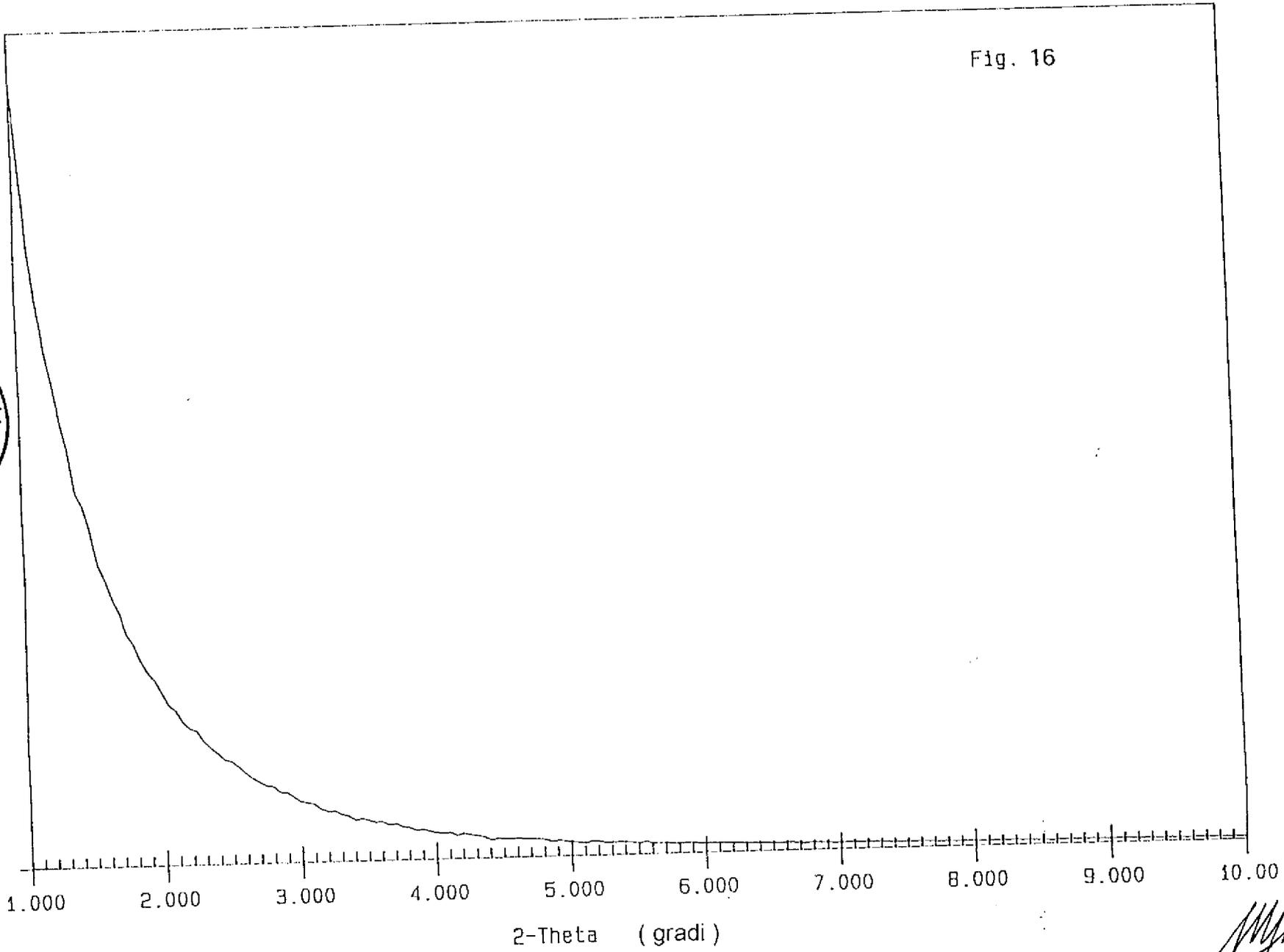


*[Handwritten signature]*

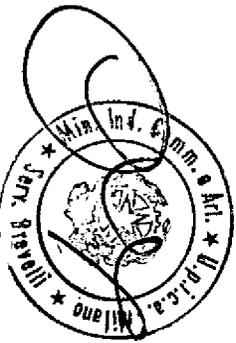


MI 95 A 0007 12

Fig. 16



*Handwritten signature*



MI 95A000712

Fig.17

