

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 182 648**

② Número de solicitud: 200002101

⑤ Int. Cl.⁷: B01J 21/04

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **18.08.2000**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2003**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.03.2003

⑦ Solicitante/s:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑦ Inventor/es: **González Peña, Verónica;
Márquez Álvarez, Carlos;
Sastre de Andrés, Enrique y
Pérez Pariente, Joaquín**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Alúminas mesoporosas con elevada estabilidad térmica y su procedimiento de preparación.**

⑤ Resumen:

Alúminas mesoporosas con elevada estabilidad térmica y su procedimiento de preparación.
El procedimiento comprende la mezcla de una fuente de aluminio con un disolvente orgánico, un surfactante no iónico derivado de polióxidos de alqueno y una amina, y la hidrólisis de la fuente de aluminio mediante la adición a la mezcla anterior de una disolución hidrolizante. Se obtienen materiales susceptibles de aplicación tanto como catalizadores como soporte de catalizadores para distintos procesos de interés industrial, especialmente aquellos que transcurren a temperaturas relativamente elevadas o requieren condiciones severas de regeneración.

ES 2 182 648 A1

DESCRIPCION

Alúminas mesoporosas con elevada estabilidad térmica y su procedimiento de preparación.

5 **Sector de la técnica**

Materiales susceptibles de aplicación tanto como catalizadores como soporte de catalizadores para distintos procesos de interés industrial, especialmente aquellos que transcurren a temperaturas relativamente elevadas o requieren condiciones severas de regeneración.

10 **Estado de la técnica**

Las alúminas activadas, es decir, alúminas obtenidas mediante deshidratación térmica de oxo-hidróxidos de aluminio, son ampliamente utilizadas como catalizadores industriales y como soportes de catalizadores en una extensa variedad de procesos. Para ser de utilidad en esas aplicaciones, la alúmina debe poseer propiedades texturales adecuadas. En particular, debe poseer un área superficial elevada, con el fin de exponer una alta concentración de centros activos a las moléculas reaccionantes y también para facilitar la dispersión sobre la misma de fases activas cuando se emplea como soporte de catalizadores. Además, debe poseer una distribución de tamaño de poros adecuada, con el fin de facilitar la difusión de reactivos y productos. En general, la presencia de microporos, es decir, de poros con un diámetro inferior a 20 Å, es indeseable, en particular en procesos que involucran moléculas voluminosas o una deposición rápida de coque, ya que dificultan e incluso llegan a impedir la difusión de reactivos y productos.

Además de una alta área superficial y una distribución de tamaño de poros adecuada, la estabilidad térmica e hidrotérmica de la alúmina es crítica en muchas de sus aplicaciones. En efecto, las altas temperaturas de reacción requeridas en algunos casos, como en la deshidrogenación de butano a las correspondientes olefinas catalizada por catalizadores de Cu/alúmina, que se lleva a cabo a una temperatura del orden de 550°C, exigen del catalizador una buena estabilidad térmica en las condiciones de operación. Tal y como se mencionó anteriormente, los catalizadores basados en alúmina sufren procesos de desactivación debidos en muchos casos fundamentalmente a la deposición de residuos carbonosos de alto peso molecular (coque). Aunque la desactivación puede minimizarse mediante un adecuado control de la distribución de tamaño de poros, no puede evitarse del todo, por lo que los catalizadores deben regenerarse a elevadas temperaturas en presencia de aire para provocar la combustión del coque. Por lo tanto, el catalizador debe ser estable en las condiciones de regeneración, que implican generalmente temperaturas superiores a los 500°C. Así, la temperatura de regeneración de los catalizadores de alúmina empleados en la reacción de deshidratación de etanol está comprendida en el intervalo 500-600°C. En el proceso de Claus y en la deshidrogenación de butanos la regeneración del catalizador también se lleva a cabo en el intervalo 500-600°C ("Industrial Alumina Chemicals", Chanakya Misra, ACS Monograph 184, Washington, 1986). Aún más severas son las exigencias térmicas en el proceso de FCC (craqueo catalítico en lecho fluidizado), en el que la regeneración del catalizador se realiza a temperaturas superiores a los 600°C.

Por las razones descritas, sería deseable disponer de alúminas con una elevada área superficial, una distribución de tamaño de poros estrecha, con ausencia de microporos, y una estabilidad térmica elevada.

Recientemente ha sido descrita la preparación de alúminas mesoporosas mediante hidrólisis de alcóxidos de aluminio en presencia de surfactantes no iónicos basados en óxidos de polietileno (U.S. Pat. 5,795,559 (1998)). La interacción entre el precursor inorgánico y el surfactante da lugar a la formación de una estructura mesoporosa, que se manifiesta por la presencia de una reflexión en el difractograma de Rayos X correspondiente a un espaciado reticular comprendido entre 3 y 10 nm. Aunque esos materiales calcinados a 500°C poseen un área superficial del orden de 400 m² · g⁻¹, es claramente reconocido que una de las limitaciones de esos materiales es su baja estabilidad térmica. Efectivamente, esas alúminas comienzan a colapsar cuando se calcinan a temperaturas superiores a 500°C, lo que se manifiesta por una fuerte disminución del área superficial y porosidad (Chem. Comm., p. 1185, 1998). Es claro, por lo tanto, que esta falta de estabilidad térmica limita severamente la aplicación de esas alúminas en un gran número de procesos de interés industrial.

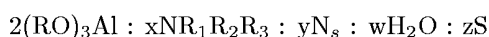
Descripción de la invención

La presente invención se refiere a la preparación de alúminas mesoporosas que poseen una distribución de diámetros de poros comprendida entre 2.0 y 15.0 nm, y que mantienen un área superficial no inferior a 450 m² · g⁻¹ después de su calcinación en aire a 550°C durante 3 h, y superior a 300 m² · g⁻¹ después de su calcinación en aire a 600°C durante 3 h.

ES 2 182 648 A1

El proceso para obtener las alúminas mesoporosas objeto de la presente invención comprende el tratamiento de una fuente de aluminio, preferentemente un alcóxido, en un disolvente orgánico en el que previamente se ha disuelto un surfactante no iónico preferentemente derivado de poli(óxido de etileno), con una disolución hidrolizante compuesta de agua, un disolvente no acuoso miscible en agua, preferentemente un alcohol, y de una amina, el filtrado, lavado y secado del producto gelatinoso obtenido; opcionalmente también comprende el tratamiento térmico de este producto a baja temperatura, generalmente a 100°C, opcionalmente el tratamiento del sólido así obtenido con un disolvente apropiado, preferentemente etanol, con el fin de extraer el surfactante no iónico retenido por el sólido, y la calcinación en aire del sólido así extraído.

La mezcla de reacción tiene una composición general de la forma:



donde $(\text{RO})_3\text{Al}$ se refiere a la fuente de aluminio, $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ se refiere a la amina, N_s corresponde al surfactante no iónico y S expresa el alcohol empleados en la síntesis. La cantidad de agua empleada en la síntesis (w) puede variar entre 1 y 10 moles de agua por cada 2 moles de aluminio.

El alcóxido de aluminio al que se hace referencia en la invención contiene grupos alquilo con un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 6. Ejemplos no limitantes representativos de estos alcóxidos serían el sec-butóxido de aluminio, el isopropóxido de aluminio y el acetilacetato de aluminio.

El disolvente orgánico al que se hace referencia en la invención es un alcohol de bajo peso molecular que puede ser primario, secundario o terciario, con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6, preferentemente el sec-butanol. La concentración de disolvente empleado (z) puede variar entre 1 y 100 moles de disolvente por cada 2 moles de aluminio.

Los surfactantes no iónicos empleados en la presente invención son generalmente derivados de poli(óxido de etileno), que actúa como la parte hidrofílica del surfactante, que contienen grupos alquilo y/o arilo, que constituyen la parte hidrofóbica. Ejemplos de estos tensoactivos no iónicos lo constituyen productos como el Tergitol, cuya fórmula básica se puede escribir como $\text{R}_n\text{O}(\text{EO})_m\text{H}$, en donde R_n es un grupo alquilo con un número de átomos de carbono n comprendido entre 1 y 20; EO representa una unidad de óxido de etileno (OCH_2CH_2), y m varía entre 3 y 40. La concentración de surfactante empleado (y) puede variar de entre 0,01 y 1 moles de surfactante por cada 2 moles de aluminio.

Otros ejemplos de tensoactivos no iónicos lo constituyen sustancias como el Igepal o el Triton, que además del grupo alquilo contienen un grupo arilo hidrofóbico. Estos tensoactivos se pueden representar por la fórmula general $\text{R}_n\text{PhO}(\text{EO})_m\text{H}$, donde Ph representa un grupo fenilo (C_6H_5), m varía entre 8 y 18, y n es generalmente 8.

Un tercer grupo de sustancias tensoactivas empleadas en la presente invención lo constituyen copolímeros de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), tales como los recogidos bajo el nombre de Pluronic. La fórmula general de estos surfactantes es $(\text{EO})_n - (\text{PO})_m - (\text{EO})_n$, en donde los valores de n y m son tales que el peso molecular resultante está comprendido entre 1.000 y 15.000. Alternativamente, el orden de los bloques de óxido de etileno y óxido de propileno puede invertirse para dar lugar a surfactantes de fórmula general $(\text{PO})_m - (\text{EO})_n - (\text{PO})_m$.

Otros surfactantes no iónicos basados en la combinación de óxidos de etileno y de propileno con otras moléculas orgánicas que contengan átomos de hidrógeno activos son también útiles en la presente invención. Por ejemplo, los derivados de la sustitución de átomos de hidrógeno de la etilendiamina, conocidos como Tetronic, de fórmula general $[(\text{EO})_n - (\text{PO})_m]_2 - \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} - [(\text{PO})_m - (\text{EO})_n]_2$, en donde m es preferiblemente 13 y n, 30.

Otro ejemplo de este grupo lo constituyen los derivados etoxilados de ésteres de azúcares y derivados de azúcares, tales como sorbitol y glucosa.

Las aminas empleadas en la presente invención pueden ser primarias, secundarias o terciarias, descritas de forma general mediante la fórmula $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$, donde al menos uno de los grupos R_1 , R_2 y R_3 pueden ser una cadena alquílica lineal o ramificada o un grupo arilo o combinaciones de ambos, con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 18. Los grupos R_1 , R_2 y R_3 pueden ser iguales o distintos. La concentración de amina empleada (x) puede variar entre 0,01 y 2 moles de disolvente por cada 2 moles de aluminio.

La mezcla de reacción, formada por los compuestos detallados anteriormente, se mantiene a una temperatura comprendida entre 4 y 100°C durante un periodo de tiempo no inferior a los 30 minutos. Después de producida la hidrólisis de la fuente de aluminio en presencia del disolvente orgánico, el surfactante no iónico y la amina mediante la adición de la disolución hidrolizante, el producto resultante se lava y se seca a una temperatura entre 25 y 100°C. Posteriormente se puede someter a un tratamiento térmico preferentemente a una temperatura entre 4 y 150°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas. El sólido así obtenido se trata con un disolvente adecuado con el fin de extraer el surfactante no iónico y la amina ocluidos en el sólido. El disolvente empleado en la etapa de extracción puede ser un alcohol de cadena corta comprendida entre 1 y 4 átomos de carbono, preferiblemente etanol. La extracción mediante Soxhlet empleando etanol como disolvente es un método conveniente para extraer el surfactante y la amina del producto sólido. El sólido así extraído se calcina en aire, lo que resulta finalmente en la obtención de alúminas activas con las características texturales descritas en la presente invención. Opcionalmente, se puede prescindir de la etapa de extracción, y calcinar directamente el material. Los materiales se calcinan una temperatura entre 400 y 900°C, preferentemente entre 550 y 700°C, por un periodo comprendido entre 1 y 24 horas, preferentemente 3 horas. Después de su calcinación en aire a 550°C durante 3 h, el área superficial determinada mediante el método BET está comprendida entre 450 m² · g⁻¹ y 600 m² · g⁻¹.

La gran estabilidad térmica de las alúminas obtenidas mediante el procedimiento descrito en la presente invención se manifiesta claramente por el hecho de que los materiales calcinados a 600°C en aire durante 3 h mantienen un área BET superior a los 300 m² · g⁻¹. Tras su calcinación a 700°C durante el mismo tiempo, el área BET es superior a los 200 m² · g⁻¹.

Otra característica inherente a las alúminas calcinadas obtenidas según el procedimiento descrito en la presente invención es que contienen una porosidad elevada correspondiente a poros cuyo tamaño medio está incluido dentro del rango de los mesoporos (tamaño medio comprendido entre 2 y 50 nm), determinado mediante el método BJH aplicado a la isoterma de adsorción de nitrógeno. Además, las alúminas no contienen microporos (determinados mediante el método del "t-plot" a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno), y tampoco contienen poros superiores a 15.0 nm.

Una característica adicional e inherente a las alúminas preparadas mediante el procedimiento descrito en la presente invención es que el tamaño medio de poro se incrementa con la temperatura de calcinación, pero no produce cambios sustanciales en la anchura de la distribución de tamaño de poro determinada mediante el método BJH.

Los siguientes ejemplos de la presente invención se describen con el propósito de ilustrar convenientemente los aspectos más relevantes de la misma, pero no limitan sin embargo la invención.

Descripción de las figuras

Figura 1. Distribución del tamaño de poro. El diámetro medio de poro (método BJH) es de 4.2 nm, y la distribución de volumen de poro se muestra en la Figura. La muestra calcinada presenta una distribución estrecha de tamaño de poros, comprendida entre 2.0 y 6.0 nm. (Ejemplo 1).

Figura 2. Se muestran los difractogramas de las muestras calcinadas a las tres temperaturas indicadas. Se observa en todos los casos la presencia de una reflexión intensa a ángulos bajos, siendo los espaciados respectivamente a cada una de las tres temperaturas de 8.6, 12.8 y 10.0 nm. (Ejemplo 2).

Figura 3. Se muestra la distribución de tamaño de poro (método BJH) de las muestras calcinadas a las tres temperaturas indicadas. Se observa que el máximo de la distribución se desplaza hacia valores mayores a medida que aumenta la temperatura de calcinación, siendo aquéllos de 4.4, 5.8 y 7.2 nm, respectivamente. (Ejemplo 2)

Ejemplos de realización de la invención

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la obtención de alúminas mesoporosas mediante el empleo del surfactante Tergitol 15-S-9 y dodecilamina.

En un matraz redondo de vidrio de 250 ml se mezclan con agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente: 6.67 g de Tergitol 15-S-9 (Sigma), 28.12 g de tri-secbutóxido de aluminio (Acros, 97%) y 109.99 g de sec-butanol anhidro (Sigma, 99.5%). En un vaso de precipitados de vidrio de 250 ml se prepara la disolución hidrolizante con la siguiente composición: 4.11 g de agua (Milli-Q), 44.00 g de sec -butanol

anhidro (Sigma, 99.5%) y 2.12 g de 1-dodecilamina (Aldrich, 98%). Esta disolución se añade sobre la que contiene la fuente de aluminio a una velocidad aproximada de 1 ml min^{-1} , manteniendo la agitación magnética a temperatura ambiente. Una vez finalizada la adición de la solución, se mantiene la agitación durante 3 h más. El gel se deja madurar en reposo a temperatura ambiente durante 24 h. Después de transcurrido el tiempo de maduración, el gel se filtra a vacío usando etanol absoluto para remover los
 5 residuos del matraz. El producto obtenido se seca en una estufa a 65°C durante 50 h. Posteriormente, el sólido se trata térmicamente en una estufa a 95°C durante 6 h para después ser lavado durante 15 h en un aparato Soxhlet usando etanol absoluto. Una vez que se ha evaporado el etanol, el sólido se calcina en aire a 550°C durante 4 h con una velocidad de calentamiento de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, en un reactor de flujo
 10 de lecho fijo empleando un flujo de aire de 100 ml min^{-1} .

La muestra extraída se calcina en aire a 550°C durante 3 h. El área BET de la muestra es de $621 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. El diámetro medio de poro (método BJH) es de 4.2 nm, y la distribución de volumen de poro se muestra en la Figura 1. La muestra calcinada presenta una distribución estrecha de tamaño de poros,
 15 comprendida entre 2.0 y 6.0 nm.

Ejemplo 2

El siguiente ejemplo ilustra la obtención de alúminas mesoporosas mediante el empleo combinado de un surfactante de la familia de derivados de alquilfenil poli(óxido de etileno), el Triton X-114, y una amina secundaria, la dipropilamina.
 20

En un matraz redondo de vidrio de 250 ml se agitan magnéticamente durante 30 minutos a temperatura ambiente: 2.99 g de Triton X-114 (Sigma), 13.52 g de tri-secbutóxido de aluminio (Acros, 97%) y 53.04 g de sec-butanol anhidro (Sigma, 99.5%). En un vaso de precipitados de vidrio de 250 ml se agita magnéticamente a temperatura ambiente la solución de hidrólisis con: 1.98 g de agua (Milli-Q), 21.26 g de sec-butanol anhidro (Sigma, 99.5%) y 0.66 g de dipropilamina (Aldrich, 99%). La hidrólisis del alcóxido de aluminio se realiza añadiendo la disolución de hidrólisis a una velocidad aproximada de 1 ml min^{-1} sobre la disolución del alcóxido, manteniendo la agitación magnética a temperatura ambiente. Una vez finalizada la adición de la solución, se mantiene la agitación durante 3 h más. El gel se deja madurar en reposo a temperatura ambiente durante 24 h. Después de transcurrido el tiempo de maduración, el gel se filtra a vacío usando etanol absoluto para remover los residuos del matraz. El producto obtenido se seca en una estufa a 65°C durante 50 h. Posteriormente, el sólido se trata térmicamente en una estufa a 95°C durante 6 h para después ser lavado 15 h en un aparato Soxhlet usando etanol absoluto. Una vez que se ha evaporado el etanol, el sólido se calcina en aire a 550°C durante 4 h con una velocidad de calentamiento de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, en un reactor de flujo de lecho fijo, empleando un flujo de aire de 100 ml min^{-1} .
 30
 35

La muestra se calcina consecutivamente a 600°C y 700°C en mufla, en atmósfera de aire durante 3 horas.
 40

El área BET de la muestra extraída y calcinada a 550°C en aire durante 3 h es de $511 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, a 600°C de $334 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y a 700°C de $242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. En la figura 2 se muestran los difractogramas de las muestras calcinadas a las tres temperaturas indicadas. Se observa en todos los casos la presencia de una reflexión intensa a ángulos bajos, siendo los espaciados respectivamente a cada una de las tres temperaturas de 8.6, 12.8 y 10.0 nm. En la figura 3 se muestra la distribución de tamaño de poro (método BJH) de las muestras calcinadas a las tres temperaturas indicadas. Se observa que el máximo de la distribución se desplaza hacia valores mayores a medida que aumenta la temperatura de calcinación, siendo aquéllos de 4.4, 5.8 y 7.2 nm, respectivamente.
 45
 50

Ejemplo 3

El siguiente ejemplo ilustra la preparación de alúminas mesoporosas mediante el empleo combinado del surfactante Pluronic 123, que es un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno y de dipropilamina.
 55

En un matraz redondo de vidrio de 250 ml se agitan magnéticamente durante 24 h a temperatura ambiente 46.90 g de Pluronic 123 (BASF %) y 60.00 g de sec-butanol anhidro (Sigma, 99.5%). A éste se le añaden 20.62 g de tri-secbutóxido de aluminio (Acros, 97%) y 20.44 g de sec-butanol anhidro, y se continúa con la agitación a temperatura ambiente durante 1 h más. Por otra parte, en un vaso de precipitados de vidrio de 250 ml se agita magnéticamente a temperatura ambiente la solución de hidrólisis con: 3.06 g de agua (Milli-Q), 32.17 g de sec-butanol anhidro (Sigma, 99.5%) y 0.84 g de n-dipropilamina (Aldrich, 99%). La hidrólisis del alcóxido de aluminio se realiza añadiendo la disolución de hidrólisis a una velocidad aproximada de 1 ml min^{-1} , manteniendo la agitación magnética a temperatura ambiente.
 60

ES 2 182 648 A1

Una vez finalizada la adición de la solución, se mantiene la agitación durante 3 h más. El gel se deja madurar en reposo a temperatura ambiente durante 24 h. Después de transcurrido el tiempo de maduración, el gel se lava con etanol y se centrifuga dos veces durante 30 min a 6000 rpm. El producto obtenido se seca en una estufa a 65°C durante 5 días. Posteriormente, el producto se trata térmicamente en una estufa a 95°C durante 6 h para después ser lavado 15 h en un aparato Soxhlet usando etanol absoluto. Una vez que se ha evaporado el etanol, el sólido se calcina en aire a 550°C durante 4 h con una velocidad de calentamiento de 2°C · min⁻¹, en un reactor de flujo de lecho fijo, empleando un flujo de aire de 120 ml min⁻¹.

El área BET de la muestra extraída y calcinada a 550°C en aire durante 3 h es de 523 m² · g⁻¹ y el máximo de la distribución de tamaño de poro corresponde a 4.0 nm. La muestra se calcina a continuación en aire a 600°C en una mufla, en atmósfera de aire. Tras la calcinación en aire a 600°C, el área BET es de 385 m² · g⁻¹ y el máximo de la distribución de tamaño de poro se desplaza a 5.5 nm.

Ejemplos 4-20

Los siguientes ejemplos ilustran la obtención de alúminas mesoporosas mediante el procedimiento descrito en los ejemplos anteriores, empleando distintas combinaciones de surfactantes no iónicos y aminas. La composición química de los geles de síntesis y algunas propiedades fisicoquímicas de las alúminas obtenidas tras su calcinación a 550 y 600°C se incluyen en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo de síntesis de alúmina mesoporosa y propiedades texturales de los materiales calcinados

Ejemplo	Surfactante	Amina	550°C			600°C		
			S _{BET} [m ² /g]	dp _{BJH} [nm]	V _p [cm ³ /g]	S _{BET} [m ² /g]	dp _{BJH} [nm]	V _p [cm ³ /g]
1	Tergitol 15-S-9	Dodecilamina	621	4.2	0.75	343	5.2	0.60
2	Triton X-114	Dipropilamina	521	4.4	0.67	334	5.8	0.60
3	Pluronic P123	Dipropilamina	523	4.2	0.72	385	5.5	0.71
4	Triton X-114	Propilamina	480	5.2	0.76	332	6.3	0.77
5	Triton X-114	Dipropilamina ^(b)	518	4.6	0.72	303	6.8	0.65
6	Triton X-114	Hexilamina	511	6.0	0.96	415	6.7	0.91
7	Triton X-114	Hexilamina ^(a)	546	4.4	0.71	315	5.7	0.65
8	Triton X-114	Hexilamina ^(b)	565	3.5	0.65	345	5.2	0.56
9	Triton X-114	Hexilamina ^(c)	489	4.4	0.65	322	5.6	-
10	Triton X-114	Decilamina	575	3.5	0.57	-	-	-
11	Triton X-114	Dodecilamina	501	4.5	0.68	330	5.6	0.62
12	Triton X-114	Hexadecilamina	530	4.5	0.73	-	-	-
13	Tergitol 15-S-9	Dipropilamina	512	4.8	0.72	317	6.7	0.64
14	Tergitol 15-S-9	Dipropilamina ^(b)	465	4.7	0.69	306	6.8	0.61
15	Tergitol 15-S-9	Dipropilamina ^(d)	533	5.0	0.80	315	7.0	0.67
16	Tergitol 15-S-9	Dipropilamina ^(b,d)	480	4.1	0.62	320	5.6	0.57
17	Tergitol 15-S-9	Hexilamina	566	4.9	0.86	380	6.4	0.80
18	Tergitol 15-S-9	Hexilamina ^(b)	452	4.9	0.72	347	6.2	0.71
19	Tergitol 15-S-9	Hexadecilamina	533	4.2	0.64	376	5.2	0.60
20	Pluronic P123	Hexilamina	564	4.5	0.80	419	5.1	0.74

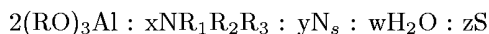
Composición del gel de síntesis: X amina: Y surfactante: 1.0 C₁₂H₂₇O₃Al: 2.0 H₂O: 18.2 C₄H₁₀O. Los valores de X y Y son de 0.1, salvo en (a) Y=0.05, (b) X=0.25, (c) Y=0.20. Temperatura de síntesis: 25°C, salvo en (d) 55°C. Tiempo de maduración el gel: 24 h.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de alúminas mesoporosas **caracterizado** porque comprende la mezcla de una fuente de aluminio con un disolvente orgánico, un surfactante no iónico derivado de polióxidos de alqueno y una amina, y la hidrólisis de la fuente de aluminio mediante la adición a la mezcla anterior de una disolución hidrolizante.

2. Procedimiento para la obtención de alúminas mesoporosas según reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla de reacción tiene la siguiente composición:

10



en donde $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ designa a una amina en la que al menos uno de los grupos R corresponde a una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 18. Los grupos R_1 , R_2 y R_3 pueden ser iguales o distintos, x puede estar comprendido entre 0.01 y 2, preferentemente entre 0.05 y 1.

N_s designa a un surfactante no iónico o a una mezcla de surfactantes no iónicos que consisten en un grupo polar derivado del polióxido de etileno con grupos alquílicos, o combinaciones de grupos alquílicos y aromáticos, o que contienen grupos derivados de los polióxidos de etileno y propileno. El valor de y está comprendido entre 0.01 y 1, preferentemente entre 0.05 y 1.

S designa a un disolvente orgánico, preferentemente un alcohol, que puede ser primario, secundario o terciario, o un polialcohol, es decir, una molécula con más de un grupo hidroxilo, que contiene un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6. El valor de z está comprendido entre 1 y 100, preferentemente entre 5 y 50.

El valor de w está comprendido entre 1 y 10, preferentemente entre 2 y 5.

3. Procedimiento para la obtención de alúminas mesoporosas a partir de mezclas cuya composición está comprendida dentro de los intervalos establecidos en la reivindicación 2, en la que la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura comprendida entre 4 y 100°C, preferentemente entre 10 y 60°C, durante un tiempo no inferior a los 30 minutos; durante esta etapa se produce la hidrólisis de la fuente de aluminio y la maduración o envejecimiento del gel resultante; tras esta etapa, el gel resultante se filtra, lava y seca a una temperatura generalmente entre 25 y 100°C.

4. Procedimiento para la obtención de alúminas mesoporosas descrito en la reivindicación 3 **caracterizado** porque después de la hidrólisis de la fuente de aluminio, maduración, filtrado, lavado y secado del producto éste se somete a uno o más de los siguientes procesos:

a) Calentamiento en aire a una temperatura comprendida entre 40 y 150°C, preferentemente entre 50 y 100°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 48 h.

b) Extracción del surfactante no iónico mediante tratamiento del producto resultante de las etapas anteriores con un disolvente polar, preferentemente un alcohol, preferentemente etanol.

5. Procedimiento de obtención de alúminas mesoporosas **caracterizado** porque el sólido obtenido según la reivindicación 4 es calcinado en aire a una temperatura comprendida entre 400 y 700°C durante al menos 2 h.

6. Procedimiento de obtención de alúminas mesoporosas según las reivindicaciones anteriores en el que tras su calcinación en aire a 550°C se obtiene un material con una superficie BET superior a los 450 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

7. Procedimiento de obtención de alúminas mesoporosas según las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque tras la calcinación en aire a 600°C durante 3 h del producto se obtiene un material con una superficie BET superior a los 300 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

8. Procedimiento de obtención de alúminas mesoporosas según las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque tras la calcinación a 700°C en aire durante 3 h del producto se obtiene un material con una superficie BET superior a los 200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

ES 2 182 648 A1

9. Alúmina mesoporosa **caracterizada** por poseer un diámetro medio de poro comprendido entre 2.0 nm y 15.0 nm, y una superficie específica comprendida entre 200 y 600 m² · g⁻¹ tras su calcinación en aire a una temperatura comprendida entre 550 y 700°C, obtenida por el procedimiento según reivindicaciones anteriores.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

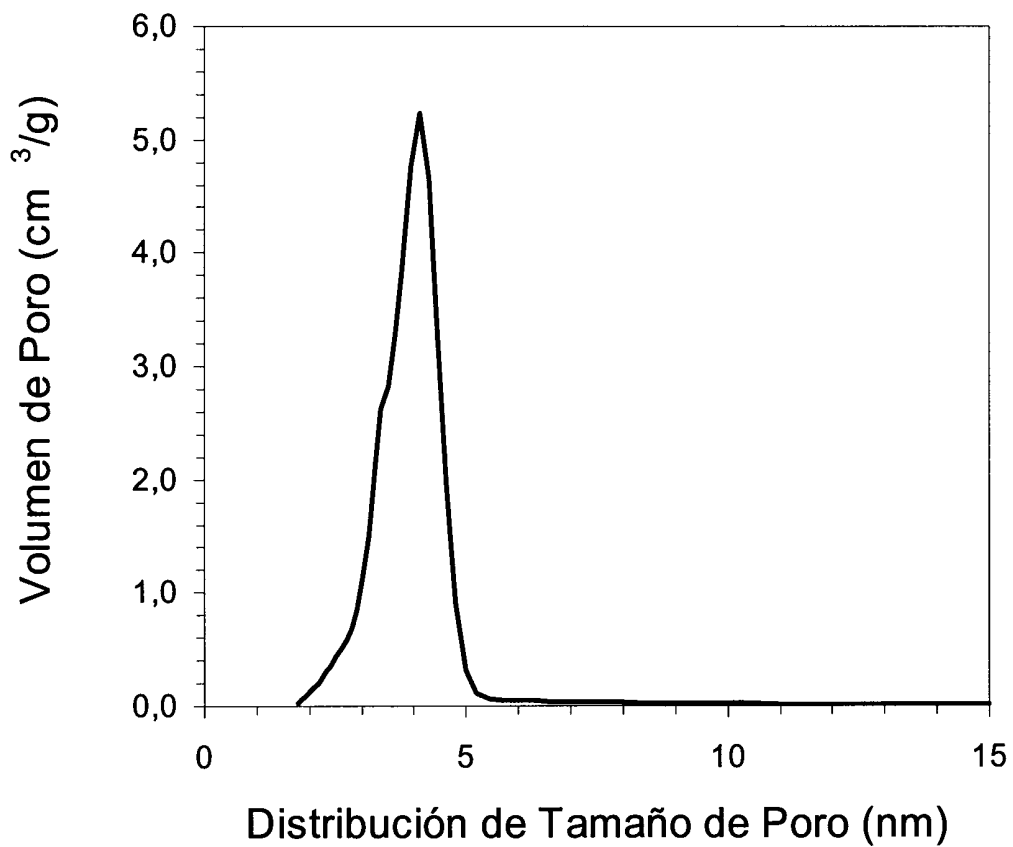


Figura 1

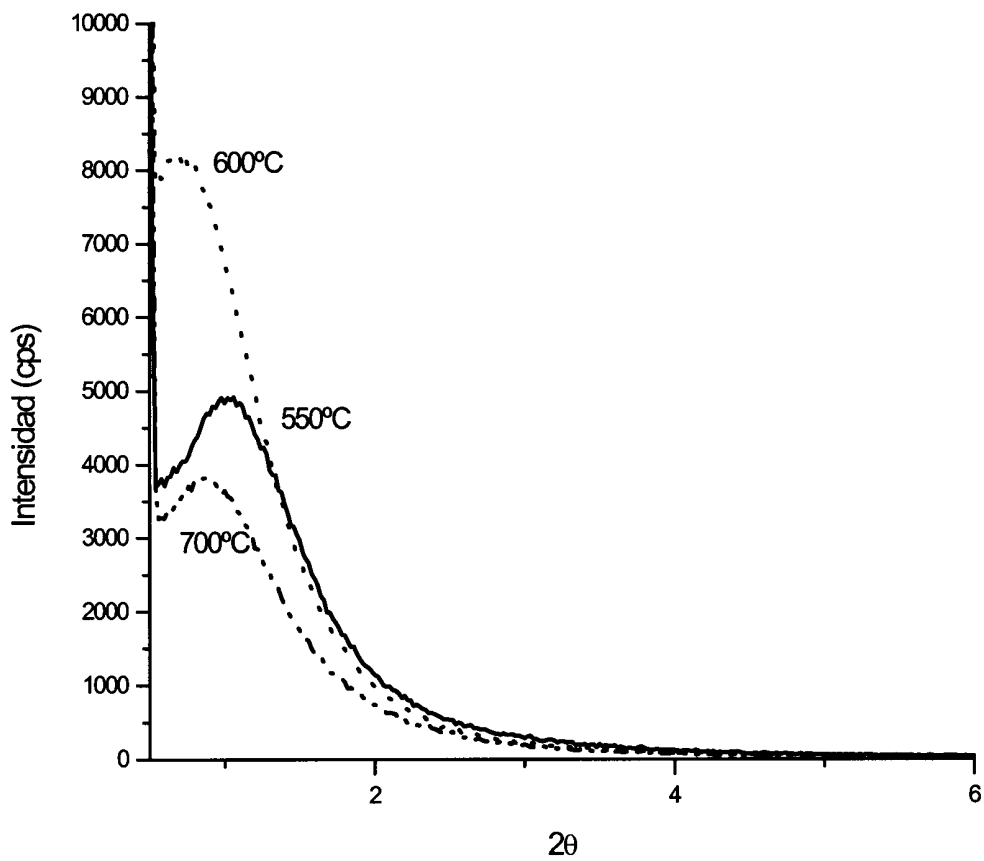


Figura 2

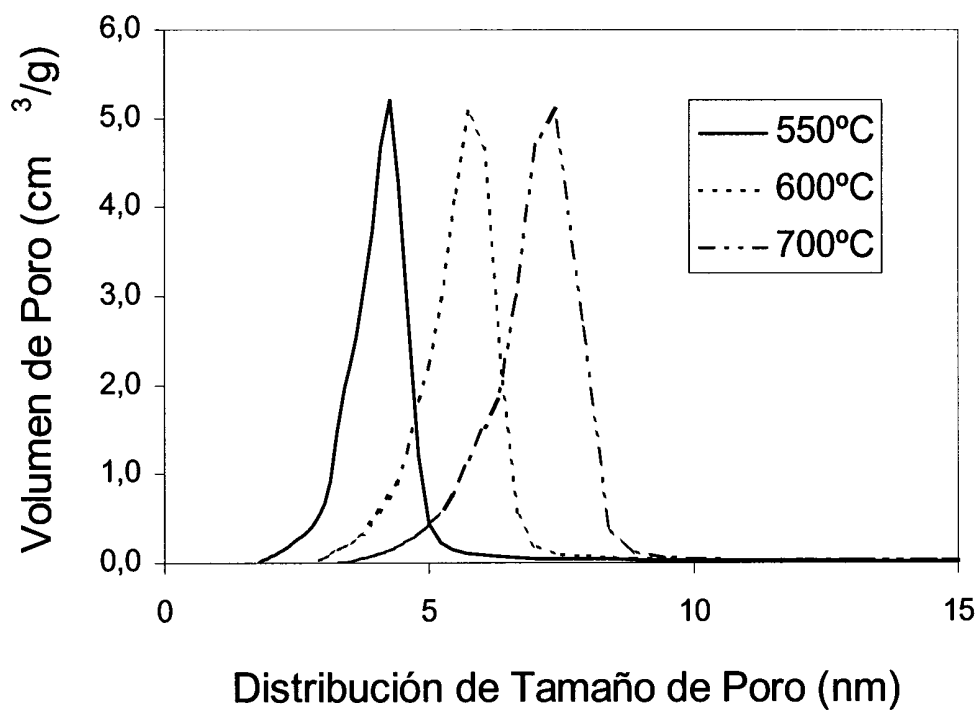


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 182 648

⑫ N.º solicitud: 200002101

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 18.08.2000

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: B01J 21/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 6027706 A (ZHANG WENZHONG; PINNAVAIA THOMAS) 22.02.2000, columnas 1,6-8,10,13-15,18,24.	1-9
A	US 5795559 A (BAGSHAW STEPHEN; PINNAVAIA THOMAS) 18.08.1998, todo el documento.	1-9
A	US 6063358 A (DAVID A. LINDQUIST; STERLING S. ROOKE) 16.05.2000, columnas 1,3,6,10,18.	1-9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

30.01.2003

Examinador

A. Colomer Nieves

Página

1/1