



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41375 (13) C2

(51) 7 C01B33/46, B01J20/18

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МІКРОМЕЗОПОРИСТОГО ГЕЛЮ

(21) 96041306

(22) 03.04.1996

(24) 17.09.2001

(31) MI95A 000712

(32) 07.04.1995

(33) IT

(46) 17.09.2001, Бюл. № 8, 2001 р.

(72) Паццукконі Джанніно, ІТ, Мілліні Роберто, ІТ, Перего Джованні, ІТ, Бассі Джанлюка, ІТ, Перего Карло, ІТ, Беллуссі Джузеппе, ІТ

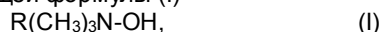
(73) ЕНІРІЧЕРКЕ С.П.А., ІТ

(56) ІТ, МІ 9401399, 06.07.1994

(57) 1. Способ получения микромезопористого геля, содержащего силикагелевую матрицу с однородным распределением пор, в которой могут быть гомогенно распределены один или более оксидов металлов, выбранных из переходных металлов или из металлов групп IIIA, IVA и VA, включающий:

а) проведение гидролиза и гелеобразования тетраалкилортосиликата, взятого в чистом виде или в спиртовом растворе, при температуре 20-80°C с водным раствором гидроксида алкиламмония в присутствии, возможно, одного или более растворимых или гидролизующихся соединений одного или более металлов, выбранных из переходных металлов или из металлов групп IIIA, IVA и VA, оксиды которых каталитически активны,

б) сушку и кальцинирование геля или твердого вещества, полученного после операции (а), отличающийся тем, что в качестве гидроксида алкиламмония используют гидроксид алкилтриметиламмония общей формулы (I)



где R - линейный алкил, выбранный из группы н-бутил, н-пентил, н-гексил и н-гептил, причем количественный состав указанного раствора соответствует следующим молярным соотношениям в пересчете на оксиды

H_2O/SiO_2 = 5-40

$R-OH/SiO_2$ = 0-10

$R(CH_3)_3N-OH/SiO_2$ = 0,05-0,4

Оксиды металлов/ SiO_2 = 0-0,02

и соотношению $H_2O/R(CH_3)_3N-OH$, которое регулируют в зависимости от числа атомов углерода в цепи R-алкила с учетом следующих ограничений

$H_2O/R(CH_3)_3N-OH \leq 35$ - для R - н-бутил,

$H_2O/R(CH_3)_3N-OH < 70$ - для R - н-пентил,

$H_2O/R(CH_3)_3N-OH < 102$ - для R - н-гексил и

$H_2O/R(CH_3)_3N-OH \leq 136$ - для R - н-гептил.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что тетраалкилортосиликат выбирают из группы, включающей тетраметил-, тетраэтил-, тетрапропил- и тетраизопропилортосиликат.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что в качестве тетраалкилортосиликата используют тетраэтилортосиликат.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве спирта для растворения тетраалкилортосиликата используют этанол.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что растворимые или гидролизующиеся соединения одного или более металлов, оксиды которых каталитически активны, выбирают из водорастворимых или гидролизующихся солей или кислот указанных металлов.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что растворимые или гидролизующиеся соединения одного или более металлов выбирают из группы, включающей трипроксид алюминия или триизопроксид алюминия.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что в операции (б) гель или твердое вещество, полученное после операции (а), сушат в вакууме в интервале температур 60°C-150°C и кальцинируют на воздухе в интервале температур 450°C-550°C в течение 6-12 часов.

Изобретение относится к технологии получения микромезопористого геля, содержащего силикагелевую матрицу, в которой по возможности диспергирован один или более каталитически активный оксид металла.

Более конкретно, изобретение относится к технологии получения микромезопористого геля,

содержащего силикагелевую матрицу, в которой по возможности гомогенно диспергированы один или более оксидов металлов, выбранных из числа переходных металлов или металлов подгрупп IIIA, IVA и VA, и которая характеризуется однотипным распределением пор.

(19) UA (11) 41375 (13) C2

Среди известных материалов, которые могут быть использованы в различных областях, например: гетерогенном катализе, разделении жидкостей или газов, ионообмене - следует назвать цеолиты, являющиеся пористыми кристаллическими алюмосиликатами естественного или искусственного происхождения.

Специфическая характеристика цеолитов - присутствие регулируемой микропористости с диаметром пор примерно от 3А до 7А. В некоторых случаях цеолитные структуры имеют поры больших размеров (>13А). По признаку средних диаметров пор цеолиты классифицируют на: имеющие малые, средние или большие поры; последние имеют средний диаметр пор примерно 7А.

Получение цеолитов со средним диаметром пор более 7А представляет большой интерес для гетерогенного катализа, так как они могли бы быть использованы в реакциях с молекулами органических веществ, доступ к функциональным группам которых пространственно затруднен и не может быть обеспечен известными ныне микропористыми материалами. Эти цеолиты могут быть использованы для производства промежуточных соединений в химической промышленности, получения чистых химикалиев, особенно для преобразования тяжелых продуктов рафинирования и для так называемого "жидкостного каталитического крекинга" (ЖКК).

Попытки синтеза цеолитов такого типа не увенчались успехом несмотря на получение фосфата алюминия, названного VPI-5, со средним диаметром пор примерно 12,1А (см. M.E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder, *Nature*, 1988, Vol. 331, page 698, а также Cloverite), фосфата галлия с порами диаметром 6А-13,2А (см. M. Estermann, L.B. Mc. Cusker, Ch. Bearlocher, A. Merrouche and H. Kessler, *Nature*, 1991, Vol. 352, page 320).

Однако, практическое использование выше описанных продуктов в реакциях кислого катализа сомнительно ввиду их слабой кислотной силы, низкой термостабильности и ограниченной устойчивости при гидротермической обработке.

Возможность синтеза аморфного алюмосиликата с большой удельной поверхностью, характеризующегося узким диапазоном размеров мезопор (37А и 150А) было описано M.R. Manton и J.C. Davidtz, *Jornal of Catalysis*, 1979, Vol. 60, pages 156-166. Однако эти материалы не нашли практического применения.

Недавно в Европатенте 463673 и патентах США 4.992.608 и 5.049.536 было описано получение аморфных алюмосиликатов с достаточно узким диапазоном размеров пор (средний диаметр около 10А или менее) и по существу без пор диаметром более 30А и с превосходными каталитическими свойствами в реакциях кислого катализа. Такие свойства, вероятно, обусловлены достигаемым при использовании способа однородным распределением алюминия в тетраэдрическом порядке. Это позволяет классифицировать описанные выше аморфные алюмосиликаты как цеолитоподобные материалы.

Способ синтеза указанного материала практически подобен тому, который обычно используют

для получения некоторых цеолитов, за исключением гидротермической обработки, и предусматривает: смешивание сырья для получения силикагеля (предпочтительно тетраэтилортосиликата) и алюмосодержащего сырья (триалкоксида, предпочтительно три-н-пропоксида или триизопропоксида) с водным раствором гидроксида тетраалкил-аммония (R_4N-OH , где R=этил; н-пропил, н-бутил), желирование полученного раствора нагретом до температуры 50°C-70°C, при котором происходит частичное выпаривание спиртов, образующихся при гидролизе реагентов, и преобразование полученного геля в целевой продукт сушкой и кальцинированием.

Совсем недавно в заявке MI 93 A 002696 (Италия) описаны аморфные алюмосиликаты, отличающиеся очень узким диапазоном размеров мезомезопор и полученные способом, в котором желирование проводят в точке кипения (или несколько выше) спиртов, полученных при гидролизе реагентов без их удаления из реакционной смеси. Этот способ может быть легко проведен в реакторе, оборудованном обратным холодильником или в автоклаве под давлением с использованием четвертичных аммониевых оснований типа R_4N-OH , где R=этил, н-пропил, н-бутил. Положительное влияние спирта на показатели пористости указанных аморфных алюмосиликатов проверяли добавлением спирта (предпочтительно этанола) в реакционную смесь в количестве, когда молярное отношение спирта к SiO_2 превышало 8/1. Следует обратить внимание на то, что спирт способствует гомогенизации реакционной смеси сразу же после начала введения, что ускоряет гидролиз и желирование в сравнении с гетерогенными условиями. Кроме того, желирование может происходить при температуре ниже точки кипения спиртов, получаемых при гидролизе реагентов, и даже при комнатной температуре за время, которое не больше необходимого при аналогичном способе, проводимом при 60°C в гетерогенной среде.

В международной заявке WO 91/9111390 описано получение новой группы мезопористых обозначенных M41S алюмосиликатов со средним диаметром пор 20А-100А и их равномерным гексагональным (MCM-41) или кубическим (MCM-48) распределением в материале.

Эти материалы могут быть получены из смеси, содержащей по меньшей мере сырье для получения силикагеля и алюмосодержащее сырье, органическое соединение формулы $R_1R_2R_3R_4Q-OH$, в котором Q - азот или фосфор, а по меньшей мере один радикал среди R_1 , R_2 , R_3 , и R_4 представляет арил- или алкилгруппу, состоящую из 6-36 атомов углерода, причем каждый из оставшихся среди R_1 , R_2 , R_3 , и R_4 радикалов выбирают из водорода и алкила, содержащего 1-5 атомов углерода. Примеры катионов формулы $R_1R_2R_3R_4Q^+$, которые могут быть использованы согласно, заявке WO 91/11390: цетилтриметиламмоний, цетилтриметилфосфоний, октадецилтриметил-фосфоний, бензилтриметиламмоний, цетилпиридиний, миристилтриметиламмоний, децилтриметиламмоний, додецилтриметиламмоний и диметилдидодециламмоний.

Могут быть также использованы четвертичные аммониевые основания общей формулы

$R_1R_2R_3R_4Q-OH$, в которой, однако, R_1 , R_2 , R_3 , и R_4 представлены водородом и C_1 - C_5 алкилгруппами, или две алкилгруппы могут рассматриваться совместно, как образующие циклическое соединение.

Смесь гидротермически обрабатывают при температуре 25°C-250°C в течение от 5 мин. до 4 суток.

Дифракционные рентгеновские спектры (далее - ДРС) на порошках полученного продукта демонстрируют гексагональную структуру с двухмерным порядком или симметричную кубическую структуру. Анализы на электронном микроскопе с высокой разрешающей способностью свидетельствуют о равномерной мезопористости с одинаковыми по размерам порами сотовой гексагональной структуры. Тетраэдрический порядок, характерный для этих алюминиевых материалов, придает им кислотность. Кроме того, эти материалы чрезвычайно стойки к термической обработке.

В заявке МI 94 А 01399 (Италия) показано, что способом получения аморфных алюмосиликатов по патенту МI 93 А 002696, который проше способа получения мезопористых алюмосиликатов М41S по заявке WO 91/11390, можно получать микромезопористые металлосиликаты, характеризующиеся узким диапазоном размеров пор и их частичной упорядоченностью.

Так, несмотря на полную аморфность полученных способом по заявке МI 94 А 01399 (Италия) алюмосиликатов, эти новые материалы (обозначенные EPS-8) дают на порошках такие ДРС, которые свидетельствуют о рассеянном отражении на малых углах и, соответственно, о ближнем порядке мезопористой структуры. Такой уровень упорядоченности позволяет считать материалы этой группы промежуточными между упорядоченными (М41S) и полностью неупорядоченными материалами (аморфными алюмосиликатами).

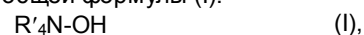
Следовательно, материалы согласно МI 94 А 01399 содержат микромезопористый гель на основе силикагелевой матрицы, в которой могут быть гомогенно диспергированы один или более оксидов металлов, выбранных из переходных металлов или металлов подгрупп IIIA, IVA и VA, и которые характеризуются однотипным распределением пористости. Этот металлосиликатный гель может быть успешно использован как гетерогенный катализатор, адсорбент или носитель катализатора в промышленных технологиях в областях рифайнинга, нефтехимии, основной и тонкой химической технологии.

ДРС, определенные на порошках этого микромезопористого металлосиликатного (обозначенного ERS-8) геля на вертикальном дифрактометре Philips, оборудованном пропорциональным счетчиком импульсов, отклоняющими и принимающими разветвителями 1/6° и меднокалиевым ($CuK\alpha$) источником α -частиц ($\lambda=1,54178$ Å), характеризуются присутствием синглетной дифракционной линии или диффузным рассеянием при углах не более $2\theta=5^\circ$ (фиг. 1), причем другие процессы когерентного рассеяния при более высоких угловых величинах не наблюдались (фиг. 2). Это можно объяснить наличием ближнего порядка в мезопористой структуре и ограниченной структурной корреляцией по существу только ближайших

частей. Этот микромезопористый металлосиликатный гель характеризуется также удельной поверхностью 500-1200 м²/г, которая была определена методом Б.Э.Т циклической адсорбции-десорбции N₂ при температуре жидкого азота (77K) на приборе Carlo Erba Sorptomatic 1900, и удельным объемом пор 0,3-1,3 см³/г при диаметре менее 40Å. Используя терминологию IUPAC ("Manual of Symbols and Terminology" 1972, Appendix 2, Part 1 Coll. Surface Chem. Pure Appl. Chem, Vol. 31, p. 578), этот металлосиликатный гель классифицировали как микромезопористый твердый материал.

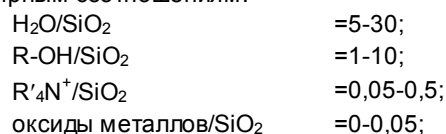
Способ получения этого микромезопористого металлосиликатного геля, описанный в МI 94 10399, включает:

а) сопровождающийся образованием геля гидролиз взятого в спиртовом растворе тетраалкилортосиликата водным раствором гидроксида тетраалкиламмония общей формулы (I):



в которой R' – C_3 - C_7 алкил в присутствии, возможно, одного или более растворимых или гидролизующихся соединений одного или более металлов, оксиды которых каталитически активны, выбранных из группы переходных металлов или металлов из подгрупп IIIA, IVA и VA;

причем количественный состав указанного раствора таков, что соответствует следующим молярным соотношениям:



при этом отношение H_2O/R'_4N^+ регулируют в зависимости от числа атомов углерода в алкильной цепи R' с учетом ограничений, приведенных на графике (фиг. 3) и в таблице.

Таблица

R'_4N-OH	H_2O/R'_4N^+
Т-гексил-N-OH	≤ 133
Т-пентил-N-OH	≤ 100
Т-бутил-N-OH	≤ 73
Т-пропил-N-OH	≤ 53

причем эту операцию проводят при температуре, близкой к точке кипения при атмосферном давлении спирта, использованного в растворе тетраалкилортосиликата, или любого спирта, который образуется как побочный продукт указанной реакции гидролиза, без удаления (или без существенного удаления) этих спиртов из реакционной смеси, предпочтительно при температуре 20°C-80°C; и

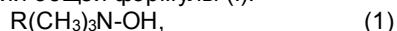
б) сушку и кальцинирование геля, полученного после операции (а).

Заявитель неожиданно обнаружил, что материалы, описанные в МI 94 01399, при подходящих условиях могут быть получены с использованием в качестве гелеобразующего агента гидроксида алкилтриметиламмония формулы $R(CH_3)_3N-OH$, в которой R - линейный алкил, выбранная группы н-бутил, н-пентил, н-гексила и н-гептил.

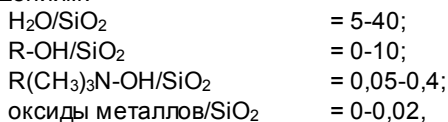
Поэтому изобретение решает задачу получения микромезопористого геля, содержащего силикагелевую матрицу, в которой могут быть гомоген-

но диспергированы один или более оксидов металла, выбранных из переходных металлов или из металлов подгрупп IIIA, IVA и VA, и которая характеризуется однообразным распределением пор путем выполнения следующих операций:

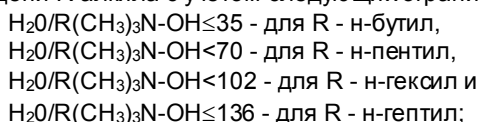
а) сопровождающегося образованием геля гидролиза при температуре 20°C-80°C, взятого в чистом виде или в спиртовом растворе тетраалкилортосиликата водным раствором гидроксида алкилтриметиламмония общей формулы (I):



в которой R - линейный алкил, выбранный из группы н-бутил, н-пентил, н-гексил и н-гептил, в присутствии, возможно, одного или более растворимых или гидролизующихся соединений одного или более металлов, оксиды которых каталитически активны и которые выбраны из переходных металлов или из металлов IIIA, IVA и VA, причем количественный состав указанного раствора таков, что соответствует следующим молярным соотношениям:



и соотношениям $H_2O/R(CH_3)_3N-OH$, которые регулируют в зависимости от числа атомов углерода в цепи R-алкила с учетом следующих ограничений:



б) сушку и кальцинирование геля или твердого вещества, полученного после операции (а).

Тетраалкилортосиликат, подходящий для целей изобретения, выбирают из тетраметил-, тетраэтил-, тетрапропил-, тетраизопропилортосиликата, из которых предпочтителен тетраэтилортосиликат. Из спиртов, которые могут быть использованы для растворения указанного тетраалкилортосиликата, предпочтителен этанол.

Подходящие для целей изобретения растворимые или гидролизующиеся соединения одного или более металлов, оксиды которых каталитически активны, выбирают из водорастворимых или гидролизующихся солей или кислот этих металлов. Среди них предпочтительны трипропоксид и триизопропоксид алюминия.

При выполнении операции (а) сначала готовят водный раствор гидроксида тетраалкиламмония формулы (I) и, по возможности, одного (или более) растворимого или гидролизующегося соединения одного (или более) металла, к которому после полного растворения соединения (или соединений) металла потом добавляют (чистый или в виде спиртового раствора) тетраалкилортосиликат. После такого добавления наблюдается возрастание вязкости реакционной смеси, уровень которой прямо зависит от температуры и собственно состава смеси, пока не образуется гель или твердый осадок. Процесс гелеобразования заканчивается в течение от 1 минуты до 3 часов. Гель или осадок могут быть затем подвергнуты старению в течение от 1 до 72 часов при температуре в пределах 20°C-80°C. Когда получается осадок, его отделяют

от раствора фильтрацией или центрифугированием.

Во время операции (б) гель или твердое вещество, полученное после операции (а) высушивают под вакуумом при температуре 60-150°C и в заключение кальцинируют на воздухе при 450-550°C в течение 6-12 часов.

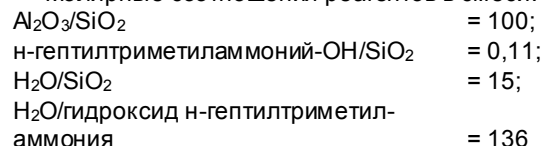
Для понимания сущности изобретения и его практического воплощения ниже приведены примеры, которые, однако, не ограничивают объем изобретения.

Пример 1

Желирование гидроксидом н-гептилтриметиламмония

13,7 г гидроксида н-гептилтриметиламмония в виде 27,6% водного раствора, 43 г воды и 0,8 г изопропоксида алюминия нагрели примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 400 мл. Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору 40,9 г тетраэтилортосиликата.

Молярные соотношения реагентов в смеси:



Примерно через 50 минут перемешивания образовался осадок, который оставили на сутки для старения, отфильтровали, высушили в сушильном шкафу под вакуумом и кальцинировали на воздухе при 500°C в течение 8 часов.

ДПС показал пик отражения при $2\theta=3,0^\circ$ ($d=29,5\text{Å}$) (фиг. 5).

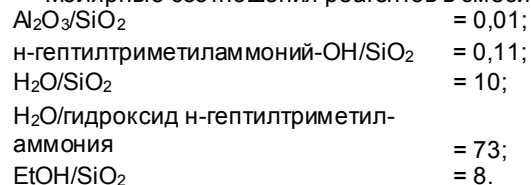
Удельная поверхность 655 м²/г, удельный объем пор 0,394 см³/г, диаметры пор менее 40 Å.

Пример 2

Желирование гидроксидом н-гептилтриметиламмония

17,5 г гидроксида н-гептилтриметиламмония в виде 27,6% водного раствора, 33 г воды и 1,02 г изопропоксида алюминия нагрели примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 400 мл. Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору 52 г тетраэтилортосиликата и 100 г этанола (далее - EtOH).

Молярные соотношения реагентов в смеси:



Примерно через 7 мин образовался гель, который оставили на сутки для старения, затем высушили в сушильном шкафу при 120°C под вакуумом и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов.

ДПС показал слабое диффузное рассеяние при угле $2\theta=1-4^\circ$ (фиг. 6). Удельная поверхность 827 м²/г, удельный объем пор 0,849 см³/г, диаметры пор менее 40 Å.

Пример 3

Желирование гидроксидом н-гептилтриметиламмония

34,9 г гидроксида н-гептилтриметиламмония в виде 27,6% водного раствора, 42 г воды и 1,02 г изопроксида алюминия нагрели примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 400 мл. Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору 52 г тетраэтилортосиликата.

Молярные соотношения реагентов в смеси:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{н-гептилтриметиламмоний-OH}/\text{SiO}_2 = 0,22;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{гидроксид н-гептилтриметиламмония} = 68.$$

Примерно через 2 мин образовался гель, который оставили на сутки для старения, затем высушили в сушильном шкафу при 120°C под вакуумом и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов.

ДРС показал увеличенный пик отражения при $2\theta=3,0^\circ$ ($d=29,5\text{А}$) (фиг. 7). Удельная поверхность 1023 м²/г, удельный объем пор 0,607 см³/г, диаметр пор менее 40А.

Пример 4

Желирование гидроксидом н-гептилтриметиламмония

34,9 г гидроксида н-гептилтриметиламмония в виде 27,6% водного раствора, 21 г воды и 1,02 г изопроксида алюминия нагревают примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане, емкостью 400 мл. Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору 52 г тетраэтилортосиликата и 100 г этанола.

Молярные соотношения реагентов в смеси:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{н-гептилтриметиламмоний-OH}/\text{SiO}_2 = 0,22;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{гидроксид н-гептилтриметиламмония} = 45;$$

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

Примерно через 3 мин образовался гель, который оставили на сутки для старения, затем высушили в сушильном шкафу при 120°C под вакуумом и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов.

ДРС показал диффузное рассеяние при углах $2\theta=1-5^\circ$ ($d=29,5\text{А}$) (фиг. 8). Удельная поверхность 953 м²/г, удельный объем пор 0,625 см³/г, диаметр пор менее 30А.

Пример 5

Желирование гидроксидом н-пентилтриметиламмония

21,3 г гидроксида н-пентилтриметиламмония в виде 38,45% водного раствора, 54,5 г воды и 1,02 г изопроксида алюминия нагрели примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 400 мл. Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору 52 г тетраэтилортосиликата.

Молярные соотношения реагентов в смеси:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{н-пентилтриметиламмоний-OH}/\text{SiO}_2 = 0,22;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{гидроксид н-пентилтриметиламмоний} = 68.$$

Примерно через 4 мин образовался гель, который оставили на сутки для старения, затем высушили в сушильном шкафу при 120°C под вакуумом и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов.

ДРС показал слабовыраженный пик отражения при $2\theta=2,2^\circ$ ($d=40,2\text{А}$) (фиг. 9). Удельная поверхность 773 м²/г, удельный объем пор 0,386 см³/г, диаметр пор менее 30А.

Пример 6

Желирование гидроксидом н-пентилтриметиламмония

21,3 г гидроксида п-пентилтриметиламмония в виде 38,45% водного раствора, 33 г воды и 1,02 г изопроксида алюминия нагрели примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 400 мл. Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору 52 г тетраэтилортосиликата и 100 г этанола.

Молярные соотношения реагентов в смеси:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{н-пентилтриметиламмоний-OH}/\text{SiO}_2 = 0,22;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{гидроксид н-пентилтриметиламмоний} = 45;$$

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

Примерно через 4 мин образовался гель, который оставили на сутки для старения, затем высушили в сушильном шкафу при 120°C под вакуумом и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов.

ДРС показал диффузное рассеяние при углах $2\theta=1-5^\circ$ (фиг. 10). Удельная поверхность 703 м²/г, удельный объем пор 0,359 см³/г, диаметр пор менее 40А.

Пример 7

Желирование гидроксидом н-бутилтриметиламмония

16,9 г гидроксида н-бутилтриметиламмония в виде 30% водного раствора, 12,1 г воды и 0,67 г изопроксида алюминия нагрели примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 200 мл. Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору 34,6 г тетраэтилортосиликата и 62 г этанола.

Молярные соотношения реагентов в смеси:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{н-бутилтриметиламмоний-OH}/\text{SiO}_2 = 0,23;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{гидроксид н-бутилтриметиламмония} = 35;$$

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

Примерно через 2 мин образовался гель, который оставили на сутки для старения, затем высушили в сушильном шкафу при 120°C под вакуумом и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов.

ДРС показал слабое диффузное рассеяние при углах $2\theta=2-5^\circ$ (фиг. 11). Удельная поверхность $605 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,345 \text{ см}^3/\text{г}$, диаметры пор менее 40Å .

Пример 8

Желирование гидроксидом н-бутилтриметиламмония

$29,5 \text{ г}$ гидроксида н-бутилтриметиламмония в виде 30% водного раствора, $3,3 \text{ г}$ воды и $0,67 \text{ г}$ изопроксида алюминия нагрели примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 200 мл . Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору $34,6 \text{ г}$ тетраэтилортосиликата и $6,2 \text{ г}$ этанола.

Молярные соотношения реагентов в смеси:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{н-бутилтриметиламмоний-OH}/\text{SiO}_2 = 0,4;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{гидроксид н-бутилтриметиламмония} = 20;$$

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

Образовавшийся продукт имел вид не очень густой жидкости, которую оставили на сутки для старения, затем высушили на ротационной сушилке и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов .

ДРС показал слабое диффузное рассеяние при углах $2\theta=1-5^\circ$ (фиг. 12). Удельная поверхность $494 \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $0,337 \text{ см}^3/\text{г}$, диаметр пор менее 30Å .

Пример 9 (сравнительный)

Желирование гидроксидом н-гептилтриметиламмония

$10,8 \text{ г}$ гидроксида н-гептилтриметиламмония в виде $20,2\%$ водного раствора, $27,4 \text{ г}$ воды и $1,04 \text{ г}$ изопроксида алюминия нагрели примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 200 мл . Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору 52 г тетраэтилортосиликата и 92 г этанола.

Молярные соотношения реагентов в смеси:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{н-гептилтриметиламмоний-OH}/\text{SiO}_2 = 0,05;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{гидроксид н-гептилтриметиламмония} = 160;$$

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

Примерно через 15 мин образовался непрозрачный гель, который оставили на сутки для старения, затем высушили в ротационной сушилке и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов .

ДРС не показал какого-либо существенного рассеяния при небольших углах (фиг. 13). Анализ Б. Э. Т. показал, что удельная поверхность равна $775 \text{ м}^2/\text{г}$, а удельный объем пор - $1183 \text{ см}^3/\text{г}$. Разброс пористости несколько увеличивается в области мезопор, диаметр которых менее 100Å .

Пример 10 (сравнительный)

Желирование гидроксидом н-гексилтриметиламмония

$31,8 \text{ г}$ гидроксида н-гексилтриметиламмония в виде 39% водного раствора, $31,8 \text{ г}$ воды и $1,04 \text{ г}$

изопроксида алюминия нагрели примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 400 мл . Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору 52 г тетраэтилортосиликата и 92 г этанола.

Молярные соотношения реагентов в смеси:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{н-гексилтриметиламмоний-OH}/\text{SiO}_2 = 0,066;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{гидроксид н-гексилтриметиламмония} = 120;$$

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

Примерно через 5 мин образовался белый гель, который оставили на сутки для старения, затем высушили в сушильном шкафу под вакуумом и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов .

ДРС не показал какого-либо существенного рассеяния при небольших углах (фиг. 14). Анализ Б. Э. Т. показал, что удельная поверхность равна $766 \text{ м}^2/\text{г}$, а удельный объем пор - $0,996 \text{ см}^3/\text{г}$. Разброс пористости несколько увеличивается в области мезопор, диаметр которых менее 100Å .

Пример 11 (сравнительный)

Желирование гидроксидом н-пентилтриметиламмония

$10,6 \text{ г}$ гидроксида н-пентилтриметиламмония в виде $38,45\%$ водного раствора, $60,9 \text{ г}$ воды и $1,02 \text{ г}$ изопроксида алюминия нагрели примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 400 мл . Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору 52 г тетраэтилортосиликата.

Молярные соотношения реагентов в смеси:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{н-пентилтриметиламмоний-OH}/\text{SiO}_2 = 0,11;$$

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

$$\text{H}_2\text{O}/\text{гидроксид н-пентилтриметиламмония} = 136;$$

Примерно через 25 мин образовался гель, который оставили на сутки для старения, затем высушили в сушильном шкафу под вакуумом и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов .

ДРС не показал какого-либо существенного рассеяния при небольших углах (фиг. 15). Анализ Б. Э. Т. показал, что удельная поверхность равна $659 \text{ м}^2/\text{г}$, а удельный объем пор - $0,583 \text{ см}^3/\text{г}$. Разброс пористости слегка узкое, сконцентрированное примерно при 40Å .

Пример 12 (сравнительный)

Желирование гидроксидом н-бутилтриметиламмония

$9,6 \text{ г}$ гидроксида н-бутилтриметиламмония в виде 30% водного раствора, $17,3 \text{ г}$ воды и $0,67 \text{ г}$ изопроксида алюминия нагревают примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 200 мл . Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору $34,6 \text{ г}$ тетраэтилортосиликата и 62 г этанола.

Молярные соотношения реагентов в смеси:

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,01;$$

$$\text{н-бутилтриметиламмоний-OH}/\text{SiO}_2 = 0,13;$$

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ = 8;
 $\text{H}_2\text{O}/\text{гидроксид н-бутилтриметил-аммония}$ = 60;
 EtOH/SiO_2 = 8

Примерно через 4 мин образовался мутный гель, который оставили на сутки для старения, затем высушили в сушильном шкафу под вакуумом и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов.

ДРС не показал какого-либо существенного рассеяния при небольших углах (фиг. 16). Анализ Б. Э. Т. показал, что удельная поверхность равна $695 \text{ м}^2/\text{г}$, а удельный объем пор - $1,072 \text{ см}^3/\text{г}$. Разброс пористости медленно возрастает в области мезопор диаметром менее 150 \AA .

Пример 13 (сравнительный)

Желирование гидроксидом н-пропилтриметил-аммония

45,3 г гидроксида н-пропилтриметиламмония в 21% водном растворе и 0,2 г изопроксида алюминия нагрели примерно до 60°C в лабораторном химическом стакане емкостью 200 мл. Когда соль алюминия полностью растворилась, стакан сняли

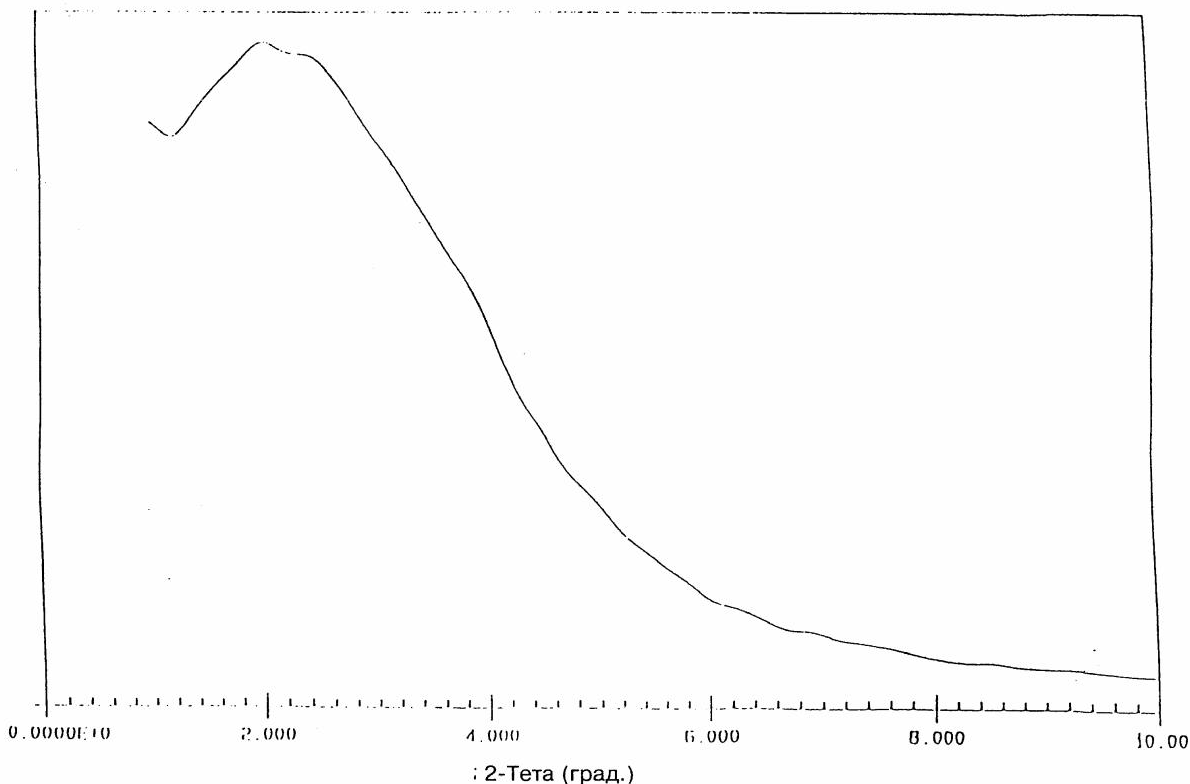
с нагревателя и, перемешивая, добавили к полученному раствору 34,6 г тетраэтилортосиликата и 62 г этанола.

Молярные соотношения реагентов в смеси:

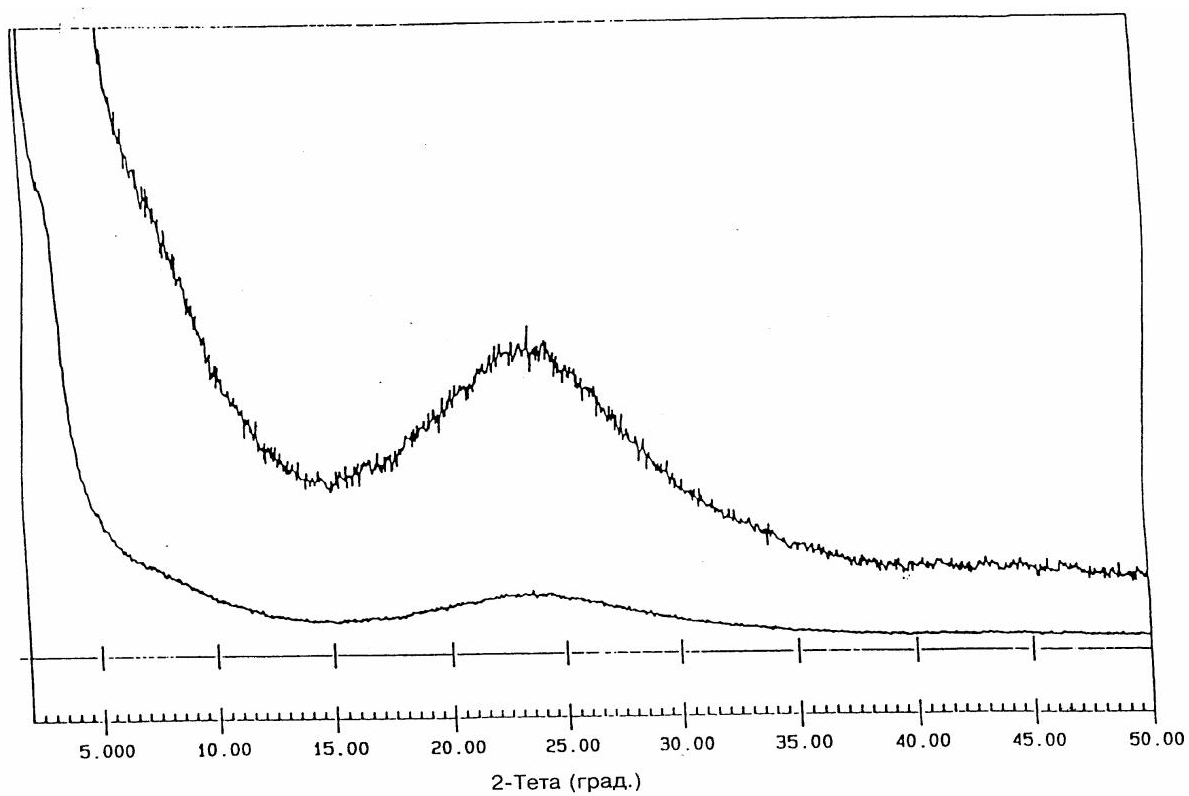
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ = 0,01;
 $\text{н-пропилтриметиламмоний-OH}/\text{SiO}_2$ = 1,6;
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ = 39,7;
 $\text{H}_2\text{O}/\text{гидроксид н-пропилтриметил-аммония}$ = 5;
 EtOH/SiO_2 = 8

Примерно через 2 мин образовался мутный гель, который оставили на сутки для старения, затем высушили в сушильном шкафу под вакуумом и окончательно кальцинировали на воздухе при 550°C в течение 8 часов.

ДРС не показал какого-либо значительного рассеяния при небольших углах (фиг. 17). Анализ причем Б. Э. Т. показал, что удельная поверхность равна $308 \text{ м}^2/\text{г}$, а удельный объем пор - $0,337 \text{ см}^3/\text{г}$. Разброс пористости достаточно узок в области мезопор, преимущественно имеющих диаметр около 50 \AA .

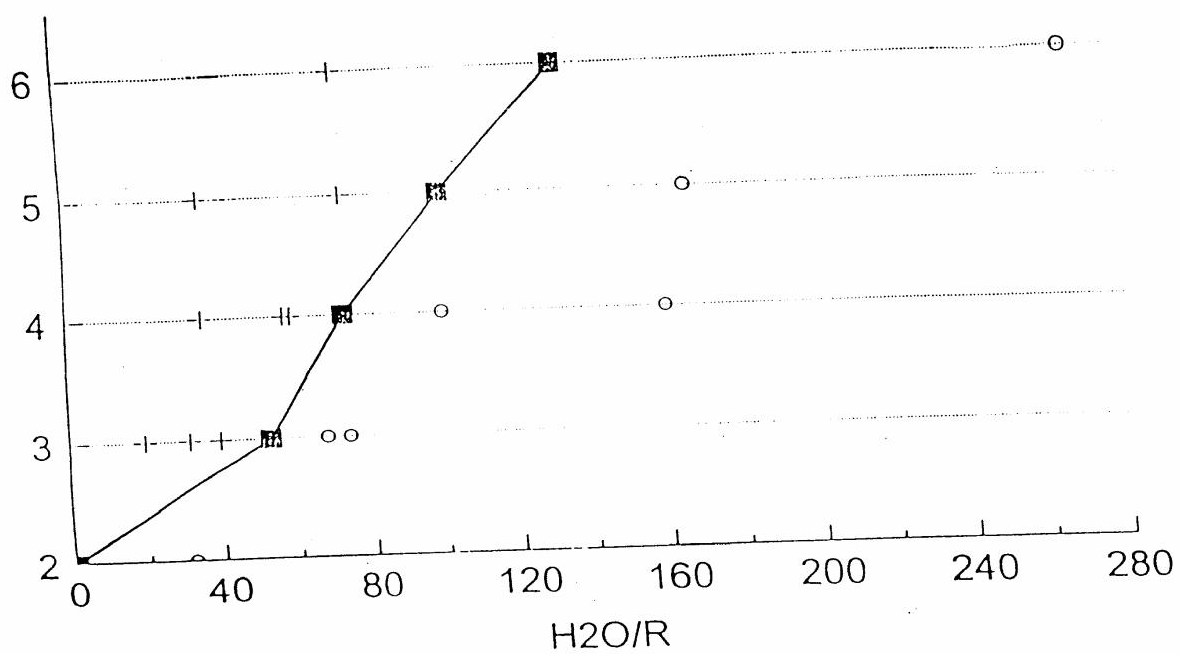


Фиг. 1



Фиг. 2

атомы углерода в R

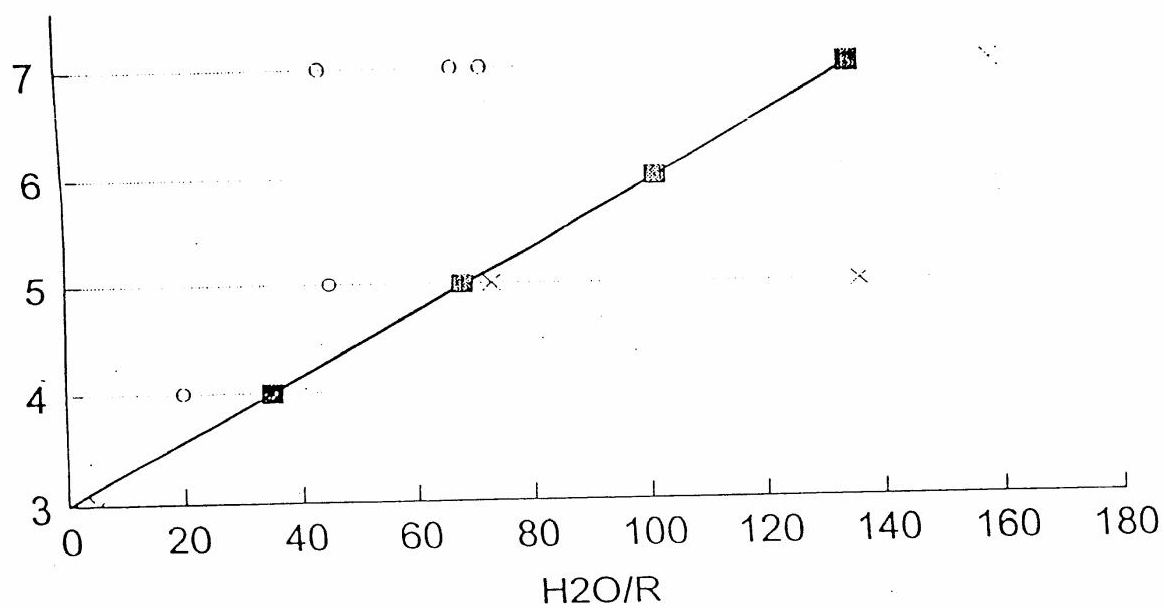


⊢ = Микро-мезопористый гель образован

○ = Микро-мезопористый гель не образован

Фиг. 3

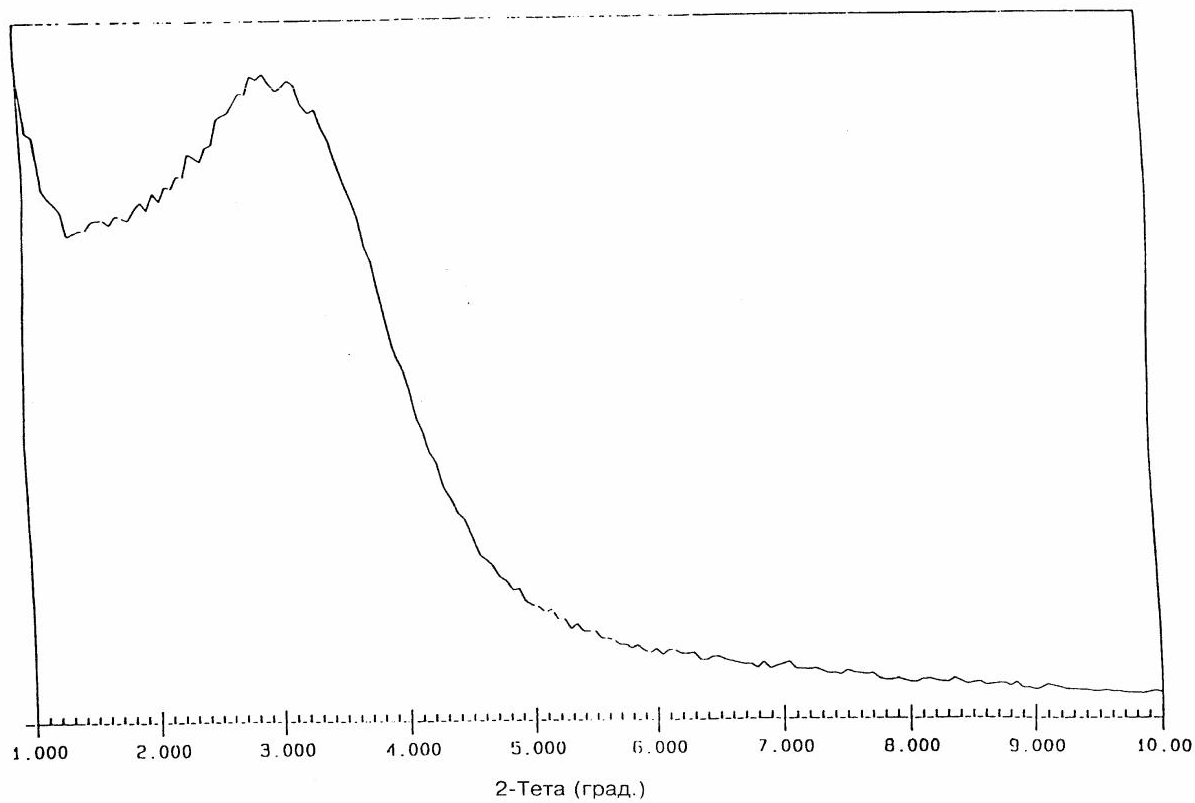
атомы углерода в R



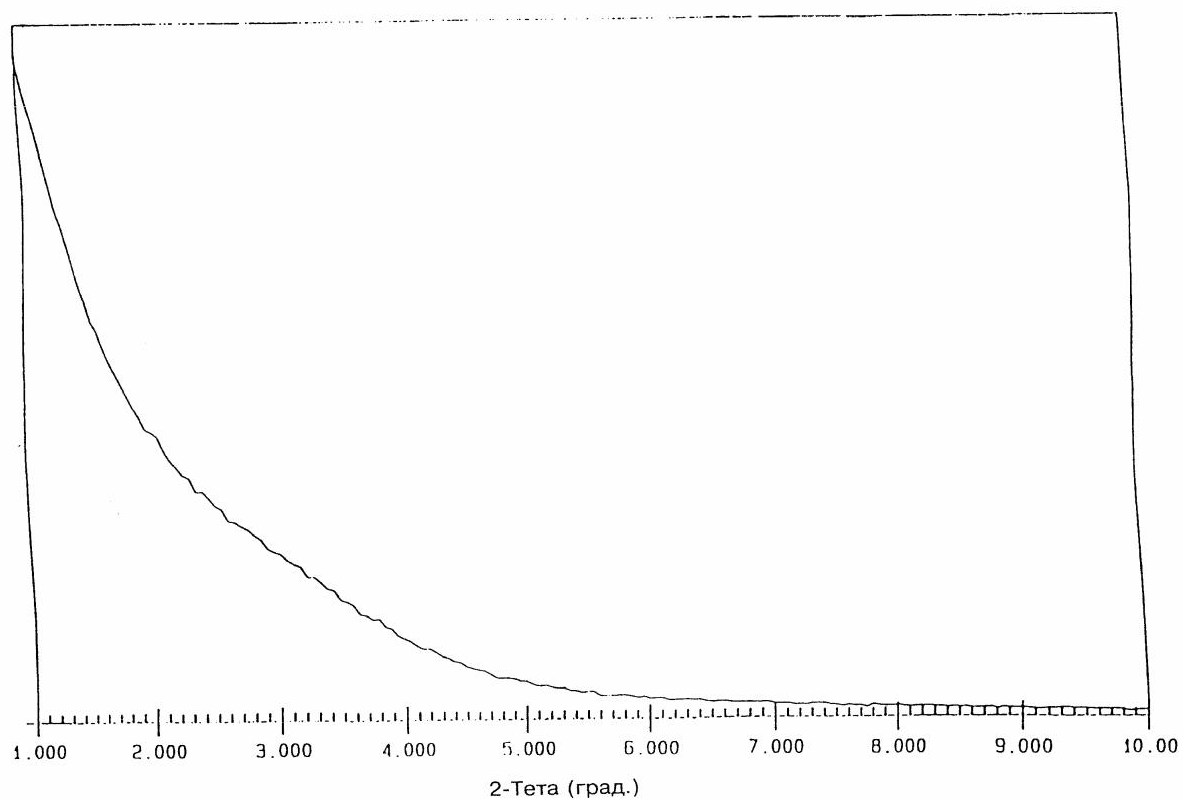
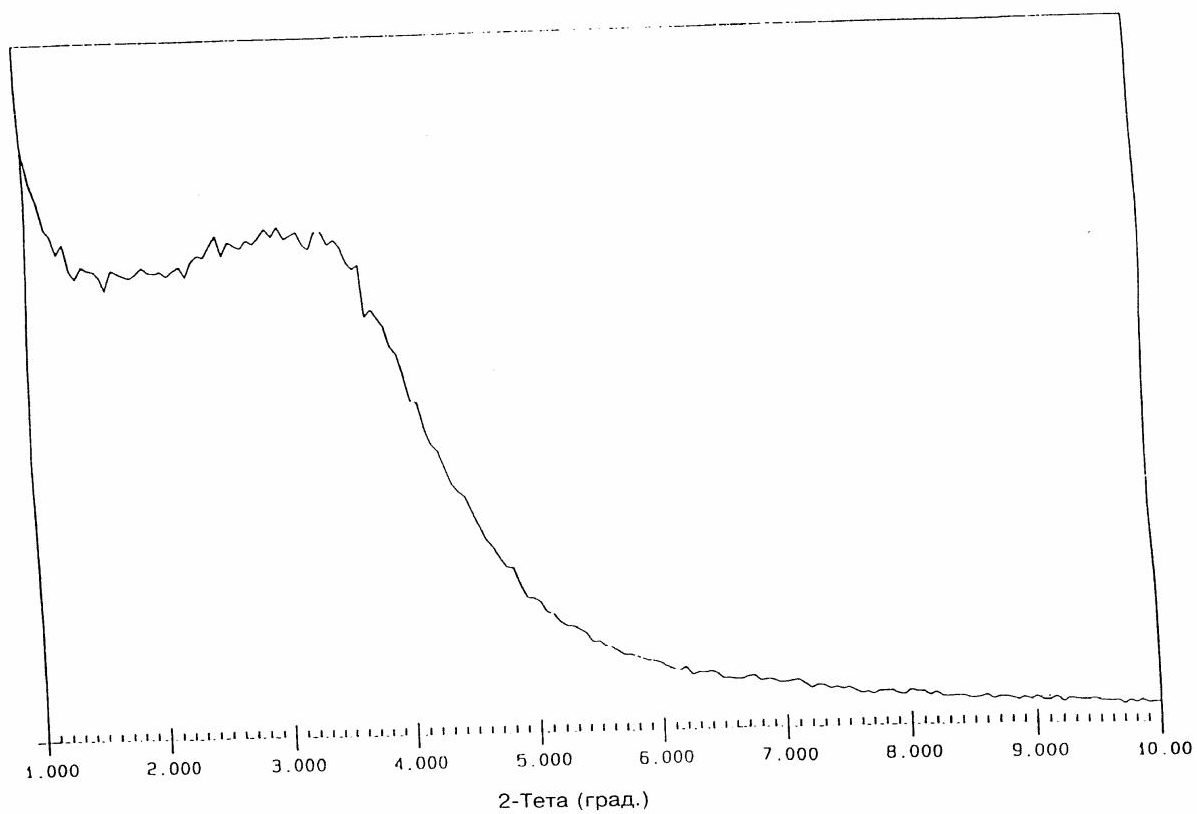
O = Микро-мезопористый гель образован

x = Микро-мезопористый гель не образован

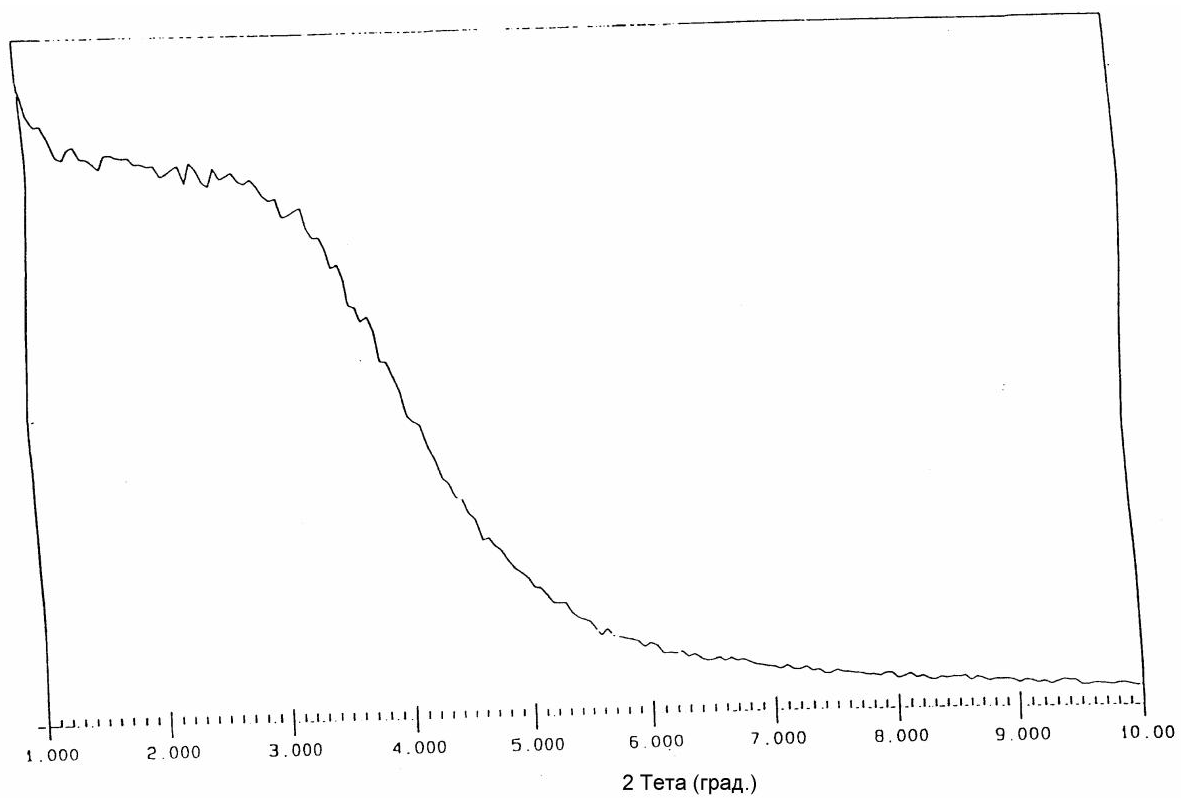
Фиг. 4



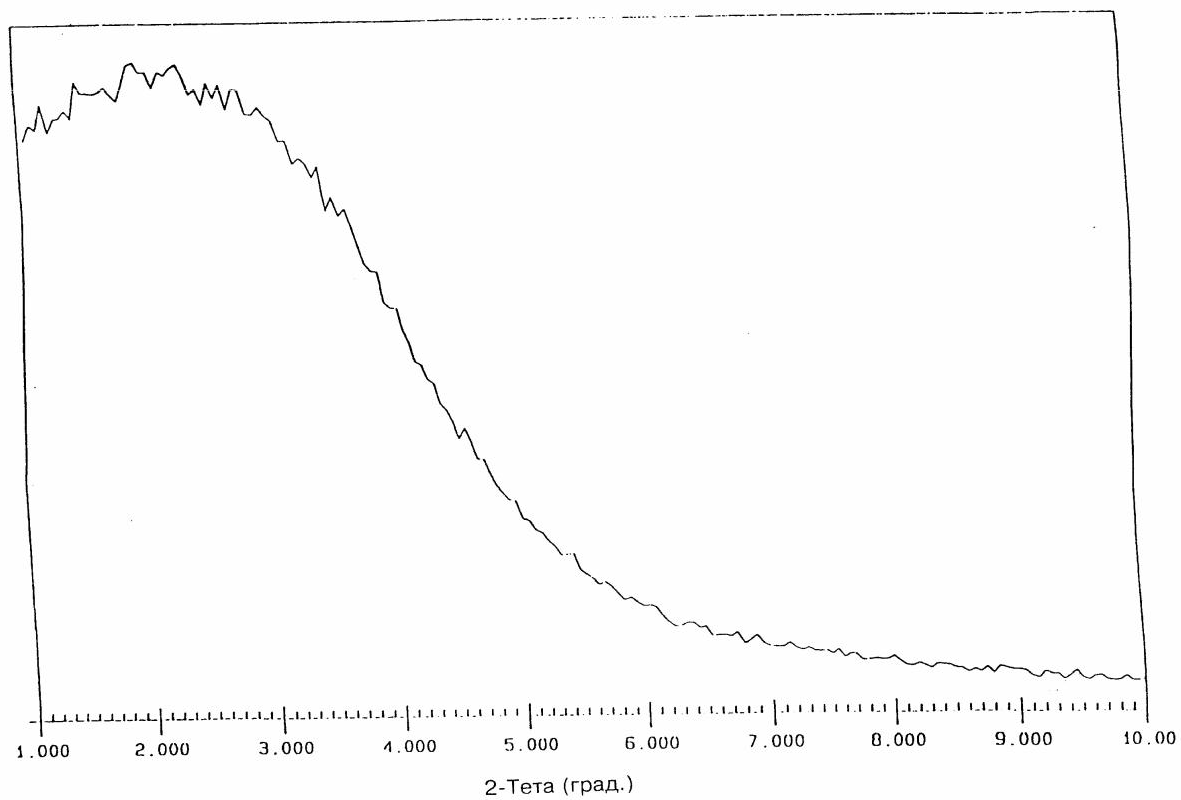
Фиг. 5

**Фиг. 6****Фиг. 7**

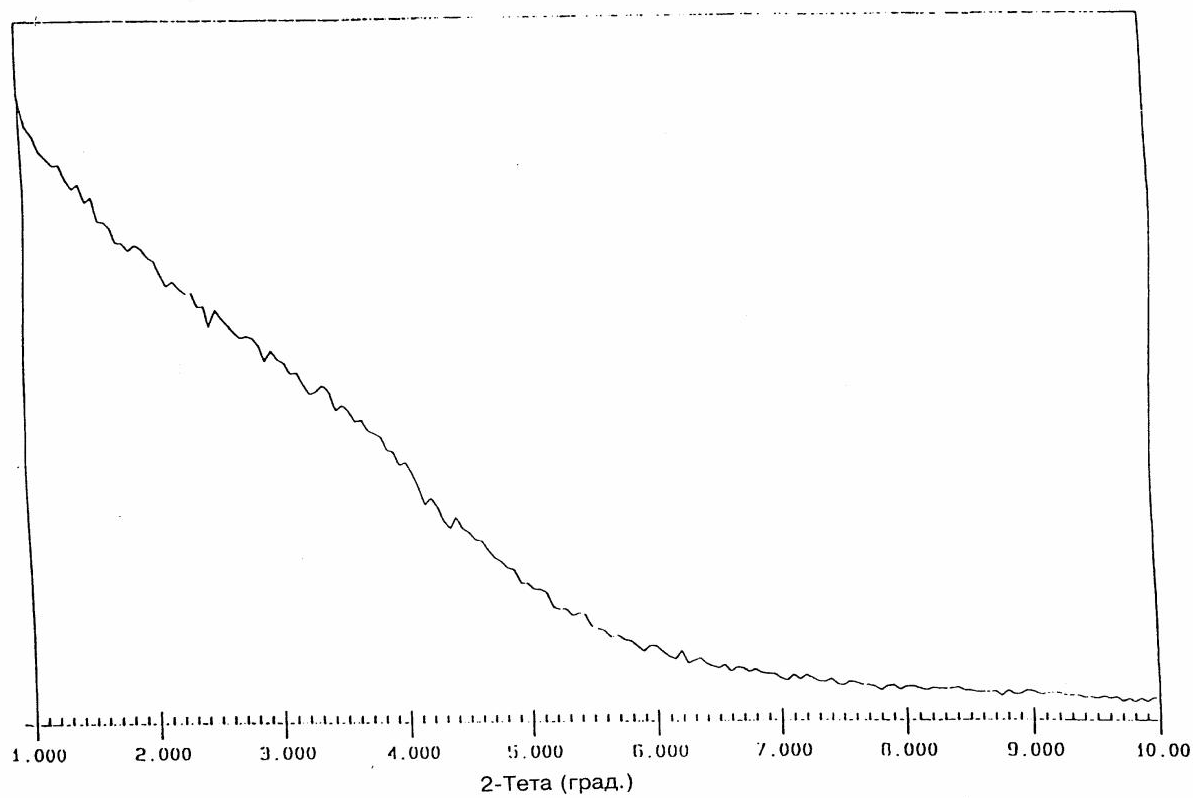
41375



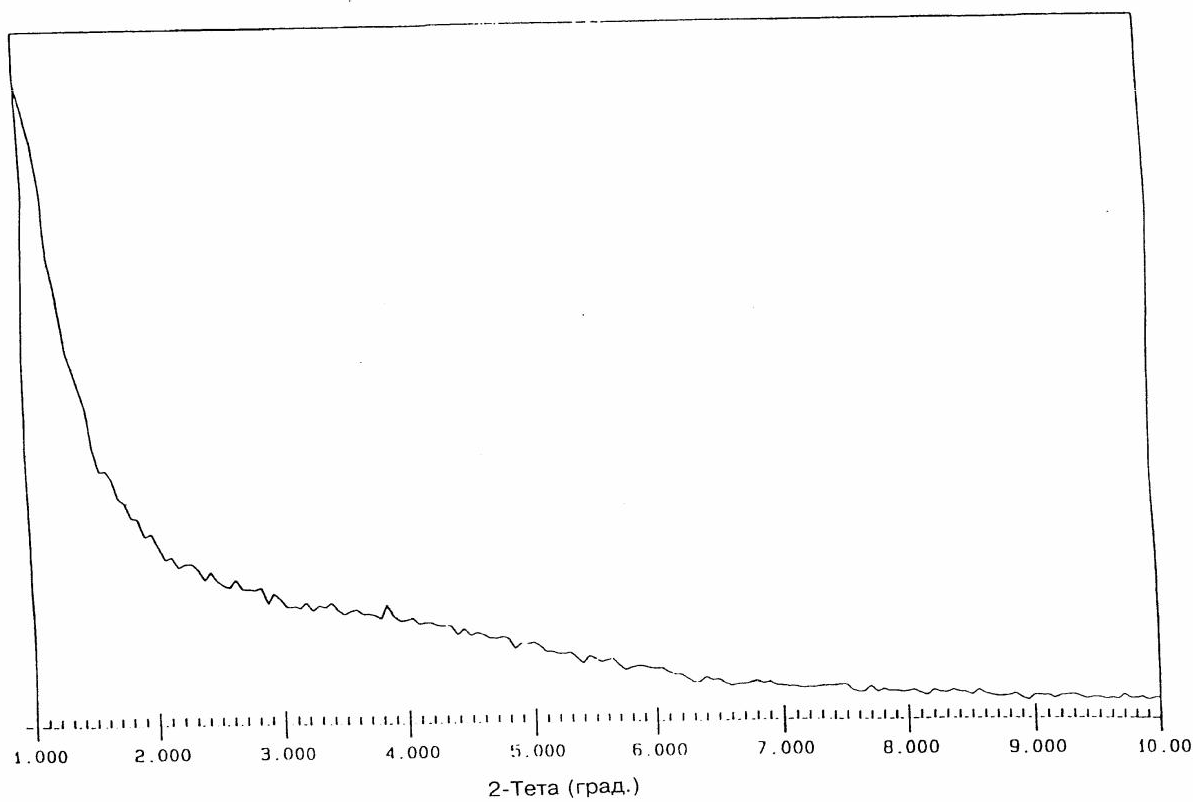
Фиг. 8



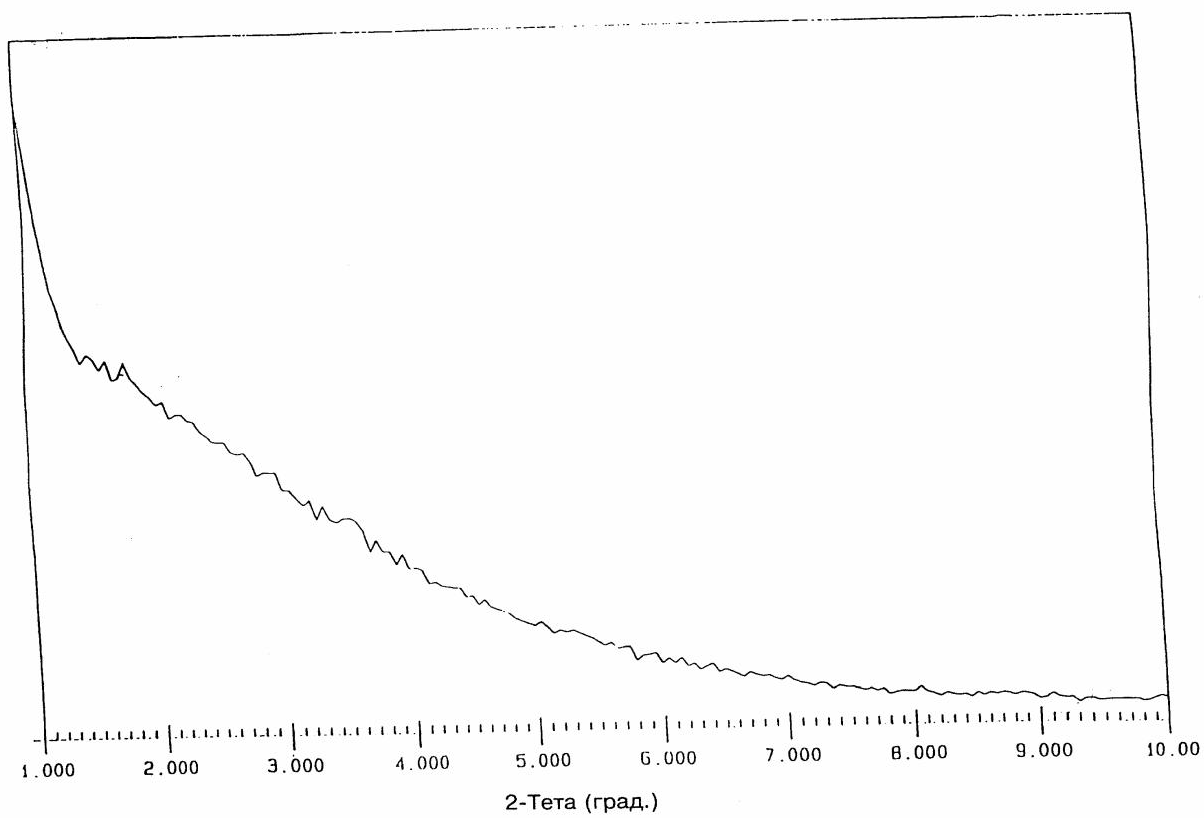
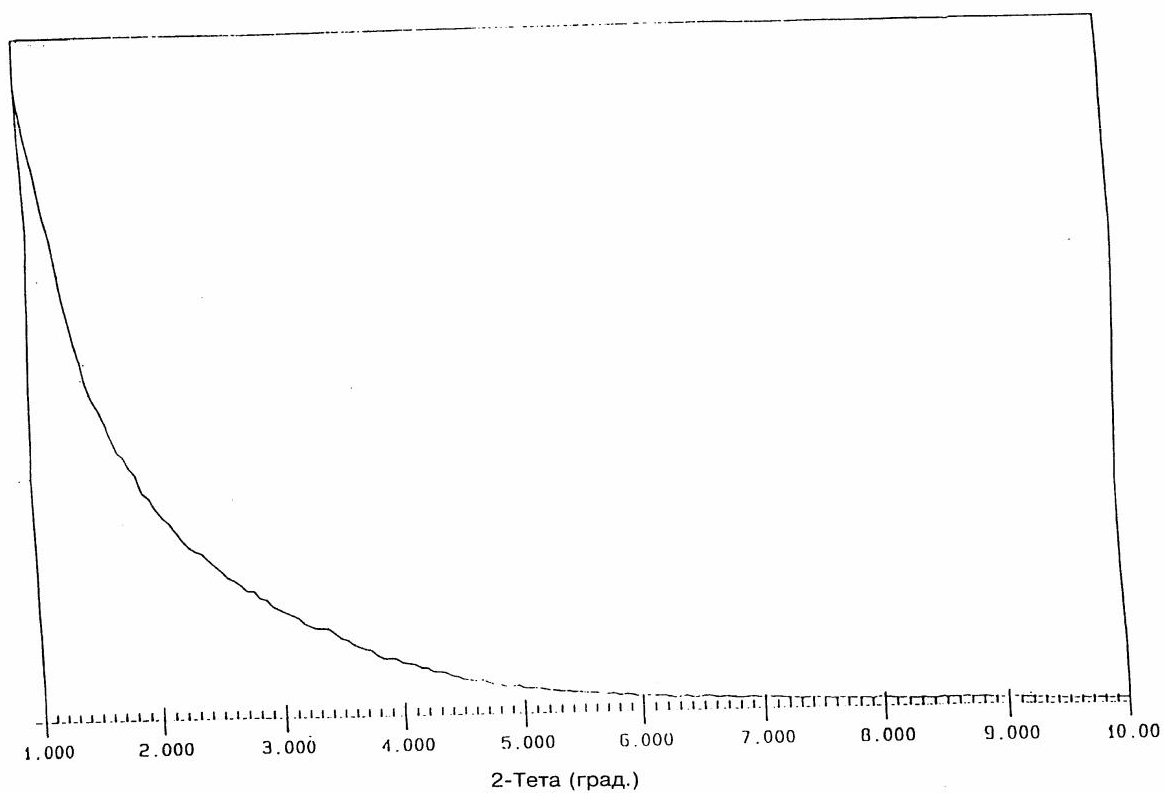
Фиг. 9

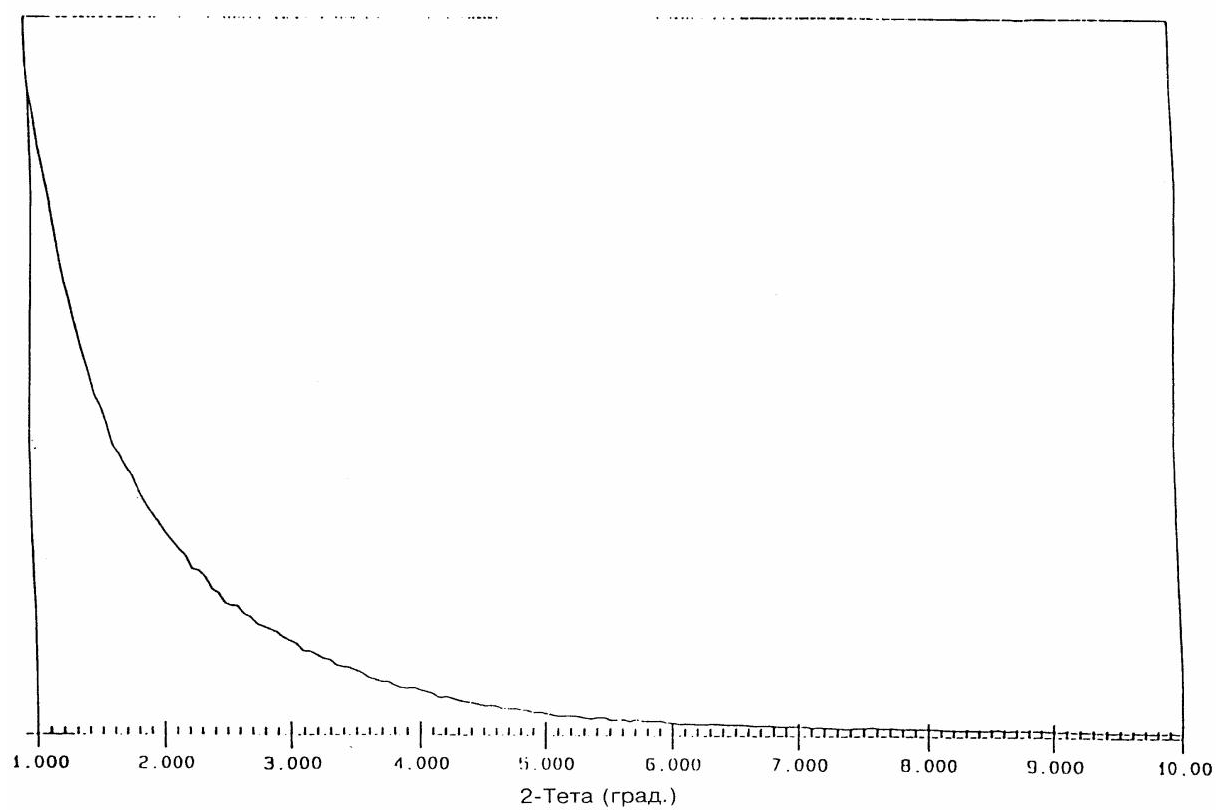
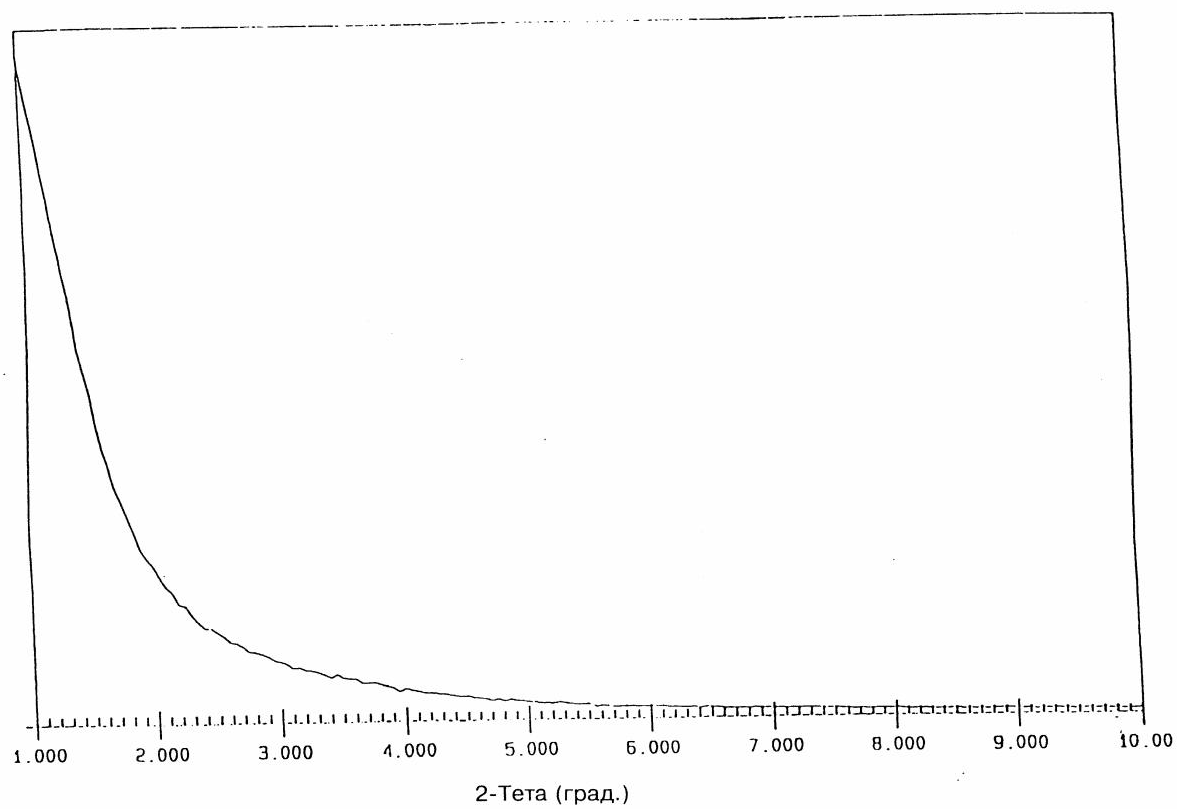


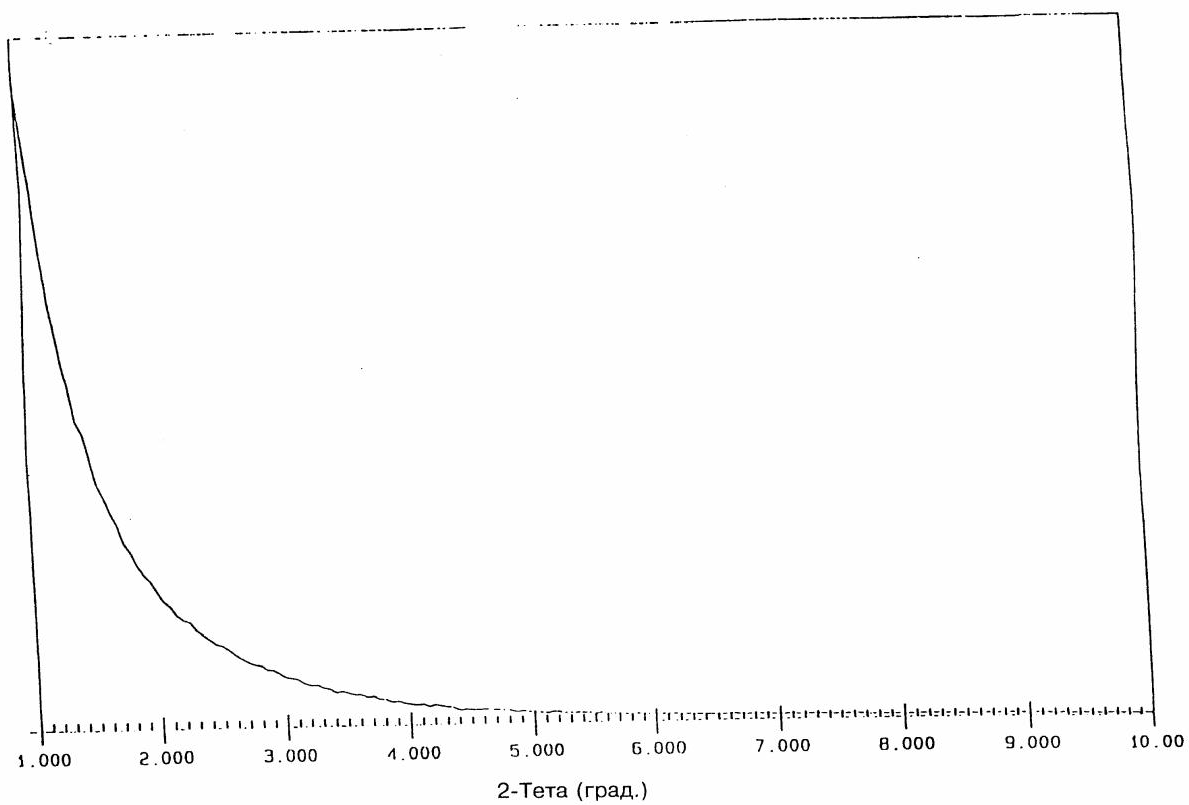
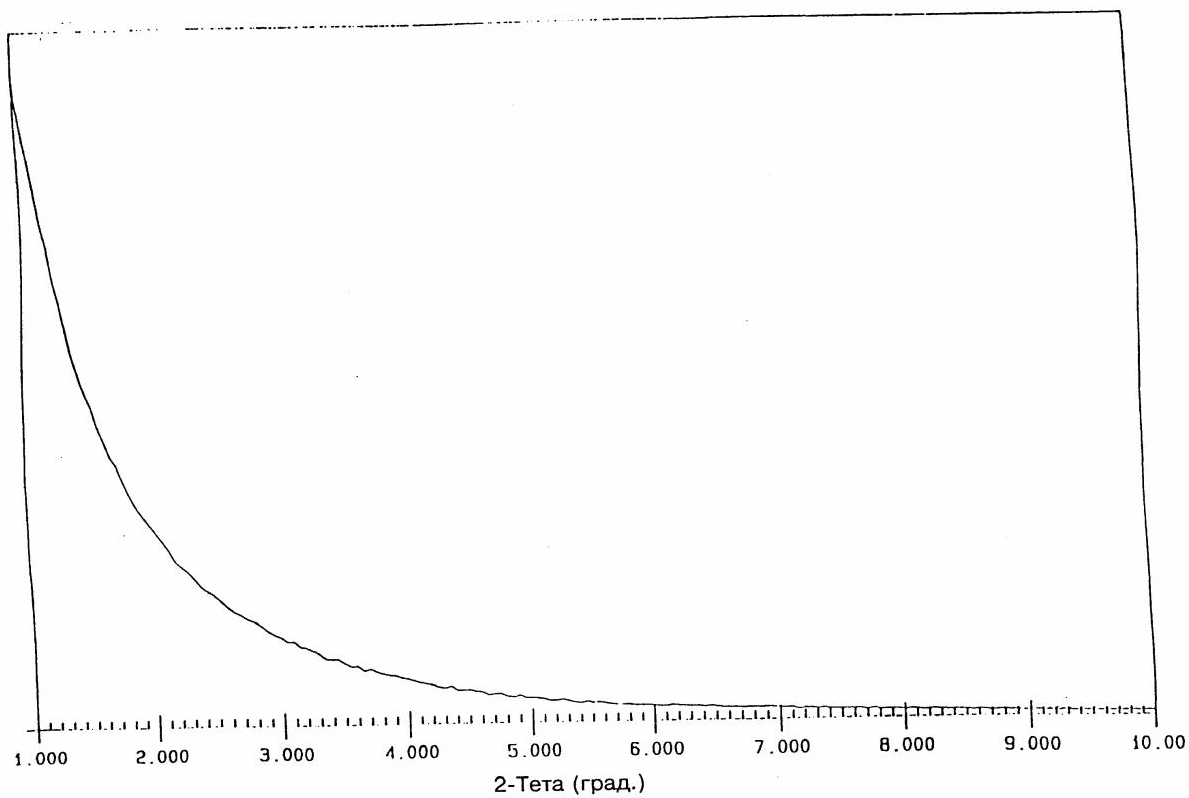
Фиг. 10



Фиг. 11

**Фиг. 12****Фиг. 13**

**Фиг. 14****Фиг. 15**

**Фиг. 16****Фиг. 17**

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
