



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00378

(22) Data de depozit: 20.05.2014

(41) Data publicării cererii:
29.05.2015 BOPI nr. 5/2015

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• BERGER DANIELA-CRISTINA,
STR. SEBASTIAN MIHAIL NR. 110, BL. V86,
SC. 1, PARTER, AP. 4, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;

• NASTASE SILVIU, BD. TIMIȘOARA
NR. 67, BL. M50, SC. 1, ET. 5, AP. 36,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• MATEI CRISTIAN,
STR. SEBASTIAN MIHAIL NR. 110, BL. V86,
SC. 1, PARTER, AP.4, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A ALUMINOSILICAȚILOR
MEZOSTRUCTURAȚI ÎN PREZENȚA N-BUTILDIETANOL
AMINEI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor aluminosilicați mezostructurați, utilizați în procese catalitice de cracare. Procedeu conform invenției constă în sinteza în prezența bromurii de cetiltrimetilamoniu, în mediu bazic, soluție de amoniac utilizând tetraetil ortosilicat, *tri-sec*-butoxid de aluminiu în raport molar 30...70 și N-butildietanol amină, amestecul de reacție se lasă la maturat la 40°C, timp de 24 h, și apoi se supune unui tratament hidrotermal la

150°C, 24...72 h, după care se calcinează la temperatura de 550°C, timp de 5 h, din care rezultă aluminosilicați mezostructurați cu o suprafață specifică de 700...1050 m²/g și o dimensiune medie a porilor de 2,6...2,98 nm.

Revendicări: 2
Figuri: 3



Procedeu de preparare a aluminosilicațiilor mezostructurați în prezența

N-butil dietanol aminei

Autori: Daniela-Cristina Berger, Silviu Năstase, Cristian Matei

Descriere:

Invenția se referă la elaborarea unei proceduri de preparare prin tehnica sol-gel asociată cu tratament hidrotermal a aluminosilicațiilor mezostructurați de tip AIMCM-41 cu un raport Si/Al ce variază între 20-55 și optimizarea conținutului de aditiv, N-butil dietanol amină în vederea unui control al dimensiunii medii a porilor și a distribuției omogene a aluminiului în rețeaua mezoporoasă.

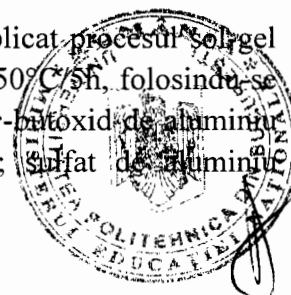
Interesul pentru sinteza de aluminosilicații mesoporoși se datorează posibilității utilizării acestora ca alternativă a zeoliților, în procese catalitice de cracare, întrucât rețeaua poroasă a zeoliților de tip Y, a căror dimensiune a porilor este de 0,74 nm nu permite trecerea prin canale a unor molecule organice mari, componente ale fracțiilor petroliere [1]. Totodată, datorită suprafeței specifice mari, volumului total al porilor ridicat și a dimensiunii porilor ce se poate controla în funcție de agentul de direcționare a structurii sau a unor aditivi [2] și a acidității Lewis determinată de compensarea sarcinii electrice negative introdusă de prezența aluminiului în rețeaua silicei, aluminosilicații mezostructurați se pot utiliza ca adsorbanti, schimbători de ioni, suporturi catalitice în foarte multe și diverse aplicații [1,3-5].

În comunitatea științifică există în continuare o atenție deosebită asupra dezvoltării unor proceduri de fabricare a aluminosilicațiilor mezostructurați care conduc la materiale cu diferite structuri și morfologii ce prezintă proprietăți diverse atât catalitice, cât și adsorbante [6-9]. Posibilitatea reglării prin sinteză a dimensiunii porilor silicei și aluminosilicațiilor mezostructurați a condus la dezvoltarea de numeroase aplicații.

Deși alegerea surfactantului poate determina dimensiunea miceliilor, este de preferat să se utilizeze un singur agent de direcționare a structurii și să se asigure un control al dimensiunii miceliilor prin adăugarea unui aditiv cu rol de agent de gonflare. În literatura de specialitate, ca agenți de gonflare sunt întâlniți 1,3,5-trimetil benzenul, NH_4F care determină o creștere semnificativă a dimensiunii porilor, utilizați în special în cazul silicei de tip SBA-15 [10], ciclohexan, xilen, toluen, amine cu lanț hidrocarbonat lung [11]. Din păcate, agentul de gonflare are tendința de a induce dezordine în structura silicei sau a aluminosilicatului. Un agent de gonflare potrivit trebuie să fie solubil în miceliile unui anumit surfactant astfel încât să se formeze micelii bine definite care să determine o creștere a dimensiunii porilor [11].

Pentru a determina o distribuție omogenă a aluminiului în rețeaua silicei, trebuie ca aditivul să fie solubil în soluția de surfactant și să determine o hidroliză mai lentă a precursorului de aluminiu, în mediul bazic.

Prepararea aluminosilicațiilor mezoporoși de tip AIMCM41 a implicat procesul sol-gel combinat cu tratamentul hidrotermal, urmat de calcinarea probelor la $550^\circ\text{C}/5\text{h}$, folosindu-se materii prime de înaltă puritate (tetraetilortosilicat (TEOS) – Fluka; sec-oxid de aluminiu ($\text{Al}^{sec}\text{BuO}_3$) – Fluka; N-butil dietanol amină (BuDEA) – Aldrich; Sulfat de aluminiu



cristalizat cu 18 molecule de apă ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) – Aldrich; bromură de (1-hexadecil) trimetilamoniu (CTAB) – Alfa Aesar; amoniac, soluție 28% - Scharlau). Precursorul de siliciu (TEOS) și cel de aluminiu ($\text{Al}(\text{BuO})_3$ sau $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) s-au utilizat în mai multe rapoarte molare, iar durata tratamentului hidrotermal a fost variată de la 24 h, 48 h sau 72 h. S-a optimizat cantitatea de aditiv, N-butil dietanol amină (BuDEA), raportul molar optim fiind TEOS/BuDEA variază în intervalul 4,5-5.

Toate probele, după adăugarea reactanților și inițierea reacțiilor de hidroliză și condensare a precursorilor de siliciu și aluminiu, în prezența surfactantului, CTAB, în mediu bazic de amoniac, $\text{pH}=9$, se lasă la maturat la 40°C , 24h. După etapa de maturare, amestecul de reacție se transferă într-un reactor sub presiune, confecționat din teflon și se supune unui tratament hidrotermal la 150°C , la presiune autogenerată, timp de 24-72 h. Precipitatul obținut se izolează prin filtrare și se spală cu soluție de HCl 5M (150 mL) și apă bidistilată fierbinte (2L), pentru îndepărtarea parțială a surfactantului.

Îndepărtarea totală a surfactantului și definitivarea formării aranjamentului mezostructurat s-a realizat prin calcinarea produșilor de reacție la 550°C , timp de 5h, cu o viteză de creștere a temperaturii de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

În continuare, se prezintă două exemple de sinteză a probelor de aluminosilicat mezostructurat.

Exemplul 1. 1,2 g CTAB se dizolvă, prin încălzire la circa 60°C , în 60 mL de apă bidistilată. După răcirea soluției de surfactant, se adăugă 5 mL soluție de amoniac 28%. În soluția apoasă de surfactant, se adăugă apoi, 0,7463 mL BuDEA. Un amestec de 5 mL TEOS (5 mL) și 85-185 μL $\text{Al}(\text{BuO})_3$ se adaugă în vasul de reacție, în picătură, sub agitare, în atmosferă de argon. Apariția precipitatului alb specific inițierii reacțiilor de hidroliză și condensare ale precursorilor este vizibilă după câteva minute. Suspensia se lasă la maturat 24 h, la 40°C , după care se transferă în reactorul sub presiune din oțel inox căptușit cu teflon și se supune unui tratament hidrotermal la 150°C , 72 h. Precipitatul obținut se spală cu soluție HCl 5M (150 mL) și apă bidistilată fierbinte (2L), pentru îndepărtarea parțială a surfactantului și se lasă să se usuce în aer, la temperatura camerei. Proba de aluminosilicat se supune unui tratament termic la 550°C , timp de 5h, cu o viteză de încălzire de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Exemplul 2. 1,2 g CTAB se dizolvă, prin încălzire la circa 60°C , în 60 mL de apă bidistilată. După răcirea soluției de surfactant, se adăugă 5 mL soluție de amoniac 28%. În soluția apoasă de surfactant, se adăugă apoi, 0,7463 mL BuDEA. Un amestec format din 5 mL TEOS și o soluție obținută prin dizolvarea unei cantități de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ din domeniul 0,1125 g -0,2415 g, într-un volum minim de apă se adaugă în vasul de reacție, în picătură, sub agitare. Un precipitat alb se formează după câteva minute. Suspensia se lasă la maturat 24 h, la 40°C , după care se transferă în reactorul sub presiune și se supune unui tratament hidrotermal la 150°C , 24-72 h, la presiune autogenerată. Precipitatul obținut se izolează prin filtrare, se spală cu soluție HCl 5M (150 mL) și apă bidistilată fierbinte (2L), pentru îndepărtarea parțială a surfactantului și se lasă să se usuce în aer, la temperatura camerei. Proba de aluminosilicat se supune unui tratament termic la 550°C , timp de 5h, cu o viteză de încălzire de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.



Probele de aluminosilicat s-au investigat prin difracție de raze X la unghiuri mici, $2\theta=1,2-6,0^\circ$, cu o viteză de scanare de $0,5^\circ/\text{min}$, și un pas de $0,02^\circ$. Toate probele sintetizate prin cele două proceduri au prezentat o structură ordonată 2D hexagonală a porilor, caracteristică silicei de tip MCM-41, acestea prezentând trei reflexii Bragg (100), (110) și (200), așa cum se poate observa în figura 1a, reprezentativă pentru probele sintetizate prin procedeul descris în exemplul 1, iar figura 1b, pentru cele preparate conform procedurii descrise în exemplu 2. În tabelul 1 sunt redați parametrii structurali pentru exemplele prezentate. Raportul molar Si/Al se determină prin analiza cu raze X cu dispersia energiei asociată cu investigarea la microscopul electronic de baleiaj, prin medierea compoziției din cinci zone diferite. Câteva exemple sunt prezentate în tabelul 1, cantitatea de precursor de aluminiu corespunde atât limitei inferioare, cât și celei superioare ale intervalelor de mai sus. Utilizarea aditivului N-butil dietanol amină se poate face doar în cazul aluminosilicaților, nu și în cazul silicei de tip MCM-41 fără a fi afectat aranjamentul ordonat al porilor, aceasta din urmă prezentând doar ordonare pe distanțe scurte, caracterizată de o singură reflexie Bragg (Fig. 1a).

Tabelul 1. Parametrii structurali ai unor probe de aluminosilicați preparați atât conform exemplului 1, cât și exemplului 2.

Aluminosilicat; raportul molar Si/Al determinat din EDX	Precursor de Al, durata tratamentului hidrotermal	d_{100} (Å)	d_{110} (Å)	d_{200} (Å)	a_0 (Å)	t (Å)
AlMCM-41; Si/Al=29	$\text{Al}(\text{tBuO})_3$, 72h	39,365	23,122	20,037	45,454	15,65
AlMCM-41; Si/Al=42	$\text{Al}(\text{tBuO})_3$, 72h	39,684	23,376	20,330	45,823	17,62
AlMCM-41; Si/Al=22	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 24h	39,060	22,991	20,250	45,103	18,50
AlMCM-41; Si/Al=54	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 72h	40,072	23,540	20,248	46,271	19,67

a_0 – parametrul structural, t – grosimea peretelui

Caracteristicile texturale se determină prin analiza izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului înregistrate la temperatura azotului lichid (Fig. 2 și Fig. 3). Valorile suprafeței specifice se calculează cu modelul BET, în domeniul presiunilor relative, $P/P_0=0-0,30$, distribuția dimensiunilor porilor se determină prin utilizarea modelului Barrett-Joyner-Holenda (BJH). În tabelul 2 sunt listate caracteristicile texturale ale probelor de aluminosilicați mezostructurați.

Aluminosilicat; raportul molar Si/Al determinat din EDX	Precursor de Al, durata tratamentului hidrotermal	S_{BET} (m^2/g)	d_{BJH} (nm)	V_{por} (cm^3/g)
AlMCM-41; Si/Al=29	$\text{Al}(\text{tBuO})_3$, 72 h	816	2,98	0.80 ($d_{\text{por}} < 30 \text{ nm}$)
AlMCM-41; Si/Al=42	$\text{Al}(\text{tBuO})_3$, 72 h	970	2,82	1.28
AlMCM-41; Si/Al=42	$\text{Al}(\text{tBuO})_3$, 48 h	1037	2,82	1.41
AlMCM-41; Si/Al=22	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 24h	728	2,66	0.88
AlMCM-41; Si/Al=54	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 72h	806	2,66	

Probele sintetizate în condiții similare, fără utilizarea aditivului, din precursor de aluminiu, $\text{Al}(\text{OsecBu})_3$ au prezentat dimensiune medie ale porilor de 2.50 nm, calculată din raza de



desorbție a izotermei. Așa cum se poate observa din datele texturale prezentate în tabelul 2, folosirea sulfatului de aluminiu drept precursor a condus la dimensiuni mai mici ale porilor.

Bibliografie

1. M.M.L. Ribeiro Carrott, F.L. Conceicao, J.M. Lopes, P.J.M. Carrott, C. Bernardes, J. Rocha, F. Ramoa Ribeiro, Comparative study of Al-MCM materials prepared at room temperature with different aluminium sources and by some hydrothermal methods, *Micropor. Mesopor. Mater.* 92 (2006) 270–285.
2. N. Pal, A. Bhaumik, Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids, *Adv. Colloid Inter. Sci.* 189-190 (2013) 21–41.
3. A.N. Mlinar, S. Shylesh, O.C. Ho, A.T. Bell, Propene oligomerization using Alkali metal- and nickel-exchanged mesoporous aluminosilicate catalysts, *ACS Catalysis* 4 (2014) 37-343.
4. X. Wei, W. Wang, J. Xiao, L. Zhang, H. Chen, J. Ding, Hierarchically porous aluminosilicates as the water vapor adsorbents for dehumidification, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1133-1139.
5. J. Faye, A. Takahashi, M. Capron, P. Fongarland, F. Dumeignil, T. Fujitani, Al-modified mesoporous silica for efficient conversion of methanol to dimethyl ether, *RSC Advances* 3 (2013) 5895-5902.
6. L. Shia, Y. Xub, N. Zhanga, S. Lin, X. Lib, P. Guob, X. Li, Direct synthesis of Al-SBA-15 containing aluminosilicate species plugs in an acid-free medium and structural adjustment by hydrothermal post-treatment, *J. Solid State Chem.* 203 (2013) 281-290.
7. S. Lin, L. Shi, M.M.L. Ribeiro Carrott, P.J.M. Carrott, J. Rocha, M.R. Li, X.D. Zou, Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability, *Micropor. Mesopor. Mater.* 142 (2011) 526-534.
8. Z. Huang, H. Miao, J.-H. Li, J.-L. Wei, S. Kawi, M.W. Lai, Modifier-enhanced supercritical CO₂ extraction of organic template from aluminosilicate MCM-41 materials: Effect of matrix Al/Si ratios and different modifiers, *Separation and Purification Technology*, 118 (2013) 170-178.
9. S.R. Zhai, C.S. Ha, Structural control of mesoporous aluminosilicate nanoparticles in a binary surfactant system assisted by hydrolysis and ordered assembly, *Micropor. Mesopor. Mater.* 102 (2007) 212-222.
10. L. Cao, M. Kruk, Short synthesis of ordered silicas with very large mesopores, *RSC Adv.* 4 (2014) 331-339.
11. M. Kruk, Access to ultralarge-pore ordered mesoporous materials through selection of surfactant/swelling-agent micellar templates, *Accounts of Chemical Research* 45 (2012) 1678-1687.



Procedeu de preparare a aluminosilicaților mezostructurați în prezența**N-butildietanol aminei****Autori: Daniela-Cristina Berger, Silviu Năstase, Cristian Matei****Revendicări:**

1. Procedeu de preparare prin tehnica sol-gel asociată cu tratament hidrotermal a aluminosilicaților mezostructurați de tip AlMCM-41 cu un raport Si/Al ce variază între 20-55, în prezența N-butildietanol amină (BuDEA) drept aditiv, în vederea unui control al dimensiunii medii a porilor și a distribuției omogene a aluminiului în rețeaua mezoporoasă. Aluminosilicații mezostructurați au fost sintetizați în prezența bromurii de cetiltrimetilamoniu, în mediu bazic, soluție de amoniac, pH=9, prin utilizarea tetraetil ortosilicatulului (TEOS) drept sursă de siliciu, tri-secbutoxidului de aluminiu și N-butildietanol aminei. Raportul molar dintre precursorii de siliciu și aluminiu a variat între 30-70, iar raportul molar dintre TEOS și BuDEA a variat între 4-5. Amestecul de reacție se lăasă la maturat la 40°C, 24 h și apoi se supune unui tratament hidrotermal la 150°C, la presiune autogenă, 24-72 h, după care probele se separă, se spală și se calcinează la 550°C, 5h. Formarea aluminosilicaților mezostructurați se verifică prin difractograme de raze X care trebuie să prezintă trei reflexii Bragg: (100), (110) și (200).
2. Optimul compozițional al amestecului de reacție pentru obținerea aluminosilicații mezostructurați prin procedeul revendicat (1) cu caracteristici texturale: suprafață specifică mare ce variază între limitele 700-1050 m²/g și dimensiune medie a porilor 2,60-2,98 nm calculată cu modelul Barret-Joyner Halenda, a fost determinat pentru un raport TEOS/BuDEA=5



Procedeu de preparare a aluminosilicațiilor mezostructurați în prezența
N-butildietanol aminei

Autori: Daniela-Cristina Berger, Silviu Năstase, Cristian Matei

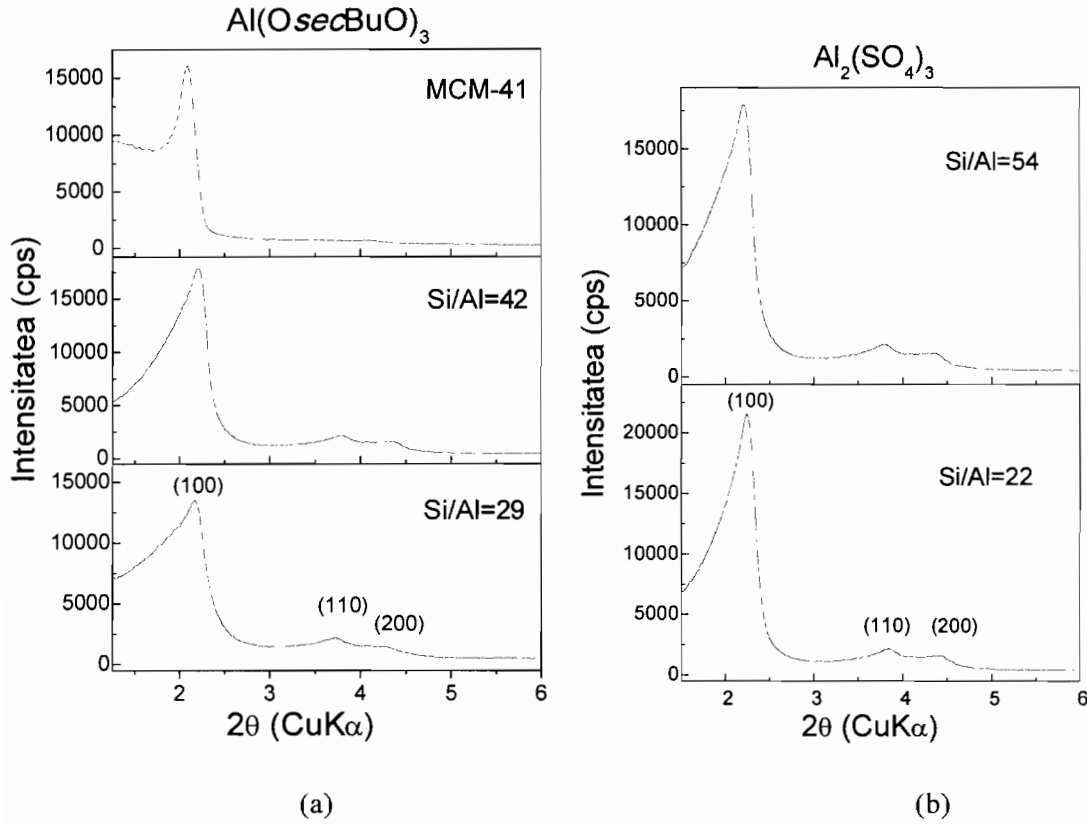


Fig. 1. Diffractograma de raze X ale aluminosilicațiilor mezostructurați obținuți prin utilizarea N-butil dietanol aminei drept aditiv și a precursorului de aluminiu: (a) tri sec-butoxidului de aluminiu și (b) sulfatului de aluminiu



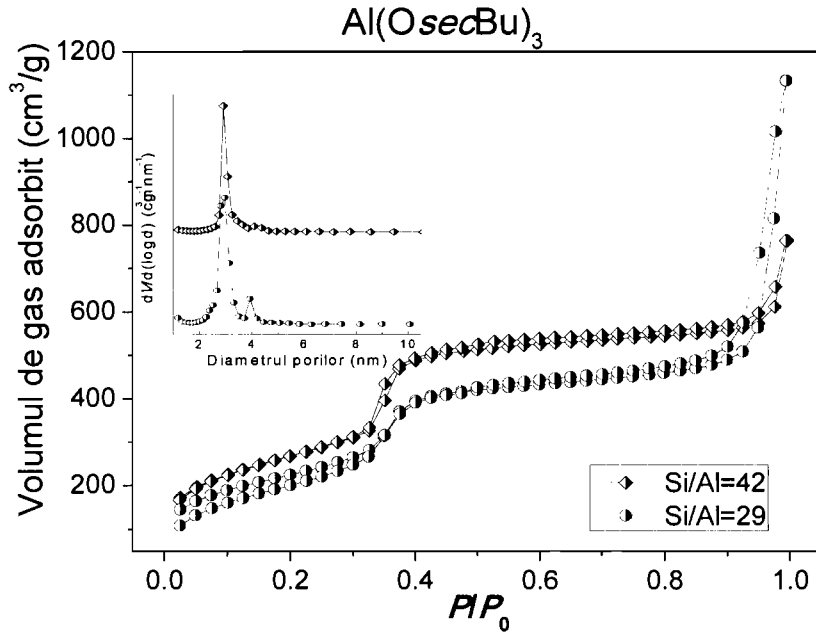


Fig. 2. Izotermele de adsorbție-desorbție a N₂ înregistrate la temperatura azotului lichid a aluminosilicaților AIMCM-41 obținuți din Al(OsecBu)₃, la 550°C, 5h. Inserată distribuția BJH a dimensiunii porilor calculată din ramura de desorbție a izotermei

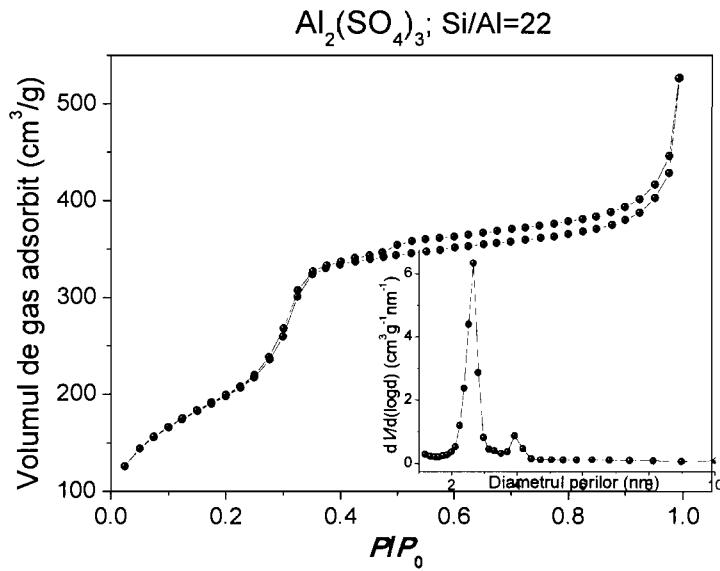


Fig. 3. Izotermele de adsorbție-desorbție a N₂ înregistrate la temperatura azotului lichid a AIMCM-41 obținut din Al₂(SO₄)₃, la 550°C, 5h. Inserată distribuția BJH a dimensiunii porilor calculată din ramura de desorbție

