



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00378**

(22) Data de depozit: **20/05/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2017** BOPI nr. 1/2017

(41) Data publicării cererii:
29/05/2015 BOPI nr. 5/2015

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2002056662 (A1); US 4522800;
LAURA BĂJENARU, SILVIU NĂSTASE,
CRISTIAN MATEI, DANIELA BERGER,
"STUDIES ON THE SYNTHESIS OF
MESOPOROUS ALUMINOSILICATES AS
CARRIES FOR DRUG DELIVERY
SYSTEMS", U. P. B., SERIES B, VOL. 73,
2011**

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



RO 130218 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a unor aluminosilicați mezostructurați
în raport atomic Si/Al cu valori 20...55, și optimizarea conținutului de aditiv, N-butildietanol
3 amină.

5 Interesul pentru sinteza de aluminosilicați mezoporoși se datorează proprietăților
acestora, precum: suprafață specifică mare, volumul total ridicat al porilor și dimensiune
7 controlabilă a porilor. În lucrarea 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, este cunoscut faptul că
9 suprafața specifică mare, volumul total ridicat al porilor și dimensiunea porilor se pot controla
în funcție de agentul de direcționare a structurii și a aditivilor.

11 De asemenea, din lucrările N. Pal, A. Bhaumik, "**Soft templating strategies for the
synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic-inorganic hybrid and purely
13 organic solids**", *Adv. Colloid Inter. Sci.* 189-190, 2013, 21-41, A. N. Mlinar, S. Shylesh,
O. C. Ho, A. T. Bell, "**Propene oligomerization using alkali metal- and nickel-exchanged
15 mesoporous aluminosilicate catalysts**", *ACS Catalysis* 4, 2014, 37-343; X. Wei, W.
Wang, J. Xiao, L. Zhang, H. Chen, J. Ding, "**Hierarchically porous aluminosilicates as
17 the water vapor adsorbents for dehumidification**", *Chem. Eng. J.* 228, 2013, 1133-1139,
se cunoaște faptul că suprafața specifică mare se poate controla și în funcție de aciditatea
19 Lewis determinată de compensarea sarcinii electrice negative, introdusă de prezența
aluminului în rețeaua silicei, aluminosilicații mezostructurați fiind utilizați ca adsorbanti,
21 schimbători de ioni, suporturi catalitice în foarte multe și diverse aplicații. Întrucât rețeaua
poroasă a zeoliților de tip Y, a căror dimensiune a porilor este de 0,74 nm, nu permite
23 trecerea prin canale a unor molecule organice mari, componente ale fracțiilor petroliere,
aluminosilicații mezoporoși amorfii, cu diametrul porilor mai mare de 2 nm, pot fi considerați
25 ca o alternativă a zeoliților, utilizați drept catalizatori în procesele de cracare a hidrocarburilor
(M. M. L. Ribeiro Carrott, F. L. Conceicao, J. M. Lopes, P. J. M. Carrott, C. Bernardes,
27 J. Rocha, F. Ramoa Ribeiro, "**Comparative study of Al-MCM materials prepared at
room temperature with different aluminium sources and by some hydrothermal
29 methods**", *Micropor. Mesopor. Mater.* 92, 2006, 270-285).

31 Este cunoscut, din brevetul US 2002056662 (A1), că un catalizator utilizat în cracarea
catalitică este pe bază de aluminosilicat și un alt metal, altul decât aluminiu.

33 Se cunoaște, din brevetul US 4522800, un procedeu de obținere a unui catalizator
pe bază de zeolit, cu un component pe bază de silice, obținut prin cristalizarea hidrotermală,
utilizat în cracarea catalitică a hidrocarburilor C1-C4.

35 Se acordă o atenție deosebită asupra dezvoltării unor procedee de preparare a
aluminosilicaților mezostructurați cu diferite structuri și morfologii, ce prezintă proprietăți
37 diverse atât catalitice, cât și adsorbante (L. Shia, Y. Xub, N. Zhanga, S. Lin, X. Lib, P.
Guob, X. Li, "**Direct synthesis of Al-SBA-15 containing aluminosilicate species plugs
39 in an acid-free medium and structural adjustment by hydrothermal post-treatment**",
J. Solid State Chem. 203, 2013, 281-290; S. Lin, L. Shi, M. M. L. Ribeiro Carrott, P. J. M.
41 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.
43 Mesopor. Mater.* 142, 2011, 526-534).

45 De asemenea, se cunoaște, din lucrarea 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**, faptul că
posibilitatea reglării prin sinteză a dimensiunii porilor silicei și aluminosilicaților mezostruc-
turați a condus la dezvoltarea de numeroase aplicații. 1 3

Se cunoaște, din lucrarea **L. Cao, M. Kruk**, “**Short synthesis of ordered silicas with very large mesopores**”, **RSC Adv.** **4**, **2014**, **331-339**, faptul că, prin alegerea
surfactantului, se poate determina dimensiunea miceliilor, dar pentru un control mai bun, este
de preferat să se utilizeze un singur agent de direcționare a structurii, iar controlul dimen-
siunii miceliilor să se facă prin adăugarea unui aditiv cu rol de agent de gonflare. Drept agenți
de gonflare se utilizează 1,3,5-trimetil benzen, fluorură de amoniu care determină o creștere
semnificativă a dimensiunii porilor, și sunt utilizați în special în cazul silicei de tip SBA-15,
precum și ciclohexan, xilen, toluen, amine cu lanț hidrocarbonat lung. Se cunoaște că
agentul de gonflare are tendința de a induce dezordine în structura silicei sau a
aluminosilicatului. 5 7 9 11 13

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 (**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**). 15 17

Se cunoaște că, pentru obținerea aluminosilicaților mezostructurați de tip AIMCM-41,
în mediu bazic, prin combinarea metodei sol-gel cu tratamentul hidrotermal, se pot utiliza
precursori de aluminiu diferiți, tri sec-butoxid de aluminiu, azotat de aluminiu și aluminat de
sodiu (**L. Băjenaru, S. Nastase, C. Matei, D. Berger**, “**Studies on the synthesis of
mesoporous aluminosilicates as carriers for drug delivery systems**”, **U. P. B. series B**,
73, **2011**, **45-50**), iar aceștia pot fi aplicați drept suporturi pentru medicamente în sisteme cu
eliberare controlată (**S. Nastase, L. Băjenaru, C. Matei, R. A. Mitran, D. Berger**, “**Ordered
mesoporous silica and aluminosilicate-type matrix for amikacin delivery systems**”,
Micropor. Mesopor. Mater. **182**, **2013**, **32-39**). 19 21 23 25 27

Pentru a obține o distribuție omogenă a aluminiului în rețeaua silicei, trebuie ca aditi-
vul să fie solubil în soluția de surfactant, și să determine o hidroliză mai lentă a precursorului
de aluminiu, în mediul bazic. 29

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în posibilitatea reglării prin
sinteză a dimensiunilor porilor aluminosilicaților mezostructurați care conduc la materiale cu
morfologii și structuri ce prezintă proprietăți catalitice îmbunătățite. 31 33

Prepararea aluminosilicaților mezoporoși, de tip AIMCM-41, conform invenției, s-a
făcut prin metoda sol-gel, combinată cu tratamentul hidrotermal, urmată de calcinare la
550°C, timp de 5 h, folosindu-se tetraetil ortosilicat, tri sec-butoxid de aluminiu sau sulfat de
aluminiu cristalizat cu 18 molecule de apă, N-butildietanol amină, bromură de cetil trimetil-
amoniu, amoniac 28%. Tetraetil ortosilicatul și tri sec-butoxidul de aluminiu sau sulfatul de
aluminiu s-au utilizat în mai multe rapoarte molare, iar durata tratamentului hidrotermal a fost
24...72 h. S-a optimizat cantitatea de aditiv, N-butildietanol amină, raportul molar optim dintre
tetraetil ortosilicat și N-butildietanol amină având valoarea 5. 35 37 39 41

După adăugarea reactanților și inițierea reacțiilor de hidroliză și condensare a
precursorilor de siliciu și aluminiu, în prezența surfactantului, bromură de cetil trimetilamoniu,
în mediu bazic de amoniac, $pH = 9$, amestecul de reacție se lasă la maturat 24 h, la 40°C.
După etapa de maturare, amestecul de reacție se transferă într-un vas din teflon și se
supune unui tratament hidrotermal într-un reactor sub presiune, la 150°C și presiune auto-
genă, un timp de 24...72 h, după care precipitatul se separă, se spală cu soluție de HCl 5M
și apă bidistilată fierbinte, pentru îndepărtarea parțială a surfactantului. 43 45 47

RO 130218 B1

1 Îndepărtarea totală a surfactantului și definitivarea formării aranjamentului
mezostructurat se realizează prin calcinarea produșilor de reacție în aer la 550°C, timp de
3 5 h, cu o viteză de creștere a temperaturii de 1°C/min.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

5 - posibilitatea reglării prin sinteză a dimensiunilor porilor aluminosilicaților mezostruc-
turați care conduc la materiale cu morfologii și structuri ce prezintă proprietăți catalitice
7 îmbunătățite;

- realizarea unui procedeu care să permită prepararea unor aluminosilicați mezostruc-
9 turați cu diametrul porilor de 2,60...2,98 nm, prin utilizarea în sinteză a unui aditiv sub formă
de N-butildietanol amină, și optimizarea cantității în care acesta este introdus în amestecul
11 de reacție.

În continuare, se prezintă două exemple de sinteză a probelor de aluminosilicat
13 mezostructurat, în legătură cu fig. 1...3 și tabelele 1 și 2.

Exemplul 1

15 1,2 g bromură de cetil trimetilamoniu se dizolvă, prin încălzire la circa 50°C, în 60 ml
de apă bidistilată. După răcirea soluției de surfactant, se adăugă 5 ml soluție de amoniac 28%.
17 În soluția apoasă de surfactant se adăugă 0,7463 ml N-butildietanol amină. Un amestec
de 5 ml tetraetil ortosilicat și 85...185 μl tri sec-butoxid de aluminiu se adaugă în vasul de
19 reacție, în picătură, sub agitare, în atmosferă de argon. Apariția precipitatului alb prin reacțiile
de hidroliză și condensare ale precursorilor de siliciu și aluminiu este vizibilă după câteva
21 minute. Amestecul de reacție 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
23 la 150°C și presiune autogenă, timp de 72 h. Precipitatul obținut se separă, se spală cu soluție
HCl 5M (150 ml) și apă bidistilată fierbinte (2 l), pentru îndepărtarea parțială a surfactantului,
25 și se lasă să se usuce în aer, la temperatura camerei. Proba de aluminosilicat se calcinează
la 550°C, timp de 5 h, cu o viteză de încălzire de 1°C/min.

Exemplul 2

27 1,2 g bromură de cetil trimetilamoniu se dizolvă, prin încălzire la circa 50°C, în 60 ml
de apă bidistilată. După răcirea soluției de surfactant, se adăugă 5 ml soluție de amoniac 28%.
29 În soluția apoasă de surfactant, se adăugă 0,7463 ml N-butildietanol amină. Un amestec format
din 5 ml tetraetil ortosilicat și o soluție obținută prin dizolvarea 0,1125 g...0,2415 g sulfat de
31 aluminiu cristalizat cu 18 molecule de apă, într-un volum minim de apă, se adaugă în vasul
de reacție, în picătură, sub agitare. După câteva minute, se formează un precipitat alb.
33 Amestecul de reacție se lasă la maturat 24 h, la 40°C, după care se transferă într-un reactor
sub presiune și se supune unui tratament hidrotermal, la presiune autogenă, la 150°C, 24...72 h.
35 Precipitatul obținut se separă, se spală cu soluție HCl 5M (150 ml) și apă bidistilată fierbinte
(2 l), pentru îndepărtarea parțială a surfactantului, și se lasă să se usuce în aer, la temperatura
37 camerei. Proba de aluminosilicat se calcinează la 550°C, timp de 5 h, cu o viteză de încălzire
de 1°C/min.
39

Probele de aluminosilicat s-au investigat prin difracție de raze X la unghiuri mici,
41 $2\theta = 1,2...6,0^\circ$, cu o viteză de scanare de 0,5°/min, și un pas de 0,02°. Toate probele
sintetizate prin cele două proceduri au prezentat o structură ordonată 1D hexagonală a
43 porilor, caracteristică silicei de tip MCM-41, acestea prezentând trei reflexii Bragg (100),
(110) și (200).

În fig. 1a se prezintă o difractogramă de raze X la unghiuri mici, pentru aluminosilicații
mezostructurați cu diferite rapoarte atomice Si/Al, preparați conform procedurii descrise în
45 exemplul 1, în comparație cu silicea preparată în prezența N-butildietanol aminei.
47

RO 130218 B1

În fig. 1b se prezintă o difractogramă de raze X la unghiuri mici, pentru aluminosilicații mezostructurați cu diferite rapoarte atomice Si/Al, preparați conform procedurii descrise în exemplul 2.

În tabelul 1 sunt redați parametrii structurali pentru exemplele prezentate. Raportul atomic Si/Al se determină prin analiza cu raze X cu dispersia energiei (EDX), asociată cu investigarea la microscopul electronic de baleiaj, prin medierea compoziției din cinci zone diferite.

Aditivul N-butildietanol amină poate fi utilizat în obținerea aluminosilicaților, fără a fi afectat aranjamentul ordonat al porilor. În cazul utilizării acestuia în sinteza silicei de tip MCM-41, se constată obținerea unei ordonări a porilor pe distanțe scurte, caracterizată de o singură reflexie Bragg.

Tabelul 1

Parametrii structurali ai unor probe de aluminosilicați preparați 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)
AIMCM-41; Si/Al = 29	$Al(^sBuO)_3$, 72 h	39,365	23,122	20,037	45,454	15,65
AIMCM-41; Si/Al = 42	$Al(^sBuO)_3$, 72 h	39,684	23,376	20,330	45,823	17,62
AIMCM-41; Si/Al = 22	$Al_2(SO_4)_3$, 24 h	39,060	22,991	20,250	45,103	18,50
AIMCM-41; Si/Al = 54	$Al_2(SO_4)_3$, 72 h	40,072	23,540	20,248	46,271	19,67

a_0 - parametrul structural, $a = 2 d_{100}/\sqrt{3}$; t - grosimea peretelui, $t = a_0 - d_{BJH}$

Caracteristicile texturale se determină prin analiza izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului, înregistrate la temperatura azotului lichid. Valorile suprafeței specifice se calculează cu metoda BET, în domeniul presiunilor relative $P/P_0 = 0 \dots 0,30$, distribuția dimensiunilor porilor se determină prin utilizarea modelului Barrett-Joyner-Holenda (BJH).

În fig. 2 se prezintă o izotermă de adsorbție-desorbție a unui aluminosilicat mezostructurat preparat conform procedurii descrise în exemplul 1, și este inserată distribuția BJH a dimensiunii porilor, calculată din ramura de desorbție a izotermei.

În fig. 3 se prezintă o izotermă de adsorbție-desorbție a unui aluminosilicat mezostructurat, cu un raport atomic Si/Al = 22 obținut conform procedurii descrise în exemplu 2, și este inserată distribuția BJH a dimensiunii porilor, calculată din ramura de desorbție a izotermei.

În tabelul 2 se prezintă caracteristicile texturale ale probelor de aluminosilicați mezostructurați, conform procedurii descrise în exemplele 1 și 2.

RO 130218 B1

Tabelul 2

Suprafața specifică, diametrul mediu al porilor și volumul total al porilor pentru aluminosilicații mezostructurați preparați conform procedurii descrise în exemplele 1 și 2

Aluminosilicat; raportul molar Si/Al determinat din EDX	Precursor de Al, durata tratamentului hidrotermal	S_{BET} (m^2/g)	d_{BJH} (Å)	V_{por} (cm^3/g)
AIMCM-41; Si/Al=29	$\text{Al}(\text{tBuO})_3$, 72 h	816	2,98	0,80
AIMCM-41; Si/Al=42	$\text{Al}(\text{tBuO})_3$, 72 h	970	2,82	1,28
AIMCM-41; Si/Al=42	$\text{Al}(\text{tBuO})_3$, 48 h	1037	2,82	1,41
AIMCM-41; Si/Al=22	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 24 h	728	2,66	0,88
AIMCM-41; Si/Al=54	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 72 h	806	2,66	1,15

Probele sintetizate în condiții similare, fără utilizarea aditivului, din precursor de aluminiu, tri sec-butoxid de aluminiu, au prezentat un diametru mediu al porilor de 2,50 nm, calculat din ramura de desorbție a izotermei (S. Nastase, L. Bajenaru, C. Matei, R. A. Mitran, D. Berger, *Ordered mesoporous silica and aluminosilicate-type matrix for amikacin delivery systems*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **182**, 2013, 32-39). 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.

RO 130218 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unor aluminosilicați mezostructurați, utilizați drept adsorbanți pentru substanțe organice, **caracterizat prin aceea că** se amestecă bromură de cetil trimetilamoniu ca surfactant la un pH bazic, utilizând amoniac, cu aditiv de N-butildietanol amină, iar apoi se adaugă precursor de siliciu, tetraetil ortosilicat și precursor de aluminiu, tri sec-butoxid de aluminiu sau sulfat de aluminiu, raportul precursor de Si/precursor de Al, cu valori în intervalul 30...70, după care amestecul de reacție rezultat se lasă la maturat 24 h, la 40°C, se supune unui tratament hidrotermal la 150°C, la presiune autogenă, un timp de 24...72 h, după care se separă, se spală, se calcinează la 550°C, un timp de 5 h, verificarea formării aluminosilicaților mezostructurați realizându-se prin difracție de raze X, la unghiuri mici, $2\theta = 1,2...6,0^\circ$, probele prezentând o structură ordonată 1 D hexagonală a porilor, și trei reflexii Bragg: (100), (110) și (200).
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** optimul compozițional al amestecului de reacție care generează caracteristici texturale ca suprafață specifică mare, ce variază între limitele 700...1050 m²/g, și diametrul porilor 2,60...2,98 nm este pentru un raport molar tetraetil ortosilicat/N-butildietanol amină egal cu 5.

(51) Int.Cl.
 B01J 29/89 (2006.01);
 C01B 33/20 (2006.01)

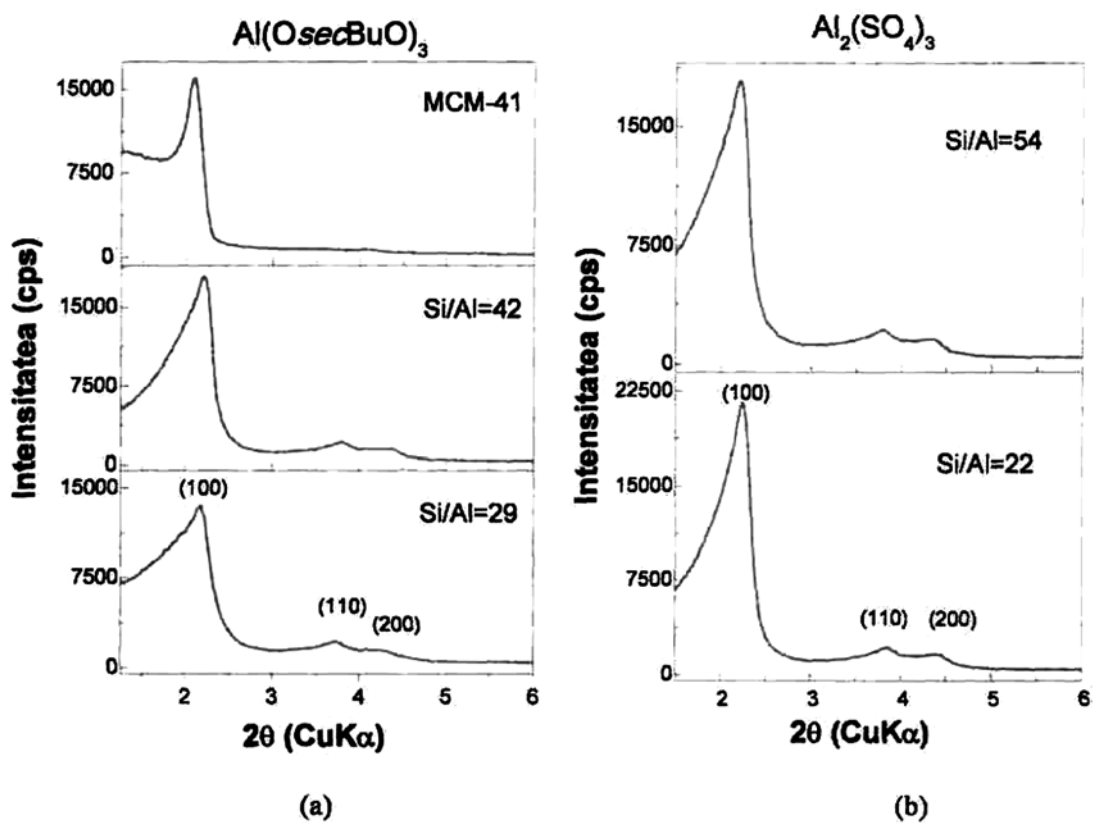


Fig. 1

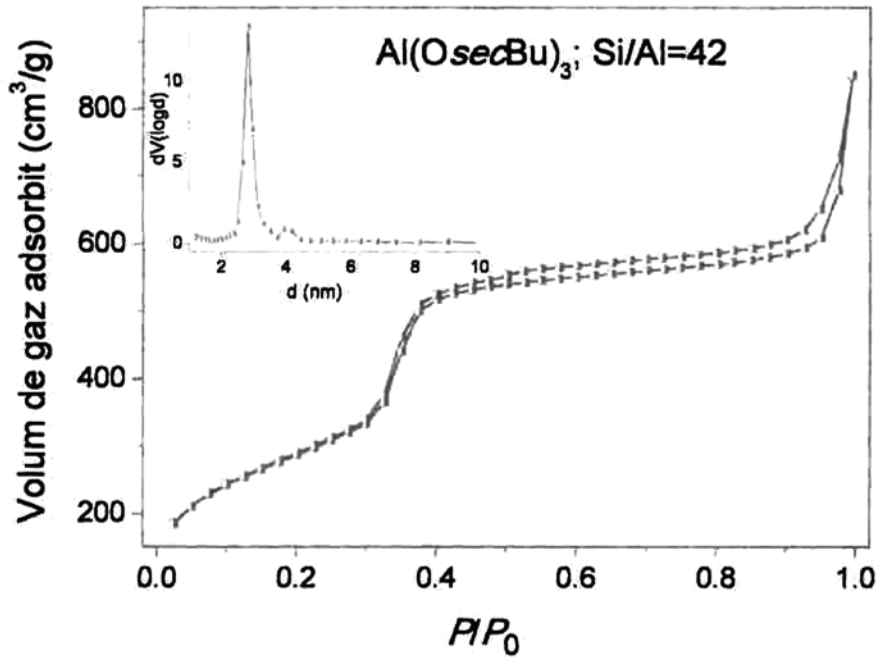


Fig. 2

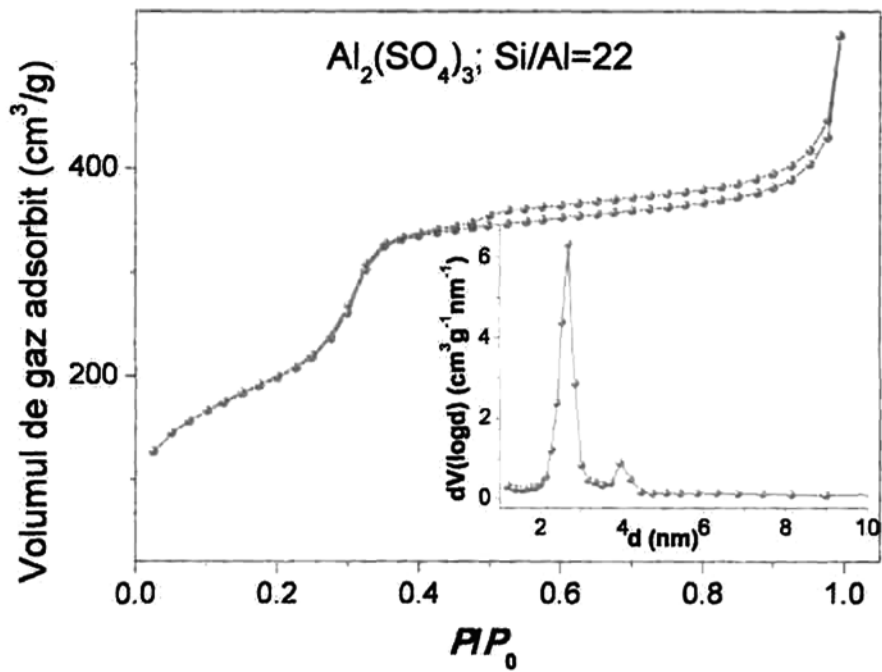


Fig. 3

