



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00401**

(22) Data de depozit: **06/06/2018**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2021** BOPI nr. **6/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2018 BOPI nr. **10/2018**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO**

(72) Inventatori:
• **DAVID ELENA, STR.I.L.CARAGIALE NR.1,
BL.A 41/I, SC.B, ET.1, AP.3,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **ȘTEFĂNESCU IOAN,
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**BRANDON J. O'NEILL, DAVID H. K.
JACKSON, JECHAN LEE, CHRISTIAN
CANLAS, PETER C. STAIR,
CHRISTOPHER L.MARSHALL, JEFFREY
W. ELAM, THOMAS F. KUECH, JAMES A.
DUMESIC AND GEORGE W. HUBER,
"CATALYST DESIGN WITH ATOMIC
LAYER DEPOSITION", ACS CATALYSIS
PUBLICATION 2015; RO 131956 (B1);
US 6051517 (A); R. L. PUURUNEN, A.
ROOT, P. SARV, S. HAUKKA, E. I.
IISKOLA, M. LINDBLAD, A. O. I. KRAUSE,
"GROWTH OF ALUMINIUM NITRIDE ON
POROUS SILICA BY ATOMIC LAYER
CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION",
APPLIED SURFACE SCIENCE, VOL. 165,
PP. 193-202, 2000**

(54) **MATERIAL ZEOLITIC MEZOPOROS ȘI PROCEDEU
DE FUNCȚIONALIZARE A MATERIALULUI ZEOLITIC**



RO 132851 B1

1 Invenția se referă la un material zeolitic mezoporos cu activitate catalitică ridicată și
la un procedeu de funcționalizare a acestuia.

3 Există o gamă largă de materiale nanoporoase anorganice și aceste materiale pot
avea o structură neordonată, cum sunt argile și geluri de silice sau pot avea o structură
5 ordonată. Materialele poroase cu structura ordonată includ zeoliți și materiale asemănătoare
zeolitului și prezintă mai mult decât un nivel de porozitate în structură.

7 Este cunoscut din articolul "**Catalyst Design with Atomic Layer Deposition**",-
Brandon J. O'Neill, David H. K. Jackson, Jechan Lee, Christian Canlas, Peter C. Stair,
9 **Christopher L. Marshall, Jeffrey W. Elam, Thomas F. Kuech, James A. Dumesic, and**
George W. Huber - ACS Publication - 2015 proiectarea și sinteza materialelor catalitice
11 prin depunerea unui strat atomic, crearea de materiale cu o distribuție controlată a dimen-
siunii, compoziției și activității catalitice, selectivitate și stabilitate într-o varietate de condiții,
13 de exemplu, temperatura ridicată pentru a elucidă mecanismele de reacție și proprietatea
structurii unui catalizator.

15 De asemenea, este cunoscut din brevetul **RO 131956 (B1)** un procedeu de sinteză
a zeoliților de tip X din fracția oxidică din cenușă,procedeu constă în separarea fracției
17 oxidice de cenușă, amestecarea acesteia cu NaOH, pentru a rezulta un amestec care este
macinat și tratat termic la o temperatura de aproximativ 500°C, după care amestecul este
19 răcit și transformat într-o pulbere fină care este dispersată în continuare în apă sărată, în
timp ce se agită, la o temperatură de 25...45°C timp de 4 zile și apoi faza solidă - zeolitul -
21 este separată, spălată și uscată la o temperatura de 80°C.

23 Este cunoscută din cererea de brevet **US 6051517 (A)** o sită moleculară pentru sepa-
rarea materialelor la scara moleculară, obținută pentru a bloca total sau parțial regiuni între
cristalele de zeolit pentru a inhiba transferul de molecule mai mari prin membrana, dar fără
25 blocarea sau inhibarea substanțială a transferului de molecule mici prin porii din structura
cristalină.

27 Este cunoscut din articolul "**Growth of aluminium nitride on porous silica by**
atomic layer chemical vapour deposition,R.L.Puurunen, Aroot, Psarv, Shaukka,
29 **E.Iiskola, Mlindblad, A.O.IKrause, Applied Surface Science,Volume 165, 12 September**
2000, Pages 193-202 faptul nitrura de aluminiu depusă pe silice poroasă și precursori de
31 amoniac și trimetilaluminu prin depunere chimică de vapori ALCVD din strat atomic crește-
rea în trei cicluri de reacție a fost investigată cantitativ prin analize elementare, iar produsele
33 de reacție de suprafață au fost identificate prin măsurători RMN, în grupări Si - Me și în
reacția amoniacului care a înlocuit grupările metil legate de aluminiu cu grupări amino.

35 Materialele micro și mezoporoase pot fi descrise ca materiale care au o structură de
pori, care pot găzdui diferite alte specii. Porii cu diametre libere mai mici de 2 nm se numesc
37 micropori, și cele în intervalul de la 2 până la 50 nm mesopori. [**L. B. McCusker et al., Pure**
Appl. Chem. 2001, 73, 381-394]. Zeoliții și materiale de tip zeolit sunt materiale cristaline
39 bazate pe o structură de rețea tridimensională de tetraedre. În general tetraedrele conțin
siliciu, aluminiu și oxigen, iar în interiorul porilor conțin cationi interschimbabili, apă și/sau alte
41 molecule. Structura de rețea poate conține cuști, cavități sau canale legate, care sunt drepte
și în care pot pătrunde molecule de dimensiuni mici. Limitarea dimensiunii porilor este aproxi-
43 mativ între 0,3 și 1 nm în diametru. Pentru că proprietățile lor poroase sunt unice, zeoliții sunt
folosiți într-o varietate de aplicații cu o piață globală de câteva milioane de tone pe an.
45 Utilizările majore ale zeoliților sunt în petrochimie pentru procese catalitice precum cracarea,
hidrocracarea, alchilarea, izomerizare, în procese de schimb cationic (tratate și purificare
47 apă), în separări moleculare, în purificare gaze și solvenți. Zeoliții mesoporoși au în plus față

de micropori, o porozitate secundară compusă din mesopori neregulați și au de exemplu aplicații ca și catalizatori deoarece prezența mezoporilor este importantă în aplicații catalitice. Acești pori de dimensiuni mai mari facilitează difuziunea unor molecule mai mari în interiorul cristalelor de zeolit. Zeoliții mesoporoși pot fi obținuți folosind tehnica de replicare, prin care porii zeolitul sunt măriți în interior utilizând diferite tipuri de șabloni de carbon [Jacobsen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, **112**, 7116-7117; Kim et al., *Chem. Mater.* **2003**, **15**, 1932-1934; Y. Tao et al., *J. Phys. Chem. B* **2003**, **107**, 10974-10976].

O altă abordare pentru construirea materialelor poliporoase implică legarea unităților de construcție microporoase în materiale care sunt ordonate la mezoscală. Zeoliții sunt exemple de astfel de materiale ordonate ierarhic, capabile să reziste la temperaturi mai ridicate și să combine avantajele materialelor micro și mezoporoase.

Când aluminiul înlocuiește siliciul într-o structură zeolitică tetraedrică, este necesar un cation pentru a satisface o sarcină în plus a ionului de Al. Dacă acest cation este un proton (caz destul de des întâlnit), protonul este un acid Bronsted puternic. Astfel, creșterea raportului Al/Si (sau scăderea raportului Si/Al) în cadrul zeolitelor mărește numărul de situri acide, dacă toate siturile de cationi sunt populate de protoni. Cu toate acestea, fiecare stare acidă devine un sit Bronsted oarecum mai slab, pe măsură ce populația de protoni crește. Acest lucru se datorează aglomerării protonilor în porii zeoliților. Aciditatea Lewis datorată aluminiului într-un zeolit, în general, rezultă din aluminiu extra-rețea, care se găsește depozitat în cavitățile materialului poros, și nu Al-ului inclus în rețeaua tetraedrică. Suprafața expusă de aluminiu este dată de aluminiu, care nu este legat tetraedral în rețea. Acest lucru poate fi văzut prin existența de insule (zone) de Al_2O_3 adesea dispersate în structura porilor de zeolit, dar poate apărea și pe exteriorul cristalelor de zeolit sau chiar la gurile porilor. Aluminiu din extra-rețea rezultă de multe ori din procesul de sinteză prin care excesul de aluminiu în amestecul de sinteză nu se încorporează în cristalele de zeolit și rămâne în afara rețelei. Stratul de aluminiu suplimentar poate fi, de asemenea, creat prin diferite tehnici, cum ar fi tratarea zeolitelor cu vapori de substanțe precursore volatile pentru a îndepărta Al din rețea și a-l fixa în structura de pori. Acest procedeu este utilizat pentru a crește raportul Si/Al de zeolit și pentru obținerea de materiale cu proprietăți catalitice specifice pentru reacțiile de cracare. În general, aciditatea Lewis este mult mai slabă în zeoliți decât aciditatea Bronsted.

Atunci când raportul Si/Al crește, sau scade selectivitatea se modifică. Zeoliții cu conținut mai redus de siliciu și structura poroasă, care nu favorizează formarea precursorilor de cocs în cavitățile lor, pot conduce la catalizatori foarte promițători pentru reacțiile catalizate acid. Pentru utilizarea materialelor nanoporoase în aplicații catalitice, aceste materiale trebuie să fie funcționalizate. În rețeaua de silicați, introducerea de elemente trivalente cum ar fi aluminiu, fier, galiu (dar nu numai aceste elemente) generează o deficiență în ceea ce privește încărcarea pozitivă în rețeaua oxidică ce trebuie compensată de cationii prezenți în pori. Compensarea sarcinii cu un proton generează aciditate Brønsted în material. Conversia unui zeolit sintetizat într-un zeolit cu aciditate Brønsted poate fi obținută pe diferite căi. Când sarcina rețelei este compensată prin cationi organici, urmând o etapă de calcinare pentru a elimina moleculele organice, zeolitul sintetizat se convertește într-un zeolit acid. Cationul de metal alcalin sau metal alcalino-pământos poate fi înlocuit cu protoni printr-un proces de schimbare de cationi, utilizând o sare de amoniu/sau soluție amoniacală și apoi îndepărtarea ionului de amoniu prin încălzire sau prin contactarea zeolitelor cu acid diluat. Schimbarea de cationi cu cationi multivalenți, cum ar fi un metal trivalent (M^{3+}) urmată de calcinare este o altă metodă care poate genera stări acide Brønsted într-un zeolit. Materialele mezoporoase au adesea insuficiente stări de aciditate Brønsted, care să le permită utilizarea cu eficiență ridicată în aplicații catalitice. Acest dezavantaj urmărește să-l corecteze această invenție.

RO 132851 B1

1 Pentru a îmbunătăți aciditatea Brönsted și implicit activitatea catalitică pot fi folosite mai
2 multe tipuri de modificări. Acestea urmăresc să îmbunătățească porozitatea și chimia supra-
3 feței. Modificările zeolitelor realizate post-sinteza includ tehnici pentru a controla aciditatea
4 și forma de selectivitate în structură specifică zeolitică. Există trei tipuri principale de modi-
5 ficări post-sinteză care pot fi aplicate la un zeolit:

6 - modificarea structurală în care raportul $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ în rețea (unde M = Al sau un alt
7 cation metalic trivalent) este înlocuit, rezultând o schimbare a acidității;

8 - modificarea suprafeței cristalului de zeolit pentru a adapta mărimea deschiderii
9 porilor;

10 - modificarea porilor interni care blochează sau modifică stările de aciditate sau
11 restricționează diametrul porilor interni.

12 Dacă materialul este utilizat în aplicații catalitice atunci trebuie să se mențină o
13 suficientă integritate structurală. Există mai multe modalități de scădere a conținutului de
14 aluminiu a unui zeolit, de exemplu prin tratare cu abur, leșiere cu acid sau contactarea zeoli-
15 tului cu un agent de complexare aluminiu, cum ar fi de exemplu, etilen diamină tetraacetat. Pe
16 de altă parte, pentru îmbunătățirea conținutului în elemente trivalente, cum ar fi Al^{3+} există
17 mai multe opțiuni. Se utilizează de obicei tehnica de aluminare a zeoliților, dar și alte ele-
18 mente trivalente pot să fie încorporate în materiale nanoporoase într-un mod similar. Inclu-
19 derea elementelor trivalente direct în timpul procesului de cristalizare a zeolitului este uneori
20 destul de dificilă. În zeoliți cu conținut de silice ridicat, activitatea catalitică acidă este limitată
21 din cauza procentului redus de elemente trivalente, în special aluminiu, încorporat în timpul
22 cristalizării zeolitului. O cotă mai mare de activitate pentru zeoliți poate fi realizată prin intro-
23 ducerea de elemente trivalente în rețeaua de zeolit, în particular atomi de aluminiu, într-o
24 operație realizată după etapa de sinteză. Mai multe metode au fost folosite pentru a
25 încorpora elemente trivalente, cum ar fi aluminiu sau alt element, în zeoliți cu conținut ridicat
26 de silice [R. SZostak, in H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen (Eds.),
27 *Introduction to Zeolite science and practice*, Stud. Surf. Sci. catal. 58, Elsevier, 1991,
28 pp. 153-19]. O metodă este bazată pe tratament hidrotermic al materialului zeolitic, utilizând
29 o soluție apoasă de aluminat. Zeolitul care urmează să fie aluminat este tratat cu o soluție
30 apoasă de sare de aluminat sub condiții hidrotermice. Aluminatul reacționează cu grupările
31 silanol ale hidroxidului în interiorul canalelor de zeolit. Uneori un atom de aluminiu este intro-
32 dus într-un post vacant al structurii tetraedrice, unde înlocuiește un atom de siliciu. De
33 exemplu, activitatea zeolitului pentru reacții de cracare poate fi îmbunătățită prin tratarea cu
34 soluție de aluminat de sodiu într-o autoclavă [Gunter H. Kuhl, in J. Weitkamp, L. Puppe
35 (Eds) *Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications*, Springer, 1999,
36 pp 81-179].

37 Tratamentul cu vapori de halogenuri de aluminiu este o altă modalitate de încorporare
38 a aluminiului în zeoliți. De exemplu prin tratarea unui zeolit cu un conținut ridicat de siliciu cu
39 vapori de halogenuri la temperatură ridicată (500-600°C), atomii de aluminiu iau locul
40 atomilor de Si în rețeaua zeolitului [R. L. Pruunen et al., *Applied Surface Science*
41 **2000,165,193-202**]. Printr-o astfel de metodă, o considerabilă cantitate de aluminiu este, de
42 asemenea, încorporată în pori, în exteriorul rețelei zeolitului. Introducerea aluminiului poate
43 fi obținută prin reacția grupărilor silanol cu AlCl_3 sau printr-o reacție de substituție a atomilor
44 de siliciu din cadrul rețelei zeolitice cu atomi de aluminiu furnizați de un precursor de
45 aluminiu. Situri cu caracter puternic acid, atât Brönsted cât și Lewis sunt generate împreună
46 printr-o astfel de metodă și au o rezistență normală.

Acoperirea cu AlO_x , a porilor zeolitului este o altă posibilă metodă de introducere de aluminiu în masa zeolitului. Diferite moduri de încorporare post-sinteză a elementului trivalent, cum ar fi aluminiu, în materiale mezoporoase ordonate, precum aluminarea după sinteza materialelor cu conținut ridicat de siliciu oferă în principiu avantaje față de încorporarea directă în timpul procesului de sinteză. Aluminiu interferă de multe ori cu etapa de ordonare în timpul procesului de formare a materialului mezoporos ordonat. Accesibilitatea la stările active de aluminiu încorporat în timpul sintezei poate fi limitat, datorită blocării porilor. În încorporarea de elemente trivalente, cum ar fi aluminarea post sinteză, provocarea este de a obține o bună dispersie și distribuție uniformă a elementelor trivalente, cum este aluminiu, în toți mezoporii din material. Reactivii de aluminiu când vin în contact cu o silice mezoporoasă ordonată tind să reacționeze și Al să fie depozitat în deschiderile porilor. Tehnici care pot dispersa lent și uniform elementele trivalente, cum este aluminiu în materiale mesoporoase sunt de mare interes, în literatura de specialitate [Alexandre Vimont, Jean-Michel Goupil, Jean-Claude Lavalley, et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128 (10), pp. 3218-3227; Guan, L.C. et al., "*Bimodal Pore Size Mesoporous MCM-48 Prepared by Post-Synthesis Almination*", *J. Phys. Sci.*, 2006, vol. 17, No. 1, pp. 65-75; Herrera, J.E. et al., "*Synthesis of Nanodispersed Oxides of Vanadium, Titanium, Molybdenum, and Tungsten on Mesoporous Silica Using Atomic Layer Deposition*", *Topics in Catalysis*, 2006, vol. 39, Nos. 3-4, pp. 245-255; Du, G.D. et al., "*Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Highly Dispersed Vanadium Grafted SBA-15 Catalyst*", *J. Catal.*, 2008, Elsevier, vol. 253, pp. 74-90] unde sunt prezentate date de creștere a conținutului de aluminiu în materiale mezoporoase de exemplu, MCM-41, într-o etapă post-sinteză, utilizând o silice pură precum MCM-41 și de exemplu ca sursă de aluminiu izopropoxid de aluminiu ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$), aluminat de sodiu (NaAlO_2). Structura, stabilitatea termică și aciditatea materialelor poroase rezultate au fost investigate și comparate cu Al-MCM-41 preparat prin sinteză hidrotermală directă. În funcție de metoda de preparare, aria de suprafață, diametrul porilor, gradul de cristalinitate și stabilitate termică a Al-MCM-41 s-a constatat că au scăzut odată ce conținutul de Al a crescut. Referințele bibliografice enumerate scot în evidență posibilitatea încorporării de elemente trivalente, în particular aluminiu, în materiale bazate pe silice mezoporoasă.

Metodele aplicate în prezent necesită utilizarea unui mediu apos sau organic sau solvenți în stare supercritică. Utilizarea reactivilor în stare de vapori pare să fie o soluție mai puțin reușită.

Îmbunătățirea metodei de depunere chimică din stare de vapori (CVD), conform invenției asigură depunerea elementului trivalent în special pe suprafața și în interiorul porilor, prin depunerea de straturi uniforme și subțiri pe suprafață. Grosimea stratului depus poate fi controlat prin numărul de straturi depuse. Deoarece aceasta este o tehnică de depunere strat-cu-strat, ea produce straturi de grosime uniformă, bine controlate și tehnologia se bazează în principal pe reacții de suprafață. Mecanismul de control al suprafeței se bazează pe saturația efectuată prin reacția de suprafață între substrat și precursor, ceea ce presupune utilizarea de precursori cu reactivități diferite. Rata de creștere a materialului depus este proporțională cu numărul de cicluri de reacție în loc de concentrația reactantului sau timpul de contact.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă în îmbunătățirea metodei de depunere chimică strat-cu-strat din stare de vapori a elementului trivalent (Al^{3+}) pe suprafața și în interiorul porilor zeolitului utilizat ca suport obținut din reciclarea de deșeuri industriale zgură, cenușă etc.

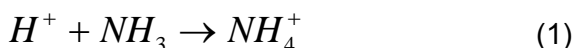
RO 132851 B1

1 Utilizarea și de alte materiale micro și mezoporoase, obținute de exemplu din reci-
2 clarea de deșuri industriale (zgura, cenușa) în locul silicelor mezoporoase de sinteză
3 precum MCM-41 sau zeoliți sintetizați din substanțe pure din punct de vedere chimic (precum
4 silicat de sodiu și aluminat de sodiu). Acestea din urmă nu conțin în compoziție și alte
5 elemente ca și impurități, comparativ cu cele obținute din deșuri și ca urmare activitatea
6 catalitică nu poate fi influențată.

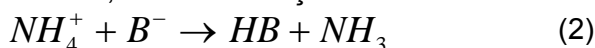
7 Îmbunătățirea metodei de depunere chimică conform invenției prin utilizarea de
8 reactivi a căror dimensiune moleculară să fie potrivită cu dimensiunea porilor materialului
9 mezoporos utilizat ca substrat, cu un grad de evaporare ridicat la temperatura mai scăzută
10 (cum este $AlCl_3$). De asemenea controlul dimensiunii grosimii stratului depus prin numărul
11 de straturi depuse luând în considerare pentru calcul dimensiunea moleculară a reactivului
12 utilizat și considerând ca fiecare strat depus este monomolecular. Utilizarea ca material
13 suport a zeolitului obținut din cenușă, conform invenției, conținând cantități reduse de fier
14 ($Fe_2O_3 \approx 0,14\%$) un alt element trivalent care poate aduce stări acide suplimentare și astfel
15 să contribuie la creșterea activității catalitice a materialului poros.

Invenția este descrisă mai jos în corelație cu fig. 1...4.

17 Materialul nanoporos (1) conform invenției, (fig. 1) mai întâi, este supus unui
18 pretratament pentru a aduce suprafața într-o stare reactivă. Acest lucru este efectuat în mod
19 tipic prin tratament termic (2). Etapa de pretratament termic este menținută până ce mole-
20 culele de apă sau alți reactanți adsorbiți sunt total îndepărtați. Se utilizează în acest scop o
21 stripare continuă cu un gaz inert (N_2 , Ar), concomitent cu încălzirea materialului la o
22 temperatură de 105...120°C. Sistemul experimental utilizat este prezentat în fig. 2. După
23 întreruperea secvenței de tratament termic și aducerea sistemului la temperatura camerei,
24 gazul inert remanent din sistem este evacuat prin vidarea sistemului la o valoare de minimum
25 10^{-2} tori. Etapa 1 a funcționalizării materialului constă într-o reacție de saturare cu un reactant
26 gazos, fig. 1, poziția (3) (reactantul 1 este un compus metalic volatil) care reacționează cu sit-
27 urile reactive de pe suprafața suportului. Durata de acțiune a compusului metalic asupra
28 suportului este cuprinsă între 4...8 min, timp în care suprafața este saturată cu speciile
29 metalice adsorbante. Ulterior, reactantul rămas nereacționat și în exces, precum și posibili
30 produși de reacție gazoși sunt îndepărtați din sistem printr-o purjare cu gaz inert și evacuați
31 din sistem, fig. 1, poziția (4). Urmează etapa a II-a de tratament, în care se utilizează
32 reactantul 2, un donor de protoni. În etapa a II-a, durata de acțiune a reactantului 2 asupra
33 suportului este constantă (3 min), timp în care stările active de pe suprafața sunt saturate cu
34 speciile reactantului 2 care sunt adsorbite. Secvențele procesului de funcționalizare a
35 materialului zeolitic sunt prezentate sechematic în fig. 3. Ca reactant 1 a fost utilizată clorura
36 de aluminiu, reactant metalic care sublimază la temperatura de 180°C și se transformă în
37 vapori, iar ca reactant 2 s-au utilizat ioni de amoniu, generați din amoniac gaz și vapori de
38 apă conform reacției:



și care sunt ioni cu aciditate medie și reacționează cu stările acide Brønsted, în calitate de
41 donator de protoni, activându-le, conform reacției:



43 Stările acide Brønsted, așa cum s-a precizat sunt generate de ionii metalului trivalent
44 din rețeaua zeolitului, precum și de cei din extra-rețea, acestea legând protoni se activează
45 și totodată lasă libere și stările acide Lewis, care sunt generate de ionii metalului trivalent din
46 extra-rețea, legați pe suprafața sau care sunt prezenți în interiorul porilor, sporind astfel aci-
47 tatea materialului și implicit activitatea catalitică a materialului zeolitic. Prin depunerea de
metal trivalent pe suprafața și în porii materialului (în etapa 1 de tratament) și prin activarea

RO 132851 B1

stărilor acide Brønsted prin reacția cu ioni de amoniu în etapa 2, materialului zeolitic mezoporos îi sunt activate stări acide Brønsted și Lewis, care sunt responsabile de creșterea activității catalitice a materialului rezultat și constituie elementul principal de noutate al prezentei invenții. Fig. 4 prezintă materialul zeolitic funcționalizat, rezultat conform prezentei invenții. Controlul cantității de aluminiu introdus suplimentar în masa zeolitului s-a făcut prin determinarea cantitativă a conținutului de Si și Al și a raportului Si/Al pentru materialul inițial și cel rezultat după tratament (tabelul 1). În materialul zeolitic inițial acest raport a fost Si/Al = 2,62. Prin depunerea de metal prin utilizarea de compus metalic volatil, precum AlCl ₃ , acest raport a scăzut în intervalul, Si/Al = 1,25-1,34, ceea ce pune în evidență o creștere a conținutului de aluminiu în masa zeolitului.	1
Exemplu de realizare a invenției	11
Procesul în conformitate cu schema prezentată în fig. 1, constă în următoarele etape:	13
1. Utilizarea de material zeolitic mezoporos obținut din fracția oxidică separată din cenușa zburătoare;	15
2. Tratament termic al materialului zeolitic la temperatura cuprinsă în intervalul 105-150°C, sub curent de gaz inert (80 ml/min) timp de 4 h, pentru îndepărtarea umidității și a altor compuși adsorbiți, răcirea materialului până la temperatura camerei sub curent de gaz inert (80 ml/min) și vidarea sistemului până la o presiune de $\approx 10^{-2}$ tori, pentru eliminarea gazului remanent;	17
3. Saturarea materialului zeolitic prin reacția cu reactantul 1, într-un proces ciclic la temperatura de 200°C, reactantul 1 constând dintr-un compus metalic volatil;	19
4. Evacuarea reactantului 1 în exces și a produșilor secundari rezultați și aducerea materialului la temperatura camerei prin purjare cu gaz inert (80 ml/min);	21
5. Saturarea materialului zeolitic prin reacția cu reactantul 2, constând dintr-un compus nemetalic donator de protoni, la temperatura de 100°C;	23
6. Evacuarea reactantului 2 în exces și a produșilor secundari rezultați și aducerea materialului până la temperatura camerei prin purjare cu gaz inert (80 ml/min);	25
7. Produs final - Material zeolitic funcționalizat cu activitate catalitică ridicată datorată introducerii suplimentarea de metal trivalent care determină creșterea numărului de stări acide în masa materialului și activarea acestor stări;	27
Avantajele conform invenției se referă la:	29
- îmbunătățește metoda de depunere chimică din stare de vapori (CVD);	31
- asigură depunerea elementului trivalent în special pe suprafața și în interiorul porilor, prin depunerea de straturi subțiri și uniforme;	33
- grosimea stratului depus poate fi controlat prin numărul de straturi depuse;	35
- rata de creștere a materialului depus este proporțională cu numărul de cicluri de reacție, în loc de concentrația reactantului sau timpul de acțiune;	37
- grad de acoperire > 95-98%, atât în interiorul porilor cât și în jurul particulelor;	39
- adeziune excelentă datorată legăturilor chimice de suprafață realizate;	41
- posibilitatea depunerii la temperatură mai scăzută prin utilizarea de compuși metalici volatili la temperatura $\approx 200^\circ\text{C}$;	43
- stratul depozitat poate fi realizat atât pentru materiale amorfe cât și cristaline;	45
- stratul depus poate fi limitat de procesul de saturare prin chimiosorbție, urmat de reacția de schimb cationic și reacția chimică de suprafață.	47
Utilizarea ca suport și de alte materiale micro și mezoporoase obținute de exemplu din reciclarea de deșeuri industriale (zgura, cenușa) în locul silicelor mezoporoase de sinteză precum MCM-41 sau zeoliți sintetizați din substanțe pure din punct de vedere chimic (precum silicat de sodiu și aluminat de sodiu) așa cum se prezintă în literatură.	49

RO 132851 B1

În concordanță cu prezentul exemplu, proba de zeolit obținut din cenușa zburătoare, cu raportul Si/Al = 2,62 a fost supusă procesului de funcționalizare. În acest scop 350 g de zeolit au fost cântărite și introduse în reactor (fig. 2), construit din oțel inoxidabil și cu posibilitate de încălzire până la 1000°C, prin plasarea lui într-un cuptor electric cu control al temperaturii și a ratei de creștere a temperaturii. În prima serie de experimente, zeolitul a fost menținut timp de 3 h la temperatură de 150°C, sub flux de gaz inert (N₂/Ar) ≈ 60-80 ml/min pentru îndepărtarea umidității și a altor compuși adsorbiți. În următoarea fază zeolitul a fost supus la cicluri de depunere de metal din stare de vapori la temperatura de 200°C. În acest scop, o cantitate de 250 g, reactant 1, în speța AlCl₃, a fost introdus la temperatura camerei în sistem (reactant 1 -precursor). Rezervorul cu reactantul este încălzit electric sub control al temperaturii. Ilustrarea schematică a etapelor de depunere de metal, utilizând un compus metallic și un compus nemetalic este prezentată în fig. 3, iar fig. 4 prezintă produsul final obținut.

S-au utilizat diferite tipuri de cicluri după cum urmează:

Ciclul 1

Cicluri constând în expunerea timp de 8 min la vapori de AlCl₃ sub un debit de gaz inert de 60 ml/min, cu o perioadă de evacuare de 4 min sub un debit de gaz inert de 80 ml/min, urmat de 5 min expunere la vapori de apă și amoniac, la un debit de 60 ml/min (30 ml apă + 30 ml NH₃) cu 4 min evacuare sub un debit de gaz inert de 80 ml/min. Ciclul complet a fost repetat de 4, 8 respectiv 12 de ori (Z₄, Z₈, respective Z₁₂).

Ciclul 2

Cicluri constând în expunerea timp de 6 min la vapori de AlCl₃ sub un debit de gaz inert de 60 ml/min, cu o perioadă de evacuare de 3 min sub un debit de gaz inert de 80 ml/min, urmat de 5 min expunere la vapori de apă și amoniac, la un debit de 60 ml/min (30 ml apă + 30 ml NH₃) cu 4 min evacuare sub un debit de gaz inert de 80 ml/min. Ciclul complet a fost repetat de 4, 8 respectiv 12 de ori (Z₄, Z₈, respective Z₁₂).

Ciclul 3

Cicluri constând în expunerea timp de 4 min la vapori de AlCl₃ sub un debit de gaz inert de 60 ml/min, cu o perioadă de evacuare de 2 min sub un debit de gaz inert de 80 ml/min, urmat de 5 min expunere la vapori de apă și amoniac, la un debit de 60 ml/min (30 ml apă + 30 ml NH₃) cu 4 min evacuare sub un debit de gaz inert de 80 ml/min. Ciclul complet a fost repetat de 4, 8 respectiv 12 de ori (Z₄, Z₈, respective Z₁₂).

Creșterea activității catalitice s-a constatat în reacția de procesare termocatalitică de biomasa reziduală pentru obținerea de bio-combustibili și aceasta nu poate fi explicată decât că se datorează întăririi stării acide a materialului zeolitic.

Introducerea de aluminiu în masa zeolitelui prin procesul post sinteză, este demonstrată prin determinarea raportului Si/Al a materialului inițial și după tratamentele de funcționalizare.

Datele obținute sunt prezentate în (tabelul 1).

Raportul Si/Al și conținutul de Si și Al corespunzător

Tabelul 1

Proba	Si/Al	Si(%)	Al(%)
Ciclul 1			
ZO	2,62	46,12	17,56
Z4	1,33	42,79	32,18

RO 132851 B1

Tabelul 1 (continuare)

Proba	Si/Al	Si(%)	Al(%)
Z8	1,27	40,88	32,05
Z12	1,25	40,57	32,38
Ciclul 2			
ZO	2,62	46,12	17,56
Z4	1,34	43,28	32,25
Z8	1,33	42,79	32,18
Z12	1,27	40,88	32,05
Ciclul 3			
ZO	2,62	46,12	17,56
Z4	1,62	43,96	27,13
Z8	1,48	43,52	29,41
Z12	1,34	43,28	32,25

Din datele prezentate în tabelul 1 se observă că ciclul 1 complet, repetat de 12 ori produce un material cu cel mai scăzut raport Si/Al de 1,25. Pe de altă parte, ciclurile 2 și 3, repetate de asemenea de 12 ori produc un material cu raport Si/Al de 1,27 și respectiv 1,34, valori apropiate de cea obținută cu primul ciclu. Ciclurile 1 și 2 complete, repetate de 4 și respective 8 ori conduc de asemenea la obținerea de materiale cu raportul $Si/Al \leq 1,33$, spre deosebire de ciclul 3 complet, repetat de 4 și respective 8 ori care conduce la materiale cu raportul Si/Al de 1,62 și respective 1,48, ceea ce înseamnă că o cantitate mai mică de aluminiu a fost introdusă în masa zeolitului și în consecință și o activitate catalitică mai scăzută pentru materialul zeolitic obținut. Se poate desprinde concluzia ca utilizarea ciclurilor 1 și 2 complete, repetate de 12 ori oferă cele mai favorabile condiții pentru introducerea celei mai mari cantități de aluminiu în masa de zeolit și determină implicit o activitate catalitică mai ridicată pentru materialul zeolitic rezultat.

RO 132851 B1

1

Revendicări

3

1. Material zeolitic mezoporos derivat din fracția oxidică separată din cenușă, **caracterizat prin aceea că**, are un raport Si/Al cuprins în intervalul 1,2...1,34, obținut prin introducerea de Al suplimentar, utilizând un proces post-sinteză.

5

7

2. Material zeolitic mezoporos conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, prezintă stări acide Brønsted și Lewis activate datorită depunerii metalului trivalent pe suprafață și în porii materialului și activării cu ioni de amoniu.

9

3. Procedeu de funcționalizare a materialului zeolitic definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

11

- pretratarea termică pentru a aduce suprafața în stare reactivă prin stripare cu un gaz inert N₂ sau Ar concomitent cu încălzirea materialului la o temperatură de 105-120°C;

13

- tratarea termică al materialului zeolitic la temperatura cuprinsă în intervalul 105...150°C, sub curent de gaz inert pentru îndepărtarea umidității și a altor compuși adsorbiți, răcirea materialului la temperatura camerei sub curent de gaz inert și vidarea sistemului la o presiune de $\approx 10^{-2}$ tori;

15

17

- funcționalizarea prin saturarea materialului zeolitic cu AlCl₃ la temperatura de 200°C; timp de 4...8 min;

19

- evacuarea AlCl₃ în exces și a produsilor secundari rezultați și aducerea materialului la temperatura camerei prin purjare cu gaz inert;

21

- saturarea materialului zeolitic cu un amestec de NH₃ și H₂O, ca donator de protoni la temperatura de 100°C, timp de 3 min;

23

- evacuarea amestecului în exces și a produșilor secundari rezultați și aducerea materialului la temperatura camerei prin purjare cu gaz inert, produsul final rezultat este un material zeolitic funcționalizat, cu activitate catalitică ridicată, datorată creșterii numărului de stări acide Brønstad și Lewis în masa materialului zeolitic mezoporos.

25

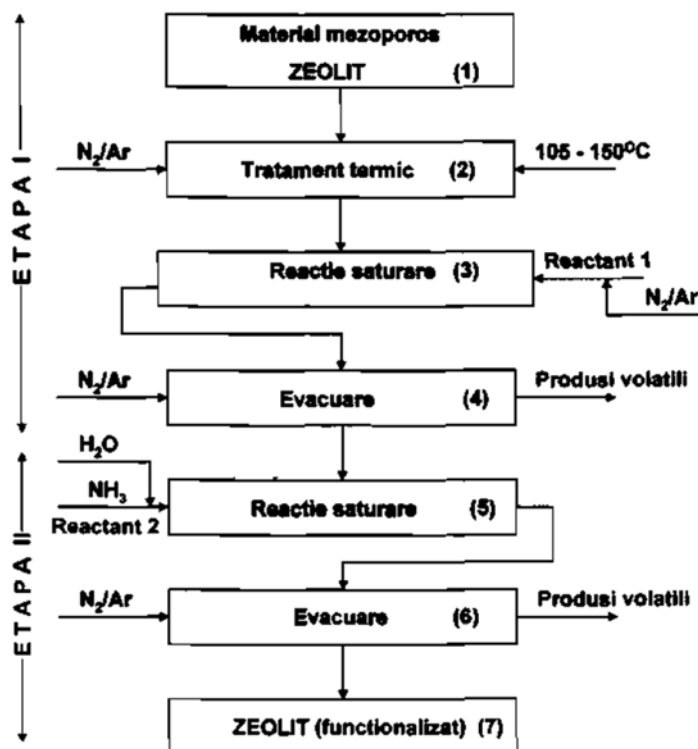


Fig. 1

(51) Int.Cl.

B01J 29/04 (2006.01);

B01J 20/30 (2006.01)

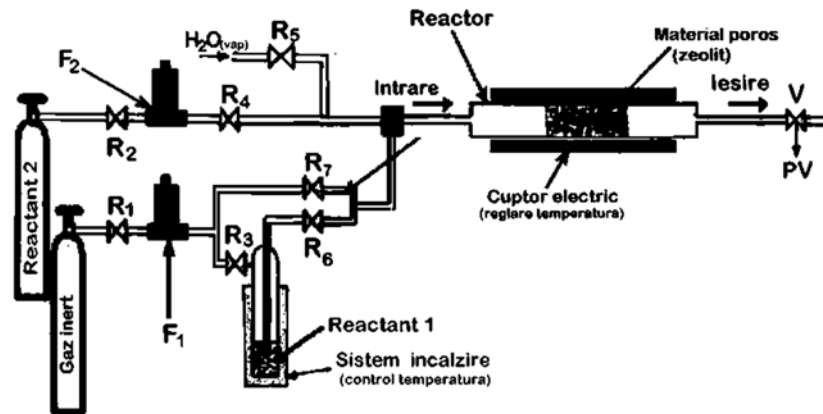


Fig. 2

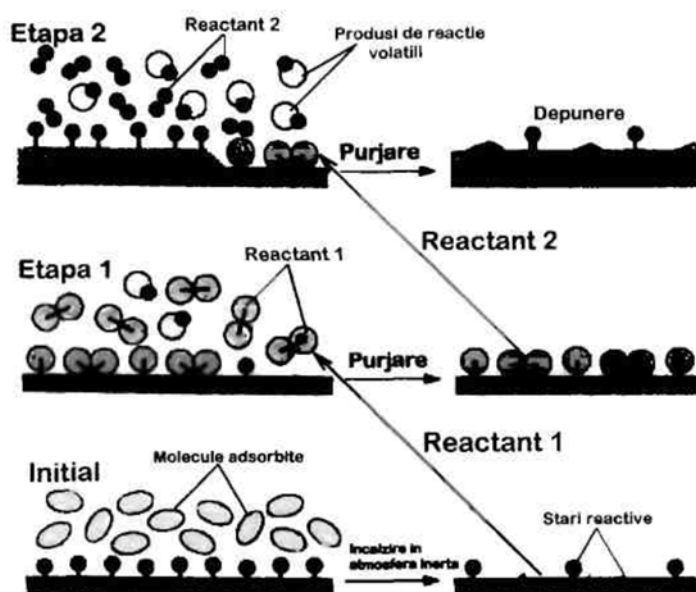


Fig. 3

(51) Int.Cl.

B01J 29/04 (2006.01);

B01J 20/30 (2006.01)

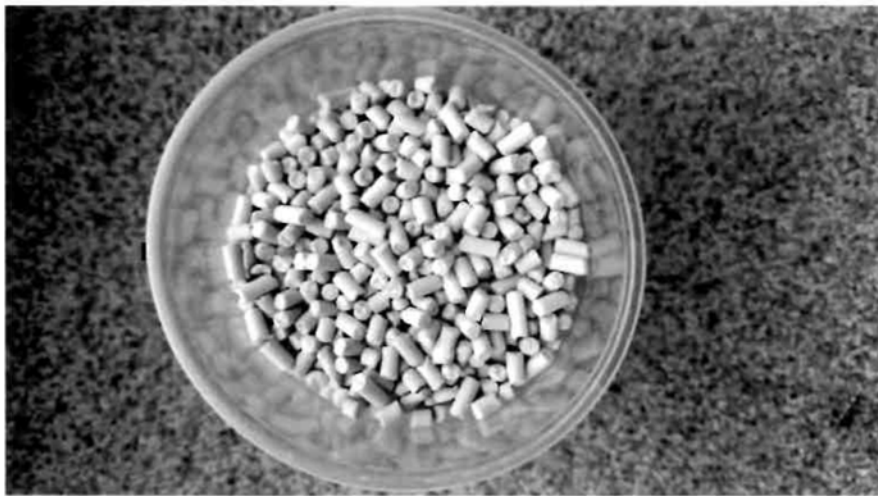


Fig. 4

