



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00516

(22) Data de depozit: 09/07/2018

(41) Data publicării cererii:
30/01/2020 BOPI nr. 1/2020

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI,
BD. PROF. DIMITRIE MANGERON NR.67,
IAȘI, IS, RO

• MUREȘAN EMIL IOAN,
STR. SFÂNTU LAZĂR NR.49, BL.A 1-3,
SC.A3, ET.3, AP.10, IAȘI, IS, RO;
• ZAHARIA CARMEN, STR.OANCEA,
NR.22, BL.352, SC.B, ET.2, AP.9, IAȘI, IS,
RO

(72) Inventatori:

(54) **METODĂ DE OBTINERE A SILICAȚILOR METALICI POROȘI
IERARHICI SUB FORMĂ DE MACROSFERE ȘI APLICAREA
LOR DREPT CATALIZATORI**

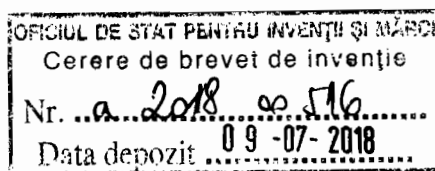
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor silicați metalici mono-/multimodali poroși sub formă de macrosfere, utilizați drept catalizatori în sinteze organice. Procedeu, conform invenției, constă în amestecarea unei soluții de săruri metalice conținând Al, Cu, Ti sau Zr, preparată în mediu apos acid, sub agitare, la temperatura camerei, prin adăugare de tetraetil ortosilicat și a unei soluții de agenți generatori de pori de tip chitosan, drojdie, amidon, agar și gelatină, rezultând un gel care este pulverizat într-o soluție amoniacală 25%,

cu formare de macrosfere care se mențin timp de 30 min pentru solidificare, se separă prin filtrare, se usucă succesiv la temperaturile de 90 și 180°C timp de 24 h și, ulterior, se calcinează la 600°C timp de 12...16 h cu o viteză de încălzire de 5°C/min, rezultând macrosfere de silicați metalici poroși de ordinul milimetrilor, rezistente din punct de vedere chimic, termic și mecanic.

Revendicări: 4





METODĂ DE OBȚINERE A SILICAȚILOR METALICI POROȘI IERARHICI SUB FORMĂ DE MACROSFERE ȘI APLICAREA LOR DREPT CATALIZATORI

Prezenta **invenție** se referă la un proces de sinteză a unor silicați metalici multimodali poroși sub formă de macrosfere cu dimensiuni de ordinul milimetrilor, rezistenți din punct de vedere chimic, termic și mecanic, utilizând un amestec de agenți generatori de porozitate ecologici, ieftini și ușor de procurat.

Aceste macrosfere conținând silicați metalici multimodali se pot încadra în categoria catalizatorilor eterogeni, care, conform invenției, pot avea o largă întrebuințare în diferite procese de sinteză organică precum: reacții de alchilare, acilare, hidroxilare, reducere-oxidare și/sau esterificare (i.e. reacția de esterificare a epiclohidrinei cu acidul metacrilic), dar și în procese de eliminare totală sau parțială a unor coloranți și/sau compuși organici persistenti din medii apoase (de exemplu: coloranți din soluții apoase sau efluenți industriali textili) pentru limitarea efectelor și consecințelor poluării cu aceștia.

Prin urmare, diferite tipuri de silicați poroși ierarhici conținând fier, aluminiu sau zirconiu au fost sintetizați, caracterizați și testați corespunzător în diferite reacții chimice de sinteză organică, în principal reacții de esterificare, dar și de depoluare a unor soluții apoase pentru reținerea nedestructivă (prin adsorbție) a coloranților cationici prezenți în soluții apoase.

Pe plan mondial, în literatura de specialitate au fost raportate până în prezent următoarele tehnici prin care se pot obține sfere de silice [1-5]:

- (i) pulverizarea și uscarea picăturilor de soluție,
- (ii) aglomerarea materialelor zeolitice sub formă de pulbere cu ajutorul unor lianți inerți anorganici sau organici,
- (iii) polimerizarea în suspensie,
- (iv) gelifierea picăturilor de sol într-un lichid nemiscibil prin acțiune chimică sau prin încălzire.

Aceste metode considerate soluții tehnice de sinteză prezintă o serie de inconveniente, în principal legate de faptul că silicații metalici obținuți prin metodele menționate nu reușesc să întrunească simultan toate condițiile necesare pentru a fi folosiți în mod eficient ca și catalizatori industriali și anume: pori largi, mărime și rezistență.

Tendința actuală în lume este aceea de folosire a unor catalizatori metalici ieftini, eficienți, rezistenți și nepoluanți.

Ca urmare, problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea prin sinteză chimică a unor catalizatori poroși multimodali rezistenți din punct de vedere chimic și mecanic, cu dimensiuni cuprinse între 1,2÷1,8 mm, care pot fi ușor manipulați și separați din amestecul de reacție în vederea utilizării directe ca și catalizatori eterogeni poroși, dar și reutilizării după recuperare din diferite sisteme apoase sau din amestecurile de reacție. Sinteza macrosferelor de silicați metalici poroși ierarhici a fost realizată prin tehnica pulverizării gelului, utilizând un amestec de diferiți agenți generatori de pori (chitosan, amestec chitosan-drojdie, chitosan-drojdie-gelatină sau chitosan-drojdie-gelatină-agar), dintre care chitosanul a jucat și rolul de generator de formă.

Prin urmare, obiectul invenției îl reprezintă soluția tehnică propusă pentru sinteza unor macrosfere de silicați poroși ierarhici caracterizați fizico-chimic în **tabelul 1** sau ilustrați în **figurile 1 și 2**, prin tehnica pulverizării gelului (constând într-un amestec de agenți generatori de pori și formă pe bază de chitosan), folosite ca și catalizatori în diferite reacții de esterificare, alchilare, acilare, dar și procese de adsorbție și oxido-reducere pentru reținerea sau eliminarea eficientă din soluții/medii apoase a unor compuși organici colorați, macrosferele sintetizate având dimensiuni de ordinul milimetrilor, în condițiile optime de operare găsite experimental și testate.

Prin această invenție sunt evidențiate calitățile catalitice foarte bune ale macrosferelor de silicați metalici (bi și/sau multimodali) poroși care se pot îmbunătăți foarte mult prin: (a) mărirea suprafeței de contact și/sau (b) funcționalizare chimică, urmată de tratament termic, operațiile care contribuie la realizarea acestui lucru fiind relativ simple.

Un prim avantaj al metodei propuse de sinteză a silicaților metalici poroși ierarhici este acela că se evită, conform invenției, utilizarea de soluții tehnice cu adsorbanți artificiali de sinteză, care prezintă câteva dezavantaje legate de modul greoi de realizare/sinteză, care necesită utilaje complexe pentru desfășurarea reacțiilor chimice dintre constituenți, precum și materii prime, reactanți sau produse de depoluare puternic energofage, ceea ce ar conduce automat la creșterea exagerată a prețului de cost.

Principalele avantaje ale silicaților metalici poroși ierarhici obținuți conform invenției sunt următoarele [6-8]:

- se folosește o metodă simplă de sinteză;
- se obține forma sferică a particulelor de silicați, cu dimensiuni de ordinul milimetrilor;

- această formă de silicați metalici ierarhici prezintă o bună rezistență mecanică, termică și chimică;
- se pot manipula și separa ușor din amestecul de reacție;
- se obține o structură poroasă ierarhică prin folosirea unor generatori de pori ieftini, ecologici și ușor accesibili;
- au suprafețe specifice mari (datorită microporilor și mezoporilor înguști), dar în același timp prezintă o accesibilitate îmbunătățită către centrele active din interiorul catalizatorului (datorită mezoporilor largi și macroporilor);
- sunt mai rezistenți la dezactivare (datorită mezoporilor largi și macroporilor) comparativ cu catalizatorii microporoși;
- necesită timpi de regenerare mai scurți și prezintă o durată de exploatare mai îndelungată.

Problemele pe care le rezolvă invenția constau în prezentarea soluțiilor tehnice de sinteză și utilizare a macrosferelor de silicați poroși metalici ierarhici în reacții chimice de sinteză și procese de depoluare efluenți industriali și/sau soluții apoase.

Tabel 1- Principalele caracteristici fizico-chimice ale macrosferelor de silicați metalici poroși ierarhici

Macrosfere de silicați metalici poroși ierarhici	Caracteristici fizico-chimice			
	Diametru mediu macrosfere (mm)	Suprafața specifică (m ² /g)	Volumul porilor (cm ³ /g)	Compoziția chimică (%)
<i>(i) Silicați poroși conținând aluminiu obținuți folosind ca generatori de pori [6]:</i>				
- chitosan	1,24	339	0,36	Si(34,48); O(52,89); Al(6,27); N(4,24); C(2,12)
- chitosan și drojdie	1,61	329	0,39	Si(34,42); O(54,85); Al(4,72); N(4,26); C(1,75)
- chitosan, drojdie și gelatină	1,74	295	0,51	Si(38,59); O(51,06); Al(4,34); N(4,23); C(1,78)
<i>(ii) Silicați poroși conținând zirconiu obținuți folosind ca generatori de pori [7]:</i>				
- chitosan, drojdie și gelatină	1,7	295	0,250	Si(32,46); O(39,29); Zr(18,77); C(9,48)
- chitosan, drojdie, agar și gelatină	1,75	300	0,255	Si(30,39); O(38,19); Zr(20,58); C(10,84)
<i>(iii) Silicați poroși conținând fier obținuți folosind ca generatori de pori [8]:</i>				
- chitosan, drojdie și gelatină	1,25	234,5	0,257	Si(31,2); O(53,50); Fe(9,80); C(2,60); N(2,90)

Fig. 1 – Macrosfere de silicați metalici poroși:

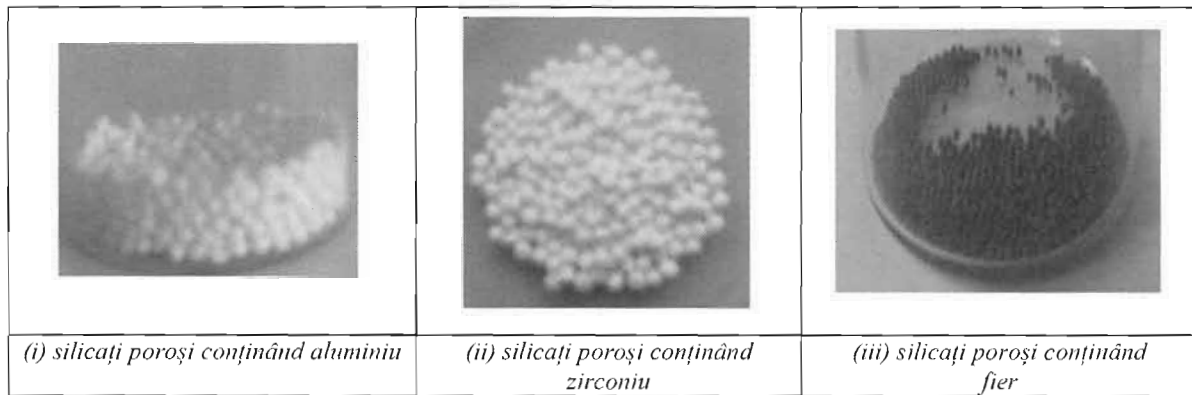
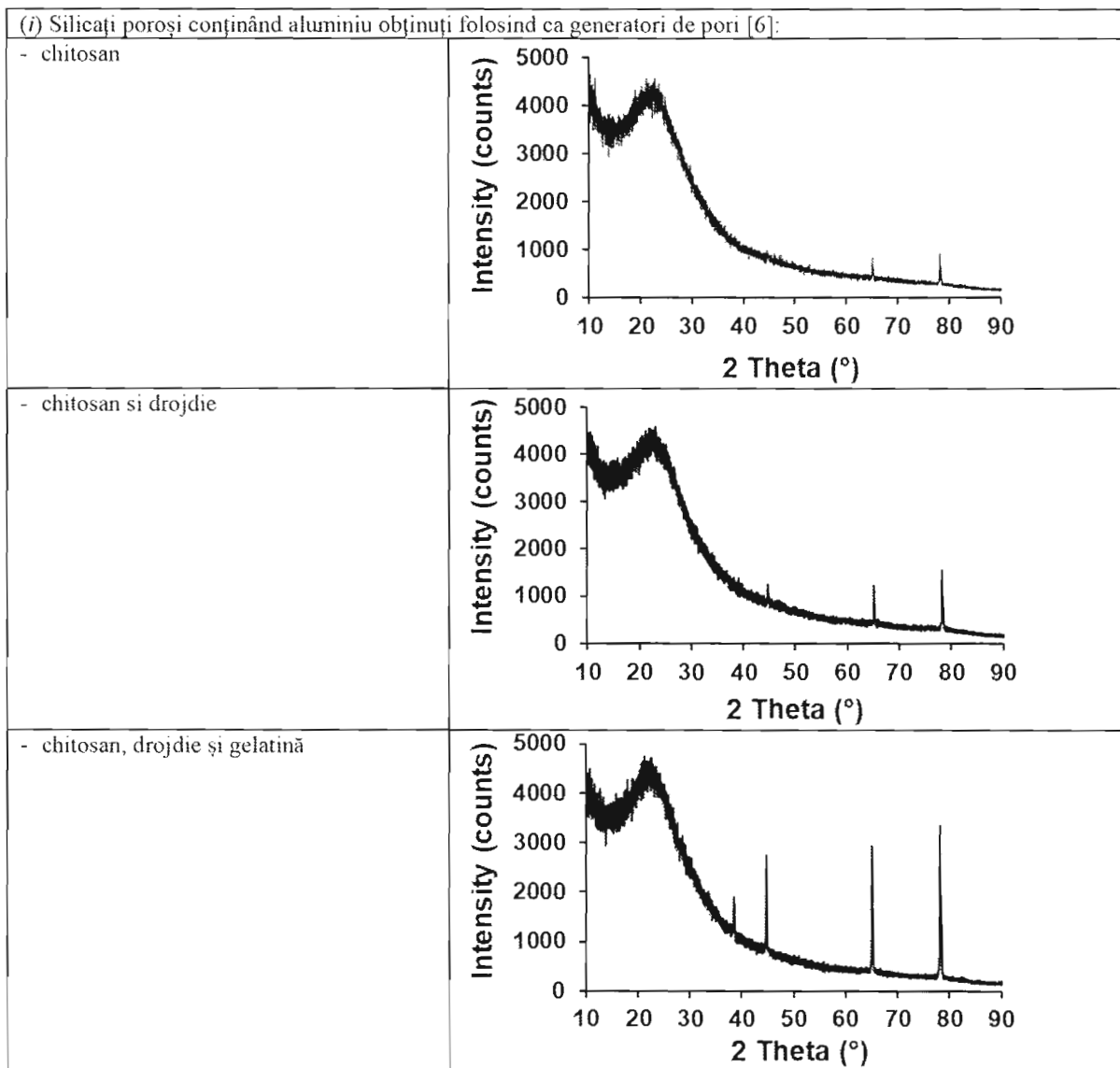
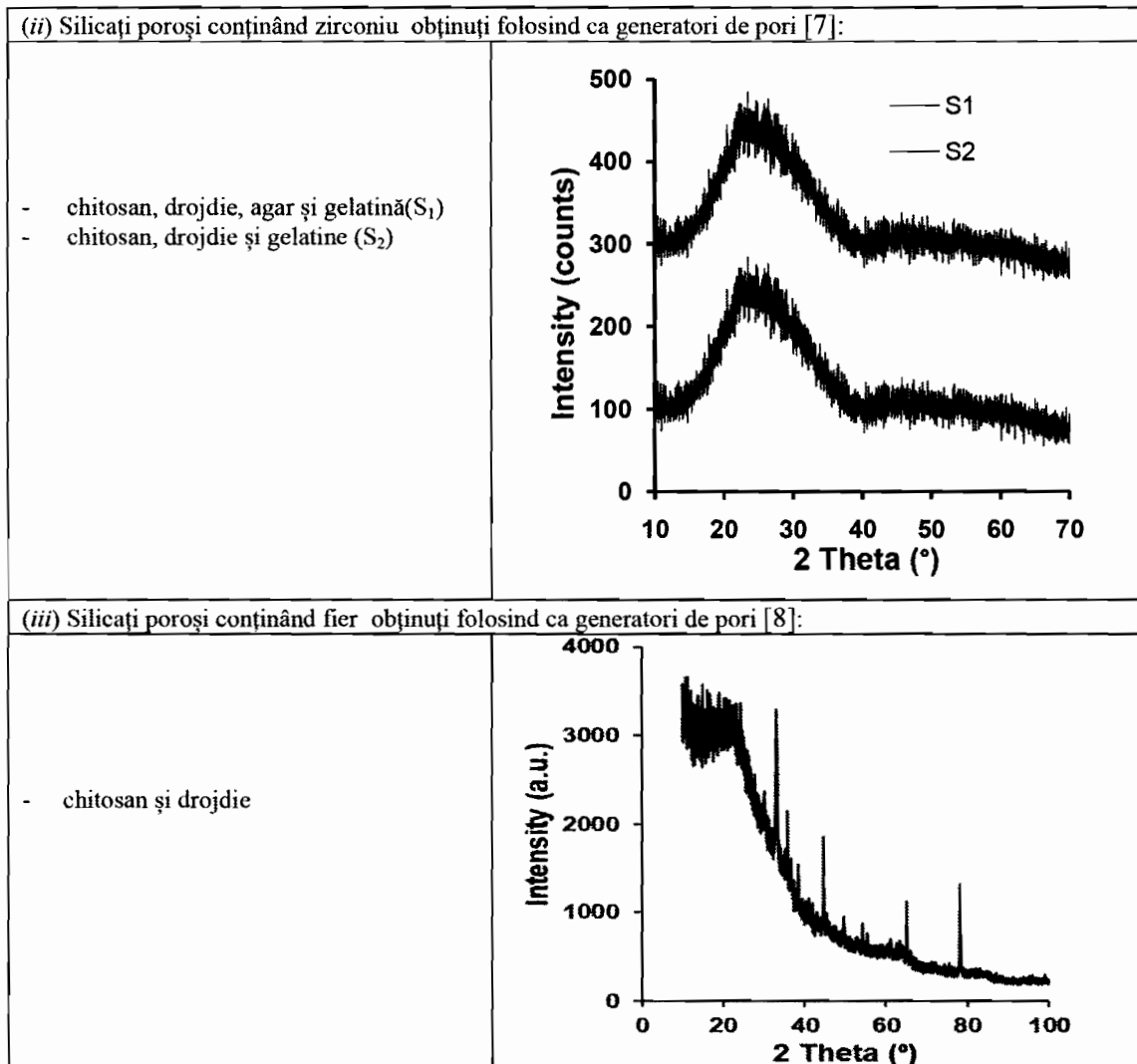


Fig. 2 - Spectre DRX pentru silicații metalici poroși ierarhici





Invenția are aplicabilitate în sinteza organică și în procesele de purificare ale sistemelor apoase din diferite sectoare industriale după cum urmează:

1. Reacții de alchilare, acilare, reducere și oxidare chimică;
2. Procedeu de sinteză a esterilor clorohidroxipropilici prin folosirea, ca și catalizatori în reacția epichelorhidrinei cu acizii carboxilici, a unor silicați metalici macrosferici bi/multimetaliți, care conțin combinații între diverse metale ca: zirconiu, titan, ceriu și aluminiu;
3. Procedeu de obținere a dihidroxibenzenilor prin folosirea, ca și catalizatori în reacția de hidroxilare a fenolului cu apa oxigenată, a unor silicați metalici macrosferici, care conțin fier, titan, cupru, nichel, galiu;
4. Procedeu de îndepărtare a coloranților cationici din soluții apoase utilizând ca adsorbenti silicați metalici macrosferici, care conțin fier, aluminiu, cupru, galiu, zirconiu.

Procedeu de testare și/sau control a macrosferelor de silicați metalici poroși ierarhici bazate pe reacții chimice de sinteză sau procese de adsorbție și oxidare-reducere chimică, în reținerea unor

compuși chimici de sinteză organică și/sau poluanți colorați reprezintă un procedeu simplu, ieftin, care permite un randament ridicat de sinteză sau de tratare a unui sistem apos colorat și posibilitatea de recuperare ulterioară a compușilor utili reținuți. Conform invenției, sinteza macrosferelor de silicați metalici și testarea lor în două exemple de aplicații este prezentată în continuare.

Exemplul 1

Sinteza macrosferelor de silicați metalici poroși decurge după următoarele etape:

1. *Prepararea amestecului A₁*: Se dizolvă 0,35 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ și 0,26 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ într-o soluție care conține 12 ml apă distilată și 0,45 ml HCl 37%, după care se adaugă 3 ml TEOS. Amestecul se agită timp de 6 ore la temperatura camerei.

2. *Prepararea amestecului B₁*: 2,10 g drojdie se dispersează în 9 mL apă distilată, suspensia obținută fiind încălzită sub agitare la 80°C timp de 1,50 ore în scopul inactivării celulelor de drojdie. După răcirea suspensiei la 70°C se adaugă 0,96 g gelatină și 0,21 g de bromură de cetil trietilamoniu și se continuă agitarea la 70°C timp de 1 oră. Amestecul rezultat se răcește la temperatura camerei și se adaugă sub agitare 1,05 ml HCl 37% pentru protonarea gelatinei. În final se adaugă 9 g soluție de chitosan 4% și se agită în continuare timp de 2 ore.

3. *Amestecul A₁* se adaugă peste *amestecul B₁* și se omogenizează sub agitare timp de două ore.

4. *Obținerea macrosferelor de silicat de aluminiu și zirconiu*: Gelul rezultat se picură cu o seringă într-o soluție amoniacală 25%. Macrosferele obținute in situ se mențin în această soluție timp de 30 de minute pentru întărire, după care se separă prin filtrare și se usucă la 90°C timp de 24 de ore și apoi la 180°C timp de 24 ore. Pentru îndepărtarea agenților generatori de pori, macrosferele sintetizate se calcinează în aer la 600°C timp de 12÷16 ore (cu o viteză de încălzire de 5°C/min).

Exemplul 2

Sinteza macrosferelor de silicați metalici poroși ierarhici decurge conform următoarelor etape:

1. *Prepararea amestecului A₂*: Se dizolvă 0,35 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ și 0,26 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ într-o soluție ce conține 12 ml apă distilată și 0,45 ml HCl 37%, după care se adaugă 3 ml TEOS. Amestecul se agită timp de 6 ore la temperatura camerei.

2. *Prepararea amestecului B₂*: Se amestecă 0,36 g de amidon, 0,36 de agar și 0,21 g de bromură de cetiltrimetilamoniu cu 15 ml de apă distilată timp de 2 ore la temperatura de 80°C. Se coboară apoi temperatura la 70°C, se adaugă 0,72 g de gelatină și se continuă agitarea la 70°C timp de 1 oră. Gelul rezultat se răcește până la temperatura camerei și se adaugă 0,80 ml HCl 37% pentru protonarea gelatinei.

3. Amestecul A₂ se adaugă peste amestecul B₂ și se omogenizează sub agitare timp de 1 oră. Se adaugă apoi 9 g soluție de chitosan 4% și se continuă agitarea timp de 1,5÷2 ore.

4. *Obținerea macrosferelor de silicat de aluminiu și zirconiu:* Gelul rezultat se picură cu o seringă într-o soluție amoniacală 25%. Macrosferele obținute in situ se mențin în această soluție timp de 30 de minute pentru întărire, după care se separă prin filtrare și se usucă la 90°C timp de 24 de ore și apoi la 180°C timp de 24 ore. Pentru îndepărtarea agenților generatori de pori macrosferele sintetizate se calcinează în aer la 600°C timp de 12÷16 ore (cu o viteză de încălzire de 5°C/min).

Performanțele macrosferelor de silicați metalici sintetizate sunt prezentate în tabelul 2 împreună cu condițiile optime de operare, acestea variind între 85-95% pentru sinteza esterilor clorohidroxipropilici, 40-48% pentru sinteza dihidroxibenzenilor, 60-93% pentru reținerea coloranților cationici din sisteme apoase. Aceste valori evidențiază eficiența macrosferelor de silicați metalici poroși ierarhici în sintezele organice propuse și procesele de îndepărtare a poluanților organici colorați.

Tabel 2 – Performanța macrosferelor metalice poroase ierarhice sintetizate prin metoda propusă și condițiile optime de operare ca și catalizator în diferite reacții chimice și rețineri coloranți din medii apoase

Tip de silicați metalici poroși sintetizați	Aplicație ale macrosfere de silicați metalici poroși	Condiții de operare / Doze optime de catalizator	Randament de sinteză/ Eficiență proces, [%]
Silicați metalici macrosferici multimetalici pe bază de zirconiu (Zr), ceriu (Ce) și aluminiu (Al)	- Sinteza esterilor clorohidroxipro-pilici (ECH + RCOOH)	- Temperatură 85°C; - raport molar acid carboxilic: epiclorhidrină = 1 : 1,15; - concentrație de catalizator 12%	- Randament normal și anormal în sinteza de esteri de 72,7% și respectiv 17,2%
Silicați metalici macrosferici monometalici pe bază de fier (Fe), aluminiu (Al), și multimetalici pe baza de crom (Cr), ceriu (Ce), aluminiu (Al) și zinc (Zn)	- Îndepărtarea coloranților cationici textili din soluții apoase colorate	- Temperatura 20÷25°C, - pH=7, - concentrație de colorant 150 mg/l; - concentrație de adsorbent 25 g/l	- Cantitatea maximă de colorant îndepărtat este de 90%; - Reținerile de coloranți pot varia între 38-90%.

Test experimental de control pentru sinteza esterilor clorohidroxipropilici - exemplu de model generalizat aplicat: Epiclorhidrina se amestecă cu volume adecvate de acizi carboxilici în raport molar de 1,15:1, la temperatura de 75-95°C, sub agitare continuă, timp de 3-5 ore. Amestecul de reacție este separat prin filtrare și produșii principali de reacție sunt caracterizați.

Randamentul de sinteză a esterilor clorohidroxipropilici se încadrează în limitele precizate în tabelul 2.

Test experimental de control pentru reținerea coloranților cationici - exemplu de model generalizat aplicat: Volume de 25 mL soluție apoasă de colorant cationic (Astrazon Blue BG (C.I. Basic Blue 3) and Astrazon Red F3BL (C.I. Basic Red 22)) conținând cantități variabile de colorant (20 - 180 mg/L colorant), aduse la pH-ul optim de îndepărtare nedestructivă prin adsorbție (de exemplu, pH=2-10) se contactează cu cantitățile adecvate de catalizator de tip macrosfere de silicați

metalici conținând fier (Fe) sau aluminiu (Al) (de exemplu, 0,25-0,75 g per 25 ml soluție apoasă de colorant cationic) la temperatura mediului ambiant (18-25⁰C) sub agitare continuă (30-50 rpm) timp de 2 ore, după care fazele se lasă în repaos pentru desfășurarea adsorbției/sorbției, atingerea echilibrului și ulterior separarea catalizatorului din sistemul apos. Faza apoasă decolorată este caracterizată pentru aprecierea performanței de reținere a coloranților, respectiv, a gradului de decolorare a soluției apoase.

Analizele de laborator se axează pe caracterizarea macrosferelor de silicați metalici poroși și controlul unor indicatori de calitate ai soluției apoase: culoarea (absorbanța la 436, 525 și 620 nm față de martor constituit din apă distilată), concentrația de colorant (absorbanța la λ_{max} specific colorantului testat), pH-ul. S-au folosit în acest scop următoarele: un aparat de agitare controlată, spectrofotometru, pH-metru, aparatură avansată de analiză (FTIR, HPLC, porozimetrie cu azot, DRX, EDAX) etc.

Procentul de reținere a colorantului cationic pe macrosferele de silicați metalici poroși ierarhici se încadrează în limitele precizate în **tabelul 2**.

METODĂ DE OBȚINERE A SILICAȚILOR METALICI POROȘI IERARHICI SUB FORMĂ DE MACROSFERE ȘI APLICAREA LOR DREPT CATALIZATORI

REVENDICĂRI

1. Metoda de obținere a unor silicați metalici mono-/multimodali poroși ierarhici, **caracterizată prin aceea că** se bazează pe tehnica pulverizării gelului și permite sinteza în etape a unor macrosfere cu diametre de ordinul milimetrilor, utilizate drept catalizator, prin folosirea unor soluții de săruri metalice (A_i) conținând fier, aluminiu, cupru, titan sau zirconiu preparate corespunzător în mediu apos acid, sub agitare, timp de 6 ore, la temperatura camerei prin adăugare de TEOS și soluții de agenți generatori de pori ecologici, ieftini și ușor de procurat (B_i) cum ar fi: drojdia, amidon, agar și gelatină, dar și chitosanului (4%) care joacă și rolul de generator de formă.

2. Metoda de obținere a unor microsferă de silicați metalici poroși ierarhici conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** urmărește obținerea unui gel prin amestecarea a două soluții și anume: A_i (soluție de săruri metalice) și B_i (soluție de agenți generatori de pori și formă) preparate inițial conform metodologiei de lucru propuse și picurarea acestuia într-o soluție amoniacală 25%, cu formare de macrosfere care se mențin în soluție 30 minute pentru solidificare și apoi se separă prin filtrare, se usucă la 90°C timp de 24 ore, apoi la 180°C timp de 24 ore și ulterior se calcinează la 600°C, timp de 12-16 ore, cu o viteză de încălzire de 5°C/min.

3. Metodă de obținere a unor microsferă de silicați metalici poroși ierarhici conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aceste microsferăle mono-/multimodale de silicați pot fi utilizate ca și catalizatori în câteva procese de sinteză organică, precum: reacția de esterificare pentru sinteza esterilor clorohidroxipropilici prin reacția dintre epichelorhidrină și acizii carboxilici sau reacția

de hidroxilare pentru sinteza dihidroxibenzenilor prin reacția dintre fenol și apa oxigenată, utilizând soluții tehnice adecvate în condițiile specifice de operare propuse pentru acestea și anume: temperatură de 85°C; raport molar acid carboxilic: epiclorhidrină = 1 : 1,15; concentrație de catalizator multimetalic pe bază de Zr, Ce și Al de 12% în cazul sintezei esterilor clorohidroxipropilici sau temperatură de 20-25°C, pH de 7, concentrație de colorant de 100 mg/l și concentrație de catalizator monometalic pe bază de Fe sau Al și multimetalic pe bază de Cr, Ce, Al și Zn de 25 g/l în cazul sintezei dihidroxibenzenilor, randament normal și anormal de sinteză de esteri fiind de 72,7% și respectiv 17,2%.

4. Metodă de obținere a unor microsfele de silicați metalici poroși ierarhici conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** aceste microsfele mono-/multimodale de silicați pot fi utilizate ca și catalizatori în procese de reținere a unor coloranți cationici din soluții apoase sau procese de epurare a efluenților industriali colorați, utilizând soluții tehnice adecvate bazate pe procese nedestructive (adsorbție) în condițiile specifice de operare propuse în metodologia de lucru, precum: temperatura de 20÷25°C, pH=7, concentrație de colorant 150 mg/l și concentrație de macrosfele de silicați monometalici pe bază de Fe, Al și multimetalici pe baza de Cr, Ce, Al și Zn de 25 g/l pentru obținerea unei eficiențe ridicate de decolorare sau/și reținere coloranți cationici (38-90%).