



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00695

(22) Data de depozit: 30/10/2019

(41) Data publicării cererii:
29/04/2021 BOPI nr. 4/2021

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• IGNAT MARIA, STR.CANTA NR.18,
BL.535, SC.B, ET.2, AP.10, IAȘI, IS, RO;
• SAMOILA PETRIȘOR, STR.DROBETA,
NR.3, BL.Q4, SC.B, ET.1, AP.6, IAȘI, IS, RO;

• BELE ADRIAN, STR.PROF.ION INCULEȚ
NR.9, BL.678, SC.A, ET.3, AP.13, IAȘI, IS,
RO;
• COJOCARU CORNELIU,
ALEEA TUDOR NECULAI NR.25, BL.953,
SC.C, ET.3, AP.14, IAȘI, IS, RO;
• CRETESCU IGOR,
STR. TUDOR VLADIMIRESCU BL. Q1,
SC. B, ET.2, AP. 10, IAȘI, IS, RO;
• SOREANU GABRIELA, STR. TITU
MAIORESCU NR. 24, BL. H4, SC. B, ET. 4,
AP. 17, IAȘI, IS, RO;
• HARABAGIU VALERIA,
STR.CULIANA PETRE, NR.17,
VALEA LUPULUI, IS, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A SILICEI POROASE
CU APLICAȚII ÎN DEZUMIDIFICAREA FLUXURILOR
GAZOASE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a silicei poroase folosită în aplicații pentru eliminarea vaporilor de apă din fluxurile gazoase sau din interiorul spațiilor de locuit, din muzee, săli de spectacole, din cabinetele vehiculelor de transport rutier, naval, aerian sau a cabinelor spațiale. Procedeu conform invenției constă în iradierea combinată în cicluri succesive cu durara de 4 secunde, din care 2 sec. iradiere cu frecvența de 40 kHz, apoi 1 sec. iradiere cu frecvența de 20 kHz și pauză 1 sec., la o putere cuprinsă între 500...750 W a unei soluții etanol - amoniacale care conține un precursor de siliciu tetraetil orto - silicat TEOS și bromură de cetiltrimetilamoniu CTAB în raport masic de 1: 2, urmat de separarea prin centrifugare a precipitatului format, spălarea acestuia, uscarea și calcinarea la o temperatură cuprinsă între 550...560°C timp de 6...8 ore, cu o viteză de creștere a temperaturii de 1°C/min., silicea poroasă obținută având o capacitate de sorbție de 56,4% a vaporilor de apă din fluxurile gazoase cu debite cuprinse între 200...600 mL/min. la valori foarte mari > 85% ale umidității relative.

Revendicări: 2

Figuri: 3

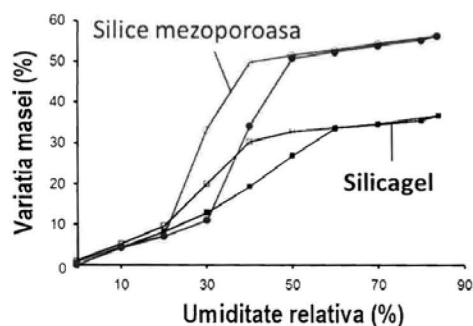


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDEU DE OBTINERE A SILICEI POROASE CU APLICATII IN DEZUMIDIFICAREA FLUXURILOR GAZOASE

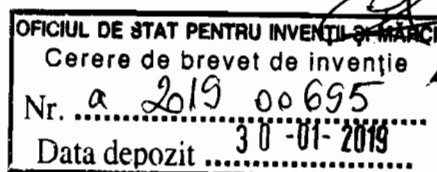
Invenția de față se referă la producerea de silice poroasă folosită ca adsorbant (material desicant) cu performante ridicate pentru eliminarea vaporilor de apă din fluxurile gazoase sau din aerul din spațiile de interior (spații de locuit, muzee, sali de spectacole, cabinele vehiculelor de transport rutier, naval, aerian, sau a cabinelor spațiale).

Se cunosc diferite tipuri de materiale desicante, folosite adesea în diferite aplicații în care este necesară îndepărtarea vaporilor de apă din aer sau din fluxurile gazoase:

1. Argila de tip montmorilonit, denumită și desicant de argilă de bentonită, este un material poros natural, care prin activare termică devine un material desicant (Brevet USA Nr. 5,114,003 / 1992). Acest material după utilizare (reținerea umidității) poate fi regenerat cu succes la temperaturi foarte scăzute, fără deteriorare substanțială sau umflare. Cu toate acestea, această proprietate face ca materialul menționat să elibereze ușor umiditatea înapoi în mediul de unde a fost reținută, pe măsură ce temperatura crește. Materialul este ieftin și eficient pentru un interval de temperatură ambientală și aer cu umiditate moderată. O oarecare variație a performanței materialului poate fi remarcată datorită sursei sale de proveniență, ca material natural.

2. Silicagelul este o formă parțial deshidratată a polimerului coloidal al acidului silicic. Acest material are o structură micro-poroasă amorfă cu o distribuție dimensională a porilor de aproximativ 3 - 60 Å. Acești pori interconectați formează o rețea vastă care va atrage și reține apa prin adsorbție și condensare capilară, permițând silicagelului să adsorba o cantitate de apă de până la 40% din masa acestuia. Silicagelul este extrem de eficient la temperaturi sub 25 °C, dar capacitatea sa de adsorbție va scădea pe măsură ce temperatura începe să crească, la fel ca și în cazul argilei de tip montmorilonit. O mare parte din popularitatea silicagelului se datorează naturii sale non-corozive, netoxice și prin urmare a fost omologat pentru utilizare în ambalajele alimentare și a medicamentelor în vederea păstrării unei umidități constante.

3. Sitele moleculare (cunoscute și sub numele de zeoliti sintetici) adsorb umiditatea mai puternic decât silicagelul sau argila. Acest lucru poate fi observat prin compararea căldurilor de adsorbție pentru apă raportate la fiecare material. Căldura de adsorbție este suma căldurii latente de vaporizare a apei și a căldurii de hidratare. Argila este aproximativ



similară cu silicagelul din acest punct de vedere. Aceasta înseamnă că în cazul în care umiditatea relativă a aerului este scăzută, sitele moleculare sunt mai performante în reținerea umidității din cauza capacității lor de adsorbție mai ridicate a vaporilor de apă în aceste condiții. De asemenea, sitele moleculare nu vor permite eliberarea umidității reținute înapoi în mediu, la fel de ușor ca silicagelul sau argila, pe măsură ce temperatura crește. Acest fapt deosebit de important, ne-a determinat să optăm pentru alegerea acestui tip de material pentru aplicațiile de dezumidificare a fluxurilor gazoase, deși capacitatea de adsorbție este eficientă doar pentru umidități relative reduse. În vederea eliminării acestei deficiențe pentru aplicațiile vizate s-a propus un procedeu care conduce la creșterea performanțelor adsorptive față de umiditate prin modificarea structurii, ca urmare a intensificării condițiilor de sinteză prin utilizarea ultrasunetelor (metoda sonochimică). Față de condițiile clasice de sinteză, procedeul propus intensifică transferul de masă prin crearea unui câmp ultrasonic ce permite o mai bună interacțiune între moleculele amestecului de reacție, conferind proprietăți desicante materialului obținut.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în creșterea capacității de adsorbție a siliciei față de apă prin creșterea suprafeței specifice și implicit obținerea unei structuri poroase cu o anumită geometrie a porilor, ca urmare a desfășurării reacției de sinteză în prezența ultrasunetelor combinate.


Soluția tehnică a invenției se bazează pe procedeul de preparare a pulberilor pe cale umedă și constă în iradierea alternantă cu ultrasunete (cicluri succesive cu durată de 4 secunde, din care 2 secunde iradiere cu frecvența de 40 kHz, apoi 1 secundă iradiere cu frecvența de 20 kHz, urmate de pauză cu durată de 1 secundă) la o putere de 500-750 W a unei soluții etanol-amoniacale care conține un precursor de siliciu ((tetraetil orto-silicat (TEOS)) și bromură de cetiltrimetilamoniu (CTAB) în raport masic de 1:2.

Avantajele invenției:

- capacitate de adsorbție ridicată a materialului desicant obținut prin aplicarea procedeului propus (utilizabil și la umidități relative foarte mari (>85%)), cu posibilitate de regenerare, având astfel o durată mare de folosire și o eficiență crescută;
- materialul desicant obținut este ușor și omogen;
- material desicant propus este prietenos mediului prin lipsa de toxicitate și coroziune, atât în mediu uscat cât și în prezența umidității.



2



În cele ce urmează este descrisă invenția, urmată de 1 exemplu de realizare și testare:

Silicea poroasă a fost sintetizată la nivel de laborator conform metodologiei de preparare a pulberilor pe cale umedă plecând de la un precursor de siliciu și se caracterizează prin particularitatea iradierii masei de reacție cu ultrasunete în cicluri combinate cu anumite frecvențe, urmate de un timp de relaxare. Această metodă oferă o serie de avantaje care o recomandă pentru obținerea de silice poroasă cu proprietăți adecvate unor aplicații speciale, care nu pot fi obținute prin procedee convenționale.

Sinteza silicei poroase s-a realizat la temperatura de 25 °C, folosind un generator de ultrasunete cu putere de minim 500 W și frecvența de 40 kHz și respectiv 20 kHz, folosind o sonda piezoelectrică capsulată pe baza de cristale de titanat-zirconat de plumb, având diametrul de 60 mm și lungimea de 180 mm, care a fost operată în mod intermitent (cicluri succesive cu durată de 4 secunde, din care 2 secunde iradiere cu frecvența de 40 kHz, apoi 1 secundă iradiere cu frecvența de 20 kHz, urmate de pauză cu durată de 1 secundă).

Pentru a obține silice poroasă, s-au utilizat cantități precise determinate din următorii reactivi de puritate analitică: tetraetil orto-silicat (TEOS), bromură de cetiltrimetilamoniu (CTAB), etanol (ETOH), și soluție amoniacală (NH₄OH), care au fost amestecați etapizat după cum urmează.

În prima etapă, 1 g de CTAB a fost complet dizolvat în apă distilată (40 mL H₂O), sub agitare magnetică. La soluția obținută s-a adăugat 55 mL etanol și amestecul s-a supus ultrasunării pentru 5 minute. Ulterior s-a adăugat 10 mL soluție NH₄OH (28%) și s-a continuat ultrasunarea timp de încă 15 minute. În final, la soluția obținută s-a adăugat 2,2 mL TEOS (sursa de siliciu), în picături, sub ultrasunare timp de 60 minute, în ciclurile combinate de frecvență diferită 2:1, urmată de o pauză cu durată de 1 secundă). Amestecul astfel obținut a fost menținut sub acțiunea ultrasunării combinate timp de 2 ore, până când se observa apariția unui precipitat, care a fost separat prin centrifugare, fiind apoi spălat cu apă distilată și uscat în aer la temperatura camerei. Ultima etapă a procedurii propuse constă într-un proces de calcinare la 550-560 °C, timp de 6-8 ore cu o viteză de creștere a temperaturii de 1°C/min.

Capacitatea de sorbție a vaporilor de apă a silicei a fost studiată în regim dinamic din izotermele de sorbție utilizând tehnica DVS – Sorbtia Dinamica a Vaporilor. Pentru a



3

evidența performanța materialului sintetizat, s-a apelat la comparația cu un produs de referință: silicagel granule produse de Merk (CAS Number 7631-86-9).

În vederea determinării proprietăților adsorbentului obținut (material cu proprietăți desicante) în termeni de capacitate de reținere a umidității (în domeniul de umiditate relativă RH cuprins între 0 și 90%), s-a utilizat o microbalanță ultrasensibilă care măsoară modificarea masei materialului studiat odată cu schimbarea umidității în camera în care s-a introdus materialul, la o temperatură menținută constantă cu ajutorul unei băi de termostatare.

Presiunea vaporilor în camera, în care s-a introdus materialul, a fost modificată treptat cu un increment de 10% umiditate relativă, așteptându-se stabilirea echilibrului între 10 și 20 minute. La fiecare etapă, masa apei adsorbite de către probă este măsurată la echilibru. Instalația de investigare este dotată cu un sistem de anti-condensare pentru cazurile în care presiunea vaporilor este foarte aproape de cea de saturare. Ciclul se termină prin descreșterea presiunii vaporilor pentru a obține astfel izotermele de desorbție. Anterior măsurării izotermelor de sorbție-desorbție, se realizează uscarea probelor în flux de azot (250 mL/min) la temperatura de 25°C, până când masa probei atinge o valoare constantă la o umiditate relativă mai mică de 1%.

Izotermele de adsorbție/desorbție înregistrate în condițiile menționate anterior sunt prezentate în Figura 1 și valorile eficiențelor de adsorbție sunt centralizate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Eficiențele de adsorbție a vaporilor de apă pentru probele studiate

| Proba | Eficiență de adsorbție (%) |
|----------------|----------------------------|
| Silice poroasă | 56,4 |
| Silicagel | 36,8 |

Din analiza Figurii 1 se observă că materialele studiate prezintă izoterme de Tip IVa conform clasificării IUPAC, caracteristice materialelor cu pori cilindrici. Histerezisul se datorează diferenței între vitezele cu care au loc cele două procese fizice (adsorbție și respectiv desorbție). Viteza procesului de desorbție este mai mică decât cea de sorbție. Când un material este expus vaporilor de apă din mediu, moleculele de apă interacționează în primul rând cu grupele polare de la suprafață și formează un monostrat



4

Handwritten signatures and initials, including "CAB" and "N. Harabala".

Handwritten signature.

molecular. La umidități mari materialele au tendința de a adsorbi o cantitate mai mare de vapori de apă. Materialele investigate în acest studiu prezintă diferite tipuri de bucle de histerezis. Astfel, silicagelul comercial prezintă buclă de histerezis de tip H2a care este tipică materialelor din categoria din care acesta face parte. Silicea poroasa prezintă histerezis de tip H1 indicând prezența de mezopori uniformi și cu distribuție îngustă; comportare caracteristică silicelor sintetizate cu agenți de templare.

Conform datelor centralizate în Tabelul 1, performanța silicei poroase este net superioară silicagelului comercial în ceea ce privește eficiența reținerii vaporilor de apă, sustinând caracteristica de material adsorbant performant.

Pentru studierea capacității de dezumidificare a aerului în flux continuu a fost concepută o instalație experimentală, care să permită evaluarea eficienței silicei poroase și a silicagelului comercial în regim dinamic și în condiții de umiditate relativă ridicată (>85%), conform schemei prezentate în Figura 2.

În incinta de dezumidificare a fost introdus un plic dintr-un material polimeric de tip neșesut termocalandrat cu un conținut de 3,3 g material adsorbant supus testării (fie silice poroasa, fie Silicagel comercial). Debitul de aer la intrarea în sistem a fost de 600 mL/min, iar la ieșire de 200 mL/min. Cu ajutorul termo-hidrometrelor cu sondă s-au înregistrat valorile umidității relative atât la intrare, cât și la ieșire, în funcție de timp (Fig.3). Din datele prezentate în Figura 3 se observă că silicea poroasa prezintă proprietăți net superioare silicagelului comercial pentru întreaga durată a experimentului. Materialul obținut este foarte eficient în prima oră de experiment, prezentând o ușoară tendință de creștere timp de 3 ore, după care eficiența rămâne constantă.



5

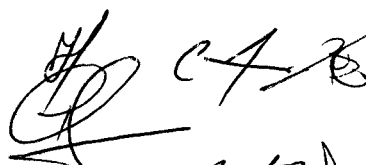
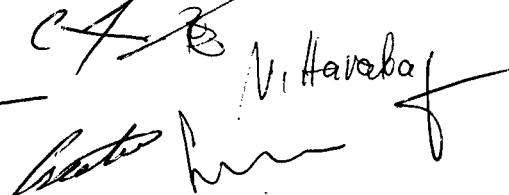
A handwritten signature and the name N. Harabag.

REVENDICĂRI

1) Procedeu de de obtinere a silicei poroase, **caracterizat prin aceea ca**, se realizeaza prin iradierea combinata (cicluri succesive cu durata de 4 secunde, din care 2 secunde iradiere cu frecventa de 40 kHz, apoi 1 secunda iradiere cu frecventa de 20 kHz, urmate de pauza cu durata de 1 secunda) la o putere de 500-750 W a unei soluții etanol-amoniacale care conține un precursor de siliciu ((tetraetil orto-silicat (TEOS)) si bromură de cetiltrimetilamoniu (CTAB) in raport masic de 1:2, urmat de separare prin centrifugare a precipitatului format, spalare, uscare si calcinare la 550-560 °C, timp de 6-8 ore cu o viteză de creștere a temperaturii de 1°C/min.

2) Material adsorbant, format din silice poroasa obtinuta conform revedincarii 1, **caracterizat prin aceea că**, poate fi folosit pentru dezumidificarea eficienta (56,4 % silice poroasa fata de 36,8% in cazul silicagelului, ales ca adsorbant de referinta) a fluxurilor gazoase cu debite cuprinse intre 200 si 600 mL/minut (pentru aceasi masa de adsorbant 3.3 g) la valori foarte mari ale umidității relative (>85%).



6  

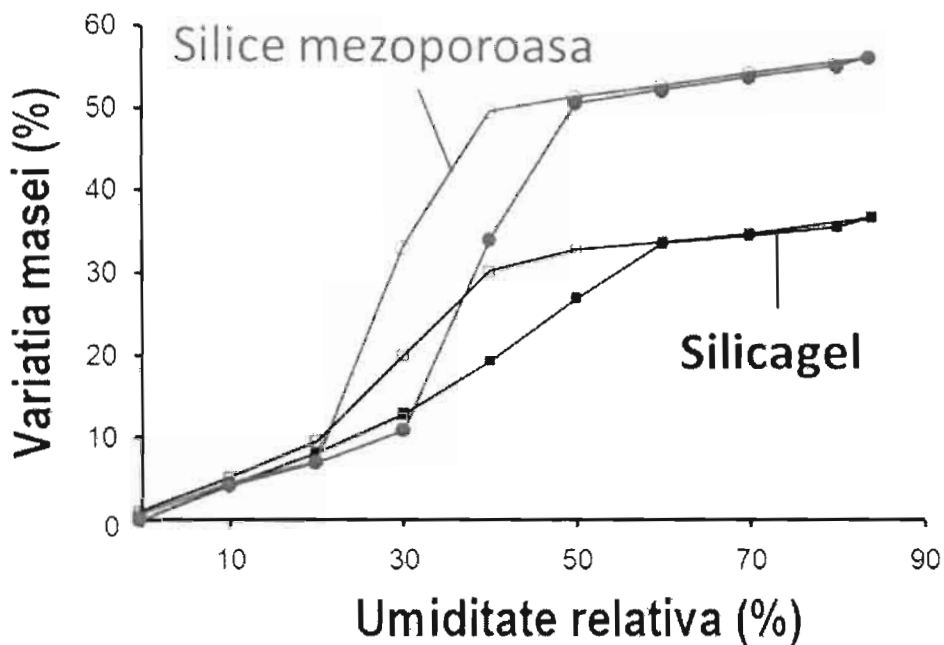


Figura 1. Reprezentarea comparativă a izotermelor de adsorbție a vaporilor de apă pentru silicea poroasa obtinuta conform procedeeului propus și respectiv pentru materialul de referinta (silicagel comercial)

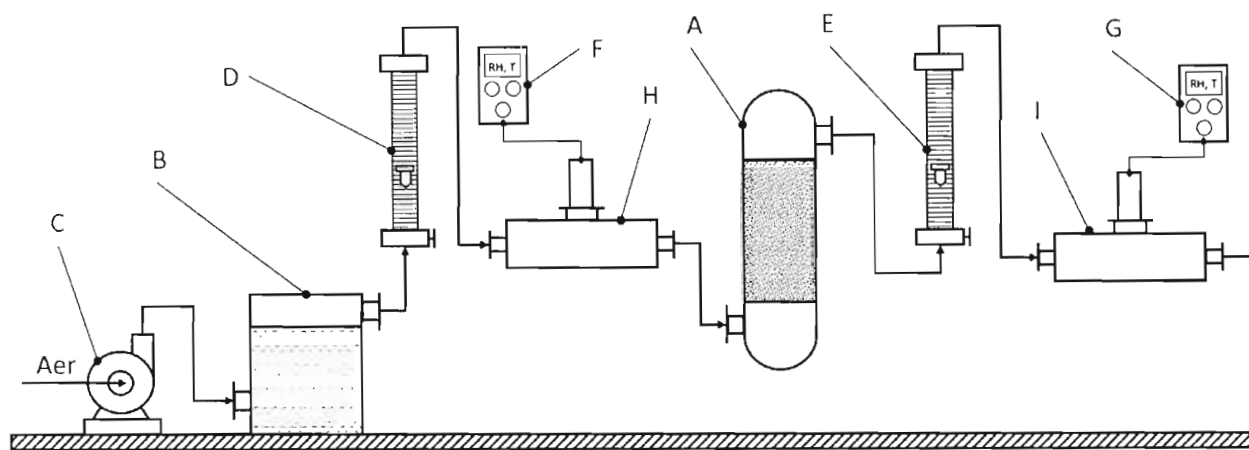


Figura 2. Schema instalatiei experimentale (pentru dezumidificarea aerului cu conținut ridicat de umiditate relativă în regim dinamic)

A – Coloană de adsorbție; B – Umidificator; C – Pompă aer cu debit reglabil; D, E – Rotametrul; F, G – Termohidrometru digital cu sondă; H, I – Cameră pentru măsurarea umidității relative și a temperaturii

[Handwritten signature]



[Handwritten signature]

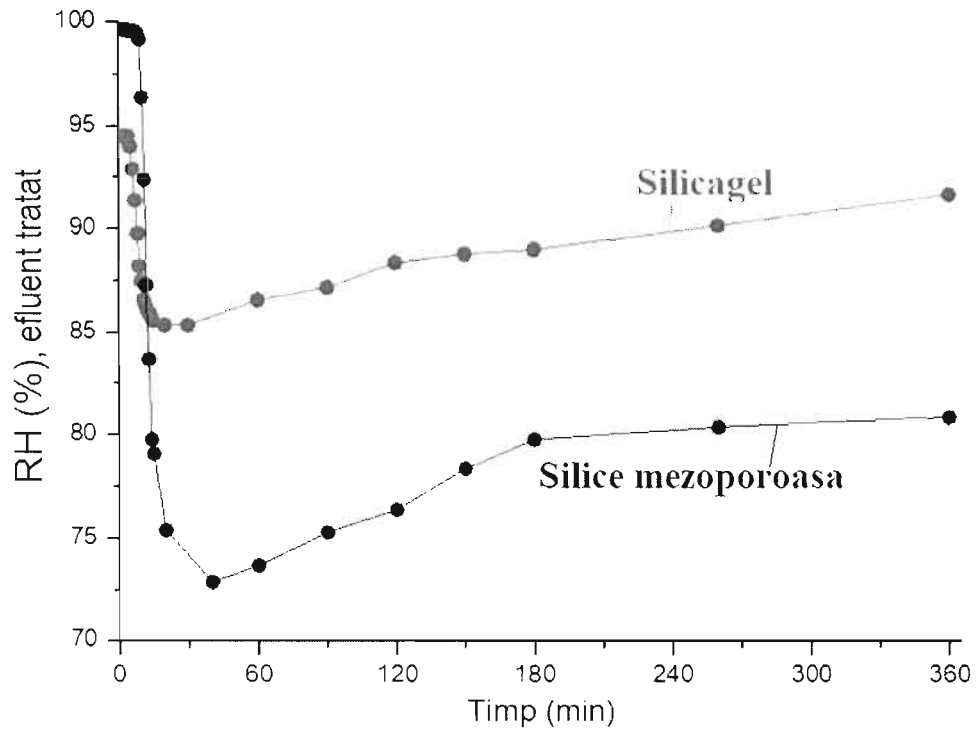


Figura 3. Variatia umidității relative în funcție de timp pentru silicea poroasa obtinuta conform procedului propus și respectiv pentru materialul de referinta (silicagel comercial)



9

[Handwritten signature]
[Handwritten signature]