



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015010133-3 A2

(22) Data do Depósito: 05/05/2015

(43) Data da Publicação: 10/01/2017



(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE GERMANOSSILICATOS CRISTALINOS MICROPOROSOS E PRODUTO OBTIDO

(51) Int. Cl.: C07F 7/30

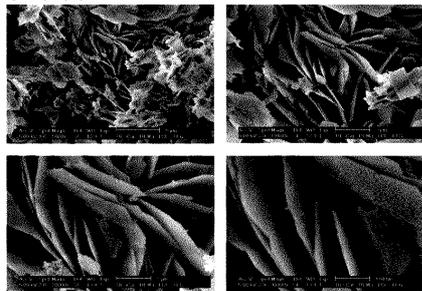
(52) CPC: C07F 7/30

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO

(72) Inventor(es): JOSÉ GERALDO NERY; ALEX SILVA PAULA; JANINE CONTRO

(74) Procurador(es): FABÍOLA DE MORAES SPIANDORELLO

(57) Resumo: RESUMO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE GERMANOSSILICATOS CRISTALINOS MICROPOROSOS E PRODUTO OBTIDO É descrita invenção de um processo de obtenção de germanossilicatos cristalinos microporosos que emprega moléculas orgânicas quirais e íon lítio no processo de síntese destes materiais possibilitando a obtenção de compostos que podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos na separação e transformação de compostos orgânicos e, em alguns casos, empregados no processamento de petróleo.



PROCESSO DE OBTENÇÃO DE GERMANOSSILICATOS CRISTALINOS MICROPOROSOS E PRODUTO OBTIDO

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção descreve um processo de obtenção de germanossilicatos cristalinos microporosos e o produto obtido. Mais especificamente compreende uma nova rota sintética para a obtenção de novos germanossilicatos na qual são empregados cátions de moléculas orgânicas ou a mistura racêmica em presença ou ausência de íons lítio.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Atualmente a literatura científica reporta diversos trabalhos relacionados à síntese e caracterização de novos germanossilicatos (K. Qian, J. Li, J. Jiang, Z. Liang, J. Yu, R. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 164 (2012) 88–92; G. Sastre, J. A. Vidal-Moya, T. Blasco, J. Rius, J. L. Jordá, M. T. Navarro, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, No. 24). Na grande maioria dos casos estes materiais são sintetizados na presença de agentes direcionadores de estrutura, sendo estes, moléculas orgânicas (organocátions).

[003] Como exemplo da utilização de direcionadores orgânicos (organocátions), pode ser citada a síntese e caracterização do germanossilicato designado como ITQ-21. Na síntese deste germanossilicato microporoso foram empregadas uma fonte de silício (tetraetilortossilicato), uma fonte de germânio (óxido de germânio) e uma molécula orgânica N-metil-espartênio, sendo utilizado como agente mineralizante o ácido fluorídrico. O material designado Al-ITQ-21 também foi sintetizado nas mesmas condições, porém foi utilizada uma fonte de alumínio (isopropóxido de alumínio) para a obtenção do novo material (Smart, L.; Moore, E. *Solid State Chemistry: Na Introduction*. 2nd ed. Londres: Chapman & Hall, p. 257-262, 1995).

[004] No documento US6797254, o germanossilicato microporoso denominado ITQ-15 foi sintetizado a partir de uma solução alcalina de

hidróxido de sódio (NaOH 0,6 ppm) contendo no gel reacional a molécula orgânica 1,3,3 – trimetiltriciclo – 6 – azono [3.2.1.4] dodecano além de uma fonte de germânio (óxido de germânio) e uma fonte de silício (tetraetilortossilicato).

[005] O documento US8361427 descreve a síntese de um novo germanossilicato denominado IZM-3 sendo empregado como direcionador orgânico a molécula não-quiral hidróxido de 1,5-bis(metilpiperidina)pentano. Nesta patente o processo de síntese sol-gel do germanossilicato é realizado em meio ácido na presença do íon flúor.

[006] No documento US2012/0275995, a síntese do germanossilicato SSZ-75 ocorre em meio alcalino na presença de íons fluoreto tendo como precursor o fluoreto de amônio e utilizando como agente direcionador de estrutura o dicátion orgânico hidróxido de tetrametileno-1,4-bis-(N-metilpirrolidina) sendo esta uma molécula não-quiral.

[007] O documento US6723300 descreve a síntese do germanossilicato IMM-3 em presença de ácido fluorídrico e ácido bórico. Porém o pH de gel final de 9,5 foi ajustado com íons hidroxila OH^- adicionados e fornecidos pelo dihidróxido de hexametônio, tendo esta molécula o papel de direcionador de estrutura como também agente mineralizante.

[008] O documento WO02092511 descreve o processo de obtenção de materiais cristalinos porosos sintetizados pelo método sol-gel tanto em meio ácido como na presença de íons de flúor. Neste documento, o íon fluoreto é empregado em meio ácido tendo o papel de agente mineralizante, ao contrário da presente patente onde o íon fluoreto é utilizado em meio alcalino.

[009] Nos documentos do estado da técnica, foi realizada a mistura de duas moléculas orgânicas na síntese dos germanossilicatos microporosos, não descrevendo nem sugerindo a utilização de moléculas orgânicas quirais e de íons lítio como agente mineralizador na obtenção de novos germanossilicatos microporosos através do processo de química sol-gel, ao

passo que na presente invenção são empregadas moléculas orgânicas quirais e íon lítio no processo de síntese destes materiais para a obtenção de germanossilicatos cristalinos microporosos. A nova rota sintética possibilita a obtenção de compostos distintos daqueles obtidos no estado da técnica, podendo ser utilizados como catalisadores heterogêneos na separação e transformação de compostos orgânicos e, em alguns casos, empregados no processamento de petróleo.

SUMÁRIO

[0010] A invenção descreve um processo de obtenção de germanossilicatos cristalinos microporosos potencialmente útil para a função de catalisadores heterogêneos e transformação de compostos orgânicos, podendo ser empregado no processamento do petróleo.

[0011] A invenção descreve um processo de obtenção de germanossilicatos cristalinos microporosos com estrutura altamente cristalina e microporosa e estabilidade térmica por volta de 700°C.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0012] A figura 1 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura em diferentes resoluções do germanossilicato sintetizado na presença de íons lítios.

[0013] A figura 2 apresenta a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do germanossilicato sintetizado na ausência de íons lítio.

[0014] A figura 3 apresenta o espectro de EDS (espectroscopia dispersiva de raios-X) do germanossilicato preparado na presença de íons lítio.

[0015] A figura 4 apresenta o espectro de EDS do germanossilicato sintetizado na ausência de íons lítio.

[0016] A figura 5 apresenta a análise termogravimétrica do germanossilicato sintetizado na ausência de íons lítio.

[0017] A figura 6 apresenta a análise térmica do germanossilicato sintetizado na presença de íons lítio.

[0018] A figura 7 apresenta o difratograma de raios-X dos

germanossilicatos sintetizados com derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina e na ausência de íons lítio.

[0019] A figura 8 apresenta o difratograma de raios-X dos germanossilicatos sintetizados em presença dos íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura moléculas orgânicas derivadas de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina.

[0020] A figura 9 apresenta difratogramas de raios-X dos germanossilicatos sintetizados utilizando agentes direcionadores de estrutura derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina e na presença de íons lítio.

[0021] A figura 10 apresenta difratogramas de raios-X dos germanossilicatos sintetizados utilizando agentes direcionadores de estrutura derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina e na ausência de íons lítio.

[0022] A figura 11 apresenta o difratograma de raios-X do germanossilicato sintetizado utilizando como agente direcionador de estrutura o derivado de (S) – Espartênio (N-metil-espartênio) e na presença de íons lítio.

[0023] A figura 12 apresenta o difratograma de raios-X do germanossilicato sintetizado utilizando com agente direcionador de estrutura derivado de (S) – Espartênio (N-metil-espartênio).

[0024] A figura 13 apresenta os difratogramas de raios-X dos germanossilicatos sintetizados na presença de íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura moléculas orgânicas derivadas de Dabco.

[0025] A figura 14 apresenta os espectros de infravermelho dos germanossilicatos sintetizados com a mistura dos direcionadores orgânicos (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano); a) material sintetizado na presença de íons lítio; b) material sintetizado na ausência de íons lítio.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0026] O processo de obtenção de germanossilicatos cristalinos microporosos, objeto da presente invenção, compreende em uma primeira

etapa na síntese das moléculas orgânicas de (a) derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, (b) derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina, (c) derivado de (S)-Espartênio e (d) derivado de Dabco.

[0027] Para a síntese dos derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina (a), são misturados 1 mol de cis e trans-3,5 dimetilpiperidina e 2 mol de bicarbonato de sódio em 170 mL de metanol em um balão de fundo redondo.

[0028] A mistura reacional é mantida sob agitação, com a adição de haletos de alquila, 1 mol de 1,5-dibromopentano para o direcionador (1)(2S,4S)-2,4-dimetil- 6- azoniaspiro[5.5] undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6- azoniaspiro[5.5] undecano; 1 mol de 1,4-dibromobutano para o direcionador (2) (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano e (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5] decano; 2 mols de iodeto de etila para o direcionador (3)(3S,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,4S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina; 2 mols de iodeto de metila para o direcionador (4)(3R,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,4S) 1,1,3,5-tetrametilpiperidina.

[0029] Em seguida, a temperatura é elevada de 25°C para 85°C e assim mantida sob refluxo por 72 horas.

[0030] A seguir a mistura é resfriada à temperatura ambiente e o metanol evaporado, resultando um composto sólido.

[0031] Com o composto sólido obtido foram efetuadas três extrações com 150, 100 e 50 mL de clorofórmio respectivamente. As três frações foram combinadas e o clorofórmio evaporado, o sólido foi recristalizado com o mínimo de isopropanol aquecido suficiente para dissolver os cristais e borrifadas de acetona como iniciador da nucleação.

[0032] Para a síntese dos derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina (b), é misturado 1 mol de cis-2,6-dimetilpiperidina e 2 mol de bicarbonato de sódio (Aldrich) em 170 mL de metanol em um balão de fundo redondo.

[0033] A mistura reacional é mantida sob agitação, sendo adicionados

haletos de alquila, 1 mol de 1,5-dibromopentano para o direcionador (5)(1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano, 1 mol de 1,4-dibromobutano para o direcionador (6) (6R,10S)-6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano, 2 mols de iodeto de etila para o direcionador (7) (2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina e 2 mols de iodeto de metila para o direcionador (8)(2R,6S)-1,1,2,6-tetrametilpiperidina.

[0034] Em seguida, a temperatura é elevada e mantida sob refluxo por 72 horas, sendo a mistura resfriada à temperatura ambiente, com a evaporação do metanol, resultando um composto sólido.

[0035] Com o composto sólido obtido foram efetuadas três extrações com 150, 100 e 50 mL de clorofórmio respectivamente. As três frações foram combinadas e o clorofórmio evaporado, o sólido foi recristalizado com o mínimo de isopropanol aquecido suficiente para dissolver os cristais e borrifadas de acetona como iniciador da nucleação.

[0036] Na síntese do derivado de (S)-Espartênio (c), em um balão de 125 mL foram diluídas 11,7 g de (S)-Espartênio em 40 mL de acetona. Em seguida, sobre esta solução, é gotejado lentamente 12,2 g de iodeto de metila em temperatura ambiente. A mistura reacional é mantida sob agitação por 48 horas, na ausência de luz e em temperatura ambiente. Ao término das 24 horas, na mistura reacional é adicionado 40 mL de éter etílico. O sólido formado é filtrado e recristalizado em 2-isopropanol.

[0037] Para a síntese do derivado metil-Dabco(d) é dissolvido 50 mmol da molécula de Dabco em 200 mL de tetrahidrofurano e a esta solução adicionada, gota a gota, uma solução contendo 50 mmol de iodometano em 15 mL de tetrahidrofurano. Após a adição ser completada, a mistura reacional é mantida sob agitação em temperatura ambiente por 20 horas. O sólido final obtido é filtrado e lavado com dietil éter, sendo obtido um sólido branco.

[0038] Em uma primeira modalidade, para a síntese dos germanossilicatos na ausência de íons lítio, é preparada uma solução

contendo por volta de 2 g de uma molécula orgânica sintetizada de (a) derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, (b) derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina, (c) derivado de (S)-Espartênio e (d) derivado de Dabco em cerca de 2,39 g de água purificada. Nesta mesma solução é dissolvido cerca de 1,13 g de fluoreto de potássio. Uma segunda solução é preparada dissolvendo 0,58 g de hidróxido de sódio e 0,73 g de óxido de germânio em 16,84 g de água purificada. Em seguida, a primeira e a segunda solução são combinadas, sendo adicionado cerca de 3,73 g de solução de silicato de sódio (Na_2O 8% e SiO_2 27%).

[0039] A mistura reacional é mantida a temperatura de 180°C por 7 dias.

[0040] Os produtos cristalinos são resfriados, filtrados e lavados com água e acetona e secos à temperatura ambiente por 24 horas. A composição do gel final de síntese pode ser escrito simplificada pela seguinte equação química: $1\text{Na}_2\text{O} : 0,23\text{K}_2\text{O} : 0,97\text{SiO}_2 : 0,10\text{GeO} : 0,2\text{SDA} : 30\text{H}_2\text{O}$.

[0041] Em uma segunda modalidade, para a síntese dos germanossilicatos na presença de íons lítio, é preparada uma primeira solução dissolvendo cerca de 2 g de uma molécula orgânica sintetizada de (a) derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, (b) derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina, (c) derivado de (S)-Espartênio e (d) derivado metil-Dabco em 2,37 g de água purificada. Nesta mesma solução são dissolvidos cerca de 1,12 g de fluoreto de potássio e 1,03 g de cloreto de lítio.

[0042] Uma segunda solução é preparada dissolvendo 0,65 g de hidróxido de sódio e 0,73 g de óxido de germânio em 16,83 g de água purificada.

[0043] Em seguida, a primeira e a segunda solução são combinadas, sendo adicionado cerca de 3,70 g de solução de silicato de sódio (Na_2O 8% e SiO_2 27%) e mantida a 180 °C por 7 dias. A composição do gel final de síntese pode ser escrito simplificada pela seguinte equação química: $1\text{Na}_2\text{O} : 0,15\text{LiCl} : 0,23\text{K}_2\text{O} : 0,97\text{SiO}_2 : 0,10\text{GeO} : 0,2\text{SDA} : 30\text{H}_2\text{O}$.

[0044] Os produtos cristalinos são resfriados, filtrados e lavados com

água e acetona e secos à temperatura ambiente por 24 horas.

RESULTADOS

[0045] Microscopia Eletrônica de Varredura dos Germanossilicatos

[0046] A figura 1 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura em diferentes resoluções do germanossilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura a molécula orgânica quiral (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano. Todos os germanossilicatos sintetizados na presença de íons lítio apresentam morfologia bastante semelhante.

[0047] Na figura 2 estão apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura em diferentes resoluções do germanossilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral(1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano. Todos os germanossilicatos sintetizados na ausência de íons lítio apresentam morfologia bastante semelhante.

[0048] Análises por espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS)

[0049] Na figura 3 é esquematizado o espectro de EDS (espectroscopia dispersiva de raios-X) do germanossilicato preparado na presença de íons lítio e utilizando como direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano.

[0050] Na figura 4 é demonstrado o espectro de EDS do germanossilicato preparado na ausência de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral (5) (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano.

[0051] Análise termogravimétrica

[0052] Na figura 5 é apresentada a curva de comportamento térmico do germanossilicato sintetizado na ausência de íons lítio e tendo como agentes direcionadores de estruturas moléculas orgânicas quirais derivadas do cis e trans-3,5-dimetilpiperidina. No caso citado na Figura 5 trata-se da

mistura dos derivados (1)(2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano.

[0053] Na figura 6 é apresentada a curva de análise térmica do germanossilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a mistura de moléculas orgânicas quirais (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano.

[0054] **Difração de raios-X**

[0055] Os padrões de difração de raios-X dos germanossilicatos sintetizados na ausência de íons lítio e tendo como agentes direcionadores de estruturas os derivados quirais de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina estão apresentados na Figura 7. No difratograma denominado como (m), tem-se o material sintetizado com a mistura dos direcionadores orgânicos quirais(2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano.

[0056] O padrão de difração de raios-X denominado (l) na Figura 7 é atribuído ao germanossilicato sintetizado na presença da mistura de moléculas orgânicas quirais (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano. Já o padrão de difração denominado como (k) na Figura 7 é atribuído ao material sintetizado com a mistura de moléculas orgânicas quirais (3S,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina.

[0057] Na tabela 1 são apresentados os dados de difração de raios-X indicando a posição dos picos de difração e suas intensidades relativas do germanossilicato sintetizado na ausência de íons lítio e na presença da mistura das moléculas orgânicas quirais(7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano.

[0058] *Tabela 1 – Dados relacionados ao difratograma denominado como (c) na figura 7 com as distâncias interplanares e suas intensidades relativas do germanossilicato sintetizado na ausência de íons lítio.*

d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
7.67	100	1.79	11
5.40	15	1.74	3
4.40	22	1.70	7
3.81	11	1.66	3
3.31	3	1.64	2
3.11	53	1.62	3
2.99	3	1.55	4
2.83	3	1.52	10
2.78	3	1.49	4
2.69	18	1.46	5
2.61	3	1.41	2
2.54	19	1.38	5
2.47	3	1.34	10
2.41	28	1.32	7
2.29	14	1.30	4
2.19	5	1.28	3
2.06	2	1.26	2
2.03	7	1.23	3
1.84	11		

[0059] Na figura 8 são apresentados os padrões de difração de raios-X dos germanossilicatos sintetizados na presença de íons lítio e tendo como agentes direcionadores de estruturas moléculas orgânicas quirais derivadas de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina. Na Figura 8, o padrão de difração descrito como (a) é atribuído ao germanossilicato sintetizado na presença da mistura das moléculas (4)(3R,5S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina e (3S,5S)-1,1,3,5-tetrametilpiperidina. O padrão de difração denominado como (b) na figura 8 é atribuído ao germanossilicato sintetizado na presença da mistura das moléculas orgânicas quirais (3S,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina e (3R,5S)-1,1-dietil-3,5-dimetilpiperidina. O padrão de difração do material em (c) na figura 8 é atribuído ao material sintetizado na presença da mistura das moléculas orgânicas quirais (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano. Em (d), na Figura 8, o padrão de difração é atribuído ao germanossilicato sintetizado na presença da mistura de moléculas orgânicas quirais (2S,4S)-2,4-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano e (2R,4S)-2,4-dimetil-6-

azoniaspiro[5.5]undecano.

[0060] Na tabela 2 são apresentados os dados relacionados ao padrão de difração de raios-X contendo as distâncias interplanares e suas intensidades relativas do germanossilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando a mistura das moléculas orgânicas quirais (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano. Sendo o difratograma (d) na figura 8 atribuído ao germanossilicato descrito anteriormente.

[0061] *Tabela 2 –Dados de difração de raios-X relacionados às distâncias interplanares e suas intensidades relativas do germanossilicato preparado na presença de íons lítio e utilizando a mistura de moléculas orgânicas quirais (7S,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano e (7R,9S)-7,9-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano.*

d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
9.90	10	1.25	16
7.66	58	2.22	15
5.40	9	2.12	20
4.92	20	2.08	10
4.70	20	2.01	34
4.50	66	1.96	20
4.16	20	1.95	14
4.06	15	1.81	9
3.96	15	1.70	15
3.80	22	1.63	21
3.59	15	1.57	10
3.28	64	1.52	10
3.11	36	1.50	28
2.92	19	1.48	10
2.82	22	1.42	15
2.70	23	1.40	10
2.59	35	1.34	9
2.56	47	1.33	11
2.46	16	1.29	14
2.38	38	1.28	12
2.32	34	1.27	8
2.29	15	1.25	9

[0062] **Germanossilicatos sintetizados na presença de derivados**

quirais de cis-2,6-dimetilpiperidina

[0063] Na figura 9 o difratograma de raios-X denominado (x) é atribuído ao germanossilicato preparado na presença da molécula orgânica (2R,6S)-1,1,2,6-tetrametilpiperidina. Em (y) tem-se o germanossilicato sintetizado na presença da molécula orgânica quiral (7)(2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina. Em (z) tem-se o germanossilicato sintetizado na presença da molécula orgânica quiral (6)(6R,10S)-6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano. Em (w) tem-se o germanossilicato sintetizado na presença da molécula orgânica quiral (1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano.

[0064] Na tabela 3 estão dispostos os dados de difração de raios-X como distância interplanar e intensidades relativas relacionados ao germanossilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura o cátion orgânico derivado da cis-2,6-dimetilpiperidina. A molécula em questão trata-se do organocátion (2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina.

[0065] *Tabela 3 – Dados de difração de raios-X dos germanossilicatos sintetizados na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral(2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina.*

d(Å.)	I/I ₀	d(Å.)	I/I ₀
9,99	38	2,14	20
7,65	76	2,01	26
4,95	7	1,97	13
4,71	59	1,76	9
4,52	100	1,70	14
3,31	96	1,64	22
3,29	48	1,56	12
3,12	45	1,52	7
2,71	54	1,50	40
2,59	54	1,42	17
2,57	54	1,35	12
2,38	52	1,33	8
2,34	31	1,30	23

[0066] Na figura 10 são apresentados os padrões de difração de raios-X dos germanossilicatos sintetizados na ausência de íons lítio, porém utilizando como agentes direcionadores de estruturas moléculas orgânicas quirais derivadas de cis-2,6-dimetilpiperidina. Na Figura 10 o difratograma de raios-X denominado como (q) na Figura 10 foi obtido do germanossilicato sintetizado com a molécula orgânica quiral(1R,5S)-1,5-dimetil-6-azoniaspiro[5.5]undecano. Na figura 10 o padrão de difração de raios-X denominado como (p) foi obtido do germanossilicato sintetizado na presença da molécula orgânica quiral(6)(6R,10S)-6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano. O padrão de difração de raios-X denominado como (o) na Figura 10 é atribuído ao germanossilicato sintetizado na presença da molécula orgânica quiral (2R,6S)-1,1-dietil-2,6-dimetilpiperidina. Sendo que em todos os casos acima citados não foi empregado o ion lítio no processo de síntese destes germanossilicatos na qual os padrões de difração estão expostos na figura 10.

[0067] Na tabela 4 são apresentados os dados de difração de raios-X do germanossilicato denominado como (p) na figura 10. Os dados apresentados na tabela 4 referem-se as distâncias interplanares e suas intensidades relativas do germanossilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura o cátion orgânico quiral(6R,10S)-6,10-dimetil-5-azoniaspiro[4.5]decano.

[0068] *Tabela 4 – Dados de difração de raios-X com as distâncias interplanares e intensidades relativas do germanossilicato denominado como (p) na figura 10.*

d(Å.)	I/I ₀	d(Å.)	I/I ₀
7,73	100	1,92	4
5,46	6	1,87	8
4,74	19	1,81	10
4,45	27	1,76	3
3,86	23	1,72	9
3,44	3	1,68	1
3,15	59	1,64	1

2,88	16	1,57	4
2,72	28	1,54	9
2,61	1	1,51	3
2,57	15	1,48	6
2,43	32	1,48	4
2,35	5	1,36	9
2,32	20	1,34	5
2,22	8	1,32	2
2,06	7	1,24	1
2,03	4		

[0069] **Germanossilicatos sintetizados na presença N-metil-Espartênio**

[0070] Os dados de difração de raios-X do germanossilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica N-metil-espartênio esta apresentado na figura 11.

[0071] Os dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas do germanossilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral N-metil-espartênio estão dispostos na Tabela 5.

[0072] *Tabela 5 – Distâncias interplanares e intensidades relativas do difratograma de raios-X do germanossilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura o derivado de N-metil-espartênio (figura 11).*

d(Å.)	I/I ₀	d(Å.)	I/I ₀
9,94	21	2,09	10
7,66	100	2,04	7
5,44	2	2,01	10
4,96	5	1,97	9
4,72	52	1,90	5
4,52	53	1,84	9
4,41	27	1,80	11
3,82	17	1,77	11
3,31	89	1,70	15
3,11	62	1,65	17
2,71	53	1,56	12
2,60	19	1,52	8
2,57	29	1,50	18

2,54	15	1,47	4
2,41	36	1,46	4
2,39	25	1,35	14
2,34	34	1,32	5
2,29	13	1,30	16
2,13	7		

[0073] Na figura 12 é apresentado o padrão de difração de raios-X do germanossilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando como agente direcionador de estrutura a molécula orgânica quiral derivada de (S)-Espartênio.

[0074] *Tabela 6 – Dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas do germanossilicato sintetizado na ausência de íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura a molécula orgânica quiral Metil-espartênio.*

d(Å.)	I/I ₀	d(Å.)	I/I ₀
7,66	100	1,70	7
5,40	15	1,66	2
4,41	26	1,62	2
3,82	12	1,55	3
3,11	71	1,52	10
2,69	22	1,49	3
2,54	19	1,46	5
2,41	34	1,41	1
2,29	15	1,38	5
2,19	6	1,34	10
2,03	8	1,32	6
1,90	8	1,30	4
1,84	10	1,28	2
1,79	11	1,26	1
1,74	7	1,23	2

[0075] **Germanossilicatos sintetizados na presença de moléculas orgânicas não-quirais derivados de Dabco.**

[0076] Na figura 13 são apresentados os difratogramas de raios-X dos germanossilicatos sintetizados na presença de íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura as moléculas orgânicas aquirais derivadas do Dabco (1,4-diazobicyclo[2.2.2]octano). Os derivados de Dabco utilizados foram: 1-metil-4-aza-1-azonobicyclo[2.2.2]octano e 1-etil-4-aza-1-

azonobicyclo[2.2.2]octano.

[0077] *Tabela 7 – Dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas do germanossilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura a molécula orgânica não quiral(11) Etil-Dabco.*

D(Å.)	I/I ₀	d(Å.)	I/I ₀
9,95	77	2,25	12
4,94	17	2,13	12
4,73	11	2,01	21
4,52	100	1,97	21
3,30	99	1,70	6
2,71	18	1,64	16
2,59	33	1,50	33
2,57	51	1,48	5
2,46	8	1,32	1
2,38	30	1,30	17
2,32	24	1,28	4

[0078] *Tabela 8 –Dados de difração de raios-X como distâncias interplanares e intensidades relativas do germanossilicato sintetizado na presença de íons lítio e utilizando como agentes direcionadores de estrutura a molécula orgânica não-quiral Metil-Dabco.*

d(Å.)	I/I ₀	d(Å.)	I/I ₀
9,97	35	2,34	29
7,65	40	2,13	16
4,93	9	2,01	18
4,71	44	1,96	12
4,51	100	1,79	5
3,32	74	1,76	9
3,11	25	1,70	5
2,71	39	1,50	37
2,60	38	1,35	8
2,57	39	1,30	20
2,38	36	1,28	4

[0079] **Análise de espectroscopia de absorção por infravermelho**

[0080] Os espectros de absorção por infravermelho dos materiais preparados na presença e ausência de íons lítio e utilizando os derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina são apresentados na figura 14.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE GERMANOSSILICATOS CRISTALINOS MICROPOROSOS **caracterizado por** compreender as etapas de:
 - a) síntese das moléculas orgânicas de (a) derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, (b) derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina, (c) derivado de (S)-Espartênio e (d) derivado de Dabco;
 - b) preparo de uma primeira solução contendo uma molécula orgânica sintetizada de (a) derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, (b) derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina, (c) derivado de (S)-Espartênio e (d) derivado de Dabco, água purificada e fluoreto de potássio;
 - c) preparo de uma segunda solução contendo hidróxido de sódio e óxido de germânio em água purificada;
 - d) mistura da primeira e da segunda solução e adição de solução de silicato de sódio (Na_2O 8% e SiO_2 27%);
 - e) mistura reacional mantida a temperatura de 180 °C por 7 dias;
 - f) produtos cristalinos são resfriados, filtrados e lavados com água e acetona e secos à temperatura ambiente por 24 horas.
2. PRODUTO OBTIDO a partir do processo de obtenção de germanossilicatos cristalinos microporosos descrito na reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato da composição do gel ter a equação química $1\text{Na}_2\text{O} : 0,23\text{K}_2\text{O} : 0,97\text{SiO}_2 : 0,10\text{GeO} : 0,2\text{SDA} : 30\text{H}_2\text{O}$.
3. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE GERMANOSSILICATOS CRISTALINOS MICROPOROSOS **caracterizado por** compreender as etapas de:
 - a) síntese das moléculas orgânicas de (a) derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, (b) derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina, (c) derivado de (S)-Espartênio e (d) derivado de Dabco;
 - b) preparo de uma primeira solução contendo uma molécula orgânica

sintetizada de (a) derivados de cis e trans-3,5-dimetilpiperidina, (b) derivados de cis-2,6-dimetilpiperidina, (c) derivado de (S)-Espartênio e (d) derivado de Dabco, água purificada, fluoreto de potássio e cloreto de lítio;

c) preparo de uma segunda solução contendo hidróxido de sódio e óxido de germânio em água purificada;

d) mistura da primeira e da segunda solução e adição de solução de silicato de sódio (Na_2O 8% e SiO_2 27%);

e) mistura reacional mantida a temperatura de 180 °C por 7 dias;

f) produtos cristalinos são resfriados, filtrados e lavados com água e acetona e secos à temperatura ambiente por 24 horas.

- 4.** PRODUTO OBTIDO a partir do processo de obtenção de germanossilicatos cristalinos microporosos descrito na reivindicação 3, **caracterizado pelo** fato da composição do gel ter a equação química $1\text{Na}_2\text{O} : 0,15\text{LiCl} : 0,23\text{K}_2\text{O} : 0,97\text{SiO}_2 : 0,10\text{GeO} : 0,2\text{SDA} : 30\text{H}_2\text{O}$.

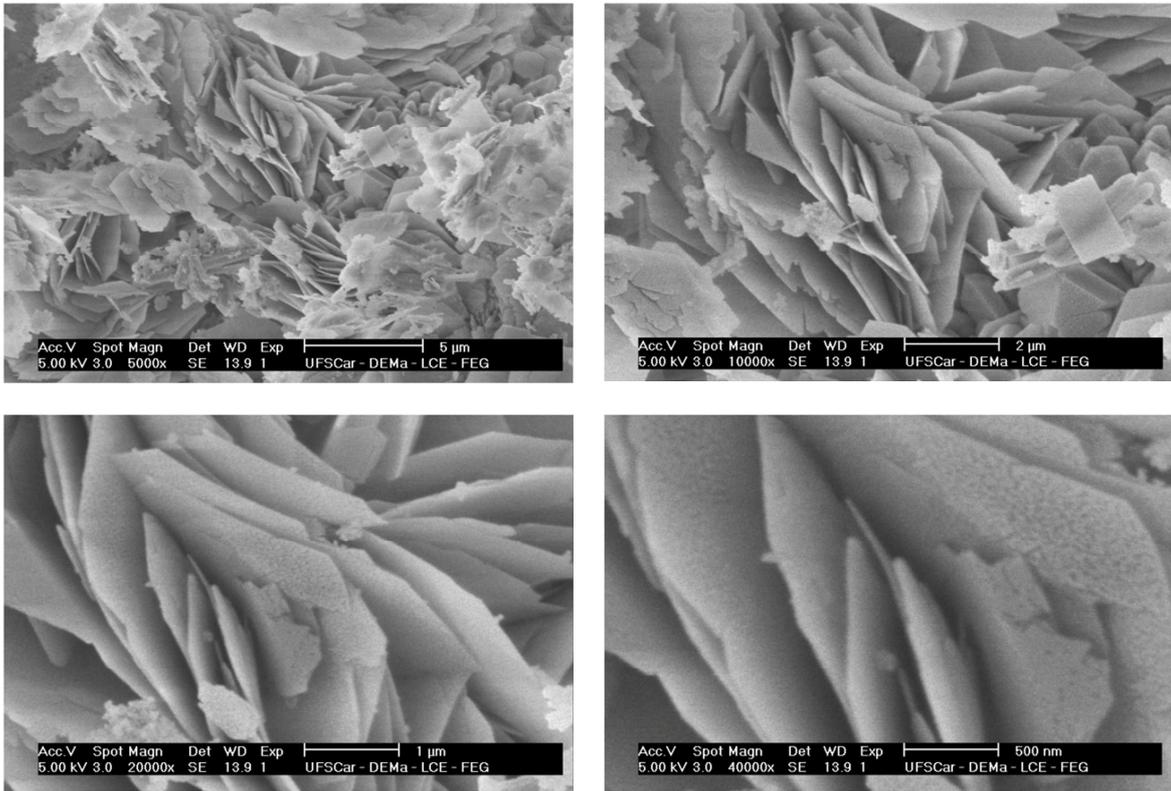


Figura 1

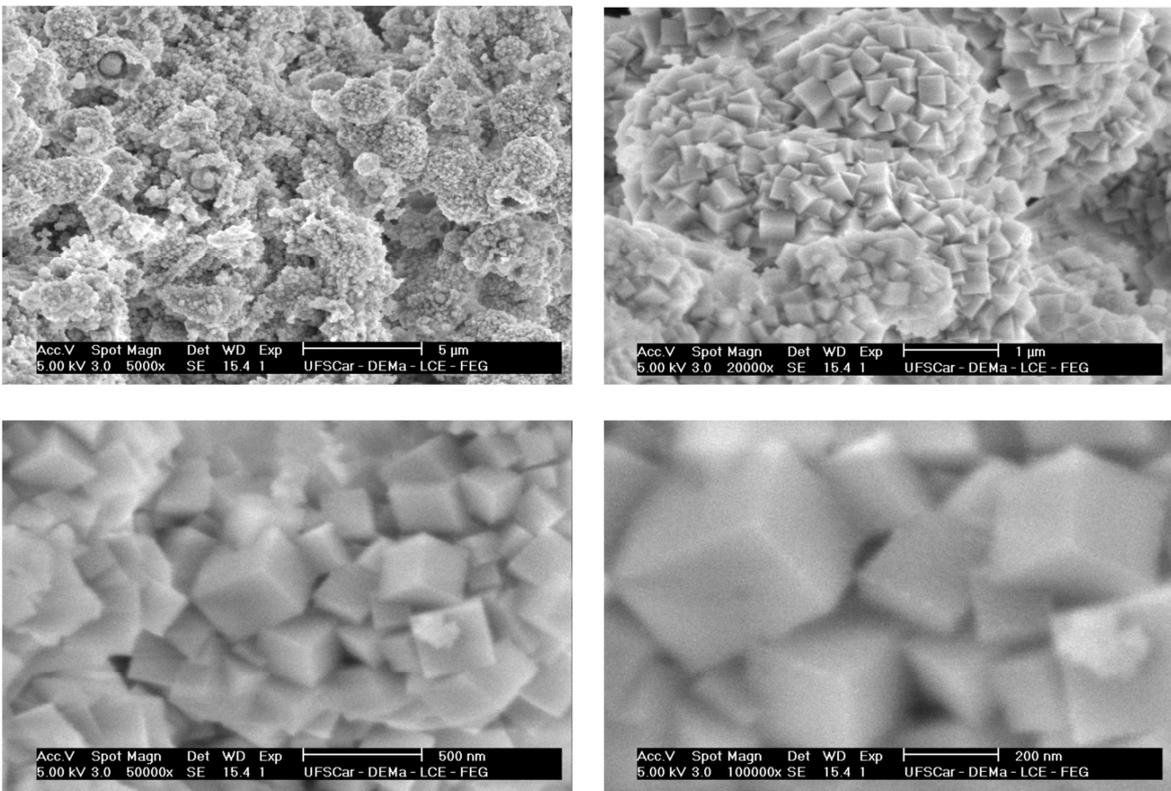


Figura 2

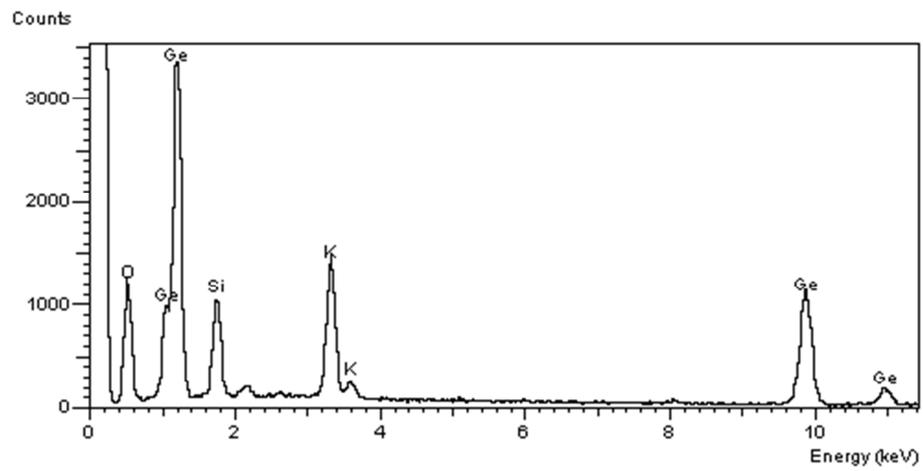


Figura 3

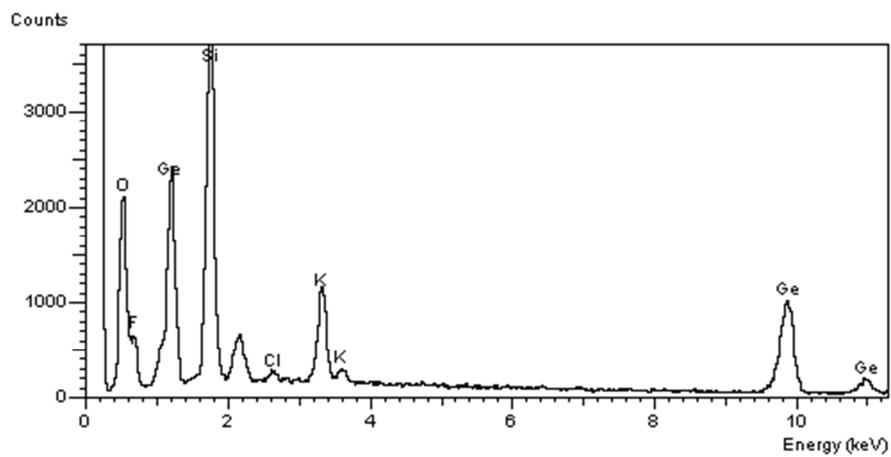
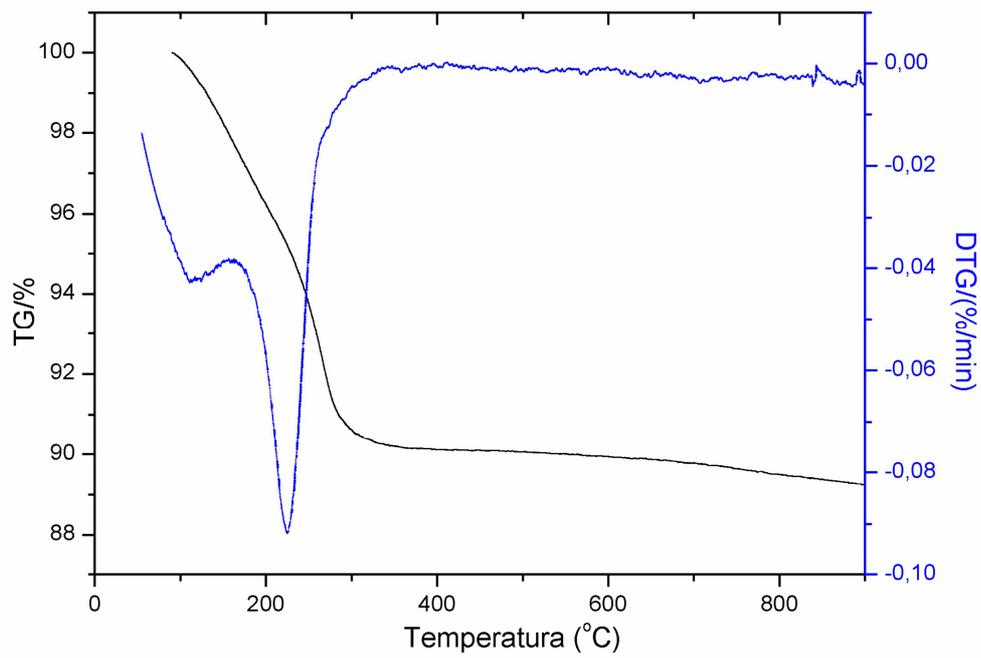
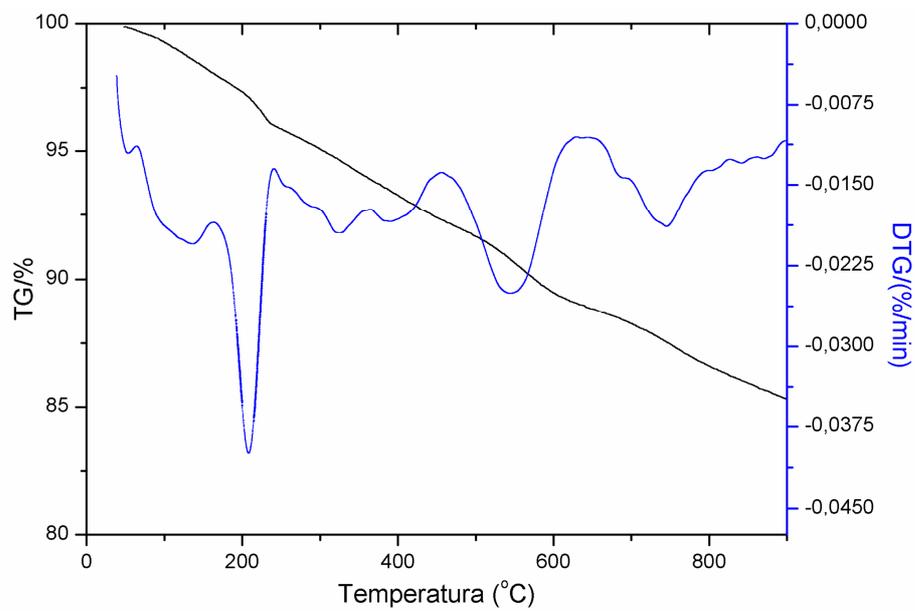
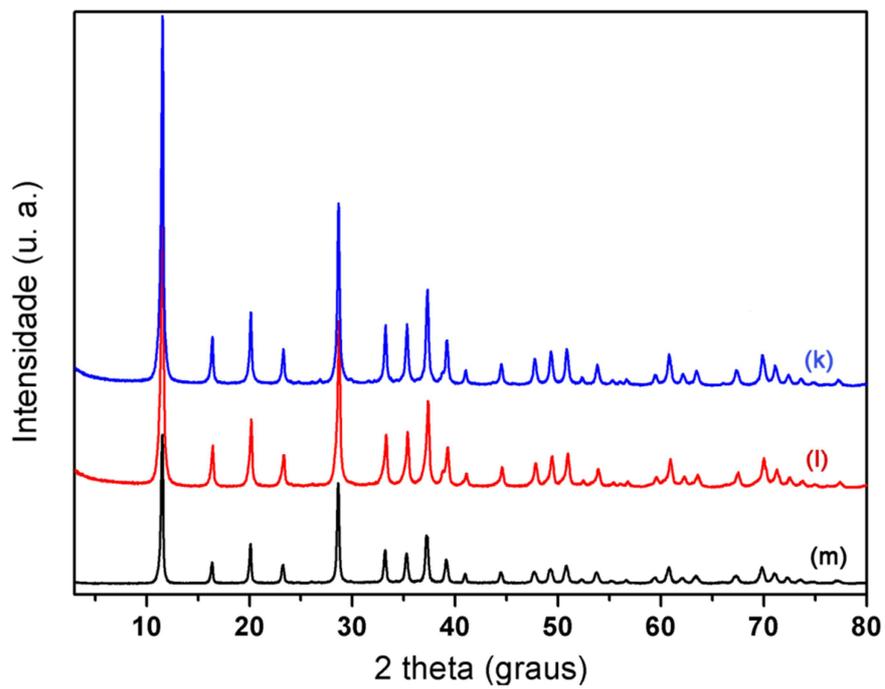
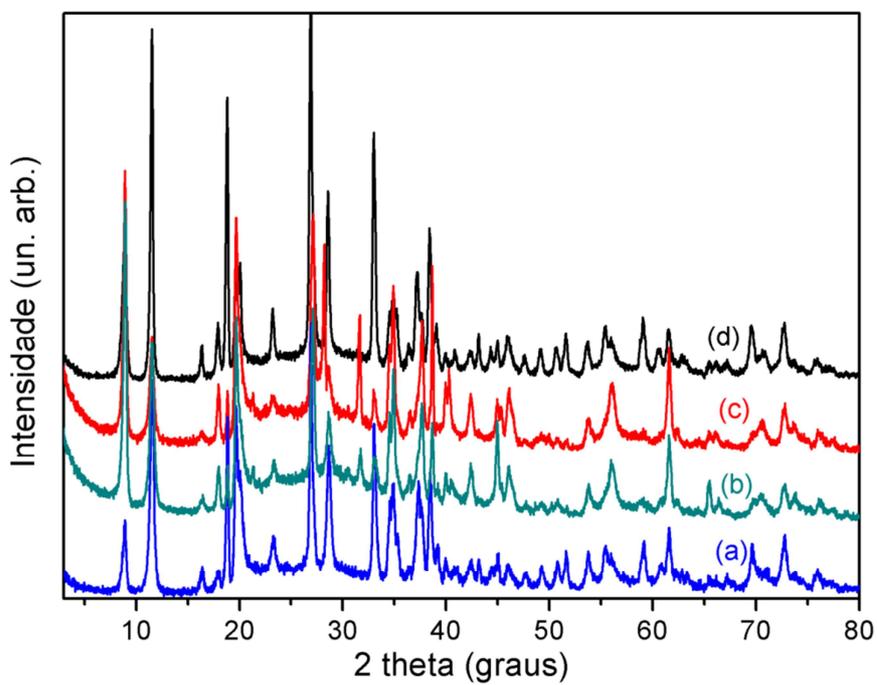
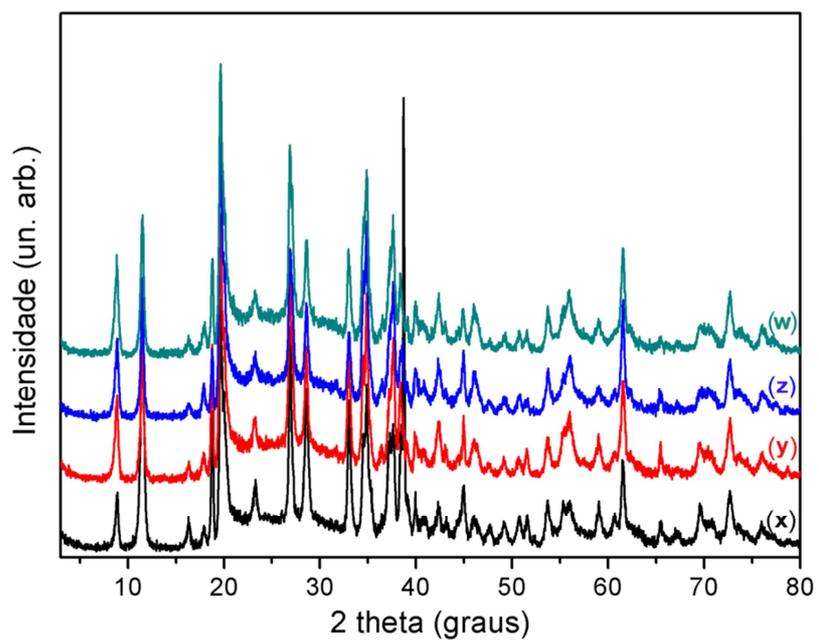
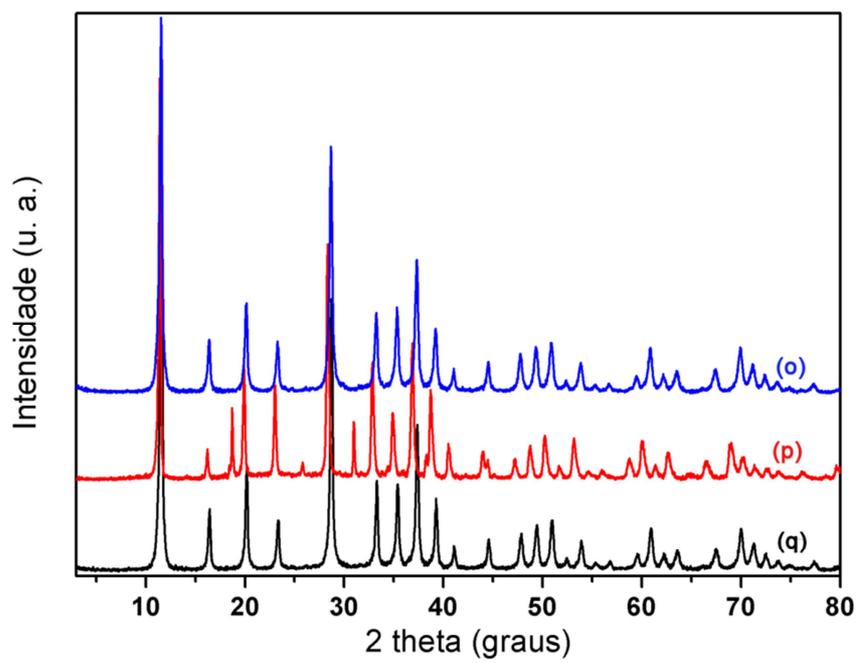


Figura 4

**Figura 5****Figura 6**

**Figura 7****Figura 8**

**Figura 9****Figura 10**

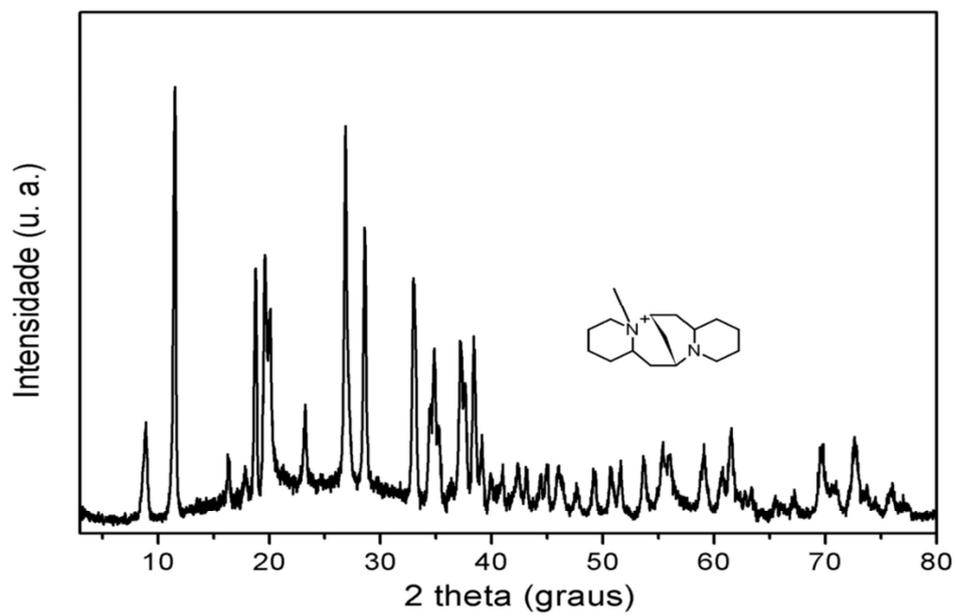


Figura 11

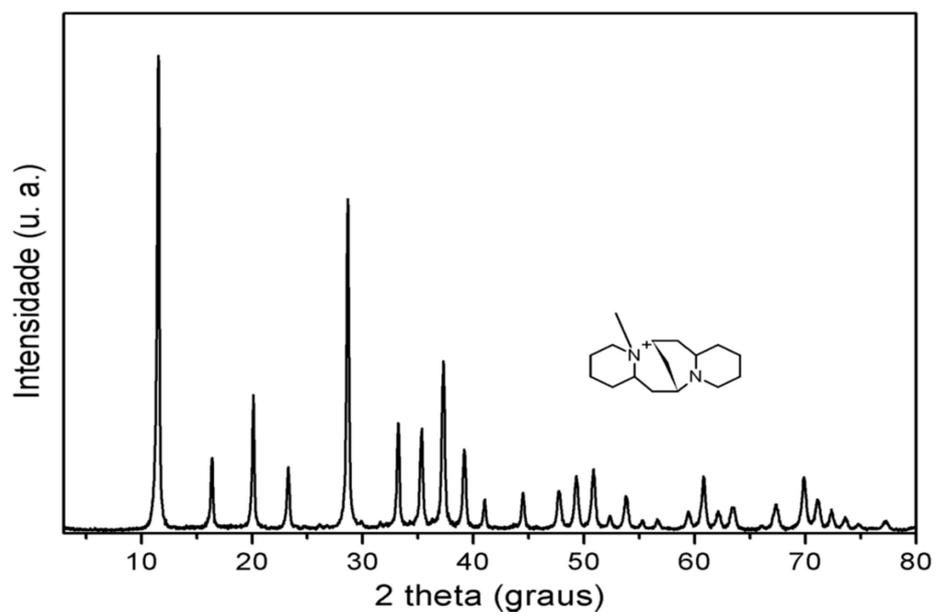
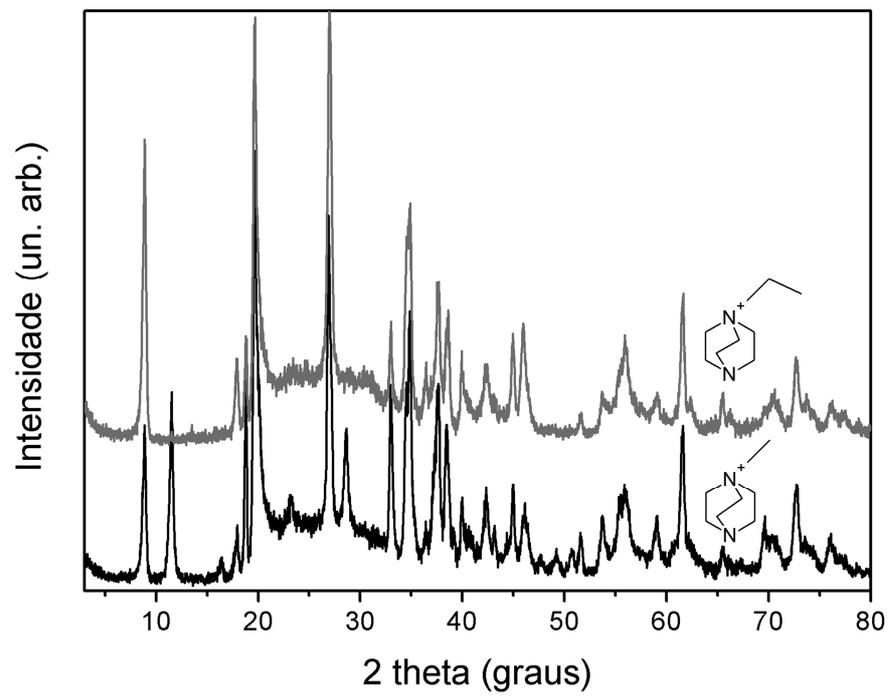


Figura 12

**Figura 13**

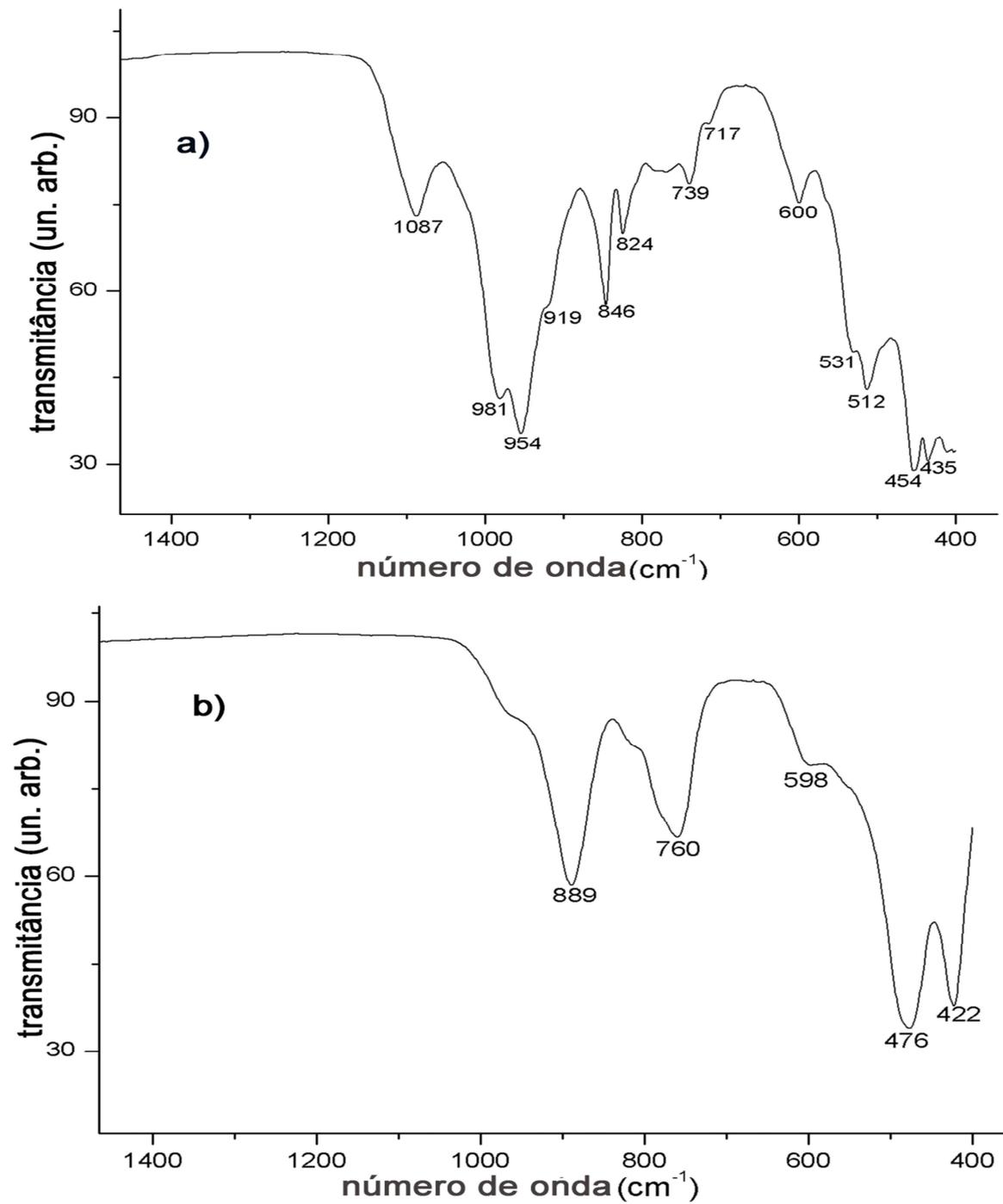


Figura 14

RESUMO

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE GERMANOSSILICATOS CRISTALINOS MICROPOROSOS E PRODUTO OBTIDO

É descrita invenção de um processo de obtenção de germanossilicatos cristalinos microporosos que emprega moléculas orgânicas quirais e íon lítio no processo de síntese destes materiais possibilitando a obtenção de compostos que podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos na separação e transformação de compostos orgânicos e, em alguns casos, empregados no processamento de petróleo.