



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00401

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

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

(71) Solicitant:
• 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

(54) MATERIAL ZEOLITIC MEZOPOROS CU ACTIVITATE
CATALITICĂ RIDICATĂ, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material zeolitic mezoporos, funcționalizat cu activitate catalitică ridicată, obținut din fracția oxidică separată din cenușa zburătoare, și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul zeolitic funcționalizat este caracterizat prin aceea că are un raport Si/Al cuprins în intervalul 1, 25...1, 34, obținut prin introducerea de Al suplimentar printr-un proces post-sinteză, și o aciditate Bronsted și Lewis crescută, datorată conținutului crescut de Al introdus în masa zeolitului. Procedeu de obținere conform invenției constă într-un tratament termic aplicat materialului zeolitic la o temperatură cuprinsă în intervalul 105...150°C, sub acțiunea protejată a unui curent de gaz inert, pentru îndepărtarea umidității și a altor compuși adsorbiți, răcirea materialului la temperatura camerei în curent de gaz inert, și vidarea sistemului la o presiune de 10⁻² torri, saturarea materialului zeolitic prin reacția cu un reactant 1, care este AlCl₃ sau un alt compus metalic volatil, la temperatura de 200°C, evacuarea reactantului 1 în exces și a produșilor secundari rezultați, și aducerea materialului zeolitic la temperatura camerei prin purjare cu gaz inert, rezultând un material zeolitic funcționalizat final, cu activitate catalitică ridicată, datorată introducerii suplimentare de Al sau alt metal trivalent în masa materialului, și creșterii numărului de stări acide Bronstad și Lewis în masa materialului zeolitic mezoporos.

Revendicări: 4
Figuri: 4

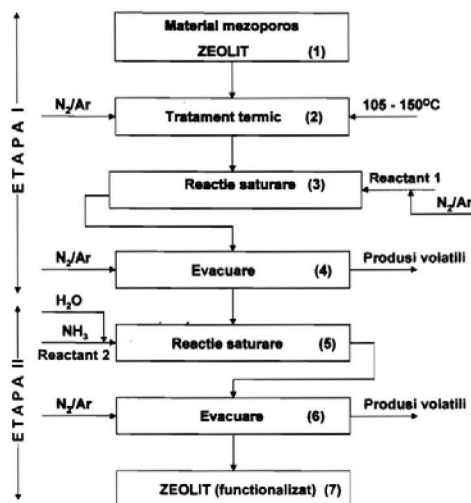


Fig. 1

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).



13

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2018 00501
Data depozit 06-06-2018

Material zeolitic mezoporos cu activitate catalitica ridicata si procedeu de obtinere

Descriere

Există o gama larga de materiale nanoporoase anorganice si aceste materiale pot avea o structura neordonata, cum sunt argile și geluri de silice sau pot avea o structura ordonata. Materialele poroase cu structura ordonata includ zeoliți și materiale asemănătoare zeolitului si prezintă mai mult decât un nivel de porozitate în structura. Materialele micro si mezoporoase pot fi descrise ca materiale care au o structură de pori, care pot gazdui diferite alte specii. Pori cu diametre libere mai mici de 2 nm se numesc micropori, și cele în intervalul de la 2 până la 50 nm mesopori. [1]. Zeoliții și materiale de tip zeolit sunt materiale cristaline bazate pe o structura de retea tridimensională de tetraedre. În general tetraedrele conțin siliciu, aluminiu și oxigen, iar în interiorul porilor contin cationi interschimbabili, apă și / sau alte molecule. Structura de retea poate conține custi, cavități sau canale legate, care sunt drepte si în care pot patrunde molecule de dimensiuni mici. Limitarea dimensiunii porilor este aproximativ între 0.3 și 1 nm în diametru. Pentru că proprietățile lor poroase sunt unice, zeoliti sunt folositi într-o varietate de aplicații cu o piață globală de câteva milioane de tone pe an. Utilizările majore ale zeolitilor sunt în petrochimie pentru procese catalitice precum cracarea, hidrocracarea, alchilarea, izomerizare, în procese de schimb cationic (tratate și purificare apă), în separări moleculare, în purificare gaze și solvenți. Zeoliții mesoporosi au în plus față de micropori, o porozitate secundară compusă din mesopori neregulati si au de exemplu aplicatii ca si catalizatori deoarece prezenta mezopozilor este importanta în aplicatii catalitice. Acesti pori de dimensiuni mai mari facilitează difuziunea unor molecule mai mari în interiorul cristalelor de zeolit. Zeoliții mesoporosi pot fi obținuți folosind tehnica de replicare, prin care porii zeolitului sunt mariti în interior utilizand diferite tipuri de șabloni de carbon [2-4]. O alta abordare pentru construirea materialelor poliporoase implică legarea unităților de construcție microporoase în materiale care sunt ordonate la mezoscala. Zeoliti sunt exemple de astfel de materiale ordonate ierarhic, capabile să reziste la temperaturi mai ridicate și sa combine avantajele materialelor micro și mezoporoase.

Când aluminiul înlocuiește siliciul într-o structura zeolitica tetraedrica, este necesar un cation pentru a satisface o sarcina în plus a ionului de Al. Dacă acest cation este un proton (caz destul de des intalnit), protonul este un acid Bronsted puternic. Astfel, creșterea raportului Al / Si (sau scăderea raportului Si/Al) în cadrul zeolitului mărește numărul de situri acide, dacă toate siturile de cationi sunt populate de protoni. Cu toate acestea, fiecare stare acida 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-retea, care se gaseste depozitat în cavitatile materialului poros, și nu Al-lui inclus în rețeaua tetraedrica. Suprafața expusa de aluminiu este data de aluminiu, care nu este legat tetraedral în retea. Acest lucru poate fi vazut prin existenta 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-retea rezulta de multe ori din procesul de sinteză prin care excesul de aluminiu în amestecul de sinteză nu se încorporează în cristalele de zeolit și ramane în afara rețelei. Stratul de aluminiu suplimentar poate fi, de asemenea, creat prin diferite tehnici, cum ar fi tratarea zeolitului cu vapori de substante 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 obtinerea de materiale cu proprietati catalitice specifice pentru reactiile 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 modifica. Zeoliții cu conținut mai redus de siliciu și structura poroasa, care nu favorizează formarea precursorilor de cocs în cavitățile lor, pot conduce la catalizatori foarte promițători pentru reacțiile catalizate.



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 zeolitului cu acid diluat. Schimbarea de cationi cu cationi multivalenti, cum ar fi un metal trivalent (M^{3+}) urmata 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 urmarește să-l corecteze această invenție. Pentru a îmbunătăți aciditatea Brønsted și implicit activitatea catalitică pot fi folosite mai multe tipuri de modificări. Acestea urmăresc să îmbunătățească porozitatea și chimia suprafeței. Modificările zeolitilor realizate post-sinteza includ tehnici pentru a controla aciditatea și forma de selectivitate în structura specifică zeolitică. Există trei tipuri principale de modificări post-sinteza care pot fi aplicate la un zeolit [4]: (i) modificarea structurală în care raportul SiO_2 / M_2O_3 în rețea (unde $M=Al$ sau un alt cation metalic trivalent) este înlocuit, rezultând o schimbare a acidității; (ii) modificarea suprafeței cristalului de zeolit pentru a adapta mărimea deschiderii porilor; (iii) modificarea porilor interni care blochează sau modifică stările de aciditate sau restricționează diametrul porilor interni. Dacă materialul este utilizat în aplicații catalitice atunci trebuie să se mențină o suficientă integritate structurală. Există mai multe modalități de scădere a conținutului de aluminiu a unui zeolit, de exemplu prin tratare cu abur, leșiere cu acid sau contactarea zeolitul cu un agent de complexare aluminiu, cum ar fi de exemplu, etilen diamină tetraacetat. Pe de altă parte, pentru îmbunătățirea conținutului în elemente trivalente, cum ar fi Al^{3+} există mai multe opțiuni. Se utilizează de obicei tehnica de aluminare a zeolitilor, dar și alte elemente trivalente pot să fie încorporate în materiale nanoporoase într-un mod similar. Incluziunea elementelor trivalente direct în timpul procesului de cristalizare a zeolitului este uneori destul de dificilă. În zeoliți cu conținut de silice ridicat, activitatea catalitică acidă este limitată din cauza procentului redus de elemente trivalente, în special aluminiu, încorporat în timpul cristalizării zeolitului. O cota mai mare de activitate pentru zeoliți poate fi realizată prin introducerea de elemente trivalente în rețeaua de zeolit, în particular atomi de aluminiu, într-o operație realizată după etapa de sinteză. Mai multe metode au fost folosite pentru a încorpora elemente trivalente, cum ar fi aluminiu sau alt element, în zeoliți cu conținut ridicat de silice [5]. O metodă este bazată pe tratament hidrotermic al materialului zeolitic, utilizând o soluție apoasă de aluminat. Zeolitul care urmează să fie aluminat este tratat cu un soluție apoasă de sare de aluminat sub condiții hidrotermice. Aluminatul reacționează cu grupările silanol ale hidroxidului în interiorul canalelor de zeolit. Uneori un atom de aluminiu este introdus într-un post vacant al structurii tetraedrice, unde înlocuiește un atom de siliciu. De exemplu, activitatea zeolitului pentru reacții de cracare poate fi îmbunătățită prin tratarea cu soluție de aluminat de sodiu într-o autoclavă [6]. Tratamentul cu vapori de halogenuri de aluminiu este o altă modalitate de încorporare a aluminiului în zeoliți. De exemplu prin tratarea unui zeolit cu un conținut ridicat de siliciu cu vapori de halogenuri la temperatură ridicată ($500-600^{\circ}C$), atomii de aluminiu iau locul atomilor de Si în rețeaua zeolitului [7]. Printr-o astfel de metodă, o considerabilă cantitate de aluminiu este, de asemenea, încorporată în pori, în exteriorul rețelei zeolitului. Introducerea aluminiului poate fi obținută prin reacția grupărilor silanol cu $AlCl_3$ sau printr-o reacție de substituție a atomilor de siliciu din cadrul rețelei zeolitice cu atomi de aluminiu furnizați de un precursor de aluminiu. Situri cu caracter puternic acid, atât Brønsted cât și Lewis sunt generate împreună printr-o astfel de metodă și au o rezistență normală.

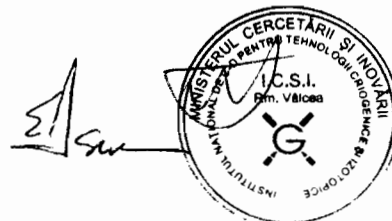


Acoperirea cu AlO_x , a porilor zeolitului este o alta posibilă metodă de introducere de aluminiu în masa zeolitului. Diferite moduri de încorporare post-sinteză a elementului trivalent, cum ar fi aluminiu, în materiale mezoporoase ordonate, precum aluminarea după sinteza materialelor cu conținut ridicat de siliciu ofera în principiu avantaje față de încorporarea directă în timpul procesului de sinteză. Aluminiu interfera de multe ori cu etapa de ordonare în timpul procesului de formare a materialului mezoporos ordonat. Accesibilitatea la starile active de aluminiu încorporat în timpul sintezei poate fi limitat, datorita blocarii porilor. În încorporarea de elemente trivalente, cum ar fi aluminarea post sinteza, provocarea este de a obține o buna dispersie și distribuție uniformă a elementelor trivalente, cum este aluminiu, în totii mezoporii din material. Reactivii de aluminiu când vin în contact cu o silice mezoporoasa ordonata 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 mezoporoase sunt de mare interes. În literatura de specialitate [8-13], sunt prezentate date de creștere a conținutului de aluminiu în materiale mezoporoase de exemplu, MCM-41, într-o etapa post-sinteză, utilizand o silice pura precum MCM-41 și de exemplu ca sursa de aluminiu izopropoxid de aluminiu ($C_9H_{21}O_3Al$), 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 ca au scazut odata ce conținutul de Al a crescut. Referintele bibliografice enumerate scot în evidența posibilitatea încorporării de elemente trivalente, în particular aluminiu, în materiale bazate pe silice mezoporoasa.

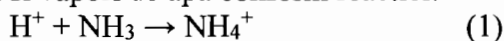
Metodele aplicate în prezent necesită utilizarea unui mediu apos sau organic sau solvenți în stare supercritică. Utilizarea reactivilor în stare de vapori pare să fie o soluție mai puțin reușită. Aceasta invenție caută să rezolve această problema tehnică și să îmbunătățească metoda de depunere chimică din stare de vapori (CVD), care asigură depunerea elementului trivalent în special pe suprafața și în interiorul porilor, prin depunerea de straturi uniforme și subțiri pe suprafața. 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.

Alta problema tehnică pe care o rezolvă această invenție se referă la utilizarea și de alte materiale micro și mezoporoase obținute de exemplu din reciclarea de deseuri industriale (zgura, cenusa) în locul silicelor mezoporoase de sinteză precum MCM-41 sau zeoliti sintetizați din substanțe pure din punct de vedere chimic (precum silicat de sodiu și aluminat de sodiu). Acestea din urmă nu conțin în compoziție și alte elemente ca și impurități, comparativ cu cele obținute din deseuri și ca urmare activitatea catalitică nu poate fi influențată.

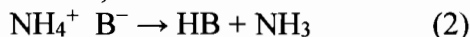
Elementele de noutate aduse se referă la îmbunătățirea metodei de depunere chimică prin utilizarea de reactivi a căror dimensiune moleculară să fie potrivită cu dimensiunea porilor materialului mezoporos utilizat ca substrat, cu un grad de evaporare ridicat la temperatura mai scăzută (cum este $AlCl_3$). Deasemenea un element de noutate se referă și la controlul dimensiunii grosimii stratului depus prin numărul de straturi depuse luând în considerare pentru calcul dimensiunea moleculară a reactivului utilizat și considerand ca fiecare strat depus este monomolecular. Un alt element de noutate al acestei invenții îl constituie utilizarea ca material suport a zeolitului obținut din cenusa zburătoare, conform referinței [15], care este diferit ca și compoziție față de ceea ce se prezintă în literatura de specialitate, conținând cantități reduse de fier ($Fe_2O_3 \approx 0.14\%$) un alt element trivalent care poate aduce stări acide suplimentare și astfel să contribuie la creșterea activității catalitice a materialului poros. Prezenta invenție este descrisă mai jos în corelație cu figurile 1-4.



Conform prezentei inventii, (Figura 1) mai întâi, materialul nanoporos (1) este supus unui pretratament pentru a aduce suprafața într-o stare reactivă. Acest lucru este efectuat în mod tipic prin tratament termic(2). Etapa de pretratament termic este mentinuta pana ce moleculele de apa sau alti reactanti adsorbiti sunt total îndepărtati. Se utilizeaza in acest scop o stripare continua cu un gaz inert (N₂,Ar), concomitent cu incalzirea materialului la o temperatura de 105-120°C. Sistemul experimental utilizat este prezentat in Figura 2. Dupa intreruperea secventei de tratament termic si aducerea sistemului la temperatura camerei, gazul inert remanent din sistem este evacuat prin vidarea sistemului la o valoare de minim 10⁻² tori. Etapa 1 a functionalizarii materialului consta intr-o reactie de saturare cu un reactant gazos, figura 1, pozitia (3) (reactantul I este un compus metalic volatil) care reactioneaza cu sit-urile reactive de pe suprafața suportului. Durata de actiune a compusului metalic asupra suportului este cuprinsa intre 4-8 minute, timp in care suprafața este saturată cu speciile metalice adsorbante. Ulterior, reactantul ramas nereactionat si in exces, precum și posibili produși de reacție gazoși sunt îndepărtati din sistem printr-o purjare cu gaz inert și evacuați din sistem ,Figura 1, pozitia (4).Urmeaza etapa a II-a de tratament , in care se utilizeaza reactantul 2, un donator de protoni. In etapa a II-a , durata de actiune a reactantului 2 asupra suportului este constanta (3 minute), timp in care starile active de pe suprafața sunt saturate cu speciile reactantului 2 care sunt adsorbite. Secventele procesului de functionalizare a materialului zeolitic sunt prezentate sechematic in figura 3. Ca reactant 1 a fost utilizata clorura de aluminiu , reactant metalic care sublimaza la temperatura de 180°C si se transforma in vapori, iar ca reactant 2 s-au utilizat ioni de amoniu, generati din amoniac gaz si vapori de apa conform reactiei:



si care sunt ioni cu aciditate medie si reactioneaza cu starile acide Brønsted, in calitate de donator de protoni, activandu-le , conform reactiei :

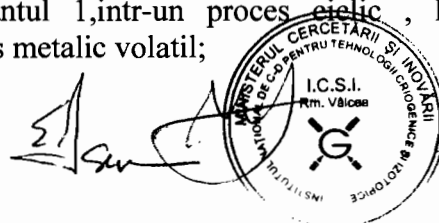


Starile acide Brønsted, asa cum s-a precizat sunt generate de ionii metalului trivalent din retea zeolitului, precum si de cei din extra-retea, acestea legand protoni se activeaza si totodata lasa libere si starile acide Lewis, care sunt generate de ionii metalului trivalent din extra-retea, legati pe suprafata sau care sunt prezenti in interiorul porilor, sporind astfel aciditatea materialului si implicit activitatea catalitica a materialului zeolitic. *Prin depunerea de metal trivalent pe suprafata si in porii materialului (in etapa 1 de tratament) si prin activarea starilor acide Brønsted prin reactia cu ioni de amoniu in etapa 2, materialului zeolitic mezoporos ii sunt activate stari acide Brønsted si Lewis , care sunt responsabile de cresterea activitatii catalitice a materialului rezultat si constituie elementul principal de noutate al prezentei inventii.* Figura 4 prezinta materialul zeolitic functionalizat, rezultat conform prezentei inventii. Controlul cantitatii de aluminiu introdus suplimentar in masa zeolitului s-a facut prin determinarea cantitativa a continutului de Si si Al si a raportului Si/Al pentru materialul initial si cel rezultat dupa tratament (Tabelul 1). In materialul zeolitic initial acest raport a fost Si/Al =2.62. Prin depunerea de metal prin utilizarea de compus metalic volatile, precum AlCl₃ , acest raport a scazut in intervalul , Si/Al = 1.25-1.34, ceea ce pune in evidenta o crestere a continutului de aluminiu in masa zeolitului.

Exemplu de realizare a inventiei

Procesul in conformitate cu schema prezentata in Figura 1, consta in urmatoarele etape:

- (1).Utilizarea de material zeolitic mezoporos obtinut din fractia oxidica separata din cenusa zburatoare;
- (2).Tratament termic al materialului zeolitic la temperatura cuprinsa in intervalul 105-150 °C, sub curent de gaz inert (80 ml/min) timp de 4 ore, pentru indepartarea umiditatii si a altor compusi adsorbiti, racirea materialului pana la temperatura camerei sub curent de gaz inert (80 ml/min) si vidarea sistemului pana la o presiune de ≈ 10⁻² tori, pentru eliminarea gazului remanent;
- (3).Saturarea materialului zeolitic prin reactia cu reactantul 1,intr-un proces ciclic , la temperatura de 200 °C, reactantul 1 constand dintr-un compus metalic volatil;



- (4). Evacuarea reactantului 1 in exces si a produsilor secundari rezultati si aducerea materialului la temperatura camerei prin purjare cu gaz inert (80 ml/min);
- (5). Saturarea materialului zeolitic prin reactia cu reactantul 2, constand dintr-un compus nemetalic donator de protoni, la temperatura de 100 °C;
- (6). Evacuarea reactantului 2 in exces si a produsilor secundari rezultati si aducerea materialului pana la temperatura camerei prin purjare cu gaz inert (80 ml/min);
- (7) Produs final- Material zeolitic functionalizat cu activitate catalitica ridicata datorata introducerii suplimentarea de metal trivalent care determina cresterea numarului de stari acide in masa materialului si activarea acestor stari;

Avantajele rezultate in acord cu aceasta inventie se refera la :

- *Imbunatateste metoda de depunere chimică din stare de vapori (CVD);*
- *Asigura depunerea elementului trivalent in special pe suprafata si in interiorul porilor , prin depunerea de straturi subtiri si uniforme;*
- *Grosimea stratului depus poate fi controlat prin numarul de straturi depuse.*
- *Rata de crestere a materialului depus este proporționala cu numărul de cicluri de reacție, în loc de concentrația reactantului sau timpul de actiune;*
- *Grad de acoperire > 95-98 % ,atat in interiorul porilor cat și în jurul particulelor;*
- *Adeziune excelentă datorată legăturilor chimice de suprafata realizate;*
- *Posibilitatea depunerii la temperatura mai scăzuta prin utilizarea de compusi metalici volatili la temperatura $\approx 200^{\circ}\text{C}$;*
- *Stratul depozitat poate fi realizat atat pentru materiale amorfe cat si cristaline;*
- *Stratul depus poate fi limitat de procesul de saturare prin chimiosorbție , urmat de reactia de schimb cationic si reactia chimica de suprafata.*
- *Utilizarea ca suport si de alte materiale micro si mezoporoase obtinute de exemplu din reciclarea de deseuri industriale (zgura, cenusa) in locul silicelor mezoporoase de sinteza precum MCM-41 sau zeoliti sintetizati din substante pure din punct de vedere chimic (precum silicat de sodiu si aluminat de sodiu) asa cum se prezinta in literatura.*

In concordanta cu prezentul exemplu , proba de zeolit obtinut din cenusa zburatoare, cu raportul Si/Al = 2.62 a fost supusa procesului de functionalizare. In acest scop 350 gr de zeolit au fost cantarite si introduse in reactor (Figura 2), construit din otel inoxidabil si cu posibilitate de incalzire pana la 1000 °C, prin plasarea lui intr-un cuptor electric cu control al temperaturii si a ratei de crestere a temperaturii. In prima serie de experimente , zeolitul a fost mentinut timp de 3 ore la temperature de 150 °C , sub flux de gaz inert (N₂/Ar) \approx 60-80 ml/min pentru indepartarea umiditatii si a altor compusi adsorbiti. In urmatoarea faza zeolitul a fost supus la cicluri de depunere de metal din stare de vapori la temperature de 200 °C. In acest scop ,o cantitate de 250g, reactant 1, in speta AlCl₃, a fost introdus la temperatura camerei in sistem (reactant 1 - precursor). Rezervorul cu reactantul este incalzit electric sub control al temperaturii. *Ilustrarea schematica a etapelor de depunere de metal, utilizand un compus metalic si un compus nemetalic este prezentata in Figura 3, iar Figura 4 prezinta produsul final obtinut .*

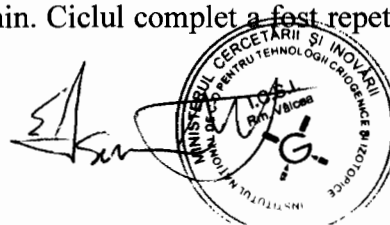
S-au utilizat diferite tipuri de cicluri dupa cum urmeaza:

Ciclul 1.

Cicluri constand in expunerea timp de 8 minute la vapori de AlCl₃ sub un debit de gaz inert de 60 ml/min, cu o perioada de evacuare de 4 minute sub un debit de gaz inert de 80 ml/min, urmat de 5 minute expunere la vapori de apa si amoniac, la un debit de 60 ml/min (30ml apa+ 30 ml NH₃) cu 4 minute 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 constand in expunerea timp de 6 minute la vapori de AlCl₃ sub un debit de gaz inert de 60 ml/min, cu o perioada de evacuare de 3 minute sub un debit de gaz inert de 80 ml/min, urmat de 5 minute expunere la vapori de apa si amoniac, la un debit de 60 ml/min (30ml apa+ 30 ml NH₃) cu 4 minute 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 constand in expunerea timp de 4 minute la vapori de $AlCl_3$ sub un debit de gaz inert de 60 ml/min, cu o perioada de evacuare de 2 minute sub un debit de gaz inert de 80 ml/min, urmat de 5 minute expunere la vapori de apa si amoniac, la un debit de 60 ml/min (30ml apa+ 30 ml NH_3) cu 4 minute evacuare sub un debit de gaz inert de 80 ml/min. Ciclul complet a fost repetat de 4, 8 respectiv 12 de ori (Z_4 , Z_8 , respective Z_{12}).

Cresterea activitatii catalitice s-a constatat in reactia de procesare termocatalitica de biomasa reziduala pentru obtinerea de bio-combustibili si aceasta nu poate fi explicata decat ca se datoreaza intaririi starii acide a materialului zeolitic.

Introducerea de aluminiu in masa zeolitului prin procesul post sinteza, este demonstrata prin determinarea raportului Si/Al a materialului initial si dupa tratamentele de functionalizare . Datele obtinute sunt prezentate in (Tabelul 1).

Tabelul 1. Raportul Si/Al si continutul de Si si Al corespunzator

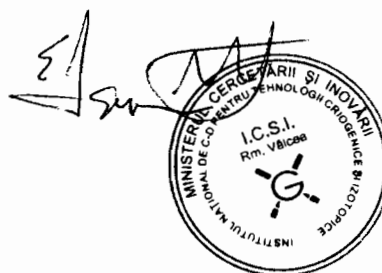
Proba	Si/Al	Si(%)	Al(%)
Ciclul 1			
Z0	2.62	46.12	17.56
Z4	1.33	42.79	32.18
Z8	1.27	40.88	32.05
Z12	1.25	40.57	32.38
Ciclul 2			
Z0	2.62	46.12	17.56
Z4	1.34	43.28	32.25
Z8	1.33	42.79	32.18
Z12	1.27	40.88	32.05
Ciclul 3			
Z0	2.62	46.12	17.56
Z4	1.62	43.96	27.13
Z8	1.48	43.52	29.41
Z12	1.34	43.28	32.25

Din datele prezentate in tabelul 1 se observa ca ciclul 1 complet, repetat de 12 ori produce un material cu cel mai scazut raport Si/Al de 1.25. Pe de alta parte , ciclurile 2 si 3 , repetate deasemenea de 12 ori produc un material cu raport Si/Al de 1.27 si respectiv 1.34, valori apropiate de cea obtinuta cu primul ciclu. Ciclurile 1 si 2 complete, repetate de 4 si respective 8 ori conduc de asemenea la obtinerea de materiale cu raportul $Si/Al \leq 1.33$, spre deosebire de ciclul 3 complet, repetat de 4 si respective 8 ori care conduce la materiale cu raportul Si/Al de 1.62 si respective 1.48, ceea ce inseamna ca o cantitate mai mica de aluminiu a fost introdusa in masa zeolitului si in consecinta si o activitate catalitica mai scazuta pentru materialul zeolitic obtinut. Se poate desprinde concluzia ca utilizarea ciclurilor 1 si 2 complete, repetate de 12 ori ofera cele mai favorabile conditii pentru introducerea celei mai mari cantitati de aluminiu in masa de zeolit si determina implicit o activitate catalitica mai ridicata pentru materialul zeolitic rezultat.



Bibliografie

- [1] L. B. McCusker et al., Pure Appl. Chem. 2001, 73, 381-394
[2] Jacobsen et al., J. Am. Chem. Soc. 2000, 112, 7116-7117.
[3] Kim et al., Chem. Mater. 2003, 15, 1932-1934.
[4] Y. Tao et al., J. Phys. Chem. B 2003, 107, 10974-10976.
[5] R. SZostak, in H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen (Eds.), Introduction to Zeolite science and practice, Stud. Surf. Sci. catal. 58, Elsevier, 1991, pp. 153-192.
[6] Gunter H Kuhl, in J. Weitkamp, L. Puppe (Eds) Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications, Springer, 1999, pp 81-179.
[7] R. L Pruunen et al., Applied Surface Science 2000, 165, 193-202
[8] Falconer et al., US Patent, US006043177A
[9] Funke et al. US Patent, US006051517A
[10] Alexandre Vimont, Jean-Michel Goupil, Jean-Claude Lavalley, et al *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128 (10), pp 3218–3227
[11] Guan, L.C. et al., "Bimodal Pore Size Mesoporous MCM-48 Prepared by Post-Synthesis Alumination", *J. Phys. Sci.*, 2006, vol. 17, No. 1, pp. 65-75
[12] 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,
[13] 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
[14] L. C. Guan et al., *J. Phys. Sci.* 2006, 17, 65-75.
[15] E. David, I. Stefanescu, A. Armeanu, Zeolit -X derivat din cenușa zburătoare și procedeu de obținere, RO -131956/30.01.2018



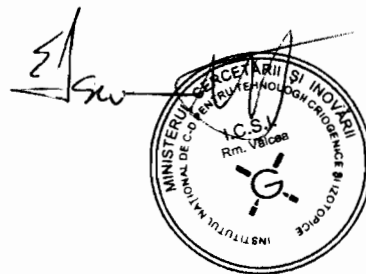
Revendicări

1. Zeolit functionalizat, derivat din fractia oxidica separata din cenusa zburatoare , caracterizat prin aceea ca are un raport Si/Al cuprins in intervalul 1.25-1.34, obtinut prin introducerea de Al suplimentar, utilizand un proces post-sinteza;

2. Zeolit functionalizat ,derivat din fractia oxidica continuta in cenusa zburatoare , conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca are o aciditate Bronsted si Lewis crescuta datorata continutului crescut de Al introdus in masa zeolitului;

3. Proces de tratament pentru functionalizarea zeolitului pentru cresterea activitatii catalitice cuprinzand etapele : (1).Utilizarea de material zeolitic mezoporos obtinut din fractia oxidica separata din cenusa zburatoare;(2).Tratament termic al materialului zeolitic la temperatura cuprinsa in intervalul 105-150 °C, sub curent de gaz inert pentru indepartarea umiditatii si a altor compusi adsorbiti, racirea materialului la temperatura camerei sub curent de gaz inert si vidarea sistemului la o presiune de $\approx 10^{-2}$ tori ;(3).Saturarea materialului zeolitic prin reactia cu reactantul 1, la temperatura de 200 °C, reactantul 1 constand din $AlCl_3$ sau un alt compus metalic volatil;(4).Evacuarea reactantului 1 in exces si a produsilor secundari rezultati si aducerea materialului la temperatura camerei prin purjare cu gaz inert; (5).Saturarea materialului zeolitic prin reactia cu reactantul 2, la temperatura de 100 °C, reactantul 2 constand dintr-un amestec de NH_3 si H_2O , sau un alt compus nemetalic, donator de protoni; (6). Evacuarea reactantului 2 in exces si a produsilor secundari rezultati si aducerea materialului la temperatura camerei prin purjare cu gaz inert; (7) Produs final- Material zeolitic functionalizat, cu activitate catalitica ridicata, datorata introducerii suplimentarea de Al sau a unui alt metal trivalent in masa materialului si crestere a numarului de stari acide Bronstad si Lewis in masa materialului zeolitic mezoporos;

4. Procedeu conform revendicarii 3, caracterizat prin aceea ca reactantul 1 utilizat este $AlCl_3$, iar reactantul 2 este un amestec de NH_3 si H_2O .



6

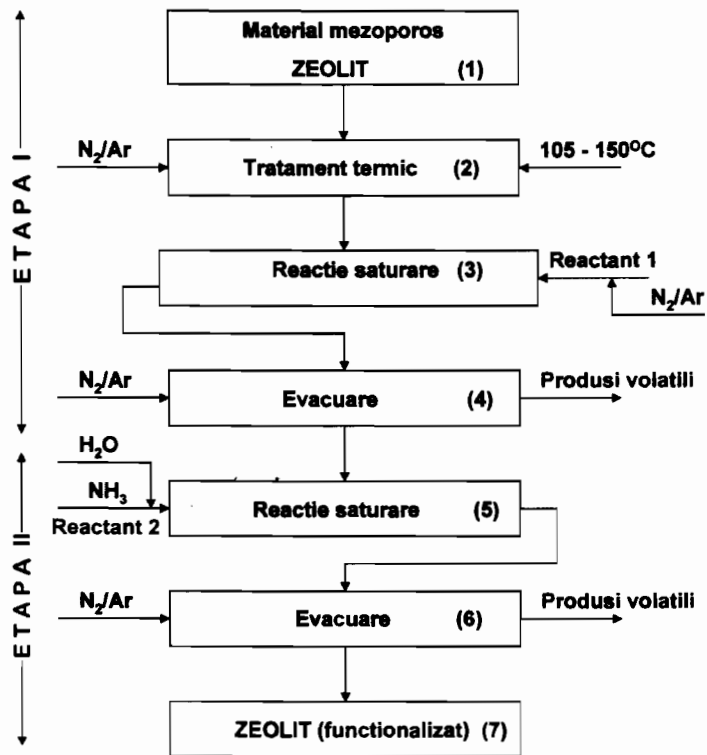
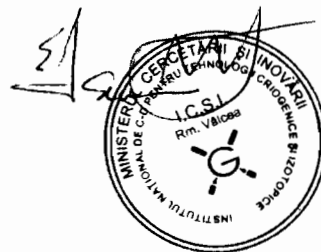


Figura 1. Etapele procesului de functionalizare a materialului zeolitic meziporos, conform prezentei inventii



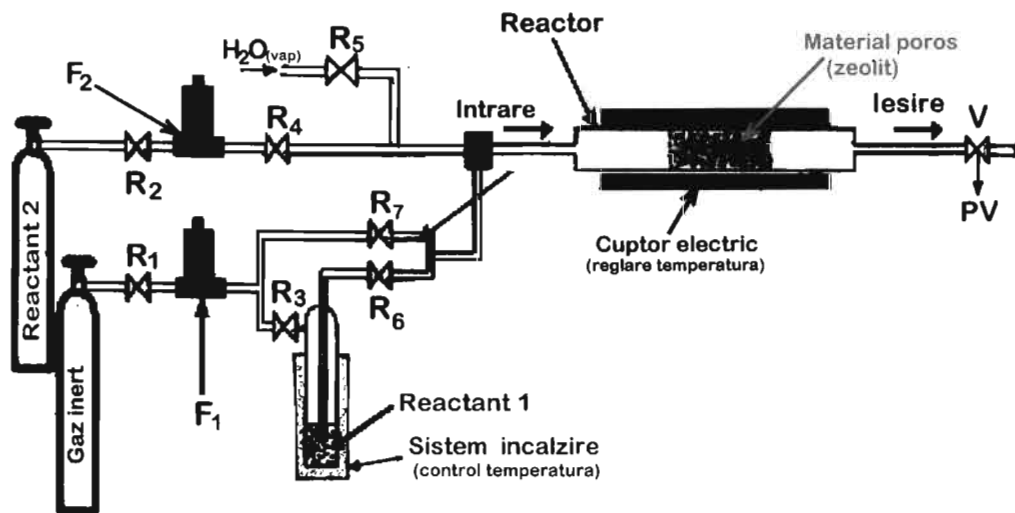


Figura 2. Reprezentarea schematica a sistemului experimental utilizat la functionalizarea materialului zeolitic (R_1 - R_6 -robineti; F_1 - F_2 -debitmetre; Ventil cu trei cai; PV-pompa de vid)



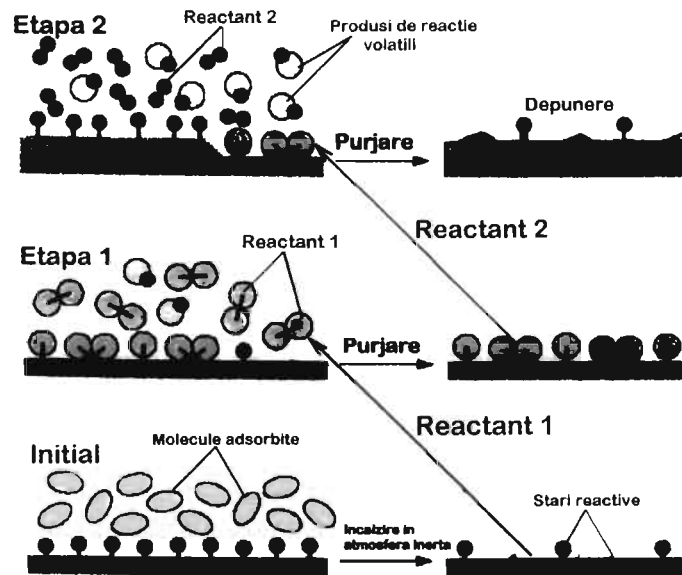


Figura 3. Ilustrarea schematica a etapelor de depunere de metal /compus metalic in materialul zeolitic mezoporos .





Figura 4. Material zeolitic mezoporos cu activitate catalitica ridicata obtinut conform prezentei inventii (Ciclul 1 complet, repetat de 12 ori)

