



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00432

(22) Data de depozit: 17/07/2019

(41) Data publicării cererii:
30/07/2020 BOPI nr. 7/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR.UZINEI
NR.4, OP RĂURENI, CP.7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• DAVID ELENA, STR.I.L.CARAGIALE NR.1,
BL.A 41/1, SC.B, ET.1, AP.3,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• ȘTEFĂNESCU IOAN,
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• ARMEANU ION ADRIAN,
STR.HENRI COANDĂ, NR.27, BL.S4, SC.A,
AP.10, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A UNUI MATERIAL COMPOZIT
METAL/ZEOLIT, CATALIZATORUL ASTFEL OBȚINUT
ȘI UTILIZAREA LUI LA CONVERSIA BIOMASEI
ÎN BIOCOMBUSTIBILI**

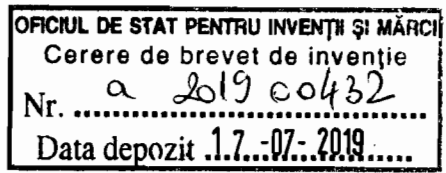
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator utilizat la conversia biomasei în biocombustibil. Procedeu conform invenției constă în tratarea zeolitului mezoporos ZSM-5 cu acid fosforic la temperatura de 160°C, timp de 2 h, ajustarea pH-ului la valoarea 4 cu hidroxid de amoniu soluție 25%, uscarea, calcinarea în aer și amestecarea zeolitului modificat chimic cu fosfor rezultat, cu sulfat feros heptahidrat și un liant de tip argilă, extruderea amestecului sub formă de

particule cilindrice cu un diametru de 3...6 mm și o lungime de 6...8 mm, care se calcinează în aer la temperatura de 500...550°C timp de 3 h, se răcește, rezultând un catalizator de tip Me/P/ZSM-5 cu stabilitate și eficiență ridicată.

Revendicări: 3
Figuri: 3





**Procedeu de sinteza a unui material compozit metal/zeolit , catalizatorul astfel obtinut si
utilizarea lui la conversia biomasei in biocombustibili**

Rezumat

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator pe baza de zeolit si metale tranzitionale. Procedeu include tratarea zeolitului ZSM-5 cu un compus care conține fosfor pentru a forma un material zeolitic ZSM-5 modificat structural, obtinerea unei paste din amestecul format din zeolitul ZSM-5 modificat, un compus metalic sub forma de oxid sau sare (Me: Mg,Fe,Ti,Al,Zn,Cr, etc), si un liant care conține silice, extruderea pastei rezultate si obtinerea catalizatorului brut sub diferite forme, calcinarea si activarea catalizatorului. Un alt aspect al invenției se referă la tratarea catalizatorului obtinut cu un acid (HNO₃) pentru determinarea procentului de alumina amorfa continuta in compozitie care stabileste rezistenta la sfaramare a catalizatorului sintetizat conform prezentei inventii, in comparatie cu alti catalizatori comerciali utilizati in aceleasi aplicatii (de ex.procese de conversie termochimica a biomasei).

Domeniul inventiei

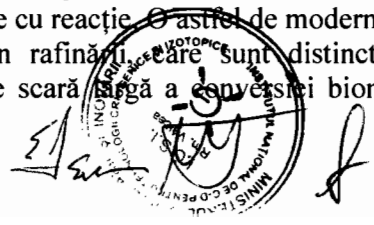
Invenția se referă la catalizatori care conțin zeoliti si metale tranzitionale pentru utilizarea în procese catalitice și mai ales la catalizatori pentru utilizarea în procese de piroliză / gazeificarea catalitica a biomasei solide pentru obtinerea de biocombustibili si compusi chimici

Descrierea inventiei

Odată cu scăderea rezervei de petrol brut, folosirea biomasei ca sursă de energie regenerabilă este din ce in ce mai importanta pentru producția de combustibili lichizi și / sau substanțe chimice. Utilizarea biomasei ca sursă de energie poate, de asemenea, să permită o producție mai durabilă de combustibili (lichizi/gazosi) și de scadere a cantitatii de emisii de CO₂ care ar putea ajuta sa se îndeplinesca standardele globale de emisii de CO₂ prevazute în cadrul Protocolului de la Kyoto. Combustibilii și / sau substanțele chimice din biomasă sunt adesea denumite biocombustibili și / sau substante biochimice. Biocombustibilii și / sau substantele biochimice derivate din biomasă necomestibila , cum ar fi materialele celulozice, sunt preferate deoarece acestea nu concurează cu producția alimentară. Acești biocombustibili și / sau substante biochimice sunt, de asemenea, menționate ca a doua generație de biocombustibili avansați și / sau substante biochimice.

Exemple de biomasa necomestibila includ deșeuri agricole cum ar fi shrot rezultat de la extractia de ulei din seminte ale plantelor tehnice, paie, tulpini de porumb, sau plante cultivate în mod specific pentru valoarea lor energetica, etc. Alte exemplele includ deseuri din toaletarea pomilor, deșeuri forestiere, cum ar fi așchii de lemn , rumegus, deșeurile din hârtie. În plus, sursele acvatice de biomasă, cum ar fi algele, sunt, de asemenea, materii prime potențiale pentru producere de combustibili și substanțe chimice. Biomasa include in general trei componente principale: lignină, hemi-celuloza amorfă, și celuloza cristalină. Anumite componente, cum ar fi lignina reduc accesibilitatea chimică și fizică a biomasei, care, la rândul său, reduce sensibilitatea la substanțe chimice sau la conversia enzimatică.

Încercări de a produce combustibili și substanțe chimice din biomasa duce adesea la produse cu valoare scăzută cum ar fi hidrocarburi nesaturate cu conținut ridicat de oxigen. Asemenea produse cu valoare scăzută pot fi îmbunătățiti si transformati în produse cu valoare mai mare, inclusiv in benzină convențională și combustibili pentru motoare cu reacție. Astfel de modernizare necesită o conversie specializată, selectiva și costisitoare in rafinării care sunt distincte de rafinariile convenționale bazate pe petrol. Astfel, utilizarea pe scară largă a conversiei biomasei

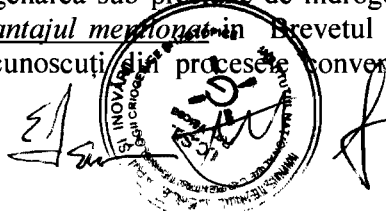


pentru a produce combustibili și produși chimici se confruntă cu multe provocări din diferite motive. În primul rând, instalații de producție pe scară largă nu sunt uzuale și disponibile și sunt costisitoare de construit. Mai mult, procesele existente necesită condiții extreme precum temperatură și presiune ridicate, gaze scumpe utilizate în proces, cum ar fi hidrogen, precum și catalizatori scumpi, toate crescând costurile și limitează atingerea tintelor propuse. În plus, procesele existente nu numai că au eficiență scăzută a conversiei, cauzată de exemplu, de o conversie incompletă sau incapacitatea de a converti lino-celuloza și hemi-celuloza, dar, de asemenea, din cauza unei selectivități reduse. Din aceste motive, până în prezent, se constată că există o necesitate și preocupare pentru procese noi și îmbunătățite precum și pentru utilizarea de catalizatori mai eficienți pentru conversia termocatalitică a biomasei în scopul de a produce bio-combustibili și substanțe chimice. Un proces bine cunoscut pentru transformarea materialelor solide de biomasă într-un lichid este piroliza. Prin intermediul acestui proces de piroliza a biomasei solide poate fi obținut un ulei de piroliză care are densitatea energetică mai mare decât cea a materialului biomasei solide originale. Acest lucru are avantaje logistice, deoarece face procesul de piroliză mai atractiv pentru transport și / sau depozitare decât transportul și stocarea biomasei. Uleiul de piroliză, totuși, este mai puțin stabil decât uleiurile convenționale obținute din petrol. Unii dintre compușii din uleiul de piroliză pot să reacționeze reciproc în timpul transportului și / sau al depozitării și pot forma o depunere nedorită. În scopul de a îmbunătăți calitatea produsilor derivați din biomasă trebuie îmbunătățite procesele de conversie.

In acest context aceasta invenție se referă ca noutate la obținerea unui catalizator specific, care să îmbunătățească procesul de piroliză pentru transformarea biomasei solide în bio-ulei lichid sau bio-ulei vapori sau gaze, acești produși având la randul lor proprietăți semnificativ îmbunătățite dacă sunt obținuți în prezența unui catalizator preparat conform prezentei invenții decât dacă se utilizează un catalizator conventional. În general, piroliza biomasei poate fi realizată termic, în absența unui catalizator sau în prezența unui catalizator. Procesele de piroliză pot produce amestecuri de gaze conținând CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , C_2H_4 , și alte hidrocarburi C_{2-7} , produse lichide cum ar fi uleiul de piroliză sau bio-uleiul, și produse solide, inclusiv cocs, carbune, și cenușă. Pentru că produși gazoși și lichizi sunt de utilitate mai mare, sunt ecologice și cu valoare economică mai mare decât produși solizi, prezenta invenție oferă procese îmbunătățite de piroliză prin utilizarea de catalizatori obținuți conform prezentei invenții din care se pot obține mai mulți produși lichizi și / sau produși gazoși, în timp ce se reduce cantitatea de carbon și cocs. În plus, catalizatori îmbunătățiți sau sisteme catalitice noi pentru procesul de piroliza sunt furnizate de prezenta invenție. În unele variante de realizare, catalizatorul are stabilitate hidrotermică îmbunătățită și / sau activitate de deoxigenare îmbunătățită. Astfel de catalizatori pot fi utilizați pentru conversia mocatalitică a biomasei sub formă de particule solide în produși lichizi cum ar fi bio-uleiul, ducând la randamente mai mari de bio-ulei și o cantitate de cocs redusă.

Conversia termocatalitică a biomasei poate fi efectuată într-un reactor cu pat fix sau fluidizat. Produsul lichid, bio-uleiul, poate fi convertit la combustibili de transport lichizi adecvați prin procese de rafinare, cum ar fi cracarea catalitică fluidă, hidroconversie, conversie termică și altele asemenea. În aceste procese, bio-uleiul poate fi singura materie primă sau poate fi amestecată cu materii prime convenționale pe bază de țiței.

Brevetul WO2011064172 [1] descrie un procedeu care include piroliza biomasei pentru a obține un ulei de piroliză și hidro-deoxigenarea acestui ulei de piroliză la o temperatură în intervalul de la 200 la 400°C cu un catalizator care poate cuprinde, de exemplu, metale de Grupa VIII și / sau Grupa VIB a tabelului periodic. Se precizează că un eventual catalizator poate cuprinde nichel, cupru și / sau aliaje sau amestecuri, cum ar fi Ni-Cu pe un suport catalitic. Exemple de suporturi menționate includ alumina, silice-alumină amorfă, titan, silice și zirconiu. Brevetul WO2012 / 030215 [2] descrie un procedeu pentru tratarea prin hidrotratare a biomasei vegetale. Se menționează faptul că piroliza rapidă poate fi una din tehnologiile atractive pentru a transforma biomasa într-un lichid curat și uniform, numit ulei de piroliză. Se mai menționează că mai multe procese au fost propuse pentru modernizarea uleiului de piroliză, inclusiv hidrogenarea sub presiune de hidrogen, cracare catalitică și tratament termic de înaltă presiune. Dezavantajul menționat în Brevetul WO2012 / 030215 se referă la faptul că de obicei catalizatorii cunoscuți din procesele convenționale de



rafinare, cum ar fi nichel / molibden sau cobalt / molibden pe suporturi de alumina, nu sunt indicati ca foarte eficienti pentru procese unde este prezent un conținut ridicat de apă. Din procesul de piroliza rezulta uleiuri cu conținut ridicat de apă care scade eficienta catalizatorului si deasemenea catalizatorul se va deteriora în condiții de reacție, unde o cantitate mare de apă este prezentă, și temperaturile sunt destul de ridicate. Un alt dezavantaj se refera la formarea de cocs care poate afecta părți ale catalizatorilor porosi, preparati prin impregnare de metale active pe un suport poros, si aceste parti pot deveni inaccesibile la reactanti, conducând la o inactivare rapidă a catalizatorului si suportului catalitic, precum si la o leșiere a componentelor active de catre apă, determinand înfundarea si blocarea porilor catalizatorului și in final înfundarea reactorului. Conform Brevetului WO2012 / 030215, in aceste procese este nevoie de un catalizator îmbunătățit, mult mai activ si rezistent la aceste conditii. In brevet se revendică un catalizator specific care este preparat prin amestecarea oxizilor metalici hidratați și a unui solvent apos NH_3 , adăugarea unei soluții de silicat de alchil C1-C, impregnarea cu solutie apoasa de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; uscarea produsului obtinut; și calcinarea produsului la o temperatură cuprinsă între 350 ° C și 900 ° C. In WO2012 / 030215 se afirmă că acești catalizatori descriși sunt mai eficienti în hidrogenarea produsilor de piroliză. Totuși, catalizatorul propus în WO2012 / 030215 este unul costisitor pentru a fi utilizat într-o instalație la scară înaltă, acest lucru il face neeconomic si nu poate deveni comercial într-o instalație de conversie a biomasei, acest lucru constituind un alt dezavantaj scos in evidenta. Prepararea catalizatorului, așa cum este descris în WO2012 / 030215 ar necesita volume prea mari de tetra-alkil-orthosilicat (în WO2012 / 030215 denumit Ci-Alchilsilicați C, de ex. etilsilicat), făcând catalizatorul și procesul neeconomic. În plus, prezența alcanolilor alchil C₁-C₆, cum ar fi etanol, în timpul preparării unui catalizator așa cum se propune WO2012 / 030215 este nedorit. Etanolul este volatil, inflamabil, toxic prin conținutul de metanol pe care il contine și potențial cancerigen și din toate aceste motive dificil de manevrat într-un mediu de fabricare a catalizatorului. Prin urmare, ar fi un avantaj în domeniu de a furniza un catalizator și un procedeu nou pentru conversia biomasei, care să fie mai eficiente, mai economice, menținând în același timp o bună activitate si rezistenta mecanica a catalizatorului și evitând orice risc de siguranță. Acest brevet incearca sa rezolve aceste probleme tehnice si economice, prin utilizarea unei metode noi de preparare a catalizatorului, in care se utilizeaza doar continutul de apa provenit din apa de cristalizare a materiilor prime folosite, prin utilizarea unui suport si a unei compozitii a catalizatorului mult mai adecvate pentru procesele de conversie termochimica a biomasei, toate constituind elemente de noutate si vor fi prezentate in cele ce urmeaza.

Din literatura de specialitate [3-11] reiese faptul ca pentru procese de conversie termocatalitica a biomasei sunt utilizati pe scara larga zeolitii, (ca material suport sau catalizatori, aceste materiale prezentand o activitate catalitica proprie). Zeoliții și materiale de tip zeolit sunt materiale cristaline bazate pe o structura de retea tridimensionala de tetraedre [12-15]. În general tetraedrele conțin siliciu, aluminiu și oxigen, iar in interiorul porilor contin cationi interschimbabili, apă și / sau alte molecule. Structura de retea poate conține cavi, cavități sau canale legate, care sunt drepte si in care pot patrunde molecule de dimensiuni mici. 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 (tratare si purificare apă), în separări moleculare, în purificare gaze și solvenți [7-15]. Zeoliții mesoporosi au în plus față de materialele continand numai micropori, o porozitate secundară compusă din mesopori neregulati si au de exemplu aplicatii ca si catalizatori deoarece prezenta mezoporilor este importanta in aplicatii catalitice. Acesti pori de dimensiuni mai mari facilitează difuziunea unor molecule mari în interiorul cristalelor de zeolit cum sunt de exemplu moleculele din compozitia biomasei.

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 multiporoase implică legarea unităților de construcție microporoase si mezoporoase în materiale care sunt ordonate la mezoscala, de exemplu combinarea de zeoliti si compusi chimici cu structura moleculara tetraedrica asemanatoare zeolitilor, conducând la un material cu o structura



mezoporoasa imbunatatita si care combina avantajele materialelor micro și mezoporoase si prezinta o rezistenta termica si mecanica mult mai buna.

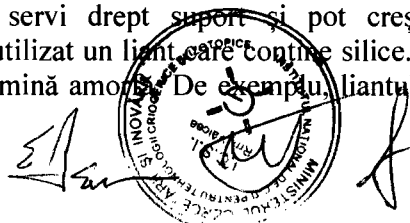
Metodele de preparare a catalizatorilor depusi pe suport, in general se refera la metode bazate pe impregnare, precipitare sau coprecipitare, metode ce necesită utilizarea unui mediu apos sau a unui solvent organic. Asa cum s-a mentionat ,in timpul procesului de conversie a biomasei se formeaza si cocs sau carbune, produsi care pot afecta părți ale catalizatorilor porosi, preparati prin astfel de metode,si aceste parti pot deveni inaccesibile la reactanti, conducând la o inactivare rapidă a catalizatorului si suportului catalitic, precum si la o leziere a componentelor active de catre apă, determinand înfundarea si blocarea porilor catalizatorului și in final înfundarea reactorului.Solutia propusa in acest brevet inalura aceste inconveniente prin tehnica noua de preparare utilizata.

Elementele de noutate aduse se refera la utilizarea unui suport zeolitic cu o structura care permite modificarea dimensiunii porilor atat print-o rearanjare a rețelei structurale,determinata de incorporarea si tratamentul realizat cu un compus chimic pe baza de fosfor(de exemplu acid fosforic, H_3PO_4), cu structura tetraedrica,utilizarea unui compus metalic solid ca sursa pentru componenta metalica activa a catalizatorului(de exemplu sulfat feros, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) si a unui liant pe baza de silice, deasemenea in stare solida(acid silicic,acid polisilicic, argila, caolin), obtinerea din toate aceste componente a unui amestec care este supus in continuare unui proces de extrudere urmat de un tratament termic pentru obtinerea in final a catalizatorului, evitand astfel din fluxul de preparare utilizarea apei sau a unui solvent organic, in acest fel crescand eficienta prin introducerea suplimentara de stari active catalitic si stabilitatea catalizatorului prin scaderea continutului de alumina amorfa care mareste rezistenta la sfaramare a catalizatorului.

Prepararea catalizatorului

Așa cum este utilizat aici, termenul "catalizator" se referă la orice material sau totalitatea materialelor utilizate în reacția de piroliză pentru a asigura funcționalitate catalitică. Ar trebui înțeles ca in acest context catalizatorii pot cuprinde compozite care contin două sau mai multe materiale. Catalizatorii utilizați aici facilitează conversia componentelor organice din biomasa în bio-uleiuri, combustibili, substanțe chimice utile sau precursori ai acestora.Termenul "sistem catalitic" așa cum este utilizat aici se referă la totalitatea materialelor utilizate pentru reacția de piroliză catalitica. În cateva exemple ale invenției, catalizatorii pot fi realizati dintr-un fragment de zeolit. Zeoliții sunt selectați din cauza concentrațiilor ridicate de stari acide pe care le posedă , stabilitate termica si hidrotermala, dimensiunii moleculare bine definite și selectivitatii datorata formei. În unele variante de realizare, zeolitul este zeolitul ZSM și forme schimbate cu ioni ai acestuia, cum ar fi H-ZSM, Fe-ZSM, Mg-ZSM, Ti- ZSM și altele asemenea. De exemplu, zeolitul folosit poate fi zeolitul ZSM-5. Zeolitul de pornire poate fi tratat pentru a-i îmbunătăți calitatea catalitică prin cresterea activitatii și a altor proprietăți. De exemplu, un zeolit ZSM-5 poate fi combinat sau pre-tratat cu un compus continand fosfor pentru a forma un zeolit modificat cu fosfor (P/ZSM-5). Compusul care conține fosfor poate fi orice compus care conține fosfor, cum ar fi oxizi ai fosforului, acizi și compuși organofosforici. In unele exemple de realizare , compusul care conține fosfor poate fi acidul fosforic (H_3PO_4).Se poate utiliza compusul care conține fosfor de la o concentrație de aproximativ 0,01% în greutate până la aproximativ 90% în greutate În unele exemple de realizare, zeolitul poate să fie tratat cu compusul care conține fosfor la temperaturi cuprinse între aproximativ 20 ° C și aproximativ 170 ° C , timp de aproximativ 10 minute până la aproximativ 24 ore. După adăugarea compusului care conține fosfor, cum ar fi acidul fosforic, pH-ul poate fi ajustat, de exemplu, cu hidroxid de amoniu la o valoare a pH-ului in intervalul de aproximativ 4 la aproximativ 3.

După tratarea zeolitului cu compusul conținand fosfor zeolitul modificat cu fosfor rezultat poate fi uscat. În unele variante, zeolitul poate fi în continuare calcinat în prezența oxigenului pentru a transforma fosforul în oxid. După tratarea termica prealabilă P/ ZSM-5 poate fi combinat cu un compus metalic si cu un liant.Ca liant poate fi utilizat orice material disponibil în comerț. Materialul utilizat drept liant este de obicei inert și nu are activitate catalitică semnificativă. Când este utilizat în sau cu catalizatori, lianții pot servi drept suport și pot crește activitatea catalizatorului. În cateva exemple de realizare, s-a utilizat un liant care conține silice. Liantul poate contine o cantitate redusa sau poate fi lipsit de alumina amorfa. De exemplu, liantul poate fi acid



silicic, poli acid silicic, silicagel sau orice combinație a acestora. În unele cazuri, liantul este un amestec de acid silicic și argilă sau un amestec de acid polisilicic și argilă. Argila poate fi argila de caolin. În unele exemple de realizare, conținutul liantului variază de la aproximativ 3 la aproximativ 35 procente în greutate (greut %).

În unele variante de realizare, catalizatorul este sub formă de pudra, particule, și / sau microsfele. Modelarea poate fi efectuată prin oricare metodă adecvată cunoscută în domeniu pentru a obține particule cu mărimea și rezistența corespunzătoare. De exemplu, se pot obține diferite forme de catalizatori prin pulverizare, extrudare, peletizare, frezare sau orice alt tip convențional de modelare utilizată pentru obținerea de catalizatori sau adsorbanti. Formele de catalizator pot avea un diametru mediu al particulelor care este adecvată pentru utilizarea ca și catalizatorii de cracare a fluidului rezultat din biomasă, de exemplu, poate fi o dimensiune similară cu dimensiunea medie a particulelor de biomasă utilizată. În unele variante, mărimea particulei medii a catalizatorului variază de la aproximativ 100-1000 μm .

Catalizatorii preparați conform metodelor descrise pot fi utilizați în conversia biomasei pentru a obține produși lichizi și gazoși, cum ar fi bio-ulei, gaze combustibile, cu randament îmbunătățit și conținut mai scăzut de cocs. Ca atare, anumite aspecte ale prezentei invenții se referă la un procedeu pentru tratarea unei biomase cu un catalizator preparat care cuprinde un zeolit activat cu fosfor ex-situ, un compus metalic și un liant, în condiții mai puțin agresive decât metodele convenționale utilizate pentru conversia în masă. Condițiile mai puțin severe includ, de exemplu, temperaturi mai scăzute și / sau timp de reacție uneori mai scurt. În unele variante, utilizarea catalizatorilor îmbunătățiți conduce la o creștere a randamentului compusilor organici utili utilizați ca și combustibili, sau a compusilor chimici ce pot fi utilizați ca materie primă. Un alt avantaj al utilizării catalizatorilor îmbunătățiți preparați prin metoda ce face subiectul acestui brevet este reducerea cantității de subprodusi nedoriti cum ar fi cocsul, gudromul și a cantității de biomasă neconvertită. În anumite exemple de realizare, cantitatea de cocs produs din conversia de biomasă folosind catalizatorii conform prezentei invenții este de la aproximativ 20% până la aproximativ 50% mai mică decât în cazul utilizării catalizatorilor convenționali [13-15]. Fără a se limita, fracția lichidă obținută din conversia biomasei poate fi utilizată ca și combustibil direct, poate fi utilizată în rafinării pentru producerea de combustibil, ca materie primă în realizarea de amestecuri cu benzina, ca bază pentru amestecuri cu un combustibil diesel, ca materie primă pentru industria petrochimică și în alte utilizări similare. Alt avantaj, constă în faptul că astfel de combustibili pot avea o amprentă de carbon redusă, comparativ cu combustibilii obținuți prin rafinarea petrolului și acești combustibili pot avea o putere calorică mare decât alți combustibili regenerabili, cum ar fi în comparație cu amestecuri formate din etanolul/ benzina, ceea ce poate duce la reducerea consumului pe kilometraj. Invenția va fi în continuare clarificată luând în considerație următoarele exemple de realizare a invenției.

Scurtă descriere a figurilor

Figura 1. Schema cu etapele de realizare a compozitului Me/P/ZSM-5

Figura 2. Conținutul de alumină amorfă prezenta în catalizatorii preparați comparativ cu un catalizator comercial, înainte și după leșiere cu acid azotic

Figura 3. Imaginea catalizatorului Fe/P/ZSM-5 obținut sub forma de extrudate

Materiale utilizate

Suport catalitic : zeolit (ZSM-5)

Compus al fosforului : acid fosforic (H_3PO_4)

Compus Metalic: sulfat feros hidratat ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

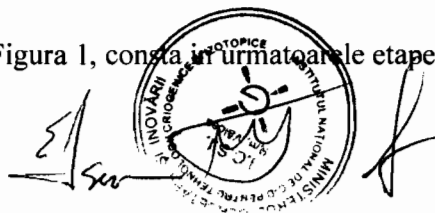
Liant: Argila

Compus pentru corectare pH : hidroxid de amoniu (NH_4OH)

Acid azotic : HNO_3

Exemple de realizare

Procesul în conformitate cu schema prezentată în Figura 1, constă în următoarele etape:



- (1) Utilizarea unui material zeolitic mezoporos ZSM-5 sub forma de pudra (cu formula $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192 \cdot 16\text{H}_2\text{O}}$, unde n este cuprins in intervalul $0 < n < 27$, in exemplele prezentate in aceasta inventie $n = 20$);
- (2) Amestecarea zeolitului ZSM-5 timp de 5 minute cu o cantitate de acid fosforic H_3PO_4 , urmata de un tratament termic la o temperatura de 160°C timp de 2 ore pentru topirea si incorporarea H_3PO_4 in masa zeolitului si apoi racirea materialului rezultat la temperatura camerei;
- (3) Ajustarea pH-ului materialului la valoarea de $4(+0.2-0.5)$ cu ajutorul hidroxidului de amoniu (solutie 25%);
- (4) Uscarea materialului la $120-130^\circ\text{C}$ timp de 2 ore si calcinarea in aer a materialului timp de 4 ore la temperatura de 550°C pentru descompunerea H_3PO_4 la P_2O_5 si obtinerea zeolitului modificat chimic cu fosfor (P/ZSM-5);
- (5) Amestecarea timp de 5-10 minute a zeolitului modificat chimic cu fosfor (P/ZSM-5) obtinut in etapa (4) cu un compus metalic al unui metal tranzitional (in exemplele prezentate in acesta inventie constand din sulfat feros ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) si un liant constand din acid silicic, argila, caolin sau altele asemenea, (in exemplele prezentate in acesta inventie constand din argila);
- (6) Extruderea amestecului rezultat pentru obtinerea unui material sub diferite forme (in exemplele prezentate in aceasta inventie sub forma de extrudate cilindrice cu un diametru de 3-6 mm si o lungime de 6-8 mm);
- (7) Calcinarea materialului obtinut in etapa (6) in aer, la o temperatura de $500-550^\circ\text{C}$ timp de 3 ore, racirea materialului compozit obtinut ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}/\text{ZSM-5}$) la temperatura camerei si stocarea in flacoane inchise ermetic.

(8) Determinare compozitie finala si activitate catalitica

Conform metodei prezentate au fost preparate trei probe de materiale compozite ($\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3$) a caror compozitie luata in calcul in metoda de preparare este redată mai jos.

Exemplul 1 (Catalizator C1)

Un compozit denumit în continuare "catalizator C1" a fost preparat în următoarea compozitie:

- 55% în greutate P-ZSM-5, (P sub forma de P_2O_5)
- 10% în greutate P_2O_5 incorporat in zeolit;
- 12% in greutate Fe_2O_3 continut in compozit;
- 23% în greutate liant format din argila

Exemplul 2 (Catalizator C2)

Un compozit denumit în continuare "catalizator C2" fost preparat în următoarea compozitie:

- 55% în greutate P-ZSM-5, (P sub forma de P_2O_5)
- 10% în greutate P_2O_5 incorporat in zeolit;
- 6% in greutate Fe_2O_3 continut in compozit
- 29% în greutate liant format din argila

Exemplul 3 (Catalizator C3)

Un compozit denumit în continuare "catalizator C3" a fost preparat în următoarea compozitie:

- 55% în greutate P-ZSM-5 (P sub forma de P_2O_5)
- 10% în greutate P_2O_5 incorporat in zeolit;
- 3% in greutate Fe_2O_3 continut in zeolit
- 32 % în greutate liant format din argila

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 modificarii structurii zeolitului ZSM-5 prin incorporarea de fosfor si apoi introducerii unui metal tranzitional (in exemplele realizate introducerea de fier, Fe), care au favorizat accesul compusilor din compozitia biomasei la starile reactive ale catalizatorului si in final conversia lor catalitica.

Compozitia probelor de materiale compozite obtinute sunt prezentate in (Tabelul 1).

Dupa cu reiese din Tabelul 1 compozitele se disting prin variatia componentei metalice active (Fe_2O_3) introdusa in masa catalizatorilor obtinuti. Ceilalti oxizi prezenti provin din compozitia liantului si a zeolitului, materiale utilizate in metoda de preparare. Metodele și specificatiile analitice utilizate pentru determinarea compozitie probelor de catalizatori au fost metode standard. In compozitia materialelor catalitice preparate alumina este prezenta sub forma cristalina si

face parte din rețeaua acristalină a materialului, și sub formă de alumina amorfă care poate fi leziată de agenți chimici, determinând gradul de sfărâmare a materialului.

Tabelul 1. Compoziția în procente masice pentru trei probe de materiale compozite preparate conform prezentei invenții

Proba	C1	C2	C3
Compoziție calculată (%)			
P-ZSM-5	55	55	55
P ₂ O ₅	10	10	10
Fe ₂ O ₃	12	6	3
Argila	23	29	32
NH ₄ OH (25%)	≤ 2.6	≤ 2.6	≤ 2.6
Caracteristici			
Forma	Particule cilindrice	Particule cilindrice	Particule cilindrice
Densitate în vrac (cm ³ /g)	0.72-0.78	0.72-0.78	0.72-0.78
Suprafața specifică (m ² /g)	80-180	80-180	80-180
Compoziție determinată			
Al ₂ O ₃	20.01	23.15	24.02
P ₂ O ₅	9.65	9.65	9.65
SiO ₂	58.03	59.97	61.56
Fe ₂ O ₃	10.68	5.25	2.58
TiO ₂	0.64	0.82	0.88
MgO	0.72	0.85	0.95
Na ₂ O	0.15	0.17	0.21
CaO	0.12	0.14	0.15

Pentru a stabili conținutul de alumina amorfă din materialele catalitice preparate, prin comparație cu un catalizator comercial utilizat în același scop, s-a utilizat extracția cu acid azotic, care solubilizează alumina amorfă, și astfel s-a putut determina conținutul de alumina amorfă în fiecare din probele preparate și s-a tras o concluzie cu privire la rezistența la agenți chimici puternici. Extracția s-a realizat după următoarea procedură. Douăzeci de grame din fiecare catalizator a fost amestecat la temperatura camerei timp de o oră cu 100 g de acid azotic de concentrații diferite (1, 3, 5, 10 sau 20% v/v). Probele rezultate după amestecare au fost filtrate, spălate cu cantități egale de apă distilată, uscate și calcinate la 600 °C. Variația procentului în greutate de Al₂O₃ pentru toți catalizatorii preparați este redată în fig. 2. După cum se arată în fig. 2, îndepărtarea aluminei în catalizatorul comercial care conține o cantitate inițială de 24% Al₂O₃ Super ZTM a crescut cu creșterea concentrației de acid azotic și s-a îndepărtat aproximativ 3% în greutate din alumina amorfă (procentul de alumina s-a redus de la aproximativ 24% la aproximativ 21% după leziere cu acid azotic de concentrație 20%). Astfel, fără a fi limitat de teorie, îndepărtarea aluminei din catalizatorul Super ZTM de către acidul azotic de concentrație mai ridicată sugerează că alumina amorfă joacă un rol în sfărâmarea catalizatorului. În schimb, conținutul de alumina în catalizatorul C₁, C₂, C₃, este relativ stabil după tratarea cu acid azotic, sugerând o stabilitate mai mare prin prezența unei cantități minime de alumina amorfă (mai puțin decât, de exemplu, aproximativ 1% sau aproximativ 0,5%) În schimb, catalizatorii FCC disponibili comercial conțin cantități semnificative de alumina amorfă, variind de la aproximativ 1,5% la aproximativ 4%.



Revendicari

(I).Procedeu de sinteza a materialului compozit Me/P/ZSM-5 cuprinzand etapele:

(1)Utilizarea unui material zeolitic mezoporos ZSM-5 sub forma de pudra (cu formula $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$, unde n este cuprins in intervalul $0 < n < 27$, in exemplele prezentate in aceasta inventie $n=20$);

(2)Amestecarea zeolitului ZSM-5 timp de 5 minute cu o cantitate de acid fosforic H_3PO_4 , urmata de un tratament termic la o temperatura de 160°C timp de 2 ore pentru topirea si incorporarea H_3PO_4 in masa zeolitului si apoi racirea materialului rezultat la temperatura camerei;

(3) Ajustarea pH-ului materialului la valoarea de $4(+0.2-0.5)$ cu ajutorul hidroxidului de amoniu (solutie 25%);

(4)Uscarea materialului la $120-130^\circ\text{C}$ timp de 2 ore si calcinarea in aer a materialului timp de 4 ore la temperatura de 550°C pentru descompunerea H_3PO_4 la P_2O_5 si obtinerea zeolitului modificat chimic cu fosfor (P/ZSM-5);

(5)Amestecarea timp de 5-10 minute a zeolitului modificat chimic cu fosfor (P/ZSM-5) obtinut in etapa (4) cu un compus metalic al unui metal tranzitional (in exemplele prezentate in acesta inventie constand din sulfat feros, $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) si un liant constand din acid silicic, argila, caolin sau altele asemenea,(in exemplele prezentate in acesta inventie constand din argila);

(6)Extruderea amestecului rezultat pentru obtinerea unui material sub diferite forme (in (in exemplele prezentate in aceasta inventie sub forma de particule cilindrice cu un diametru de 3-6 mm si o lungime de 6-8 mm);

(7)Calcinarea materialului obtinut in etapa (6) in aer ,la o temperatura de $500-550^\circ\text{C}$ timp de 3 ore , racirea materialului compozit obtinut (Me/P/ZSM-5) la temperatura camerei si stocarea in flacoane inchise ermetic.

(8) Determinare compozitie finale si a gradului de lesiere a continutului de alumina amorfa ;

(II) Procedeu conform revendicarii (I), caracterizat prin aceea ca reactantul utilizat ca sursa de fosfor este acidul fosforic (H_3PO_4), reactantul utilizat ca sursa de fier este sulfatul feros hepahidratat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) , iar ca liant s-a utilizat argila cu un continut de siliciu cuprins in intervalul 40-50%;

(III) Catalizator preparat conform revendicarii (I) care este liber sau aproape liber de alumina amorfa, caracterizat prin aceea ca are un raport Si/Al cuprins in intervalul 2.5-2.9 , obtinut prin introducerea unei cantitati de fosfor sub forma de P_2O_5 cuprinsa in intervalul 9.0-10.0% si a unei cantitati de fier sub forma de Fe_2O_3 cuprinsa in intervalul 2.5-11.0%;



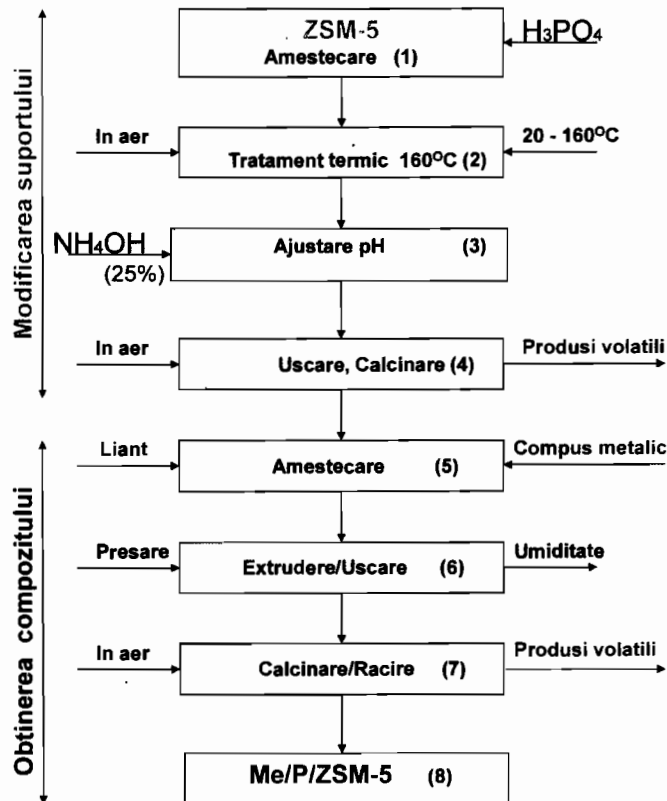


Figura 1. Schema cu etapele de realizare a compozitului Me/P/ZSM-5

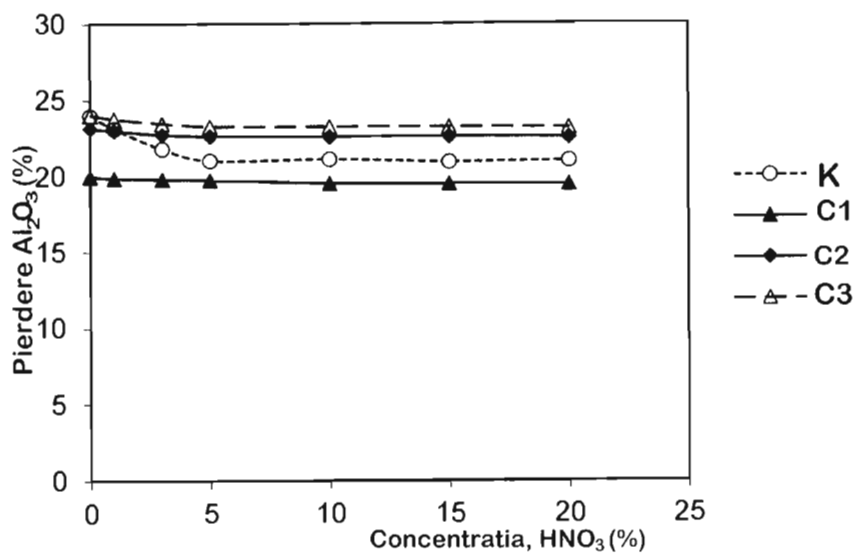


Figura 2. *Continutul de alumină amorfă prezenta în catalizatorii preparați comparativ cu un catalizator comercial, înainte și după leșiere cu acid azotic*



Figura 3. *Imaginea catalizatorului Fe₂O₃/P/ZSM-5 obținut sub forma de extrudate*