



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00432**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2021** BOPI nr. **2/2021**

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

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE**  
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR.UZINEI  
NR.4, OP RÂURENI, CP.7,  
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;

• **ARMEANU ION ADRIAN**,  
STR.HENRI COANDĂ, NR.27, BL.S4, SC.A,  
AP.10, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 2504412 (B1); WO 2012030215 (A1);  
DUNG VAN VU, MANABU MIYAMOTO,  
NORIKAZU NISHIYAMA, SATOSHIL  
CHIKAWA, YASUYUKI EGASHIRA,  
KOREKAZU UEYAMA, "CATALYTIC  
ACTIVITIES AND STRUCTURES OF  
SILICALITE-1/H-ZSM-5 ZEOLITE  
COMPOSITES", MICROPOROUS AND  
MESOPOROUS MATERIALS, VOL. 115,  
PP. 106-112, 2008**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A UNUI CATALIZATOR SUB  
FORMĂ DE MATERIAL COMPOZIT METAL/ZEOLIT  
ȘI CATALIZATORUL ASTFEL OBȚINUT**



# RO 134307 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator pe bază de zeolit și  
2           metale tranziționale. Procedeu include tratarea zeolitului ZSM-5 cu un compus care conține  
3           fosfor pentru a forma un material zeolitic ZSM-5 modificat structural, obținerea unei paste din  
4           amestecul format din zeolitul ZSM-5 modificat, un compus metalic sub forma de oxid sau  
5           sare (Me: Mg, Fe, Ti, Al, Zn, Cr etc), și un liant care conține silice, extruderea pastei rezultate  
6           și obținerea catalizatorului brut sub diferite forme, calcinarea și activarea catalizatorului. Un  
7           alt aspect al invenției se referă la tratarea catalizatorului obținut cu un acid ( $\text{HNO}_3$ ) pentru  
8           determinarea procentului de alumină amorfă conținută în compoziție care stabilește rezis-  
9           tența la sfărâmare a catalizatorului sintetizat conform prezentei invenții, în comparație cu alți  
10          catalizatori comerciali utilizați în aceleași aplicații (de exprocese de conversie termochimica  
11          a biomasei).

12           Este cunoscut din brevetul **EP 2504412 (B1)**, 2015-09-23 un procedeu care include  
13          piroliza biomasei pentru a obține un ulei de piroliză și hidro-deoxigenarea acestui ulei de  
14          piroliză la o temperatură în intervalul de la 200 la 400°C cu un catalizator care poate  
15          cuprinde, de exemplu, metale de Grupa VIII și/sau Grupa VIB a tabelului periodic cu un  
16          eventual catalizator poate fi nichel, cupru și/sau aliaje sau amestecuri, cum ar fi Ni-Cu pe un  
17          suport catalitic, iar suportți menționați includ alumina, silice-alumină amorfă, titan, silice și  
18          zirconiu.

19           De asemenea, este cunoscut din cererea de brevet **WO 2012030215 (A1)** un  
20          procedeu pentru tratarea prin hidrotratare a biomasei vegetale, menționând faptul că piroliza  
21          rapidă poate fi una din tehnologiile utilizate pentru a transforma biomasa într-un lichid curat  
22          și uniform, numit ulei de piroliză, iar catalizatorii cunoscuți din procesele convenționale de  
23          rafinare, cum ar fi nichel/molibden sau cobalt/molibden pe suporturi de alumină, nu sunt indi-  
24          cați ca foarte eficienți pentru procese unde este prezent un conținut ridicat de apă. Catali-  
25          zatorii cunoscuți din procesele convenționale de rafinare, cum ar fi nichel/molibden sau  
26          cobalt/molibden pe suporturi de alumină, nu sunt indicați ca foarte eficienți pentru procese  
27          unde este prezent un conținut ridicat de apă. Din procesul de piroliză rezultă uleiuri cu con-  
28          ținut ridicat de apă care scade eficiența catalizatorului și de asemenea catalizatorul se va  
29          deteriora în condiții de reacție, unde o cantitate mare de apă este prezentă, și temperaturile  
30          sunt destul de ridicate. Un alt dezavantaj se referă la formarea de cocs care poate afecta  
31          părți ale catalizatorilor poroși, preparați prin impregnare de metale active pe un suport poros,  
32          și aceste părți pot deveni inaccesibile la reactanți, conducând la o inactivare rapidă a catali-  
33          zatorului și suportului catalitic, precum și la o ieșiere a componentelor active de către apă,  
34          determinând înfundarea și blocarea porilor catalizatorului și în final înfundarea reactorului.  
35          Conform brevetului **WO 2012/030215**, în aceste procese este nevoie de un catalizator  
36          îmbunătățit, mult mai activ și rezistent la aceste condiții. În brevet se revendică un catalizator  
37          specific care este preparat prin amestecarea oxizilor metalici hidratați și a unui solvent apos  
38           $\text{NH}_3$ , adăugarea unei soluții de silicat de alchil C1-C, impregnarea cu soluție apoasă de  
39           $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; uscarea produsului obținut; și calcinarea produsului  
40          la o temperatură cuprinsă între între 350-900°C. Acești catalizatori descriși sunt mai eficienți  
41          în hidrogenarea produșilor de piroliză. Totuși, catalizatorul propus este unul costisitor pentru  
42          a fi utilizat într-o instalație la scară înaltă, acest lucru îl face neeconomic și nu poate deveni  
43          comercial într-o instalație de conversie a biomasei, acest lucru constituind un alt dezavantaj  
44          scos în evidență. Prepararea catalizatorului, acestui catalizator ar necesita volume prea mari  
45          de tetra-alkil-orthosilicat.

46           Sunt cunoscute din articolul "**Catalytic activities and structures of silicalite-1/H-**  
47          **ZSM-5 zeolite composites**", **Dung VanVu, Manabu Miyamoto, Norikazu Nishiyama,**  
48          **SatoshiChikawa, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama, Microporous and Mesoporous**

<b>Materials, Vol. 115, 2008, Pag. 106-112</b> straturi de silicalită policristalină care s-au format pe H-ZSM-5 cu cristale diferite de 5-30 µm, compozitul silicalite-1/H-ZSM-5 cu o dimensiune a cristalului de 5 µm a prezentat o activitate catalitică ridicată și o selectivitate excelentă pentru para-xilen, dar, para-selectivitatea a scăzut ușor odată cu creșterea dimensiunii cristalelor, indicând faptul ca suprafața cristalelor mari H-ZSM-5 nu a fost complet acoperită de stratul de silicalita-1. Conversia toluenului peste catalizator cu o dimensiune mica a cristalului (5 µm) a fost foarte stabilă cu timpul de reacție, în timp ce catalizatorii cu dimensiuni mari ale cristalelor au fost dezactivate rapid.	1 3 5 7
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția așa cum reiese din descriere și revendicări constă în îmbunătățirea procesului de piroliză pentru transformarea biomasei solide în bio-ulei lichid sau bio-ulei vapori sau gaze, acești produși având la rândul lor proprietăți semnificativ îmbunătățite dacă sunt obținuți în prezența acestui catalizator.	9 11
Catalizatori care conțin zeoliți și metale tranziționale, conform invenției sunt utilizați în procese catalitice și mai ales în procese de piroliză/gazeificarea catalitică a biomasei solide pentru obținerea de biocombustibili și compuși chimici.	13 15
Exemple de biomasă necomestibilă includ deșeuri agricole cum ar fi shrot rezultat de la extracția de ulei din semințe ale plantelor tehnice, paie, tulpini de porumb, sau plante cultivate în mod specific pentru valoarea lor energetică etc. Alte exemple includ deșeuri din toaletarea pomilor, deșeuri forestiere, cum ar fi aşchii de lemn, rumeguș, 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 în general trei componente principale: lignină, hemi-celuloză amorfă, și celuloză 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.	17 19 21 23
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 piroliză 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 produșilor derivați din biomasă trebuie îmbunătățite procesele de conversie.	25 27 29 31 33 35
Procedeul conform invenției conduce 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 rândul lor proprietăți semnificativ îmbunătățite dacă sunt obținuți în prezența unui catalizator preparat conform prezentei invenții decât dacă se utilizează un catalizator convențional. 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 <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , și alte hidrocarburi C <sub>2-7</sub> , produse lichide cum ar fi uleiul de piroliză sau bio-uleiul, și produse solide, inclusiv cocos, cărbune, și cenușă. Pentru că produși gazosi 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 gazosi, în timp ce se	37 39 41 43 45 47

# RO 134307 B1

1 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 reali-  
3 zare, catalizatorul are stabilitate hidrotermică îmbunătățită și/sau activitate de deoxigenare  
îmbunătățită. Astfel de catalizatori pot fi utilizați pentru conversia mocatalitică a biomasei sub  
5 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.

7 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 adec-  
9 vați 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  
11 poate fi amestecată cu materii prime convenționale pe bază de țiței.

13 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 și rezistență mecanică a catalizatorului și evitând orice risc de  
15 siguranță.

Pentru procese de conversie termocatalitică a biomasei sunt utilizați pe scară largă  
17 zeoliții, (ca material suport sau catalizatori, aceste materiale prezentând o activitate catalitică  
proprie). Zeoliții și materiale de tip zeolit sunt materiale cristaline bazate pe o structură de  
19 rețea tridimensională de tetraedre. În general tetraedrele conțin siliciu, aluminiu și oxigen, iar  
în interiorul porilor conțin cationi interschimbabili, apă și/sau alte molecule. Structura de rețea  
21 poate conține cuști, cavități sau canale legate, care sunt drepte și în care pot pătrunde  
molecule de dimensiuni mici. Pentru că proprietățile lor poroase sunt unice, zeoliții sunt folosiți  
23 într-o varietate de aplicații cu o piață globală de câteva milioane de tone pe an. Utilizările  
majore ale zeoliților sunt în petrochimie pentru procese catalitice precum cracarea, hidrocrac-  
25 carea, alchilarea, izomerizare, în procese de schimb cationic (tratate și purificare apă), în  
separări moleculare, în purificare gaze și solvenți. Zeoliții mesoporoși au în plus față de mate-  
27 rialele conținând numai micropori, o porozitate secundară compusă din mesopori neregulați  
și au de exemplu aplicații ca și catalizatori deoarece prezența mezoporilor este importantă  
29 în aplicații catalitice. Acești pori de dimensiuni mai mari facilitează difuziunea unor molecule  
mai mari în interiorul cristalelor de zeolit cum sunt de exemplu moleculele din compoziția  
31 biomasei. Zeoliții mesoporoși pot fi obținuți folosind tehnica de replicare, prin care porii zeolitul  
sunt măriți în interior utilizând diferite tipuri de șabloni de carbon [2-4]. O altă abordare  
33 pentru construirea materialelor multiporoase implică legarea unităților de construcție micro-  
poroase și mezoporoase în materiale care sunt ordonate la mezoscală, de exemplu combi-  
35 narea de zeoliți și compuși chimici cu structura moleculară tetraedrică asemănătoare zeoliți-  
lor, conduce la un material cu o structură mezoporoasă îmbunătățită și care combină avan-  
37 tajele materialelor micro și mezoporoase și prezintă o rezistență termică și mecanică mult mai  
bună.

39 Procedeele de preparare a catalizatorilor depuși pe suport, în general se referă la  
metode bazate pe impregnare, precipitare sau coprecipitare, procedee ce necesită utilizarea  
41 unui mediu apos sau a unui solvent organic. Așa cum s-a menționat, în timpul procesului de  
conversie a biomasei se formează și cocs sau cărbune, produși care pot afecta părți ale  
43 catalizatorilor poroși, preparați prin astfel de metode, și aceste părți pot deveni inaccesibile  
la reactanți, conducând la o inactivare rapidă a catalizatorului și suportului catalitic, precum  
45 și la o ieșiere a componentelor active de către apă, determinând înfundarea și blocarea porilor  
catalizatorului și în final înfundarea reactorului.

# RO 134307 B1

Procedeu conform invenției utilizează un suport zeolitic cu o structură care permite 1  
modificarea dimensiunii porilor atât print-o rearanjare a rețelei structurale, determinată de 3  
încorporarea și tratamentul realizat cu un compus chimic pe bază de fosfor (de exemplu acid 3  
fosforic,  $H_3PO_4$ ), cu structura tetraedrică, utilizarea unui compus metalic solid ca sursă pentru 5  
componenta metalică activă a catalizatorului (de exemplu sulfat feros,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) și a unui 5  
liant pe bază de silice, de asemenea în stare solidă (acid silicic, acid polisilicic, argilă, caolin), 7  
obținerea din toate aceste componente a unui amestec care este supus în continuare unui 7  
proces de extrudare urmat de un tratament termic pentru obținerea în final a catalizatorului, 9  
evitând astfel din fluxul de preparare utilizarea apei sau a unui solvent organic, în acest fel 9  
crescând eficiența prin introducerea suplimentară de stări active catalitice și stabilitatea catali- 11  
zatorului prin scăderea conținutului de alumină amorfă care mărește rezistența la sfărâmare 11  
a catalizatorului.

Termenul de catalizator se referă la orice material sau totalitatea materialelor utilizate 13  
în reacția de piroliză pentru a asigura funcționalitate catalitică. Catalizatorii pot cuprinde com- 15  
pozite care conțin două sau mai multe materiale. Catalizatorii utilizați facilitează conversia 15  
componentelor organice din biomasa în bio-uleiuri, combustibili, substanțe chimice utile sau 17  
precursori ai acestora. 17

Termenul sistem catalitic conform invenției se referă la totalitatea materialelor utilizate 19  
pentru reacția de piroliză catalitică. Zeoliții sunt selectați din cauza concentrațiilor ridicate de 19  
stări acide pe care le posedă, stabilitate termică și hidrotermală, dimensiunii moleculare bine 21  
definite și selectivității datorată formei. În unele variante de realizare, zeolitul este zeolitul 21  
ZSM și forme schimbate cu ioni ai acestuia, cum ar fi H-ZSM, Fe-ZSM, Mg-ZSM, Ti-ZSM și 23  
altele asemenea. De exemplu, zeolitul folosit poate fi zeolitul tip ZSM-5. Zeolitul de pornire 23  
poate fi tratat pentru a-i îmbunătăți calitatea catalitică prin creșterea activității și a altor 25  
proprietăți. De exemplu, un zeolit ZSM-5 poate fi combinat sau pre-tratat cu un compus 25  
conținând fosfor pentru a forma un zeolit modificat cu fosfor (P/ZSM-5). Compusul care con- 27  
ține fosfor poate fi orice compus care conține fosfor, cum ar fi oxizi ai fosforului, acizi și com- 27  
puși organofosforici. În unele exemple de realizare, compusul care conține fosfor poate fi 29  
acidul fosforic ( $H_3PO_4$ ). Se poate utiliza compusul care conține fosfor de la o concentrație de 29  
aproximativ 0,01% în greutate până la aproximativ 90% în greutate în unele exemple de 31  
realizare, zeolitul poate să fie tratat cu compusul care conține fosfor la temperaturi cuprinse 31  
între aproximativ 20°C și aproximativ 170°C, timp de aproximativ 10 min până la aproximativ 33  
24 h. După adăugarea compusului care conține fosfor, cum ar fi acidul fosforic, pH-ul poate 33  
fi ajustat, de exemplu, cu hidroxid de amoniu la o valoare a pH-ului în intervalul de aproxi- 35  
mativ 4 la aproximativ 3. 35

După tratarea zeolitului cu compusul conținând fosfor zeolitul modificat cu fosfor 37  
rezultat poate fi uscat. În unele variante, zeolitul poate fi în continuare calcinat în prezența 37  
oxigenului pentru a transforma fosforul în oxid. După tratarea termică prealabilă P/ZSM-5 39  
poate fi combinat cu un compus metalic și cu un liant. Ca liant poate fi utilizat orice material 39  
disponibil în comerț. Materialul utilizat drept liant este de obicei inert și nu are activitate catali- 41  
tică semnificativă. Când este utilizat în sau cu catalizatori, lianții pot servi drept suport și pot 41  
crește activitatea catalizatorului. În câteva exemple de realizare, s-a utilizat un liant care con- 43  
ține silice. Liantul poate conține o cantitate redusă sau poate fi lipsit de alumină amorfă. De 43  
exemplu liantul poate fi acid silicic, poli acid silicic, silicagel sau orice combinație a acestora. 45  
În unele cazuri, liantul este un amestec de acid silicic și argilă sau un amestec de acid 45  
polisilicic și argilă. Argila poate fi argila de caolinit. În unele exemple de realizare, conținutul 47  
liantului variază de la aproximativ 3 la aproximativ 35 procente în greutate (greut %). 47

# RO 134307 B1

1 În unele variante de realizare, catalizatorul este sub formă de pudră, particule, și/sau  
microsfere. Modelarea poate fi efectuată prin oricare metodă adecvată cunoscută în domeniu  
3 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  
5 alt tip convențional de modelare utilizată pentru obținerea de catalizatori sau adsorbantți.  
Formele de catalizator pot avea un diametru mediu al particulelor care este adecvată pentru  
7 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  
9 variante, mărimea particulei medii a catalizatorului variază de la aproximativ 100-1000  $\mu\text{m}$ .

Catalizatorii preparați conform procedurii pot fi utilizați în conversia biomasei pentru  
11 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  
13 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  
15 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  
17 variante, utilizarea catalizatorilor îmbunătățiți conduce la o creștere a randamentului compușilor organici utili utilizați ca și combustibili, sau a compușilor chimici ce pot fi utilizați ca  
19 materie primă. Un alt avantaj al utilizării catalizatorilor îmbunătățiți preparați prin metoda ce face subiectul acestui brevet este reducerea cantității de subproduși nedorți cum ar fi cocsul,  
21 gudronul 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  
23 de la aproximativ 20% până la aproximativ 50% mai mică decât în cazul utilizării catalizatorilor convenționali. Fără a se limita, fracția lichidă obținută din conversia biomasei poate fi utilizată  
25 ca și combustibil direct, poate fi utilizată în rafinării pentru producerea de combustibil, ca materie primă în realizarea de amestecuri cu benzină, ca bază pentru amestecuri cu un  
27 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,  
29 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  
31 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  
33 a invenției.

## *Descrierea figurilor*

35 Fig. 1, schema cu etapele de realizare a compozitului Me/P/ZSM-5.

37 Fig. 2, conținutul de alumină amorfă prezentă în catalizatorii preparați comparativ cu un catalizator comercial, înainte și după ieșire cu acid azotic.

Fig. 3, imaginea catalizatorului Fe/P/ZSM-5 obținut sub formă de extrudate.

## *Materiale utilizate*

39 Suport catalitic: zeolit (ZSM-5)

41 Compus al fosforului: acid fosforic ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

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

43 Liant: Argilă

Compus pentru corectare pH: hidroxid de amoniu ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )

45 Acid azotic:  $\text{HNO}_3$

## *Exemple de realizare*

47 Procesul în conformitate cu schema prezentată în fig. 1, constă în următoarele etape:

49 1. Utilizarea unui material zeolitic mezoporos ZSM-5 sub formă de pudră (cu formula  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192-16n}\text{H}_2\text{O}$ , unde n este cuprins în intervalul  $0 < n < 27$ , în exemplele prezentate în aceasta invenție  $n = 20$ ).

# RO 134307 B1

2. Amestecarea zeolitului ZSM-5 timp de 5 min eu o cantitate de acid fosforic  $H_3PO_4$ , urmată de un tratament termic la o temperatură de  $160^\circ C$  timp de 2 h pentru topirea și încorporarea  $H_3PO_4$  în masa zeolitului și apoi răcirea materialului rezultat la temperatura camerei; 1  
3. Ajustarea pH-ului materialului la valoarea de 4 (+0,2-0,5) cu ajutorul hidroxidului de amoniu (soluție 25%). 3  
4. Uscarea materialului la  $120-130^\circ C$  timp de 2 h și calcinarea în aer a materialului timp de 4 h la temperatura de  $550^\circ C$  pentru descompunerea  $H_3PO_4$  la  $P_2O_5$  și obținerea zeolitului modificat chimic eu fosfor (P/ZSM-5). 5  
5. Amestecarea timp de 5-10 min a zeolitului modificat chimic cu fosfor (P/ZSM-5) obținut în etapa (4) cu un compus metalic al unui metal tranzițional (în exemplele prezentate în această invenție constând din sulfat feros ( $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ ) și un liant constând din acid silicic, argilă, caolin sau altele asemenea, (în exemplele prezentate în acesta invenție constând din argilă). 7  
6. Extruderea amestecului rezultat pentru obținerea unui material sub diferite forme (în exemplele prezentate în această invenție sub formă de extrudate cilindrice cu un diametru de 3-6 mm și o lungime de 6-8 mm). 9  
7. Calcinarea materialului obținut în etapa (6) în aer, la o temperatură de  $500-550^\circ C$  timp de 3 h, răcirea materialului compozit obținut ( $Fe_2O_3/P/ZSM-5$ ) la temperatura camerei și stocarea în flacoane închise ermetic. 11  
8. Determinare compoziție finala și activitate catalitica Conform metodei prezentate au fost preparate trei probe de materiale compozite (C1, C2, C3) a căror compoziție luata în calcul în metoda de preparare este redata mai jos. 13  
**Exemplul 1.** (Catalizator C1) 15  
Un compozit denumit în continuare "catalizator C1" a fost preparat în următoarea compoziție: 17  
- 55% în greutate P-ZSM-5, (P sub formă de  $P_2O_5$ ); 19  
- 10% în greutate  $P_2O_5$  încorporat în zeolit; 21  
- 12% în greutate  $Fe_2O_3$  conținut în compozit; 23  
- 23% în greutate liant format din argilă; 25  
**Exemplul 2.** (Catalizator C2) 27  
Un compozit denumit în continuare "catalizator C2" fost preparat în următoarea compoziție: 29  
- 55% în greutate P-ZSM-5, (P sub formă de  $P_2O_5$ ); 31  
- 10% în greutate  $P_2O_5$  încorporat în zeolit; 33  
- 6% în greutate  $Fe_2O_3$  conținut în compozit; 35  
- 29% în greutate liant format din argilă; 37  
**Exemplul 3.** (Catalizator C3) 39  
Un compozit denumit în continuare "catalizator C3" a fost preparat în următoarea compoziție: 41  
- 55% în greutate P-ZSM-5 (P sub forma de  $P_2O_5$ ); 43  
- 10% în greutate  $P_2O_5$  încorporat în zeolit; 45  
- 3% în greutate  $Fe_2O_3$  conținut în zeolit; 47  
- 32% în greutate liant format din argilă. 49  
Creșterea activității catalitice s-a constatat în reacția de procesare termocatalitică de biomasa reziduală pentru obținerea de bio-combustibili și aceasta nu poate fi explicată decât că se datorează modificării structurii zeolitului ZSM-5 prin încorporarea de fosfor și apoi introducerii unui metal tranzițional (în exemplele realizate introducerea de fier, Fe), care au favorizat accesul compușilor din compoziția biomasei la stările reactive ale catalizatorului și în final conversia lor catalitică.

# RO 134307 B1

1 Compoziția probelor de materiale compozite obținute sunt prezentate în tabelul 1.

2 După cum reiese din tabelul 1 compozitele se disting prin variația componenței  
3 metalice active ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) introdusă în masa catalizatorilor obținuți. Ceilalți oxizi prezenți provin  
4 din compoziția liantului și a zeolitului, materiale utilizate în metoda de preparare. Metodele  
5 și specificațiile analitice utilizate pentru determinarea compoziției probelor de catalizatori au  
6 fost metode standard. În compoziția materialelor catalitice preparate alumina este prezentă  
7 sub formă cristalină și face parte din rețeaua cristalină a materialului, și sub formă de alumină  
8 amorfă care poate fi leșiata de agenți chimici, determinând gradul de sfărâmare a materialului.

9  
10 *Compoziția în procente masice pentru trei probe de materiale compozite preparare*  
11 *conform prezentei invenții*

Tabelul 1

13 Proba Compoziție calculată(%)	C1	C2	C3
14 P-ZSM-5	55	55	55
15 $\text{P}_2\text{O}_5$	10	10	10
16 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	12	6	3
17 Argila	23	29	32
18 $\text{NH}_4\text{OH}$ (25%)	≤ 2,6	≤ 2,6	≤ 2,6
19 Caracteristici			
20 Forma	Particule cilindrice	Particule cilindrice	Particule cilindrice
21 Densitate în vrac ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0,72-0,78	0,72-0,78	0,72-0,78
22 Suprafața specifică ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	80-180	80-180	80-180
23 Compoziție determinată			
24 $\text{Al}_2\text{O}_3$	2001	2315	2402
25 $\text{P}_2\text{O}_5$	965	965	965
26 $\text{SiO}_2$	5803	5997	6156
27 $\text{Fe}_2\text{O}_3$	1068	525	258
28 $\text{TiO}_2$	64	82	88
29 $\text{MgO}$	72	85	95
30 $\text{Na}_2\text{O}$	15	17	21
31 $\text{CaO}$	12	14	15

32 Pentru a stabili conținutul de alumină amorfă din materialele catalitice preparate, prin  
33 comparație cu un catalizator comercial utilizat în același scop, s-a utilizat extracția cu acid  
34 azotic, care solubilizează alumina amorfă, și astfel s-a putut determina conținutul de alumină  
35 amorfă în fiecare din probele preparate și s-a tras o concluzie cu privire la rezistența la agenți  
36 chimici puternici. Extracția s-a realizat după următoarea procedură. Douăzeci de grame din  
37 fiecare catalizator a fost amestecat la temperatura camerei timp de o oră cu 100 g de acid  
38 azotic de concentrații diferite (1, 3, 5, 10 sau 20% v/v). Probele rezultate după amestecare  
39 au fost filtrate, spălate cu cantități egale de apă distilată, uscate și calcinate la 600°C. Variația



## RO 134307 B1

procentului în greutate de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Super ZTM a crescut cu creșterea concentrației de acid azotic și s-a îndepărtat aproximativ 3% în greutate din alumină amorfă (procentul de alumină s-a redus de la aproximativ 24% la aproximativ 21% după leșiere 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 alumină în catalizatorul C1, C2, C3, este relativ stabil după tratarea cu acid azotic, sugerând o stabilitate mai mare prin prezența unei cantități minime de alumină amorfă (mai puțin decât, de exemplu, aproximativ 1% sau aproximativ 0,5%) în schimb, catalizatorii FCC disponibili comercial conțin cantități semnificative de alumină amorfă, variind de la aproximativ 1,5% la aproximativ 4%.

# RO 134307 B1

## Revendicări

1

3 1. Procedeu de sinteză a unui catalizator sub formă de material compozit **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

5 - utilizarea unui material zeolitic mezoporos sub formă de pudră cu formula  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192-16n}\text{H}_2\text{O}$ , unde  $n$  este cuprins în intervalul  $0 < n < 27$ ;

7 - amestecarea zeolitului timp de 5 min cu o cantitate de acid fosforic  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , urmată de un tratament termic la o temperatură de  $160^\circ\text{C}$  timp de 2 h pentru topirea și încorporarea  $\text{H}_3\text{PO}_4$  în masa zeolitului și apoi răcirea materialului rezultat la temperatura camerei;

9 - ajustarea pH-ului materialului la valoarea de 4 (+0,2...0,5) cu ajutorul hidroxidului de amoniu (soluție 25%);

11 - uscarea materialului la  $120-130^\circ\text{C}$  timp de 2 h și calcinarea în aer a materialului timp de 4 h la temperatura de  $550^\circ\text{C}$  pentru descompunerea  $\text{H}_3\text{PO}_4$  la  $\text{P}_2\text{O}_5$  și obținerea zeolitului modificat chimic cu fosfor (P/ZSM-5);

13 - amestecarea timp de 5-10 min a zeolitului modificat chimic cu fosfor (P/ZSM-5) obținut în etapa (4) cu un compus metalic al unui metal tranzițional (în exemplele prezentate în această invenție constând din sulfat feros,  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) și un liant constând din acid silicic, argilă, caolin sau altele asemenea, (în exemplele prezentate în această invenție constând din argilă);

15 - extrudarea amestecului rezultat pentru obținerea unui material sub diferite forme (în exemplele prezentate în această invenție sub formă de particule cilindrice cu un diametru de 3-6 mm și o lungime de 6-8 mm);

17 - calcinarea materialului obținut în etapa (6) în aer, la o temperatură de  $500-550^\circ\text{C}$  timp de 3 h, răcirea materialului compozit obținut (Me/P/ZSM-5) la temperatura camerei și stocarea în flacoane închise ermetic;

19 - determinarea compoziției finale și a gradului de leșiere a conținutului de alumină amorfă;

21 2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, reactantul utilizat ca sursă de fosfor este acidul fosforic ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), reactantul utilizat ca sursă 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 conținut de siliciu cuprins în intervalul 40-50%;

23 3. Catalizator obținut prin procedeul definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, nu are sau are un conținut redus de aluminat, are un raport Si/Al cuprins în intervalul 2,5-2,9, obținut prin introducerea unei cantități de fosfor sub forma de  $\text{P}_2\text{O}_5$  cuprinsă în intervalul 9,0-10,0% și a unei cantități de fier sub forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cuprinsă în intervalul 2,5-11,0%.

33

35

(51) Int.Cl.

**B22F 1/00** (2006.01),

**B22F 9/04** (2006.01),

**F26B 5/00** (2006.01)

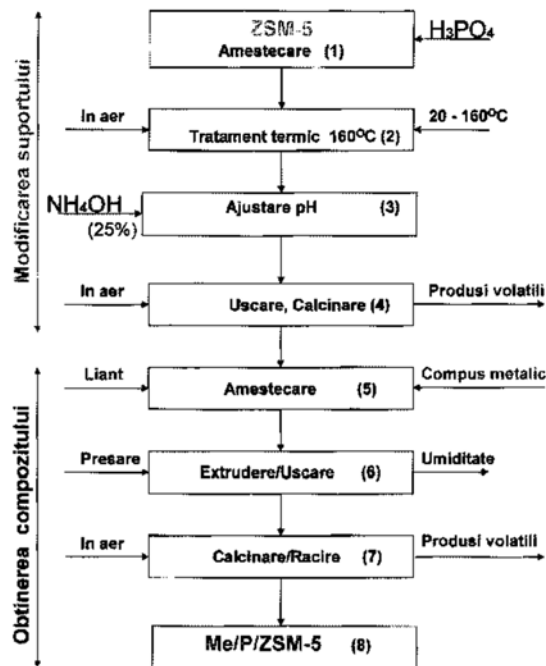


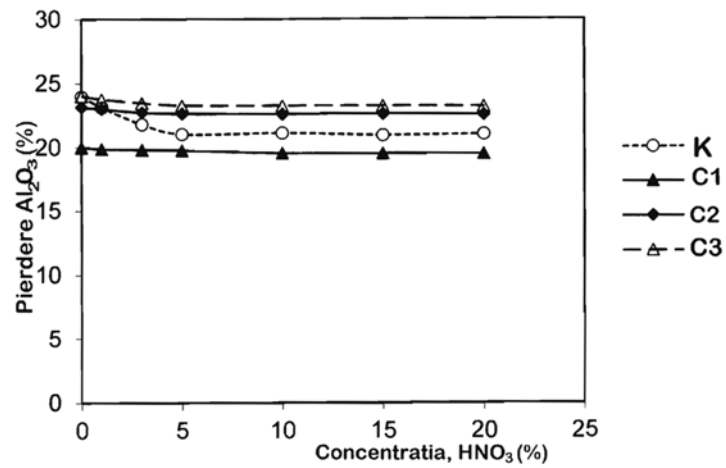
Fig. 1

(51) Int.Cl.

**B22F 1/00** (2006.01);

**B22F 9/04** (2006.01);

**F26B 5/00** (2006.01)



**Fig. 2**



**Fig. 3**



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 91/2021