



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00464

(22) Data de depozit: 29/07/2020

(41) Data publicării cererii:
26/02/2021 BOPI nr. 2/2021

(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/A, SC.B, ET.1, AP.3,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• ARMEANU ION ADRIAN,
STR.HENRI COANDĂ, NR.27, BL.S4, SC.A,
AP.10, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) CATALIZATORI METALICI PE SUPORT CU DISTRIBUȚIE
BIMODALĂ A PORILOR, METODA DE OBȚINERE
ȘI UTILIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la catalizatori metalici formați dintr-un suport de alumino - silice amorf care prezintă o distribuție bimodală a mărimii porilor și unul sau mai multe metale tranziționale ca și componentă activă, și la o metodă de obținere a acestora. Catalizatorul conform invenției este constituit dintr-un suport amorf de alumino - silice și dintr-o parte activă formată din unul sau mai multe metale tranziționale:

a) suportul amorf are un raport silice: alumină variind de la 30 : 1 până la 100 : 1, oferă o distribuție bimodală a mărimii porilor cuprins între 4...20 nm, o arie de suprafață și un volum de pori mai mare de 260 m²/g și respectiv de aproximativ 0,7 cm³/g și

b) unul sau două metale tranziționale depuse pe suport cu un raport metal1: metal2 (M1: M2 sau M2: M1) variind de la 1: 1 până la 20: 1. Metoda de obținere a suportului conform invenției este o metodă de co - precipitare și amestecare a două geluri de alumino - silice preparate astfel încât să aibă două dimensiuni diferite de mezopori. Metoda de obținere a catalizatorului bimetalic conform invenției cuprinde etapele:

a) efectuarea unei operații de schimb de ioni cu o soluție de azotat de amoniu 1 Molar pentru a transforma materialul din forma Na⁺ în H⁺, spălarea cu apă distilată și îndepărtarea azotatului de amoniu în exces, uscarea timp de 8...12 ore la o temperatură de 110...120°C,

b) impregnarea suportului de alumino - silice bimodal cu o soluție de sare a metalului M1 și o soluție de sare a metalului M2 folosind o cantitate adecvată astfel încât să se obțină raportul M1/M2 stabilit, adică să se realizeze o imersare totală a suportului în soluția

de impregnare, urmată de uscarea precursorilor catalizatorilor în aer timp de 4...6 ore la o temperatură cuprinsă între 110...120°C și calcinarea în aer la 230...240°C timp de 4...6 ore, metalele M1 și M2 fiind Cr și respectiv Zn iar soluțiile de impregnare sunt azotul de crom nanohidratat și azotul de zinc hexahidratat.

Revendicări: 5
Figuri: 5

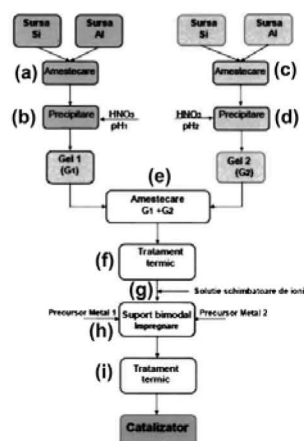


Fig. 1



**Catalizatori metalici pe suport cu distribuție bimodală a porilor,
metoda de obținere și utilizare.**

Domeniul invenției

Prezenta invenție se referă în general la catalizatori care includ ca suport un alumino-silicat amorf având o distribuție bimodală a mărimii porilor, la metoda de realizare a alumino-silicatului amorf bimodal prin amestecarea unui prim gel având o primă dimensiune medie a porilor cu un al doilea gel având a doua dimensiune medie a porilor și la utilizarea catalizatorilor în procese de producere de biocombustibili și compusi chimici prin conversia termocatalitică a biomasei.

În ultimele decenii, înlocuirea resurselor fosile neregenerabile cu biomasă regenerabilă, ca materie primă durabilă, a fost investigată pe scară largă pentru fabricarea produselor cu valoare adăugată ridicată, cum ar fi biocarburanții, substanțe chimice de bază și noi materiale biologice. S-au dezvoltat numeroase sisteme catalitice solide pentru conversia eficientă a materiilor prime de biomasă în substanțe chimice și combustibili cu valoare adăugată. Catalizatorii solizi joacă un rol important în realizarea proceselor termocatalitice pentru fabricarea de produse cu valoare adăugată ridicată, cum ar fi biocarburanții, produși chimici de bază și noi materiale pe bază de bio, cum ar fi bioplastice. Catalizatori heterogeni cu stări acide Brønsted și Lewis cum sunt zeoliți care conțin metale introduse în rețea sau în extrarețea, catalizatori metalici depuși pe diferite suporturi, oxizi de metal modificaliți la suprafață, și rășini schimbătoare de cationi sunt eficienți pentru conversia a celulozei și hemicelulozei din biomasa în hidrocarburi de la C_1 la C_{5-7} și monozaharide C_6 și transformarea lor ulterioară în biocarburanți, substanțe chimice cum ar fi polioli, furan și acizi. De asemenea, cetonizarea acizilor carboxilici prezenți în fracția lichidă obținută la piroliza biomasei este optimizată de astfel de catalizatori. Compoziția unui catalizator influențează relativ cantitățile de produși obținuți în astfel de procese. Catalizatori comuni pentru utilizare în astfel de procese conțin cel puțin un metal din grupele 8, 9 sau 10 din tabelul periodic (după noua notatie IUPAC) depuse pe un suport.

O metodă comună de depunere a metalului pe un suport este impregnarea. Suportul se impregnează cu o soluție a unui compus precursor care conține un metal dizolvat și apoi este uscat. Suportul pentru catalizatori sunt de obicei oxizi refractari (de exemplu, silice, alumina, oxid de titan, oxid de zirconiu sau amestecuri ale acestora). În multe studii s-a afirmat că reacția catalitică este doar slab dependentă de identitatea chimică a suportului, în timp ce dispersia metalului activ catalitic pe un suport tinde să influențeze mult mai mult performanța unui catalizator [1,2,3,4,5,6,7]. Dispersia mai scăzută nu utilizează complet stările metalice și astfel nu este o utilizare eficientă a metalului disponibil. Pe de altă parte, o dispersie ridicată a metalului catalitic utilizează mai mult stările metalice și duce la o activitate inițială mai mare a catalizatorului. Cu toate acestea, metalul puternic dispersat tinde să fie mai dificil de redus și are tendința de a se dezactiva mai rapid. Astfel, este dorit să se controleze dispersia metalului pentru catalizatorii depuși pe suport. Metodele tipice pentru controlul dispersiei metalului implică de obicei o modificare a metodei de depunere a metalului pe suport. De exemplu, metodele care influențează dispersia unui metal catalitic includ controlul vitezei de evaporare a unui solvent (de exemplu, apă) utilizat pentru a impregna un suport cu un precursor metalic (de exemplu, nitrați sau acetati de Fe, Co., Ru, Ni, Cr, Zn și altele), de exemplu prin variația temperaturii sau presiunii. Alte tehnici de ajustare a dispersiei metalului includ utilizarea de solvenți cu puncte de fierbere mai scăzute sau ridicate decât apa. În plus, depunerea de vapori chimici este o tehnică binecunoscută pentru controlul dispersiei metalului. În consecință, rămâne necesitatea de obținere de catalizatori care au o dispersie îmbunătățită a metalului în masa suportului și de inovare de metode de fabricare a acestor catalizatori.



Descrierea invenției.

Pentru un catalizator depus pe un suport activitatea catalitică este parametrul important care poate fi îmbunătățit prin dispersia metalului în masă și pe suprafața suportului. Metodele de control a dispersiei implică de obicei o modificare a metodei de depunere a metalului pe suport. De exemplu, metodele care afectează dispersia unui metal includ controlul ratei de evaporare a solventului (de ex. apă sau solvenți cu puncte de fierbere mai mari sau mai mici decât apă) utilizat pentru a dizolva precursorul metalic. În plus, depunerea din stare de vapori chimici este o tehnică binecunoscută pentru controlul dispersiei metalului. Alternativ, o metodă pentru controlul dispersiei poate include selectarea materialului de suport al catalizatorului. Deși suporturile pentru catalizatori sunt de obicei inerte, este cunoscut că identitatea unui suport poate influența dispersia metalului depus pe acesta. De exemplu, depunerea metalelor pe alumina are tendința de a fi caracterizată printr-o dispersie mai mare decât dispersia metalului depus pe silice. Variația diametrului mediu al porilor este o altă tehnică de control a dispersiei. În general, există o corelație între dimensiunea medie a porilor din suport și dimensiunea medie a cristalului de metal sau oxid depus pe suport. Datorită constrângerilor sterice, cristalul de metal sau oxid nu poate fi mai mare decât dimensiunea porilor, dar poate fi mai mic. Tehnica bazată pe alegerea suportului are dezavantajul că, pentru a controla dimensiunea medie a cristalului de metal sau oxid depus pe suport, dimensiunea medie a porilor suportului trebuie controlată pentru a nu apărea efecte negative cum ar fi constrângerile difuzionale, suprafețele scăzute ale suportului sau rezistența mecanică mai mică a suportului. Astfel, rămâne valabilă nevoia de dezvoltare de catalizatori depusi pe suport care să aibă o dispersie controlată a metalelor sau oxidurilor metalice și a metodelor de fabricare a acestor catalizatori. Acest dezavantaj încearcă să-l îndepărteze această invenție și să rezolve această problema tehnică.

Catalizatorii care includ unul sau mai multe metale, din grupele IIb, IVb, Vb, VIb depuse pe un suport cu o ridicată distribuție a metalului s-au dovedit eficienți în procesul de conversie a compusilor organici din componenta biomasei pentru producerea de combustibili și chimicale. Brevetul WO2011064172 [8] descrie de exemplu 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 de exemplu că un eventual catalizator poate conține 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 [9] descrie un procedeu pentru tratarea prin hidrotratament 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 cei de nichel / molibden sau cobalt / molibden depusi pe alumina, nu sunt indicați ca foarte eficienți pentru procese unde este prezent un conținut ridicat de apă. Din procesul de piroliza rezultă uleiuri cu conținut ridicat de apă care scade eficiența catalizatorului și de asemenea 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 referă la formarea de cocs care poate afecta părți ale catalizatorilor porosi, preparați prin impregnare de metale active pe un suport poros, și aceste părți pot deveni inaccesibile la reactanți, conducând la o inactivare rapidă a catalizatorului și suportului catalitic, precum și la o leșiere a componentelor active de către apă, determinând înfundarea și blocarea porilor catalizatorului și în final înfundarea reactorului. Conform Brevetului WO2012 / 030215, în aceste procese este nevoie de un catalizator îmbunătățit, mult mai activ și rezistent la aceste condiții. În brevet se revendică un catalizator specific care este preparat prin amestecarea oxidurilor metalice hidratați și a unui solvent apos NH₃, adăugarea unei soluții de silicat de alchil C1-C, impregnarea cu soluție apoasă de ZrO (NO₃)₂.



$2\text{H}_2\text{O}$ și $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; uscarea produsului obținut; și calcinarea produsului la o temperatură cuprinsă între 350°C și 900°C . În WO2012 / 030215 se afirmă că acești catalizatori descriși sunt mai eficienți 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 îl face neeconomic și nu poate deveni comercial într-o instalație de conversie a biomasei, acest lucru constituind un alt dezavantaj scos în evidență. Prepararea catalizatorului, așa cum este descris în WO2012 / 030215 ar necesita volume prea mari de tetra-alchil-orthosilicat (în WO2012 / 030215 denumit Ci-Alchilsilicați C, de ex. etilsilicat), făcând catalizatorul și procesul neeconomic. În plus, prezența alcanolilor alchil $\text{C}_1\text{-C}_6$, 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 îl conține și potențial carcinogen 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 și rezistența mecanică a catalizatorului și evitând orice risc de siguranță. Acest brevet încearcă să rezolve aceste probleme tehnice și economice, prin utilizarea unei metode noi de preparare a catalizatorului, care să asigure o distribuție mult mai ridicată a metalului pe suprafața suportului prin utilizarea unui suport cu o distribuție bimodală a porilor care să permită unui număr mult mai mare de cristalite de metal să se fixeze pe suprafața și să ofere o compoziție a catalizatorului mult mai adecvată pentru procesele de conversie termochimică a biomasei, toate constituind elemente de noutate și vor fi prezentate în cele ce urmează.

Prezenta invenție este descrisă mai jos în corelație cu figurile 1-5. Fig. 1 este o diagramă bloc a metodei de obținere a catalizatorului, conform prezentei invenții; Fig. 2 prezintă o distribuție a mărimii porilor pentru un suport catalitic alumino-silice bimodal conform prezentei invenții. Fig. 3. Sistemul experimental utilizat la testarea catalizatorului (cetonizarea acidului acetic); Figura 4. Test calitativ de identificare a formării acetonei după reacția de cetonizare; Figura 5. Catalizatori Cr-Zn/alumino-silice, cu distribuție bimodală a porilor obținuți conform prezentei invenții.

Conform unei variante de realizare a prezentei invenții, s-a descoperit că un catalizator eficient include un suport de alumino-silicat amorf, care are o distribuție bimodală de pori.

Alumino-silicatul amorf cu distribuția bimodală a dimensiunii porilor se prepară prin amestecarea fizică a unui prim gel cu un prim raport silice-alumina preparat astfel încât să se realizeze o primă dimensiune medie a porilor și a unui al doilea gel cu un raport silice-alumina preparat astfel încât să se obțină o a doua dimensiune medie a porilor. Al doilea raport silice-alumina poate fi la fel sau diferit de primul raport silice-alumina. Când cele două geluri sunt combinate prin amestecare fizică și tratate, prima dimensiune medie a porilor devine primul mod de distribuție a mărimii bimodale și a doua dimensiune medie a porilor devine al doilea mod de distribuție a mărimii porilor. Ca exemplu, dar nu și limitare, o metodă de preparare a unui suport amorf de alumino-silice cu distribuție bimodală a mărimii porilor poate include co-precipitare a unei soluții bazice de aluminiu și a unei soluții bazice de silice cu un acid pentru a forma un gel. Sursa de aluminiu poate fi aluminatul de sodiu. Alte surse de bază de aluminiu includ hidroxid de aluminiu și altele asemenea. Sursa de siliciu este de preferință silicatul de sodiu, iar acidul este preferabil acid azotic. Alți acizi potriviți includ acid acetic, acid formic și altele asemenea.

Mai departe, de preferință, alumino-silicea amorfă se obține printr-o metodă de precipitare, care cuprinde (a) amestecarea unui compus de siliciu bazic cu un compus de aluminiu bazic pentru a forma un prim sol care corespunde unui prim raport molar silice/alumina; (b) adăugarea unui acid la primul sol când se formează un prim gel și când se ajustează pH-ul de gelare al primului gel pentru a obține o primă dimensiune medie a porilor primului gel; (c) amestecarea unui compus de siliciu bazic cu un compus de aluminiu bazic pentru a forma al doilea sol corespunzător unui raport secundar molar silice/alumina (sau același raport ca în cazul primului gel); (d) adăugarea unui acid la cel de-al doilea sol pentru a forma un al doilea gel și pentru a ajusta pH-ul de gelificare pentru



cel de-al doilea gel pentru a obține o a doua mărime medie a porilor din cel de-al doilea gel; (e) amestecarea unei porțiuni din primul gel și a unei porțiuni din cel de-al doilea gel pentru a forma un amestec de gel; și (f) tratarea respectivului amestec de gel astfel încât să formeze suportul amorf bimodal de alumino-silice cuprinzând un prim mod și un al doilea mod. De preferință, a doua mărime medie a porilor diferă cu cel puțin aproximativ 2 nm de prima dimensiune medie a porilor. Prima dimensiune medie a porilor devine primul mod al suportului, iar a doua dimensiune medie a porilor devine al doilea mod al suportului. Raporturile molare silice/alumina în primul și al doilea gel pot fi aceleași sau diferite. Sursa de siliciu și de aluminiu în etapa (c) este de preferință aceeași ca în etapa (a). Etapa (d) este efectuată într-o manieră astfel încât cel de-al doilea pH de gelificare din al doilea gel este mai mare decât primul pH de gelificare al primului gel ajustat în etapa (b) astfel încât să se obțină o diferență de la cel puțin 2 nm între dimensiunea medie de pori din cele două geluri de alumino-silice.

Un gel conform unei realizări preferate include un gel amorf de alumino-silice cu raportul molar silice/alumina preselectat. Raportul molar silice/alumina este de preferință de la aproximativ 3:1 la aproximativ 1.000:1, mai preferabil între aproximativ 30:1 și aproximativ 500:1.

Dispersia metalului catalitic pe suportul de alumino-silice este controlată prin ajustarea disponibilității de specii de aluminiu. Se consideră că aceste situri care conțin aluminiu (cel mai probabil site-urile acide Si —O — Al) ghidează inițialul depunerea speciilor metalice catalitice pe aceste site-uri și ulterior formează cristalite metalice. Prin urmare, pentru o anumită structură a porilor, raportul molar metal catalitic-alumina (sau raportul molar silice/alumina pentru o anumită încărcarea a unui metal catalitic) influențează dimensiunea medie a cristalitului și, astfel, dispersia metalului catalitic.

În consecință, se pot crea doi precursori de silice/alumină (sub formă de geluri) cu medie diferită a dimensiunii porilor folosind această tehnică și aceștia se pot combina pentru a obține un suport bimodal amorf de silice/alumină (adică, cu volum maxim de două dimensiuni de pori în limita mărimii domeniului porilor) pentru a obține o distribuție de mărime a porilor optimizată, în care suportul bimodal alumino-silice are un raport potrivit silice/alumina pentru a obține o dispersie dorită a metalului catalitic. S-a constatat că, în absența ajustării pH-ului de gelificare în formarea unui suport de alumino-silice amorf, dispersia metalului depozitat pe suport pentru a forma un catalizator nu depinde numai de raportul molar dintre silice și alumină, dar și de structura poroasă a suportului de alumino-silice amorf.

Pentru materiale amorse de alumino-silice formate cu un pH dat (în care selecția menționată este independentă de raportul molar silice/alumina), structura poroasă a acestora materiale amorse de alumino-silice variază în funcție de raportul silice/alumina. De obicei, dacă raportul de silice/alumină crește pentru un pH dat, dimensiunea medie a porilor din suportul de alumino-silice de asemenea crește. Cu toate acestea, este de dorit să se selecteze o dimensiune medie a porilor potrivită și să se poată obține această medie adecvată a dimensiunii porilor pentru suportul de alumino-silice amorf, indiferent de raportul molar preselectat între silice și alumină. Prin urmare, să se obțină o structură poroasă dorită pentru un raport silice/alumina preselectat, pH-ul de gelare poate fi ajustat în timpul formării unei alumino-silice amorse. De exemplu pentru un raport molar silice/alumină preselectat, o scădere a pH-ului de gelificare poate scădea în același mod dimensiunea medie a porilor materialului de alumino-silice amorfă. Prin urmare, s-a constatat că dimensiunea medie a porilor a unui suport de alumino-silice amorfă poate fi controlată de ajustarea pH-ului de gelare în timpul formării gelului de alumino-silice.

Etapele (b) și (d) din metodă includ selectarea pH-ului de gelare în funcție de dimensiunea medie dorită a porilor pentru gelul alumino-silice cu un raport molar silice/alumina dat. Reglarea pH-ului de gelificare pentru ambele geluri care conțin același raport molar silice/alumina la valori de pH distincte este un pas care poate permite o distribuție a mărimii bimodale a porilor în materialul alumino-silice rezultat. Mai departe, pH-ul de gelare este de preferință selectat în funcție de relație $\text{pH} = a + b \ln(\text{SAR})$, în care pH este pH-ul de gelificare și SAR este raportul molar silice/alumina. Intersecția dintre panta a și panta b este de preferință selectată astfel încât să controleze structura poroasă a materialului alumino-silice. De exemplu, dacă se dorește să se obțină



o structură poroasă a alumino-silicei cu o dimensiune medie a porilor de 8 nanometri, pH-ul este selectat astfel încât interceptarea este egală cu -0.1522 și panta b este egală cu 11.295.

Alumino-silicea poate fi selectată dintre cele cu aciditate ridicată (HASA), aciditate medie (MASA) și cu aciditate scăzută (LASA), se preferă o alumino-silice cu aciditate scăzută.

Gelul de alumino-silice este preferat să aibă un indice de aciditate mai mare de aproximativ 6 și mai mic de aproximativ 129 [2].

În particular, procedura implică utilizarea suportului la cataliza conversiei metanolului în hidrocarburi printr-un intermediar (dimetileter). Indicele de aciditate se determină conform formulei:

$$\text{Indice de aciditate} = \text{conversie \% la DME} + 20 (\% \text{ conversie la hidrocarburi})$$

Alternativ, alte metode adecvate de determinare a acidității sunt avute în vedere. Când se folosesc alte metode, alumino-silicea are preferabil un indice de aciditate mai mare decât cel pentru titania-zirconia și mai mic decât al unei alumino-silice de aciditate medie.

De preferință, se adaugă un acid până când un pH dorit de gelificare este atins. Când raportul silice / alumina este între aproximativ 3: 1 și aproximativ 1.000: 1, pH-ul de gelificare este de preferință mai mare decât aproximativ 10 și mai preferabil între aproximativ 10 și aproximativ 11, pH care permite formarea unui gel.

Dimensiunea medie a porilor gelului de alumino-silice este destul de sensibilă la pH-ul de gelificare și din acest motiv modificările de pH foarte mici pot duce la modificări semnificative în dimensiunea medie a porilor. Ca exemplu, pentru a raport molar silice-alumina de 70: 1, un pH de gelificare de 11,00 poate duce la o dimensiune medie a porilor de 14 nm, în timp ce un pH de gelificare de 10,67 poate duce la o dimensiune medie a porilor de 8 nm. [4,7].

Amestecul de gel este preparat în etapa (e) printr-o amestecare fizică dintr-o porțiune din primul gel și o porție din cel de-al doilea gel. Amestecarea trebuie să se facă într-un mod eficient pentru realizarea proporțiilor dorite din primul interval și din al doilea interval de dimensiuni ale porilor. De preferință, porțiunea primului gel cuprinde de la aproximativ 70% la aproximativ 90% din greutatea gelului final amestecat, astfel încât materialul bimodal de alumino-silice cuprinde de la aproximativ 70% la aproximativ 90% din dimensiunile porilor între aproximativ 4 nm și aproximativ 10 nm. De preferat, porția din cel de-al doilea gel cuprinde de la aproximativ 10% la aproximativ 30% în greutate din greutatea finală a amestecului de gel, astfel încât materialul bimodal de alumino-silice conține de la aproximativ 10% la aproximativ 30% din dimensiunile porilor între aproximativ 10 nm și aproximativ 20 nm.

Tratarea în etapa (f) cuprinde maturarea amestecului de gel, de preferință între aproximativ 0,5 ore și aproximativ 72 ore. Maturarea are loc de preferință la temperatura camerei sau a mediului ambiant. Când ambele surse de bază de siliciu și de aluminiu cuprind sodiu, se realizează o tratare în trepte și cuprinde de preferință contactul cu amestecul de gel maturat cu o soluție schimbătoare de ioni și spălarea gelului cu un lichid de spălare. Soluția de spălare are o concentrație suficientă de cationi alternanți pentru a substitui cationii de sodiu derivați din sursa de siliciu și / sau din sursa de aluminiu. Contactarea trebuie să fie efectuată pentru o perioadă de timp suficientă pentru a schimba toți cationii de sodiu cu cationii alternativi prezenți în soluția schimbătoare de ioni. Soluția schimbătoare de ioni este de preferință azotat de amoniu, carbonat de amoniu, sau o combinație a acestora. Etapa de spălare este făcută după ce contactul cu soluția schimbătoare de ioni este completă și schimbul este total pentru a elimina majoritatea cationilor de sodiu schimbați.

Tratarea în etapa (f) cuprinde în continuare uscarea gelului între aproximativ 1 ora și aproximativ 48 de ore, de preferință de la aproximativ 5 până la aproximativ 24 de ore. Uscarea de preferință se face la o temperatură între aproximativ 80°C și aproximativ 130°C la o presiune între aproximativ 0 și aproximativ 10 atm, de preferință la aproximativ 1 atm până la aproximativ 5 atm. De preferință uscarea include încălzirea amestecului de gel într-o atmosferă de aer. Tratarea în etapa (f) cuprinde în plus calcinarea gelului pentru o perioadă de timp suficientă pentru a transforma silicatul și speciile de aluminat la silice și alumina, de preferință între aproximativ 0,5 și aproximativ 24 de ore, mai preferabil între aproximativ 1 și aproximativ 10 ore. Calcinarea se realizează la o temperatură între aproximativ 220°C și aproximativ 800°C, mai preferabil între aproximativ 400°C



și aproximativ 600°C, la o presiune preferabil de 1 atm. Calcinarea se realizează de preferință într-o atmosferă oxidantă, cum ar fi aerul. Suportul rezultat are de preferință o suprafață de la cel puțin 260 m²/g, mai preferabil mai mare de aproximativ 300 m²/g, și un volum de pori de cel puțin 0,7 cm³/g, având un diametru de la aproximativ 4 nm până la aproximativ 20 nm. Volumul porilor având un diametru mai mic de aproximativ 4 nm este preferabil mai mic de aproximativ 0,05 cm³/g.

Avantajele rezultate în acord cu această invenție se referă la :

- *Îmbunătățeste metoda de depunere a cristalitelor de metal în masa suportului;*
- *Grad de acoperire > 95-98 % ,atât în interiorul porilor cât și pe suprafața particulelor suportului;*
- *Dispersia cristalitelor de metal este mult mai uniformă, substratul având o structură amorfă.*

Exemplu de realizare a invenției

Cu descrierea prezentată în continuare sunt date exemple de realizare a invenției

Prepararea suportului pentru catalizatori

Prepararea gelului 1(G1). Gelul 1(G1) cu un raport silice / alumina 50:1 a fost preparat prin co-precipitarea aluminatului de sodiu și silicatului de sodiu cu adaos de acid azotic diluat ($\leq 20\%$). Cantitățile de aluminat de sodiu și silicat de sodiu au fost astfel calculate și selectate încât să rezulte un raport silice/alumina de 50:1. S-a obținut un hidrogel în timp de 30 de minute, iar pH-ul de gelificare a fost de 10,15. Gelul a fost apoi maturat timp de 72 de ore la temperatura camerei. Greutatea totală a gelului obținut a fost de 1150 g.

Prepararea gelului 2(G2). Un al doilea gel (G2), cu un raport silice / alumina 50:1 a fost preparat prin co-precipitarea aluminatului de sodiu și silicatului de sodiu cu adaos de acid azotic diluat ($\leq 20\%$). Cantitățile de aluminat de sodiu și silicat de sodiu au fost astfel calculate și selectate încât să rezulte un raport silice/alumina de 50:1. S-a obținut un hidrogel în timp de 30 de minute, iar pH-ul de gelificare a fost de 11,0. Gelul a fost apoi maturat timp de 72 de ore la temperatura camerei. Greutatea totală a gelului obținut a fost 975g.

Prepararea suportului cu distribuție bimodală a porilor.

Suportul de alumino-silice având o distribuție a dimensiunii porilor bimodală, cu un raport molar silice-alumina de 50:1 a fost preparat amestecând 1150 g Gel 1 și 253,68 g Gel 2, ceea ce corespunde în amestecul de gel rezultat la aproximativ o fracție în greutate de 81% G1 și 19% G2. După amestecarea celor două geluri, s-a efectuat o operație de schimb de ioni cu o soluție de azotat de amoniu 1Molar pentru a-l transforma din forma Na⁺ în H⁺. În continuare, hidrogelul a fost spălat cu apă distilată pentru a îndepărta azotatul de amoniu în exces. În final, gelul a fost uscat 12 ore la 110 ° C și calcinat în aer la 550 ° C timp de 4 ore. Proba a fost apoi maruntită și cernută la o dimensiune medie a particulelor de aproximativ 90 microni.

Caracterizarea suportului

Suprafața BET, și volumul de pori medii și media diametrul porilor au fost determinate prin metoda desorbției BJH folosind N₂ și ca material adsorbant catalizatorul și suportul preparat. Distribuția mărimii porilor a fost determinată de la minimum 30 de puncte din izoterma de adsorbție-desorbție a azotului și s-a calculat folosind modelul BJH pentru porii cilindrici în concordanță cu ASTM D3663-99, ASTM D4222-98 și ASTM D4641-94. Suprafața BET a acestui suport a fost de 438 m² / g și volumul total de pori a fost de 0,76 cm³ / g. Distribuția mărimii porilor suportului de silice / alumina bimodală pentru Exemplul 1 este prezentat pe Figura 2. Prima distribuție, corespunzător pentru primul maxim al volumului porilor versus diametrul porilor, a fost aproximativ 5,6 nm, iar cea de-a doua distribuție, corespunzător celui de-al doilea maxim al volumului porilor versus diametrul porilor, a fost de aproximativ 12,5 nm. S-au determinat două game de dimensiuni de pori, pentru primul interval care a cuprins primul mod, a



Signature

avut o dimensiune medie între aproximativ 4 nm și aproximativ 10 nm, și al doilea interval, care a cuprins al doilea mod, a avut dimensiunea medie a porilor între aproximativ 10 nm și aproximativ 20 nm.

Prepararea catalizatorilor

Catalizatori de Cr-Zn în diferite rapoarte Cr/Zn au fost obținuți prin impregnarea suportului silice / alumina bimodal preparat, cu o soluție de azot de crom nanohidratat, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ și o soluție de azot de zinc hexahidratat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, folosind o cantitate adecvată pentru impregnare astfel încât să se obțină raportul Cr/Zn stabilit (volumul de soluție utilizat astfel încât să se realizeze o imersare totală a suportului în soluția de impregnare). Precursorii catalizatorilor au fost apoi uscați în aer la 120 ° C timp de 4 ore și calcinați în aer la 230 ° C pentru 6 ore. Catalizatorii finiti conțin diferite rapoarte Cr/Zn așa cum sunt prezentate în tabelul 1.

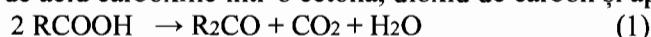
Tabel 1.

Material	S_{BET} (m^2/g)	Volum de mezopori $V_{\text{M}}(\text{cm}^3/\text{g})$	Conversia ($\eta\%$)	Domeniu distribuție marime pori (nm)	
				I	II
Suport bimodal (Silice/Alumina 30:1)	438	0.76	na	4-9	10-20
Cr/Zn (6:1)	247	0.48	85	4-9	10-20
Cr/Zn (1:1)	235	0.41	88	4-9	10-20
Cr/Zn (1:3)	223	0.40	91	4-9	10-20
Cr/Zn (1:10)	204	0.38	97	4-9	10-20
Cr/Zn (1:10) ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$)	48	0.29	48	≤ 5	na

na-neaplicabila

Testarea catalizatorilor.

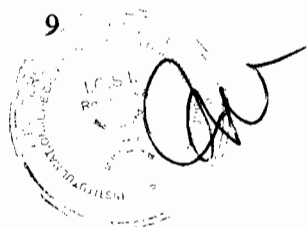
Testarea catalizatorilor s-a realizat folosind un reactor cu pat pentru reacția de cetonizare a acidului acetic. Cetonizarea acizilor carboxilici joacă un rol important în conversia biomasei prin îndepărtarea parțială a oxigenului, însoțită de o îmbunătățire a structurii carbonului. Cetonizarea acizilor carboxilici, de asemenea cunoscută sub denumirea de decarboxilare cetonică, este o reacție care transformă moleculele de acid carboxilic într-o cetonă, dioxid de carbon și apă (Ecuația 1),



și se utilizează pe scară largă ca o metodă curată pentru sinteza cetonelor, fără nici un produs secundar poluant. Această reacție a fost cunoscută încă din 1858, când a fost utilizată pentru a produce acetonă prin descompunerea acetatului de calciu iar în 1895 s-au folosit catalizatori solizi în cetonizarea acidului acetic printr-o reacție directă. Recent această reacție a fost catalizată de mulți oxizi metalici bazici și acizi, precum și oxizi amestecați și zeoliți deoarece are aplicații promițătoare în conversia biomasei în procesele industriale. După aplicarea sa industrială în producerea de acetonă, această reacție a câștigat un interes crescut pentru modernizarea de compusi oxigenați derivați din biomasă, de ex. bio-uleiuri obținute din piroliza rapidă a biomasei care conțin acizii carboxilici inferiori, printre alte molecule oxigenate. Etapa de cetonare în fază gazoasă este catalizată de mulți catalizatori în domeniul de temperatură de 250-500°C, însă catalizatori metalici depuși pe suport se pare că au o eficiență ridicată datorată naturii situsurilor active catalitice și mecanismului de reacție.

Testarea catalizatorilor preparați conform prezentei invenții s-a realizat utilizând sistemul experimental prezentat în Fig.3. Etapa de cetonare în fază gazoasă a acidului acetic s-a efectuat în flux de N_2 la 300-400°C sub presiune atmosferică în reactorul cu pat fix (poziția 10 în figura 3).

În reactor s-au introdus 20 g de catalizator cu dimensiunea particulelor $\leq 90\text{nm}$. Reacția a fost realizată utilizând o concentrație a acidului carboxilic de 2% în volum și un debit de N_2 de 20 ml min^{-1} . Înainte de reacție, catalizatorii au fost încălziți la temperatura de reacție în flux de N_2 timp de 1 oră. Odată ce reacția a început, fluxul de gaz în aval a fost analizat de către GC pentru a obține conversia reactantului și selectivitatea produsului. Selectivitatea a fost definită ca procentul de acid

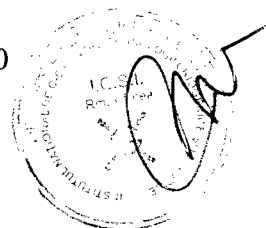


carboxilic transformat într-un anumit produs, luând în considerare stoichiometria de reacție; astfel, selectivitatea de 100% ar însemna 1 mol de acid carboxilic transformat pentru a forma 0,5 mol de cetonă. CO și CO₂ nu au fost cuantificate și nu au fost incluse în selectivitățile de reacție. Eroarea procentuală medie absolută în conversie și selectivitate a fost $\leq 10\%$, iar soldul carbonului a fost menținut în proporție de 95%.

Identificare calitativa: Reacția cu nitroprusiatul de sodiu. Nitroprusiatul de sodiu este un compus anorganic cu formula $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Reacția cu nitroprusiatul de sodiu se bazează, în principiu, pe capacitatea acestuia de a colora specific cetonile. Reactivi și materiale necesare: acetonă pa; hidroxid de sodiu pa; nitroprusiat de sodiu (a)-Ac produs; (b)-Ac pa; (c)-Ac produs



Acetona pa și produsul rezultat se tratează cu 2-3 ml soluție diluată de nitroprusiat de sodiu proaspăt preparată. Se va constata apariția unei colorații roșu aprins, caracteristică grupării cetonice.

Reacția a fost testată mai întâi timp de cel puțin 4 ore (timp de curgere, TOS), apoi catalizatorul optim a fost testat pentru un timp mai îndelungat. Din rezultatele obținute se poate observa că raportul Cr/Zn a influențat reacția de cetonizare. Testele realizate au condus la selecția celui mai bun raport Cr/Zn și s-a determinat cea mai bună activitate catalitică la o temperatură optimă pentru o astfel de reacție pe termen lung, care a fost efectuată timp de cel puțin 18 ore TOS. Rezultatele obținute pentru cetonizarea în fază gazoasă a acidului acetic în acetonă peste catalizatorii preparați la temperatura de 350°C sunt prezentate în Tabelul 1. Se poate observa că performanța catalizatorii Cr-Zn/alumino-silice au prezentat conversii semnificativ mai mari decât catalizatorul Cr₂O₃/ZnO format din amestecul celor doi oxizi. Aceasta creștere semnificativă poate fi atribuită dispersiei ridicate a cristalitelor de metal pe suprafața suportului, care a îmbunătățit activitatea catalitică.



Bibliografie

- [1] R. L. Espinoza, et al. Catalytic Oligimerization of Ethene over Nickel-Exchanged Amorphous Silica-Alumina: Effect of the Acid Strength of the Support, *Appl Catalysis* 29, (1987) 295-303;
- [2] R. French, S. Czernik, Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 25–32.
- [3] Osama Sabera, Heba M. Gobarab, Optimization of silica content in alumina-silica nanocomposites to achieve high catalytic dehydrogenation activity of supported Pt catalyst, *Egyptian Petroleum Research Institute*, 23 (2014) 445–454
- [4] Zhi-Gang Wang, Jia-Ning Pei, Sheng-Li Chen, Zheng Zhou, Gui-Mei Yuan, Zhi-Qing Wang, Guo-Qiang Ren, Hong-Jun Jiang, The surface properties of aluminated meso-macroporous silica and its catalytic performance as hydrodesulfurization catalyst support, *Pet. Sci.* (2017) 14:424–433
- [5] Kariim Ishaq et al., Application of γ -alumina as catalyst support for the synthesis of CNTs in a CVD reactor, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2018) 035012 (16pp)
- [6] Sara Mosallanejad, Bogdan Z. Dlugogorski, Eric M. Kennedy, and Michael Stockenhuber, On the Chemistry of Iron Oxide Supported on γ -Alumina and Silica Catalysts, *ACS Omega*, 2018, 3, 5362–5374
- [7] Sara Pourjafar, Jasmine Kreft, Honza Bilek, Evgenii Kozliak and Wayne Seames, Exploring large pore size alumina and silica-alumina based catalysts for decomposition of lignin, *AIMS Energy*, 6(6)(2018)993–1008.
- [8] WO2011064172
- [9] WO2012 / 030215
- [10] WO2004/043882A2



Revendicări

1. Catalizator metalic depus pe un suport de alumino-silice, caracterizat prin aceea ca suportul este un material amorf, cu un raport silice: alumina variind de la 30:1 pana la 100:1, oferă o distribuție bimodala a mărimii porilor in domeniul 4-20 nm, o arie de suprafață si un volum de pori mai mare de $260 \text{ m}^2 / \text{g}$ și respectiv de aproximativ $0,7 \text{ cm}^3 / \text{g}$ si de preferință, diferenta de mărime medie a porilor între cele doua moduri diferă cu cel puțin aproximativ 2 nm între prima dimensiune medie a porilor si cea de-a doua dimensiune medie a porilor;

2. Catalizator metalic depus pe un suport de alumino-silice conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca are in compozitie unul sau doua metale, din grupele IIb,IVb,Vb,VIb depuse pe acest tip de suport, un raport metal 1:metal 2 ($M_1:M_2$) sau $M_2:M_1$ variind de la 1:1 pana la 20:1);

3. Metoda de obtinere a suportului cu distributie bimodala a porilor conform revendicarii 1, cuprinzand etapele: (a) amestecarea unui compus de siliciu bazic cu un compus de aluminiu bazic pentru a forma un prim sol care corespunde unui prim raport molar silice/alumina; (b) adăugarea unui acid la primul sol cand se formează un prim gel și cand se ajustează pH_1 -ul de gelare al primului gel in domeniul 10-11, pentru a obține o primă dimensiune medie a porilor primului gel; (c) amestecarea unui compus de siliciu bazic cu un compus de aluminiu bazic pentru a forma al doilea sol corespunzător unui raport secundar molar silice/alumina (sau acelasi raport ca in cazul primului gel); (d) adăugarea unui acid la cel de-al doilea sol pentru a forma un al doilea gel și pentru a ajusta pH_2 -ul de gelificare pentru cel de-al doilea gel, in domeniul 10-11, astfel incat $\text{pH}_2 > \text{pH}_1$ pentru a obține o a doua mărime medie a porilor pentru cel de-al doilea gel; (e) amestecarea unei porțiuni din primul gel (minim 80%) și a unei porțiuni din cel de-al doilea gel (maxim 20%) pentru a forma un amestec de gel; (f) uscarea timp de 8-12 ore la $110\text{-}120^\circ\text{C}$ și calcinarea în aer la $500\text{-}600^\circ\text{C}$ timp de 3-4 ore, maruntirea și sitarea la o dimensiune medie a particulelor de ≤ 90 microni.

4. Metoda de obtinere a catalizatorului bimetalic conform revendicarii 1 si 2, cuprinzand etapele: (g) efectuarea unei operatii de schimb de ioni cu o soluție de azotat de amoniu 1Molar pentru transforma materialul din forma Na^+ în H^+ , spălarea cu apă distilata si îndepărtarea azotatului de amoniu in exces, uscarea timp de 8-12 ore la $110\text{-}120^\circ\text{C}$; (i) impregnarea suportului alumina-silice bimodal, cu o soluție de sare a metalului 1(M_1) și o solutie de sare a metalului 2(M_2) folosind o cantitate adecvată pentru impregnare si astfel incat sa se obtina raportul M_1/M_2 stabilit (volumul de solutie utilizat sa fie astfel incat sa se realizeze o imersare totala a suportului in solutia de impregnare), uscarea precursorilor catalizatorilor în aer la $110\text{-}120^\circ\text{C}$ timp de 4-6 ore și calcinarea în aer la $230\text{-}240^\circ\text{C}$ pentru 4-6 ore;

5. Procedeu conform revendicarii 4, caracterizat prin aceea ca M_1 este cromul, M_2 este zincul, solutiile de impregnare sunt azot de crom nanohidratat, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ și azot de zinc hexahidratat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, avand o concentratie $\leq 20\%$ adecvată, incat sa se obtina un raport metal 1:metal 2 ($M_1:M_2$) sau $M_2:M_1$ variind de la 1:1 pana la 20:1).



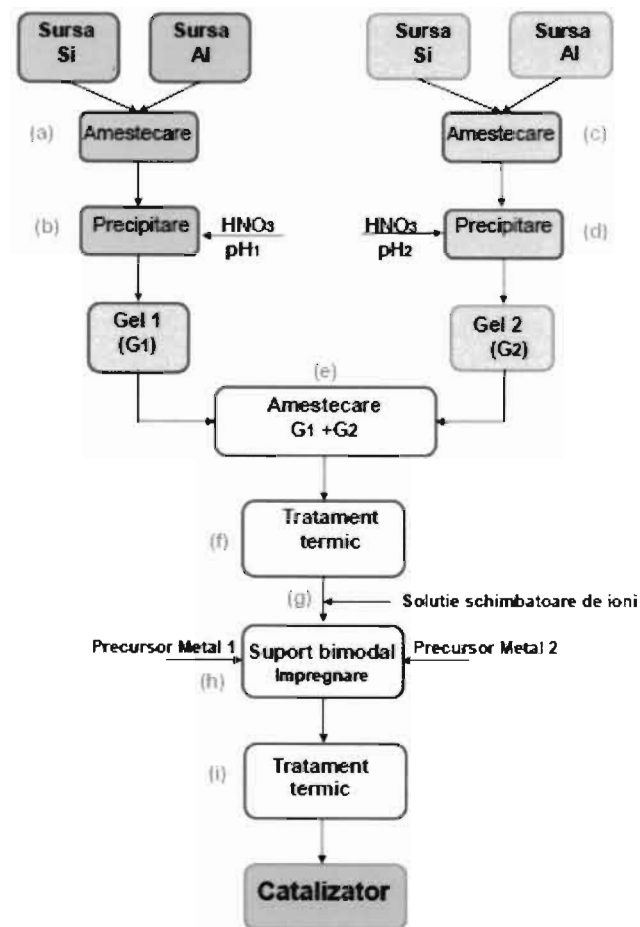


Figura 1. Schema bloc a metodei de obtinere a catalizatorilor , conform prezentei inventii;



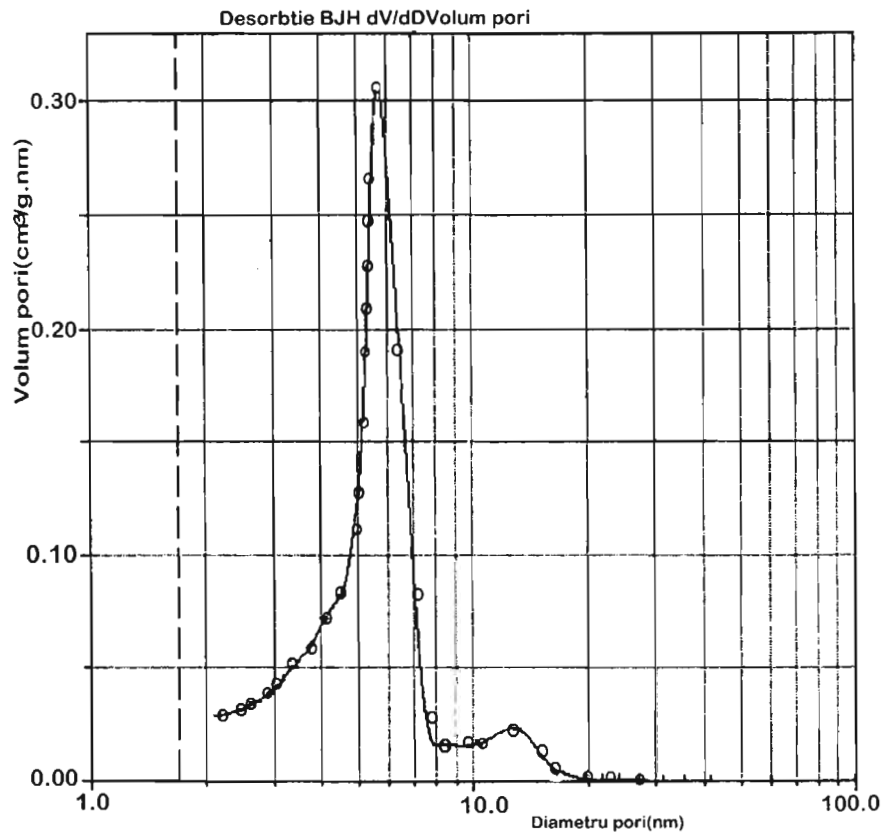


Figura 2. Distribuția mărimii porilor pentru suportul catalitic alumino-silice bimodal, conform prezentei invenției.

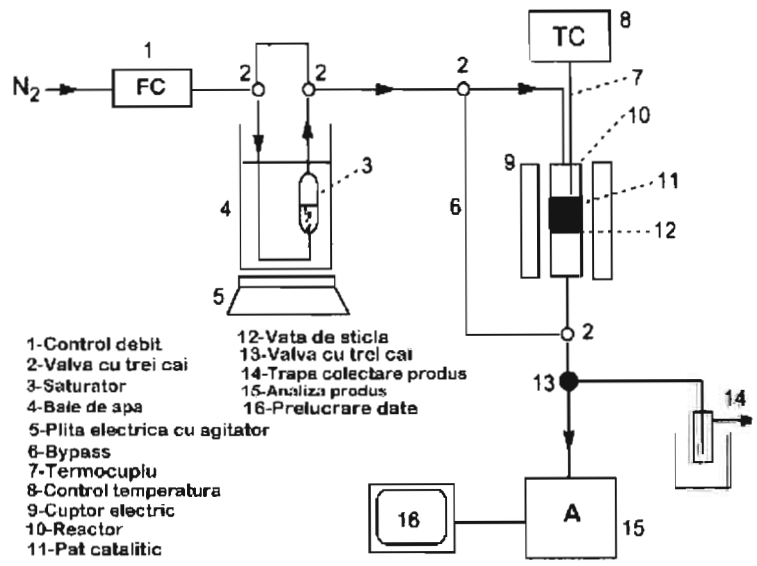
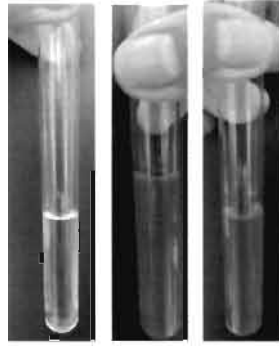


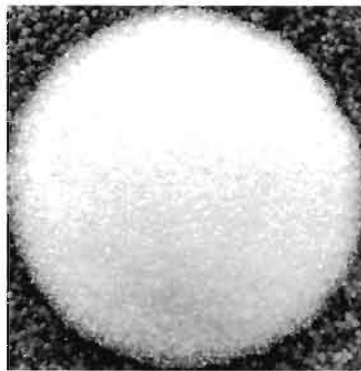
Figura 3. Sistem experimental utilizat pentru testarea catalizatorilor (cetonizarea acidului acetic);



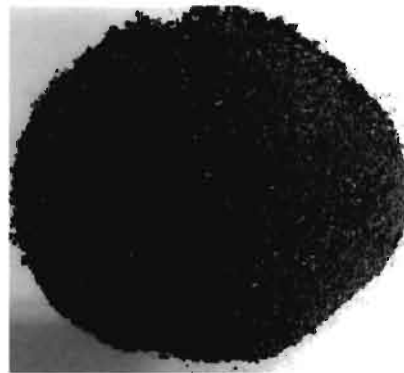


(a) (b) (c)

Figura 4. Test calitativ de identificare a formării acetonei după reacția de cetonizare a acidului acetic. (a)-Acetona rezultată în urma reacției de cetonizare a acidului acetic; (b)-Identificare - Acetona reactiv pentru analiză (pa); (c)-Identificare - Acetona rezultată în urma reacției de cetonizare a acidului acetic.



(a)



(b)

Figura 5. Suport $Al_2O_3-SiO_2$ (a); Catalizator $Cr-Zn/Al_2O_3-SiO_2$ (b) ($Cr/Zn = 1:1$)

