



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00464**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2024** BOPI nr. **2/2024**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE,
STR.UZINEI NR.4, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO**

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 8748680 (B2); US 2016333274 (A1);
US 936776 (B2)**

(54) **CATALIZATORI METALICI PE SUPORT CU DISTRIBUȚIE
BIMODALĂ A PORILOR ȘI PROCEDEU DE OBTINERE
A ACESTORA**



RO 134749 B1

1 Invenția se referă 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
3 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
5 de producere de biocombustibili și compuși chimici prin conversia termocatalitică a biomasei.

În ultimele decenii, înlocuirea resurselor fosile neregenerabile cu biomasă regene-
7 rabilă, ca materie primă durabilă, a fost investigată pe scară largă pentru fabricarea pro-
duselor cu valoare adăugată ridicată, cum ar fi biocarburanții, substanțe chimice de bază și
9 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
11 adăugată. Catalizatorii solizi joacă un rol important în realizarea proceselor termocatalitice
pentru fabricarea de produse cu valoare adăugată ridicată, cum ar fi biocarburanții, produși
13 chimici de bază și noi materiale pe bază de bio, cum ar fi bioplastice. Catalizatori heterogeni
cu stări acide Bronsted și Lewis cum sunt zeoliți care conțin metale introduse în rețea sau
15 în extraretea, catalizatori metalici depuși pe diferite suporturi, oxizi de metal modificați la
suprafață, și rășini schimbătoare de cationi sunt eficienți pentru conversia a celulozei și
17 hemicelulozei din biomasă în hidrocarburi de la C₁ la C₅₋₇ și monozaharide C₆ și transfor-
marea lor ulterioară în biocarburanți, substanțe chimice cum ar fi polioli, furan și acizi. De
19 asemenea cetonizarea acizilor carboxilici prezenți în fracția lichidă obținută la piroliza
biomasei este optimizată de astfel de catalizatori. Compoziția unui catalizator influențează
21 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
23 (după noua notație IUPAC) depuse pe un suport.

Este cunoscut din brevetul **US8748680 (B2)** un procedeu de hidrotratere catalitică
25 a unui ulei de piroliză și la utilizarea unui astfel de procedeu într-un proces de producere a
produselor de hidrocarburi din biomasă, hidro-deoxigenarea acestui ulei de piroliză are loc
27 la o temperatură în intervalul de la 200 ..400°C cu un catalizator care poate cuprinde, de
exemplu, metale de gr. VIII și/sau gr. VIB a tabelului periodic, precizând un eventual
29 catalizator poate conține nichel, cupru și/sau aliaje sau amestecuri, cum ar fi Ni-Cu pe un
suport catalitic, iar exemple de suporturi menționate includ alumina, silice-alumină amorfă, titan,
31 silice și zirconiu.

De asemenea, este cunoscut din cererea de brevet **US 2016333274 (A1)** un
33 procedeu de transformare a unui ulei de piroliză derivat din biomasă în care uleiul de piroliză
este pus în contact cu hidrogen în prezența unui catalizator, care cuprinde următoarele
35 etape: prepararea unui catalizator care conține cel puțin unul sau mai multe metale din Gr.
VIII, de preferință nichel, într-o cantitate egală cu sau mai mult de 20% în greutate, raportat
37 la greutatea totală a catalizatorului, printr-un procedeu care cuprinde: comprimarea unui oxid
refractor, o cantitate mică de lichid pentru a forma un amestec, în care componenta(ele)
39 metalice este/sunt cel puțin una sau mai multe componente metalice din Grupa VIII, de
preferință nichel sau o componenta de nichel; modelarea și uscarea amestecului astfel
41 obținut; calcinarea compoziției astfel obținute pentru a furniza un catalizator calcinat;
punerea în contact a unui aliment care conține uleiul de piroliză derivat din biomasă cu
43 hidrogen la o temperatura în intervalul de la 50°C la 350°C în prezența catalizatorului.

O metodă comună de depunere a metalului pe un suport este impregnarea. Suportul
45 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,
47 alumină, oxid de titaniu, 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,

RO 134749 B1

În timp ce dispersia metalului activ catalitic pe un suport tinde să influențeze mult mai mult performanța unui catalizator [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], [R.French, S. Czernik, **Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production**, *Fuel Process.Technol.* 91 (2010), pag.25-32], [Osama Sabera, Heba M. Gobarab, **Optimization of silica content in alumina-silica nanocomposites to achieve high catalyticdehydrogenation activity of supported Pt catalyst**, *Egyptian Petroleum Research Institute*, 23 (2014), pag. 445-154], [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, pag.424-433], [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)], [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, pag.5362-5374], [Sara Pourjafar, Jasmine Kreft, Honza Bilek, Evguenii Kozliak and Wayne Seames, **Exploring large pore size alumina and silica-alumina based catalysts for decomposition of lignin**, *AIMS Energy*, 6(6)(2018), pag. 993-1008.].

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 sursele 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 de 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.

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 exemplu: apa sau solvenți cu puncte de fierbere mai mari sau mai mici decât apa) 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

RO 134749 B1

1 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
3 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
5 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
7 apărea efecte negative cum ar fi constrângerile difuzionale, suprafețele scăzute ale
suportului sau rezistență mecanică mai mică a suportului. Astfel, rămâne valabilă nevoia de
9 dezvoltare de catalizatori depuși pe suport care să aibă o dispersie controlată a metalelor
sau oxidurilor metalice și a metodelor de fabricare a acestor catalizatori. Acest dezavantaj
11 încearcă să-l îndepărteze această invenție și să rezolve această problemă tehnică.

Catalizatorii care includ unul sau mai multe metale, din grupele IIb, IVb, Vb, VIb
13 depuse pe un suport cu o ridicată distribuție a metalului s-au dovedit eficienți în procesul de
conversie a compușilor organici din componenta biomasei pentru producerea de
15 combustibili și/chimicale.

De asemenea, este cunoscut din brevetul **WO 2011064172** un procedeu care include
17 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
19 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
21 sau amestecuri, cum ar fi Ni-Cu pe un suport catalitic. Exemple de suporturi menționați includ
alumina, silice-alumină amorfă, titan, silice și zirconiu.

23 Cererea de brevet **WO2012/030215** descrie un procedeu pentru tratarea prin
hidrotratare a biomasei vegetale. Se menționează faptul că piroliza rapidă poate fi una din
25 tehnologiile atractivă 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
27 uleiului de piroliză, inclusiv hidrogenarea sub presiune de hidrogen, cracare catalitică și
tratament termic de înaltă presiune. Dezavantajul menționat în brevetul **WO 2012/030215**
29 se referă la faptul că de obicei catalizatorii cunoscuți din procesele convenționale de rafinare,
cum ar fi cei de nichel/molibden sau cobalt/molibden depuși pe alumină, nu sunt indicați ca
31 foarte eficienți pentru procese unde este prezent un conținut ridicat de apă. Din procesul de
piroliză rezultă uleiuri cu conținut ridicat de apă care scade eficiența catalizatorului și de
33 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
35 formarea de cocs care poate afecta părți ale catalizatorilor poroși, preparați prin impregnare
de metale active pe un suport poros, și aceste părți pot deveni inaccesibile la reactanți,
37 conducând la o inactivare rapidă a catalizatorului și suportului catalitic, precum și la o leziere
a componentelor active de către apă, determinând înfundarea și blocarea porilor
39 catalizatorului și în final înfundarea reactorului. Conform brevetului **WO 2012/030215**, în
aceste procese este nevoie de un catalizator îmbunătățit, mult mai activ și rezistent la aceste
41 condiții. În brevet se revendică un catalizator specific care este preparat prin amestecarea
oxidurilor metalice hidratați și a unui solvent apos NH_3 , adăugarea unei soluții de silicat de alchil
43 C1-C, impregnarea cu soluție apoasă 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 obținut; și calcinarea produsului la o temperatură cuprinsă între între 350°C și
45 900°C. În **WO 2012/030215** se afirmă că acești catalizatori descriși sunt mai eficienți în hidro-
genarea produșilor de piroliză. Totuși, catalizatorul propus în **WO 2012/030215** este unul
47 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

RO 134749 B1

un alt dezavantaj scos în evidență. Prepararea catalizatorului, așa cum este descris în **WO 2012/030215** ar necesita volume prea mari de tetra-alchil-orthosilicat (în **WO 2012/030215** denumit Ci-Alchilsilicați C, de exemplu: 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 **WO 2012/030215** este nedorit. Etanolul este volatil, inflamabil, toxic prin conținutul de metanol pe care îi 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.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unor catalizatori cu o distribuție bimodală a porilor metalului pe suprafața suportului care să permită unui număr mult mai mare de cristalite de metal să se fixeze pe suprafață și să ofere o compoziție a catalizatorului mult mai adecvată pentru procesele de conversie termochimică a biomasei.

Invenție este descrisă mai jos în corelație cu fig. 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);

- fig. 4, test calitativ de identificare a formării acetonei după reacția de cetonizare;

- fig. 5, catalizatori Cr-Zn/alumino-silice, cu distribuție bimodală a porilor obținuți conform prezentei invenții.

Un catalizator eficient conform invenției, 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

RO 134749 B1

1 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
3 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,
5 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
7 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
9 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
11 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.

13 Un gel conform unei realizări preferate include un gel amorf de alumino-silice cu
raportul molar silice/alumina preselecat. Raportul molar silice/alumina este de preferință de
15 la aproximativ 3:1 la aproximativ 1000:1, mai preferabil între aproximativ 30:1 și aproximativ
500:1. Dispersia metalului catalitic pe suportul de alumino-silice este controlată prin
17 ajustarea disponibilității de specii de aluminiu. Se consideră că aceste situri care conțin
aluminiu (cel mai probabil site-urile acide și -O-Al) ghidează inițialul depunerea speciilor
19 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
21 silice/alumina pentru o anumită încărcare a unui metal catalitic) influențează dimensiunea
medie a cristalitului și, astfel, dispersia metalului catalitic.

23 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
25 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
27 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
29 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
31 raportul molar dintre silice și alumină, dar și de structura poroasă a suportului de alumino-
silice amorf.

33 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 acestor
35 materialele amorse de alumino-silice variază în funcție de raportul silice/alumină. De obicei,
dacă raportul de silice/alumină crește pentru un pH dat, dimensiunea medie a porilor din
37 suportul de alumino-silice de asemenea crește. Cu toate acestea, este de dorit să se
seleceze o dimensiune medie a porilor potrivită și să se poată obține această medie
39 adecvată a dimensiunii porilor pentru suportul de alumino-silice amorf, indiferent de raportul
molar preselecat între silice și alumină. Prin urmare, să se obțină o structură poroasă dorită
41 pentru un raport silice/alumina preselecat, pH-ul de gelare poate fi ajustat în timpul formării
unei alumino-silice amorse. De exemplu pentru un raport molar silice/alumină preselecat, o
43 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
45 porilor a unui suport de alumino-silice amorfă poate fi controlată de ajustarea pH-ului de
gelare în timpul formării gelului de alumino-silice.

RO 134749 B1

Etapele (b) și (d) din procedeu includ selectarea pH -ul 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 $pH = a + b$ în (SAR), în care pH este pH -ul de gelificare și SAR este raportul molar silice/alumina. Intersectarea 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 1000:1, 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.

Tratarea în etapa (f) cuprinde maturarea amestecului de gel, de preferință între aproximativ 0,5 h și aproximativ 72 h. 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

RO 134749 B1

1 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
3 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
5 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
7 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.

9 Tratarea în etapa (f) cuprinde în continuare uscarea gelului între aproximativ 1 h și
aproximativ 48 h, de preferință de la aproximativ 5 până la aproximativ 24 h. Uscarea de
11 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 aproxi-
13 mativ 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
15 suficientă pentru a transforma silicatul și speciile de aluminat la silice și alumină, de pre-
ferință între aproximativ 0,5 și aproximativ 24 h, mai preferabil între aproximativ 1 și aproxi-
17 mativ 10 h. 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
19 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
21 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
23 mic de aproximativ 4 nm este preferabil mai mic aproximativ 0,05 cm³/g. Avantajele rezultate
conform invenției se refera la:

25 - îmbunătățește metoda de depunere a cristalitelor de metal în masa suportului;
- grad de acoperire > 95-98%, atât în interiorul porilor cât și pe suprafața particulelor
27 suportului;
- dispersia cristalitele de metal este mult mai uniformă, substratul având o structură
29 amorfă.

Exemplu de realizare a invenției

31 În continuare sunt date exemple de realizare a invenției

Prepararea suportului pentru catalizatori

33 *Prepararea gelului 1(G1).* Gelul 1(G1) cu un raport silice/alumină 50:1 a fost preparat
prin co-precipitarea aluminatului de sodiu și silicatului de sodiu cu adaos de acid azotic diluat
35 (< 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
37 30 min, iar pH-ul de gelificare a fost de 10,15. Gelul a fost apoi maturat timp de 72 h la
temperatura camerei. Greutatea totală a gelului obținut a fost de 1150 g.

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

45 *Prepararea suportului cu distribuție bimodală a porilor.*

47 Suportul de alumino-silice având o distribuție a dimensiunii porilor bimodală, cu un
raport molar silice-alumină 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

RO 134749 B1

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 1 Molar 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 h la 110°C și calcinat în aer la 550°C timp de 4 h. Proba a fost apoi mărunțită și cernută la o dimensiune medie a particulelor de aproximativ 90 micrometri.

Caracterizarea suportului

Suprafața BET, și volumul de pori medii și media diametrul porilor au fost determinate prin metoda desorbției BJH folosind N_2 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 $438 \text{ m}^2/\text{g}$ și volumul total de pori a fost de $0,76 \text{ cm}^3/\text{g}$. Distribuția mărimii porilor suportului de silice/alumină bimodală pentru exemplul 1 este prezentat pe fig. 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 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/alumină 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 h și calcinați în aer la 230°C pentru 6 h. Catalizatorii finiți conțin diferite rapoarte Cr/Zn așa cum sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

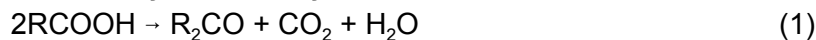
Material	SBET (m^2/g)	Volum de mezopori V_M (cm^3/g)	Conversi a ($\eta\%$)	Domeniu distribuție mărime pori (nm)	
				I	II
Suport bimodal (Silice/Alumina 30:1)	438	76	na	45024	45218
Cr/Zn (6:1)	247	48	85	45024	45218
Cr/Zn (1:1)	235	41	88	45024	45218
Cr/Zn (1:3)	223	40	91	45024	45218
Cr/Zn (1:10)	204	38	97	45024	45218
Cr/Zn (1:10) ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$)	48	29	48	< 5	na

na-neaplicabilă

RO 134749 B1

1 *Testarea catalizatorilor*

3 Testarea catalizatorilor s-a realizat folosind un reactor cu pat pentru reacția de
4 cetonizarea acidului acetic. Cetonizarea acizilor carboxilici joacă un rol important în con-
5 versia biomasei prin îndepărtarea parțială a oxigenului, însoțită de o îmbunătățire a structurii
6 carbonului. Cetonizarea acizilor carboxilici, de asemenea cunoscută sub denumirea de
7 decarboxilare cetonică, este o reacție care transformă moleculele de acid carboxilic într-o



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

22 Testarea catalizatorilor preparați conform invenției s-a realizat utilizând sistemul
23 experimental prezentat în fig. 3. Etapa de cetonare în fază gazoasă a acidului acetic s-a
24 efectuat în flux de N₂ la 300-400°C sub presiune atmosferică în reactorul cu pat fix (poziția
25 10 în fig. 3). În reactor s-au introdus 20 g de catalizator cu dimensiunea particulelor ≤ 90 nm.
26 Reacția a fost realizată utilizând o concentrație a acidului carboxilic de 2% în volum și un
27 debit de N₂ de 20 ml min⁻¹. Înainte de reacție, catalizatorii au fost încălziți la temperatura de
28 reacție în flux de N₂ timp de 1 h. Odată ce reacția a început, fluxul de gaz în aval a fost
29 analizat de către GC pentru a obține conversia reactantului și selectivitatea produsului.
30 Selectivitatea a fost definită ca procentul de acid carboxilic transformat într-un anumit produs,
31 luând în considerare stoichiometria de reacție; astfel, selectivitatea de 100% ar însemna 1
32 mol de acid carboxilic transformat pentru a forma 0,5 mol de cetonă. CO și CO₂ nu au fost
33 cuantificate și nu au fost incluse în selectivitățile de reacție. Eroarea procentuală medie
34 absolută în conversie și selectivitate a fost < 10%, iar soldul carbonului a fost menținut în
35 proporție de 95%.

36 Identificare calitativă. Reacția cu nitroprusiatul de sodiu. Nitroprusiatul de sodiu este
37 un compus anorganic cu formula Na₂[Fe(CN)₅NO] x 2H₂O. Reacția cu nitroprusiatul de sodiu
38 se bazează, în principiu, pe capacitatea acestuia de a colora specific cetonile. Reactivi și
39 materiale necesare: acetona pa; hidroxid de sodiu pa; nitroprusiat de sodiu (a)-Ac produs;
40 (b)-Ac pa ; (c)-Ac produs

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

44 Reacția a fost testată mai întâi timp de cel puțin 4 h (timp de curgere, TOS), apoi
45 catalizatorul optim a fost testat pentru un timp mai îndelungat. Din rezultatele obținute se
46 poate observa că raportul Cr/Zn a influențat reacția de cetonizare. Testele realizate au
47 condus la selecția celui mai bun raport Cr/Zn și s-a determinat cea mai bună activitate

RO 134749 B1

catalitică la o temperatură optimă pentru o astfel de reacție pe termen lung, care a fost 1
efectuată timp de cel puțin 18 h TOS. Rezultatele obținute pentru cetonizarea în fază 3
gazoasă a acidului acetic în acetonă peste catalizatorii preparați la temperatura de 350°C
sunt prezentate în tabelul 1. Se poate observa că performanța catalizatorilor Cr-Zn/alumino- 5
silice au prezentat conversii semnificativ mai mari decât catalizatorul Cr₂O₃/ZnO format din
amestecul celor doi oxizi. Această creștere semnificativă poate fi atribuită dispersiei ridicate
a cristalitelor de metal pe suprafața suportului, care a îmbunătățit activitatea catalitică. 7

RO 134749 B1

Revendicări

1

3

1. Catalizator metalic depus pe un suport de alumino-silice amorf, **caracterizat prin aceea că**, este constituit dintr-un suport amorf, cu un raport silice:alumină variind de la 30:1 până la 100:1, cu o distribuție bimodală a mărimii porilor cuprinsă 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.

7

2. Catalizator metalic depus pe un suport de alumino-silice amorf conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, are în compoziție unul sau două metale, din grupele IIb, IVb, Vb, VIb depuse pe acest tip de suport, cu un raport metal 1:metal 2 (M₁:M₂) sau M₂:M₁ variind de la 1:1 până la 20:1).

11

3. Procedeu de obținere a catalizatorului bimetalic conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde etapele:

13

- prepararea suportului pentru catalizatori prin obținerea unui hidrogel cu un raport silice/alumină 50:1 prin coprecipitarea aluminatului de sodiu și silicatului de sodiu cu adaos de acid azotic diluat < 20% pentru ajustarea pH-ului de gelificare la o valoare cuprinsă între 10...11, hidrogelul fiind apoi maturat timp de 72 h la temperatura camerei;

17

- efectuarea unui schimb ionic cu o soluție de azotat de amoniu 1 M pentru a transforma hidrogelul din forma Na⁺ în H⁺, spălarea hidrogelului cu apă distilată pentru a îndepărta azotatul de amoniu în exces, apoi uscare 8...12 h la o temperatură cuprinsă între 110...120°C și calcinarea în aer la 550°C, timp de 3...4 h, mărunțire și sitare la o dimensiune medie a particulelor de < 90 micrometri;

21

- impregnarea suportului alumina-silice bimodal, cu o soluție de sare a metalului 1 (M₁) și o soluție de sare a metalului 2 (M₂) folosind o cantitate adecvată pentru a obține raportul M₁/M₂ cuprins între 1:1 și 20:1, uscarea precursorilor catalizatorilor în aer la o temperatură cuprinsă între 110...120°C timp de 4-6 h și calcinarea în aer la 230...240°C timp de 4...6 h.

25

4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, M₁ este cromul, M₂ este zincul, soluțiile de impregnare sunt azot de crom nanohidratat, Cr(NO₃)₃ x 9H₂O și azot de zinc hexahidratat, Zn(NO₃)₂ x 6H₂O, având o concentrație < 20% astfel încât să se obțină un raport metal 1:metal 2 (M₁:M₂) sau M₂:M₁ variind de la 1:1 până la 20:1.

29

(51) Int.Cl.

B01J 21/00 (2006.01);

B01J 21/12 (2006.01)

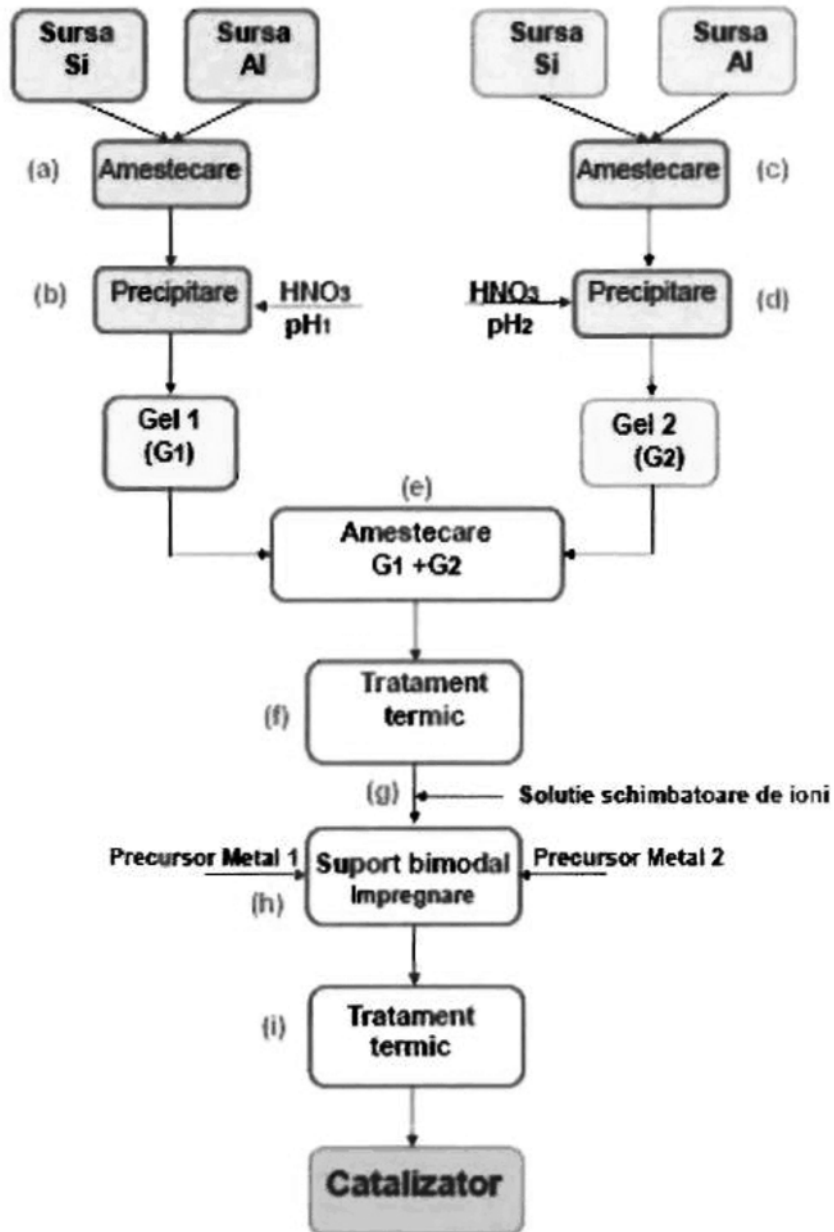


Fig. 1

(51) Int.Cl.

B01J 21/00 (2006.01);

B01J 21/12 (2006.01)

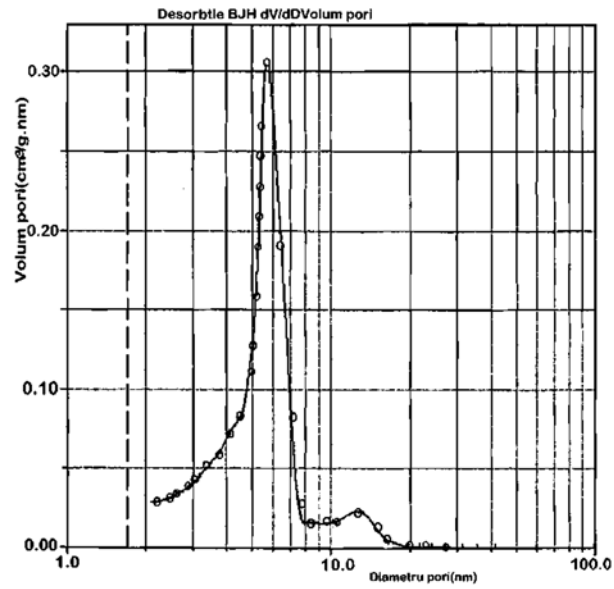


Fig. 2

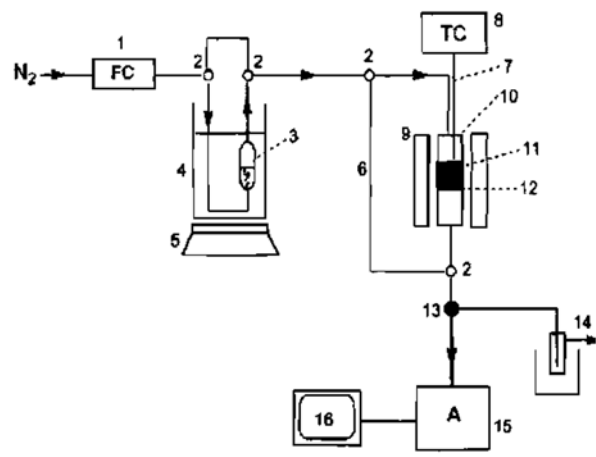


Fig. 3

(51) Int.Cl.

B01J 21/00 (2006.01);

B01J 21/12 (2006.01)

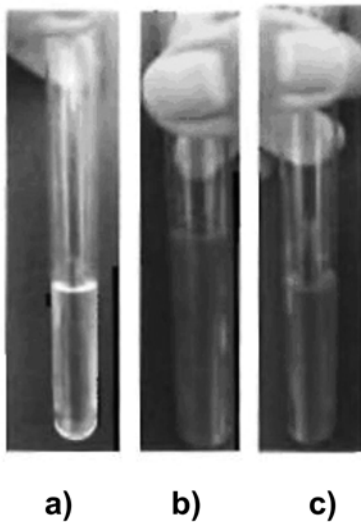


Fig. 4

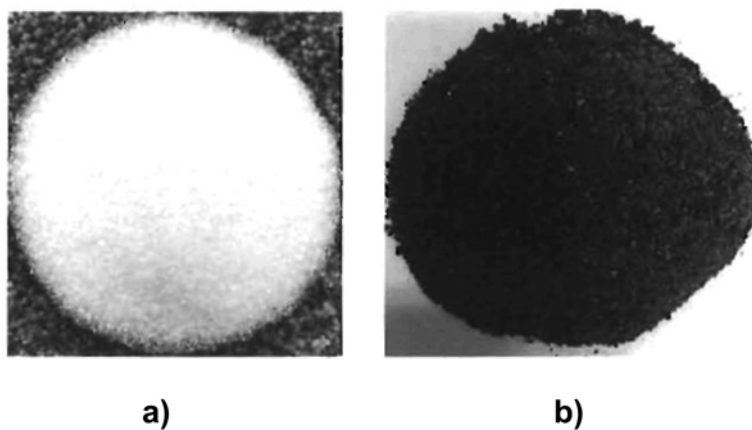


Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 53/2024