



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00788

(22) Data de depozit: 26/11/2019

(41) Data publicării cererii:  
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI  
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• PATRASCU MARIANA,  
STR.POET ION MINULESCU, NR.39, ET.1,  
AP.8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• MĂRCULESCU COSMIN, STR.TURDA,  
NR.122, BL.39, ET.3, AP.100, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO

(74) Mandatar:  
MIHAELA TEODORESCU &  
PARTNERS-INTELLECTUAL PROPERTY  
OFFICE S.R.L., STR.VIORELE, NR.51,  
BL.37, SC.2, AP.63, P.O. BOX 53-202,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI

Data publicării raportului de documentare:  
28.05.2021

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A CATALIZATORILOR ZEOLITICI  
CONȚINÂND METAL, PRIN SINTEZA HIDROTERMALĂ  
ASISTATĂ DE MICROUNDĂ ȘI ULTRASUNETE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a catalizatorilor zeolitici conținând metal, prin sinteză geotermală asistată de microunde și ultrasunete, la diferite frecvențe de lucru, catalizatori care se utilizează în procesele de piroliză a biomasei și a altor materiale care conțin carbon. Procedeu conform invenției cuprinde aplicarea de microunde asupra unui amestec de reacție realizat prin dispersarea unui zeolit în mediu apos, la care se adaugă într-o primă fază un precursor metalic și într-o fază ulterioară un agent de reducere, la o temperatură cuprinsă între 30...75°C timp de maxim 30 minute, urmată de răcirea amestecului de reacție rezultat la temperatura camerei și apoi de aplicarea de

ultrasunete amestecului de reacție, timp de maxim 30 de minute, după care se realizează separarea produsului de reacție obținut sub formă solidă, de faza lichidă și opțional spălarea și calcinarea acestuia, procedeu putând fi dimensionat și aplicat industrial utilizând cele două tipuri de frecvențe industriale de microunde de 2,45 GHz și 915 MHz, un regim de ultrasunete cu o amplitudine de 80% și o frecvență cuprinsă între 30...90 KHz.

Revendicări: 5  
Figuri: 8



## Procedeu de obținere a catalizatorilor zeolitici conținând metal, prin sinteză hidrotermală asistată de microunde și ultrasunete

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a catalizatorilor zeolitici conținând metal prin sinteză hidrotermală asistată de microunde și ultrasunete, la diferite frecvențe de lucru, catalizatori care se utilizează în procesele de piroliză a biomasei și a altor materiale ce conțin carbon.

Invenția este utilă în mod particular pentru obținerea rapidă a catalizatorilor zeolitici conținând metal cu puritate ridicată, distribuție uniformă a dimensiunilor particulei, nucleație controlată, suprafață specifică mare și distribuție controlată a centrilor metalici activi.

Zeoliții naturali sau sintetici sunt cunoscuți ca materiale cu proprietăți catalitice pentru diferite procese industriale. Zeoliții sunt materiale poroase pe bază de metalosilicați cu structură cristalină bine definită și proprietăți unice. În aceste structuri poroase există un număr de cavități mici care pot fi interconectate cu microcanale sau micropori. În condiții ideale cavitățile și porii materialelor zeolitice au dimensiuni uniforme. Dimensiunile acestor pori permit absorbția de molecule cu dimensiuni particulare care vor elimina alte molecule cu dimensiuni mai mari, și prin urmare materialele zeolitice sunt denumite în literatura de specialitate "site moleculare", iar prin exploatarea acestui fenomen ele sunt utilizate în procese de absorbție selectivă. Aceste materiale conțin o multitudine de ioni pozitivi pe bază de aluminosilicați. Acești aluminosilicați formează o rețea tridimensională rigidă tetraedrică din  $\text{SiO}_4$  și  $\text{AlO}_4$  în care raportul dintre atomii de oxigen și cei de siliciu și aluminiu variază în funcție de natura și tipul zeolitului. [US 9, 186,659 B2].

Deoarece activitatea catalitică a zeoliților este afectată pe de o parte de dimensiunea canalelor și a microporilor responsabili de absorbția selectivă, dimensiunea microporilor reprezintă o caracteristică importantă a acestor materiale. În plus, dimensiunea microporilor limitează transferul de masă, iar morfologia zeoliților afectează capacitatea de absorbție și implicit activitatea catalitică a materialului. Unii zeoliți cu un sistem de micropori unidimensionali (1D) au o morfologie aciculară în formă de tijă, ceea ce reduce transferul de masă prin blocarea canalelor și implicit conduce la dezactivarea rapidă a catalizatorului din cauza unei căi de difuzie mult prea lungi.

Morfologia zeoliților poate fi modificată prin controlul procesului de cristalizare. Catalizatorii zeolitici cu proprietăți superioare ale transferului de masă pot fi obținuți prin reducerea dimensiunilor cristalelor la valori submicronice sau nanometrice. Acest mecanism de reducere a dimensiunilor cristalelor vizează reducerea căii de difuzie a moleculelor reactanților în spațiile active ale cristalelor zeolitice. Cristalele zeolitice relativ mai mici dovedesc o activitate catalitică mai mare, deoarece procesul de difuzie al reactanților este mult mai rapid prin porii catalizatorului, iar fenomenele de absorbție/desorbție devin controlabile. În timp ce rata de nucleație dirijează cristalizarea zeoliților și nu este influențată major de temperatură, procesul de creștere internă a cristalelor este termosensitiv, și prin urmare în procedeele hidrotermale de sinteză convenționale este necesar să reducem temperatura de reacție. În consecință, pentru a obține cristale relativ mici, procedeele convenționale de sinteză hidrotermală necesită un timp de reacție foarte lung pentru realizarea cristalizării structurii zeolitice. O perioadă lungă de cristalizare nu numai că reduce productivitatea procedurii, dar crește și riscul de impurificare a structurilor cristaline cu alte materiale nedorite.[U.S. 3,328,119; U.S. 3,329,480; U.S. 3,329,481; U.S. 4,414,423; U.S. 4,417,088]

O abordare a acestei dileme implică utilizarea de agenți de direcționare a structurii ce influențează favorabil cristalizarea. Când moleculele organice mici acționează în acest scop, ele sunt denumite agenți organici de direcționare a structurii (AODS).

Utilizarea sintezei hidrotermale asistată de microunde are multe aplicații în chimia de sinteză, iar avantajul major îl reprezintă diminuarea drastică a timpului de reacție și obținerea unei distribuții controlate a dimensiunii particulelor cu diferite morfologii.

Li și colaboratorii au raportat fabricarea rapidă a zeoliților, unde timpul de reacție a fost redus la 6 ore la o temperatură de 190°C. Utilizarea acestei metode în prezența AODS a fost raportată pentru o serie de zeoliți în patentul U.S. 4,778,666.

Procedeele cunoscute prezintă o serie de dezavantaje, cum ar fi timpi de sinteză foarte mari – minim 48 ore, temperatură de reacție ridicată – peste 150°C, în cazul procedurii de sinteză hidrotermală în câmp de microunde, obținerea unor structuri zeolitice neuniforme din punct de vedere al distribuției, dimensiunii și formei cristalelor. Prezenta invenție are ca obiect un procedeu îmbunătățit față de procedeele cunoscute de obținere a catalizatorilor metalici pe baza de zeoliți prin sinteză convențională, prin reducerea substanțială a timpului de sinteză și implicit reducerea timpului de cristalizare, reducerea temperaturii de reacție și obținerea selectivă a diferitelor tipuri de structuri zeolitice cu performanțe ridicate din punct de vedere al proprietăților

catalitice, cum ar fi: selectivitate ridicată asupra produșilor finali de piroliză a biomasei, randament ridicat în exploatare și capacitate ridicată de autoregenerare.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea unor structuri zeolitice cristaline cu distribuție, formă și dimensiune controlată, conținând metal, într-un timp de reacție redus substanțial, la o temperatură de reacție redusă substanțial.

Procedeu de obținere a catalizatorilor zeolitici conținând metal, prin sinteză hidrotermală asistată de microunde și ultrasunete, conform invenției, cuprinde următoarele etape:

- aplicarea de microunde unui amestec de reacție realizat prin dispersarea unui zeolit în mediu apos la care se adaugă într-o primă fază un precursor metalic și într-o fază ulterioară un agent de reducere, la o temperatură în domeniul de la 30°C la 75°C, pentru un timp de maxim 30 de minute urmată de, răcirea amestecului de reacție rezultat la temperatura camerei și apoi de
- aplicarea de ultrasunete amestecului de reacție, pentru un timp de maxim 30 de minute, după care se realizează
- separarea produsului de reacție obținut sub formă solidă, de faza lichidă, opțional spălarea și apoi calcinarea acestuia.

Procedeu conform invenției se poate aplica unei varietăți largi de zeoliți.

Intr-o realizare preferată a invenției se alege un zeolit dintre zeoliții de tipul HSZM-5, HSZM-10 și HSZM-20.

Precursorul metalic utilizat conform invenției este ales dintre săruri ale metalelor tranziționale de tipul Co, Ni, Fe, Ag, Au, Pt, Ti.

Agentul de reducere utilizat conform invenției este un alcool de tipul alcoolilor primari, ales dintre alcool metilic, etilic, propilic, izopropilic, butilic, izobutilic.

Proporția masică a reactanților din amestecul de reacție, zeolit:precursor metalic:agent de reducere, este într-un raport x:y:z, unde x se referă la zeolit și este 1, y se referă la precursorul metalic și este de la 5 la 15, z se referă la agentul de reducere și este de la 6 la 17.

Mediul apos de reacție poate fi apă, apă distilată sau apă deionizată, la care se poate adăuga 0,1 – 1% agent tensioactiv cationic sau anionic, procentele fiind procente de masă.

Procedeele conform invenției poate fi dimensionat și aplicat industrial utilizând cele două tipuri de frecvențe industriale de microunde de 2.45 GHz și 915 MHz, și un regim de ultrasunete cu o amplitudine de 80% și o frecvență de 30 până la 90 KHz.

Procedeele de sinteză hidrotetală asistată de microunde și ultrasunete a structurilor zeolitice conform invenției elimină dezavantajele procedeelelor cunoscute prin faptul că este un procedeu selectiv, eficient energetic, ecologic și extrem de rapid.

De asemenea, procedeele conform prezentei invenții prezintă următoarele avantaje: este selectiv, eficient energetic și ecologic; timpul de reacție este foarte scurt, de maxim 60 minute, în comparație cu procedeele clasice care durează aproximativ 48 ore; poate fi dimensionat și aplicat industrial prin utilizarea celor două tipuri de frecvențe de microunde de 2.45 GHz și 915 MHz și un domeniu de frecvență de 30 – 90 KHz pentru ultrasunete; conduce la o dispersie uniformă și dezaglomerare a structurilor zeolitice datorită efectelor de cavitație; se obțin structuri zeolitice cu formă, dimensiune și distribuție controlată; se obțin structuri zeolitice cu structură amorfă, suprafață specifică mare și selectivitate specifică pentru producția de piroliză.

Prezenta invenție este în continuare ilustrată cu referire la următoarele figuri:

Figura 1- prezintă spectrul IR al catalizatorului zeolitic de Co obținut la diferite temperaturi (linie continuă - la temperatura de 40°C și linie întreruptă – la temperatura de 70°C);

Figura 2A - prezintă imaginea SEM pentru catalizatorul zeolitic de Co obținut la temperatura de 40°C;

Figura 2B- prezintă imaginea SEM pentru catalizatorul zeolitic de Co obținut la temperatura de 70°C;

Figura 3A prezintă imaginile TEM EDX pentru catalizatorul zeolitic de Co obținut la temperatura de 40°C;

Figura 3B prezintă imaginile TEM EDX pentru catalizatorul zeolitic de Co obținut la temperatura de 70°C;

Figura 4A prezintă spectrul XRD pentru catalizatorul zeolitic de Fe obținut la temperatura de 40°C;

Figura 4B prezintă spectrul XRD pentru catalizatorul zeolitic de Fe obținut la temperatura de 70°C;

Figura 5 prezintă spectrul IR al catalizatorului zeolitic de Fe obținut la diferite temperaturi (linie continuă – la temperatura de 40°C și linie întreruptă- la temperatura de 70°C);

Figura 6 prezintă spectrul IR al catalizatorului zeolitic de Ni obținut la diferite temperaturi (linie continuă – la temperatura de 40°C și linie întreruptă – la temperatura de 70°C);

Figura 7A prezintă imaginea SEM pentru catalizatorul zeolitic de Ni obținut la temperatura de 40°C;

Figura 7B prezintă imaginea SEM pentru catalizatorul zeolitic de Ni obținut la temperatura de 70°C;

Figura 8A prezintă imaginea TEM EDX pentru catalizatorul zeolitic de Ni obținut la temperatura de 40°C;

Figura 8B prezintă imaginea TEM EDX pentru catalizatorul zeolitic de Ni obținut la temperatura de 70°C.

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

#### Exemplul 1

Exemplul ilustrează obținerea catalizatorului zeolitic HSZM-5 cu conținut de Co (Co-HZSM-5)

Pentru prepararea catalizatorului Co-HZSM 5 s-au utilizat zeolit tip HZSM-5 (Acros Organics®) și precursor metallic sare de Co,  $\text{Co}^{+2}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  (Honeywell®). Materialele utilizate sunt de puritate analitică și au caracteristicile fizico – chimice indicate în Tabelul 1.

Tabel 1. Caracteristici fizico chimice ale reactanților pentru sinteza catalizatorului Co – HZSM 5

Reactant	Aspect	Stare fizică	pH	Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilitate în apă	Punct de topire (°C)
Zeolit HZSM 5	alb	Pulbere, solid	-	-	insolubil	-
$\text{Co}^{+2}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	roșu	cristalin	acid	1.87	669.6 g/l la 20 °C	55 - 56

Pentru cântărirea reactanților s-a utilizat o balanță tehnică. Solubilizarea și omogenizarea reactanților s-a realizat cu ajutorul unui agitator Vortex și un agitator magnetic cu funcție de menținere constantă a temperaturii. Sinteza în câmp de

microunde s-a realizat într-o cavitate monomod dotată cu un generator de microunde solid state tip GMP 30K SM 56T 400 FCA 3IR, cu o putere de alimentare de  $3 \times 400 \text{ V} \pm 10\%$ , la o frecvență de lucru de 2.45 GHz, răcit cu apă.

Măsurarea temperaturii s-a realizat cu o fibră optică model OTG-Q-10-62ST-1.5PFA-XN-XN-H, Opsense, Canada.

Sintezele s-au realizat într-un reactor de sticlă cu volum util de reacție de 250 mL, sub agitare magnetică continuă și monitorizare on-line a puterii reflectate, a puterii incidente, a timpului și temperaturii de reacție.

Obținerea catalizatorului  $\text{Co}^{+2}$ -HZSM-5 se realizează în mai multe etape, după cum urmează.

S-au adăugat 1.48 g  $\text{Co}^{+2}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  în 6.68 mL apă deionizată și se amestecă prin agitare mecanică pe sistemul Vortex pentru a asigura solubilitatea completă.

S-au dispersat 20 g zeolit HZSM-5 în 66.8 mL apă deionizată folosind agitarea magnetică.

Dispersia apoasă de zeolit HZSM-5 preparată se introduce în câmpul de microunde și se încălzește până la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , la o putere incidentă de microunde de 50 W.

Soluția apoasă de precursor metalic  $\text{Co}^{+2}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  se adaugă peste dispersia apoasă de zeolit HZSM-5 încălzită cu microunde și se menține amestecul de reacție la temperatura de  $40^\circ\text{C}$  prin încălzire în câmp de microunde, timp de 15 minute.

Apoi, o cantitate de 20 mL de metanol a fost adăugată direct în amestecul de reacție obținut anterior.

Amestecul astfel obținut se menține la o temperatură constantă de  $40^\circ\text{C}$ , la o putere incidentă de microunde de 50 W, timp de 15 minute.

Întregul amestec astfel obținut este izolat, se racește la temperatura camerei, se transvazează într-un vas Erlenmayer și este ultrasonat timp de 30 minute, la o amplitudine de 80% și o frecvență de 50 KHz.

Amestecul de reacție ultrasonat se centrifughează timp de 10 minute la 6000 rot/min și se separă solidul obținut de lichid. Pentru obținerea unei structuri zeolitice de puritate ridicată, solidul obținut recuperat a fost spălat cu apă distilată și s-a centrifugat în aceleași condiții. Operațiunea de spălare și centrifugare a fost realizată de 2 ori.

Solidul obținut a fost apoi calcinat la  $500^\circ\text{C}$ , timp de 4 ore având o viteză de încălzire de 5  $\text{grd}/\text{min}$ .

Catalizatorul astfel sintetizat a fost caracterizat prin spectrofotometrie FT IR, analiză microscopică SEM și TEM, așa cum sunt prezentate în figurile 1, 2A, 2B, 3A,3B.

### Exemplul 2

Exemplul ilustrează obținerea catalizatorului zeolitic HSZM-5 cu conținut de Fe (Fe HZSM – 5)

Pentru prepararea catalizatorului Fe–HZSM 5 s-au utilizat zeolit tip HZSM-5 (Acros Organics®) și precursor metalic sare de Fe, FeCl<sub>2</sub> (Honeywell®). Materialele utilizate sunt de puritate analitică și au caracteristicile fizico – chimice indicate în Tabelul 2.

**Tabel 2.** Caracteristici fizico chimice ale reactanților pentru sinteza catalizatorului Fe – HZSM 5

<b>Reactant</b>	<b>Aspect</b>	<b>Stare fizică</b>	<b>pH</b>	<b>Densitate (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Solubilitate în apă</b>	<b>Punct de topire (°C)</b>
Zeolit H ZSM 5	alb	Pulbere, solid	-	-	insolubil	-
FeCl <sub>2</sub>	roșie	Pulbere, solid		3.16	solubil	-

Pentru cântărirea reactanților s-a utilizat o balanță tehnică. Solubilizarea și omogenizarea reactanților s-a realizat cu ajutorul unui agitator Vortex și un agitator magnetic cu funcție de menținere constantă a temperaturii. Sinteza în câmp de microunde s-a realizat într-o cavitate multimod unde au reflexii multiple pe peretii metalici, dotată cu un generator de microunde solid state tip GMP30KSM56T400FST3IR cu o putere de alimentare de 2 kW, la o frecvență de lucru de 2.45 GHz, răcit cu apă. Măsurarea temperaturii s-a realizat cu o fibră optică model OTG-Q-10-62ST-1.5PFA-XN-XN-H, Opsense, Canada.

Sintezele s-au realizat într-un reactor de sticlă cu volum util de reacție de 250 mL, sub agitare magnetică continuă și monitorizare on–line a puterii reflectate, a puterii incidente, a timpului și temperaturii de reacție.



Obținerea catalizatorului  $\text{Fe}^{+2}$ -HZSM-5 se realizează în mai multe etape, după cum urmează.

S-au adăugat 1.48 g  $\text{FeCl}_2$  în 6.68 mL apă deionizată și se amestecă prin agitare mecanică pe sistemul Vortex pentru a asigura solubilitatea completă.

S-au dispersat 20 g zeolit HZSM-5 în 66.8 mL apă deionizată folosind agitarea magnetică.

Dispersia apoasă de zeolit preparată se introduce în câmpul de microunde și se încălzește până la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , la o putere incidentă de microunde de 50 W. Soluția apoasă de precursor metalic  $\text{FeCl}_2$  se adaugă peste dispersia apoasă de zeolit HZSM-5 încălzită cu microunde și se menține amestecul de reacție la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , prin încălzire în camp de microunde, timp de 15 minute.

Apoi o cantitate ce 20 mL de metanol a fost adăugată apoi direct în amestecul de reacție obținut anterior.

Amestecul astfel obținut se menține la o temperatură constantă de  $40^\circ\text{C}$ , la o putere incidentă de microunde de 50 W, timp de 15 minute.

Întregul amestec astfel obținut este izolat, se racește la temperatura camerei, se transvazează într-un vas Erlenmayer și este ultrasonat timp de 30 min la o amplitudine de 80% și o frecvență de 50 KHz.

Amestecul de reacție ultrasonat se centrifughează timp de 10 minute la 6000 rot/min și se separă solidul obținut de lichid. Pentru obținerea unei structuri zeolitice de puritate ridicată, solidul obținut recuperat a fost spălat cu apă distilată și s-a centrifugat în aceleași condiții. Operațiunea de spălare și centrifugare a fost realizată de 2 ori.

Solidul obținut a fost apoi calcinat la  $500^\circ\text{C}$  timp de 4 ore având o viteză de încălzire de 5  $\text{grd}/\text{min}$ .

Catalizatorul astfel sintetizat a fost caracterizat prin spectrofotometrie XRD și FT IR, așa cum sunt prezentate în figurile 4A, 4B, 5.

### Exemplul 3

Exemplul ilustrează obținerea catalizatorului zeolitic HZSM-5 cu conținut de Ni (Ni HZSM – 5)

Pentru prepararea catalizatorului Ni-HZSM 5 s-au utilizat zeolit tip HZSM-5 (Acros Organics®) și precursor metalic sare de Ni,  $\text{Ni}^{+2}(\text{NH}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  (Honeywell®). Materialele utilizate sunt de puritate analitică și au caracteristicile fizico-chimice indicate în Tabelul 3.

**Tabel 3.** Caracteristici fizico chimice ale reactanților pentru sinteza catalizatorului Ni – HZSM 5

Reactant	Aspect	Stare fizică	pH	Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilitate în apă	Punct de topire (°C)
Zeolit HZSM 5	alb	Pulbere, solid	-	-	insolubil	-
Ni <sup>+2</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *4(H <sub>2</sub> O)	alb	pulbere, solid	-	2.498	solubil	-

Pentru cântărirea reactanților s-a utilizat o balanță tehnică.

Solubilizarea și omogenizarea reactanților s-a realizat cu ajutorul unui agitator Vortex și un agitator magnetic cu funcție de menținere constantă a temperaturii. Sinteza în câmp de microunde s-a realizat într-o cavitate multimod dotată cu un generator de microunde solid state tip GMP30KSM56T400FST3IRcu o putere de alimentare de 2 kW, la o frecvență de lucru de 915 MHz, răcit cu apă.

Măsurarea temperaturii s-a realizat cu un pirometru IR model CTM – 3SF75H1 – C3 cu USB interface kit ACCTUSBK.

Sintezele s-au realizat într-un reactor de sticlă cu volum util de reacție de 500 mL, sub agitare magnetică continuă și monitorizare on-line a puterii reflectate, a puterii incidente, a timpului și temperaturii de reacție.

Obținerea catalizatorului Ni<sup>+2</sup>-HZSM-5 se realizează în mai multe etape, după cum urmează.

S-au adăugat 1.48 g Ni <sup>+2</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*4(H<sub>2</sub>O) în 6.68 mL apă deionizată și se amestecă prin agitare mecanică pe sistemul Vortex pentru a asigura solubilitatea completă.

S-au dispersat 20 g zeolit HZSM-5 în 66.8 mL apă deionizată folosind 0.1% în greutate clorură de benzildimetilhexa decil amoniu, ca agent tensioactiv cationic, sub agitare magnetică.

Dispersia apoasă de zeolit HZSM-5 preparată se introduce în câmpul de microunde și se încălzește până la temperatura de 40°C, la o putere incidentă de microunde de 50 W.

Soluția apoasă de precursor metalic  $\text{Ni}^{+2}(\text{NH}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$  se adaugă peste dispersia apoasă de zeolit HZSM-5 încălzită cu microunde și se menține amestecul de reacție la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ , prin încălzire în câmp de microunde, timp de 15 minute.

Apoi o cantitate ce 20 mL de metanol a fost adăugată direct în amestecul de reacție obținut anterior.

Amestecul astfel obținut se menține la o temperatură constantă de  $40^\circ\text{C}$ , la o putere incidentă de microunde de 50 W, timp de 15 min.

Întregul amestec astfel obținut este izolat, se racește la temperatura camerei, se transvazează într-un vas Erlenmayer și este ultrasonat timp de 30 minute la o amplitudine de 80% și o frecvență de 50 KHz.

Amestecul de reacție ultrasonat se centrifughează timp de 10 minute la 6000 rot/min și se separă solidul obținut de lichid. Pentru obținerea unei structuri zeolitice de puritate ridicată, solidul obținut recuperat a fost spălat cu apă distilată și s-a centrifugat în aceleași condiții. Operațiunea de spălare și centrifugare a fost realizată de 2 ori.

Solidul obținut a fost apoi calcinat la  $500^\circ\text{C}$  timp de 4 ore având o viteză de încălzire de 5  $\text{grd}/\text{min}$ .

Catalizatorul astfel sintetizat a fost caracterizat prin spectrofotometrie FT IR, analiză microscopică SEM, TEM, așa cum sunt prezentate în figurile 6, 7A, 7B, 8A, 8B.

## Revendicări

1. Procedeu de obținere a catalizatorilor zeolitici conținând metal, prin sinteză hidrotermală asistată de microunde și ultrasunete, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:
  - aplicarea de microunde unui amestec de reacție realizat prin dispersarea unui zeolit în mediu apos la care se adaugă într-o primă fază un precursor metalic și într-o fază ulterioară un agent de reducere, la o temperatură în domeniul de la 30°C la 75°C, pentru un timp de maxim 30 de minute urmată de, răcirea amestecului de reacție rezultat la temperatura camerei și apoi de
  - aplicarea de ultrasunete amestecului de reacție, pentru un timp de maxim 30 de minute, după care se realizează
  - separarea produsului de reacție obținut sub formă solidă, de faza lichidă, opțional spălarea și apoi calcinarea acestuia.
2. Procedeu conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** proporția masică a reactanților din amestecul de reacție, zeolit/precursor metalic/agent de reducere, este într-un raport x:y:z, unde x se referă la zeolit și este 1, y se referă la precursorul metalic și este de la 5 la 15, z se referă la agentul de reducere și este de la 6 la 17.
3. Procedeu conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** zeolitul este ales dintre zeoliții de tipul HZSM-5, HZSM-10 sau HZSM-20.
4. Procedeu conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** precursorul metalic este ales dintre metalele tranziționale Co, Ni, Fe, Ag, Au, Pt, Ti sub formă de săruri.
5. Procedeu conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** agentul de reducere este ales dintre alcool metilic, alcool etilic, alcool propilic, alcool izopropilic, alcool butilic, alcool izobutilic.

25

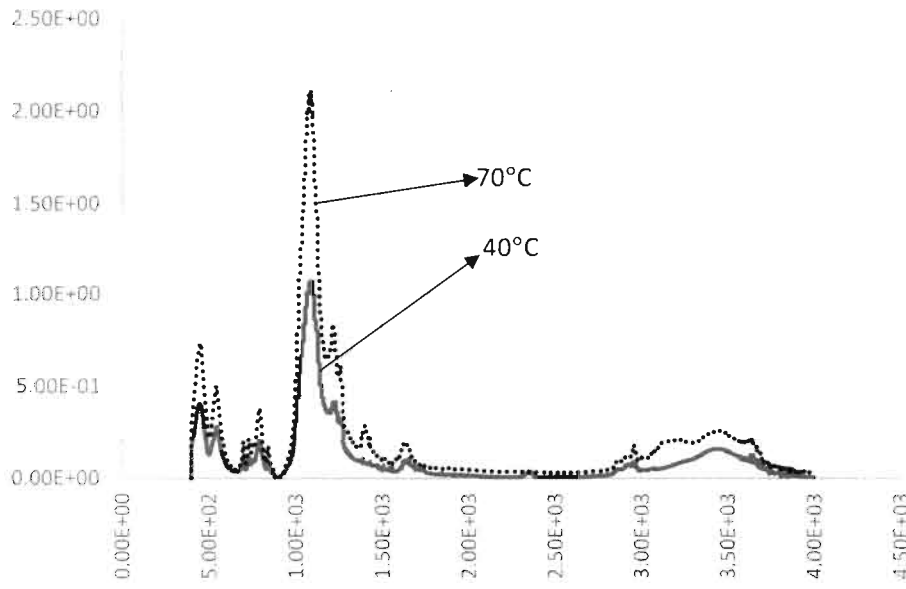


Figura 1

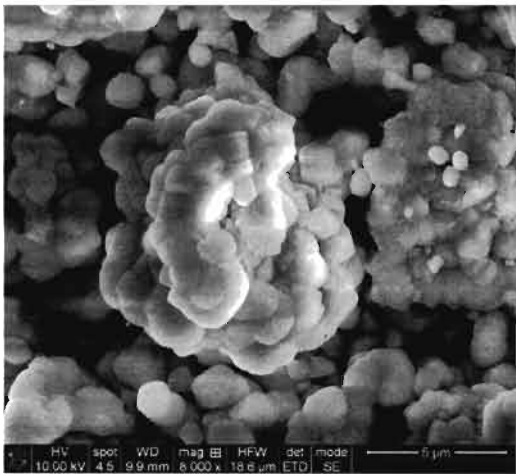


Figura 2A

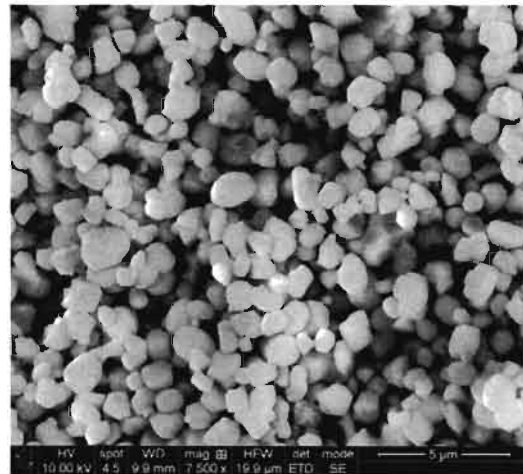


Figura 2B

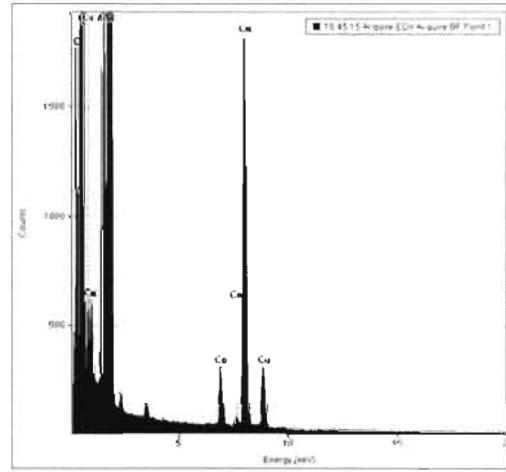


Figura 3A

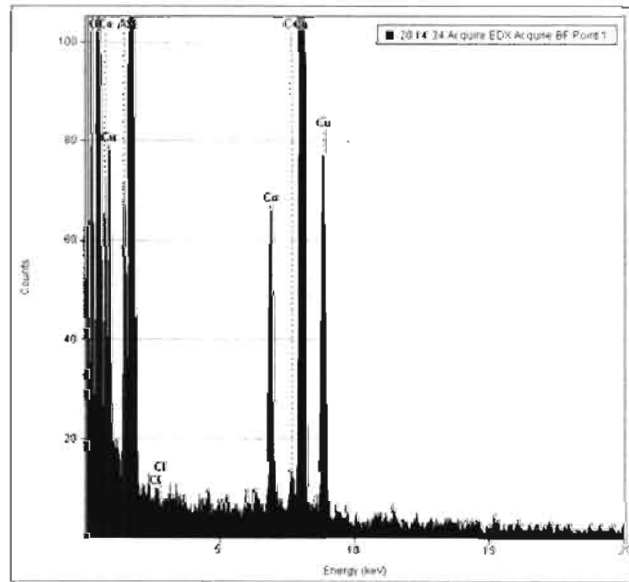
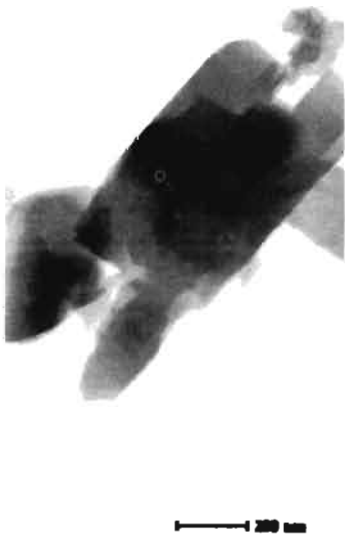


Figura 3B

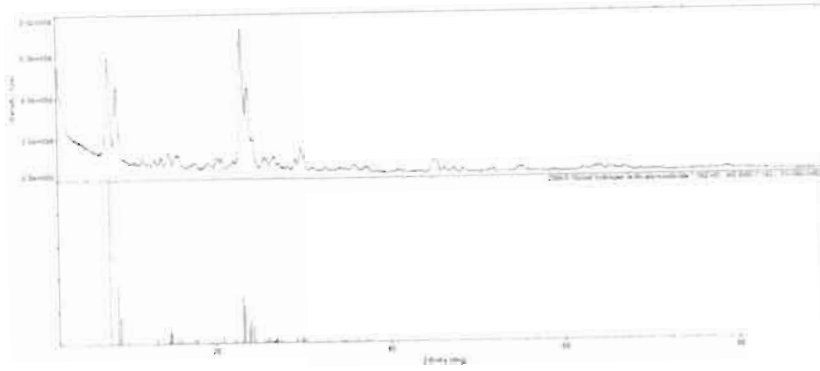


Figura 4A

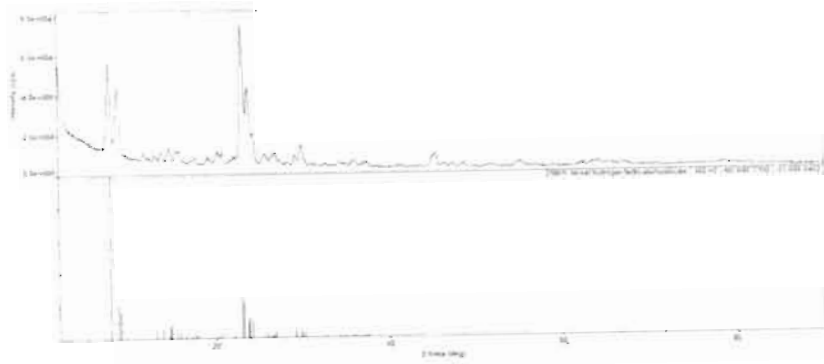


Figura 4B

IR spectrum of Fe HZSM - 5 catalyst

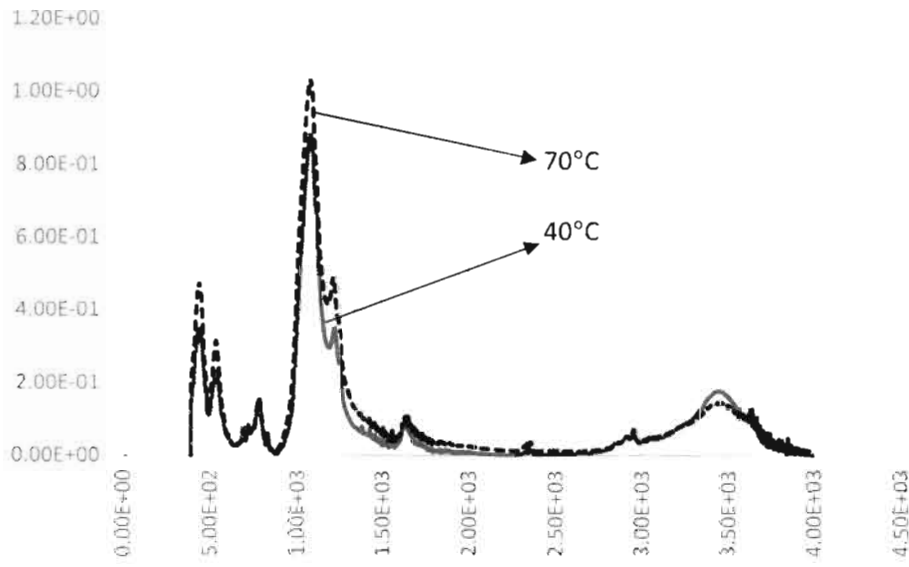


Figura 5

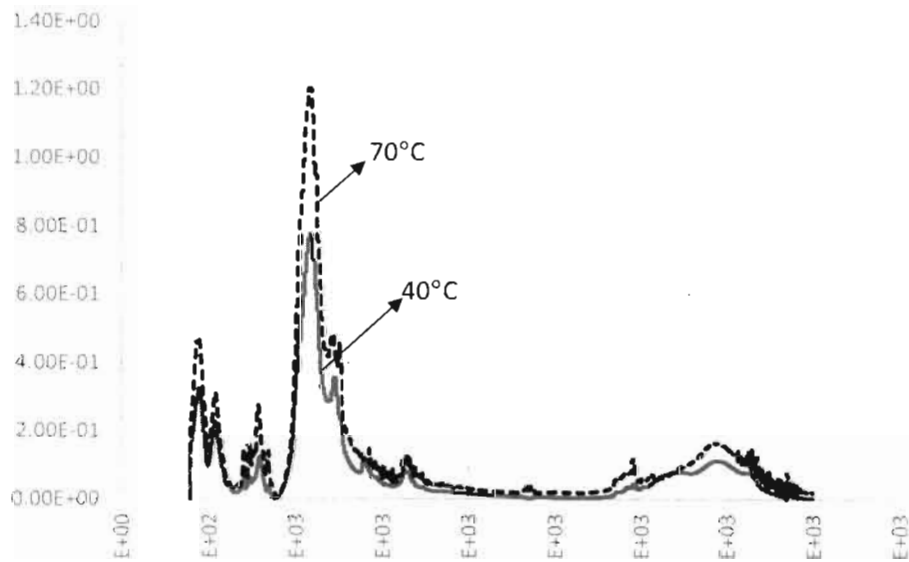


Figura 6



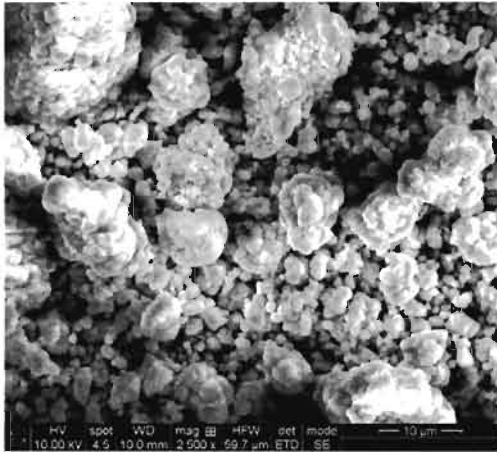


Figura 7A

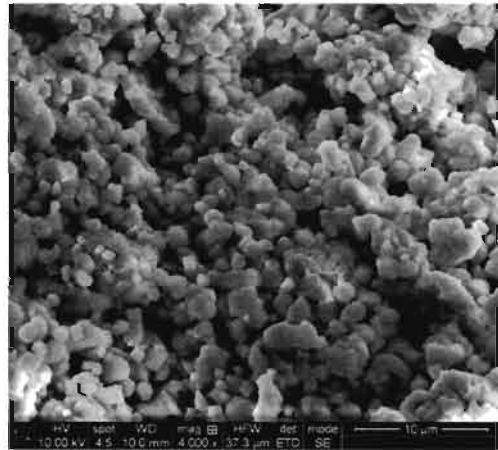


Figura 7B

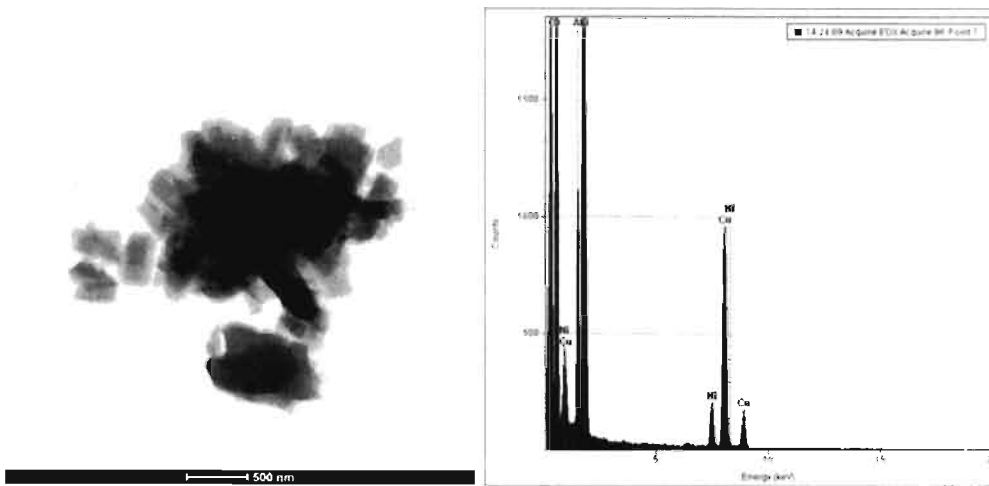


Figura 8A

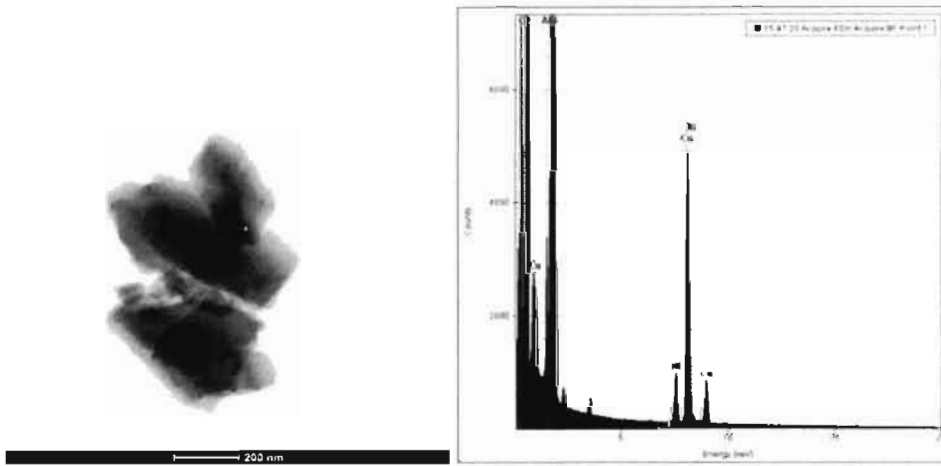


Figura 8B

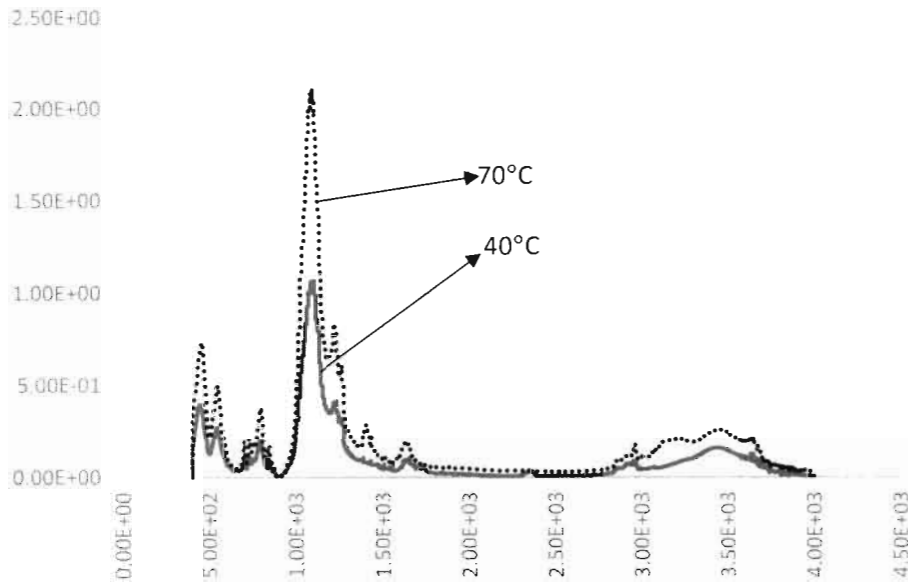


Figura 1

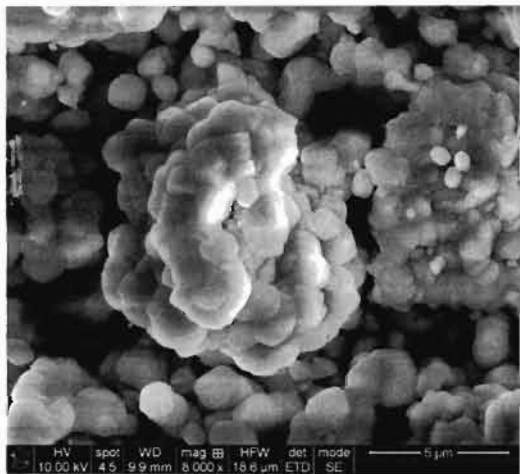


Figura 2A

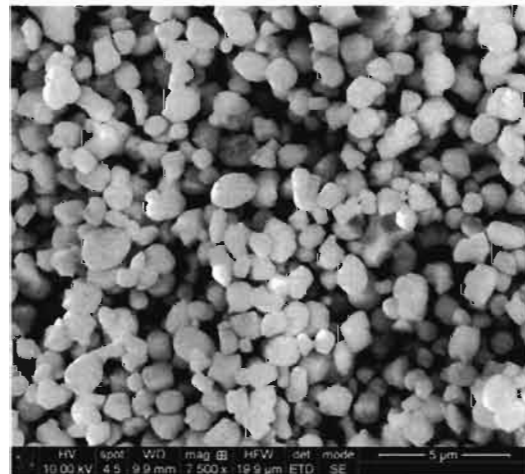


Figura 2B

6

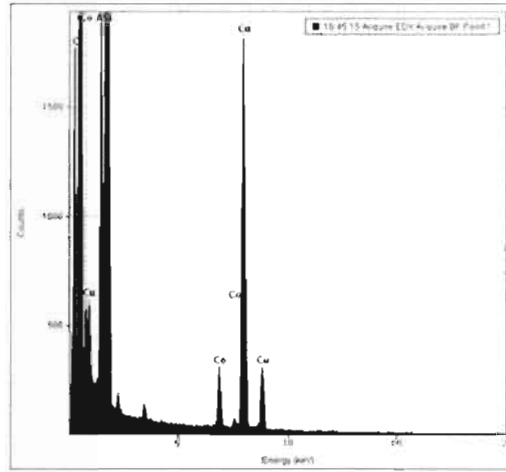


Figura 3A

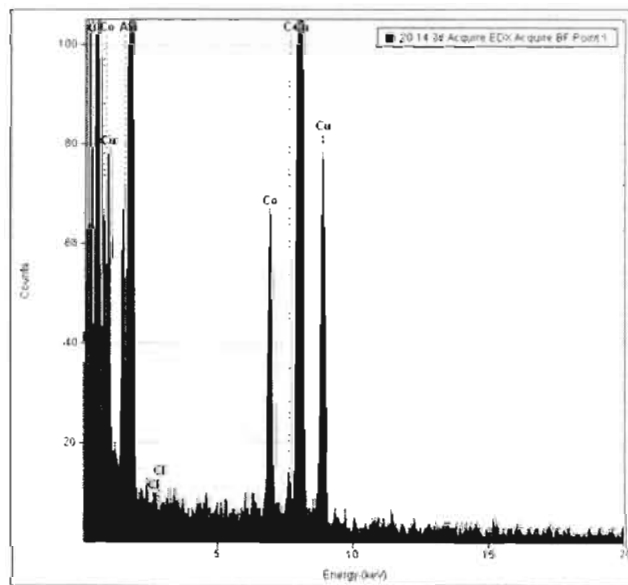
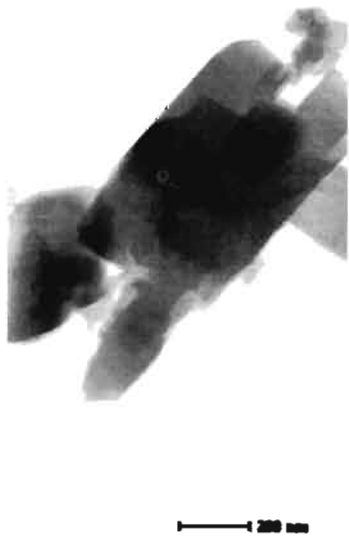


Figura 3B

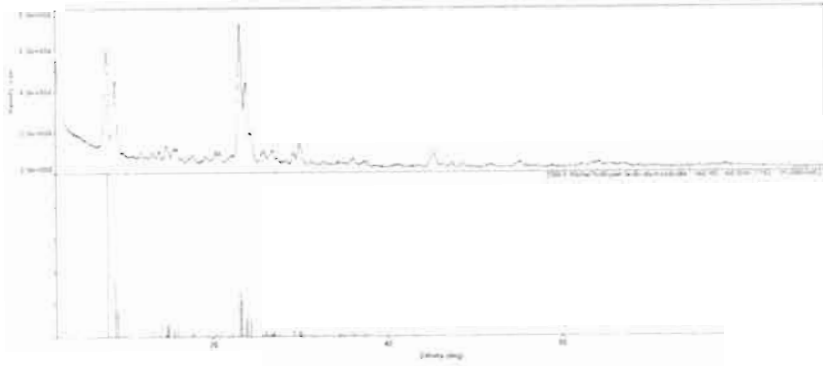


Figura 4A

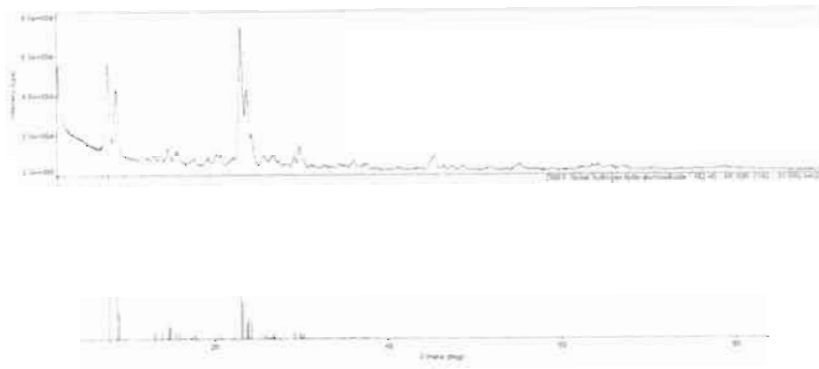


Figura 4B

IR spectrum of Fe HZSM - 5 catalyst

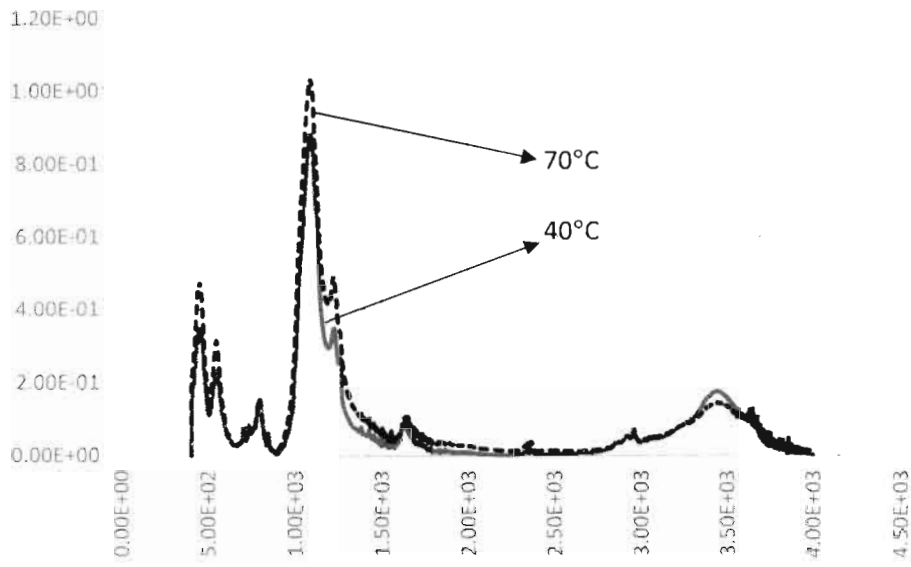


Figura 5

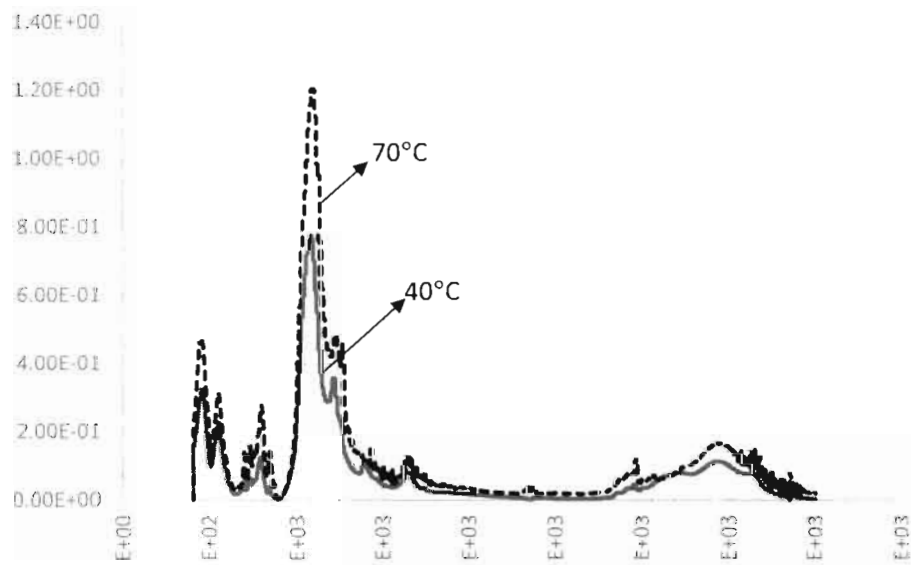


Figura 6

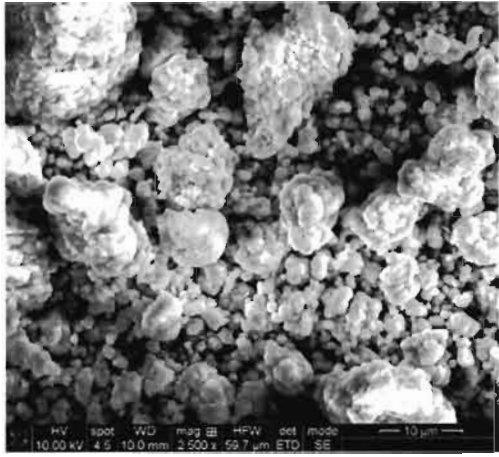


Figura 7A

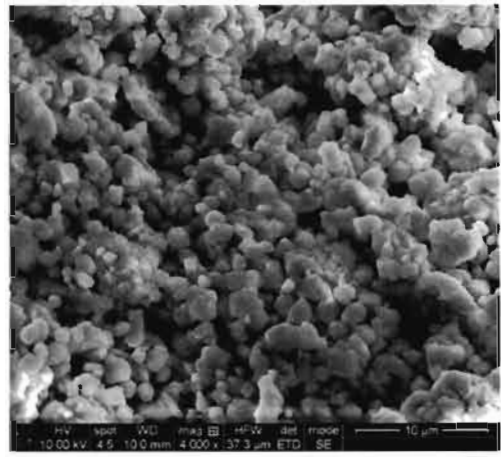


Figura 7B

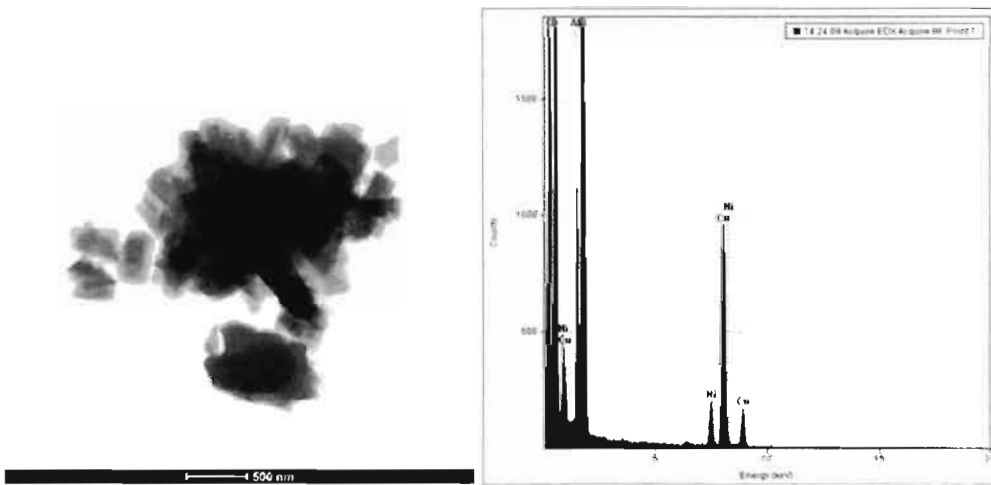


Figura 8A

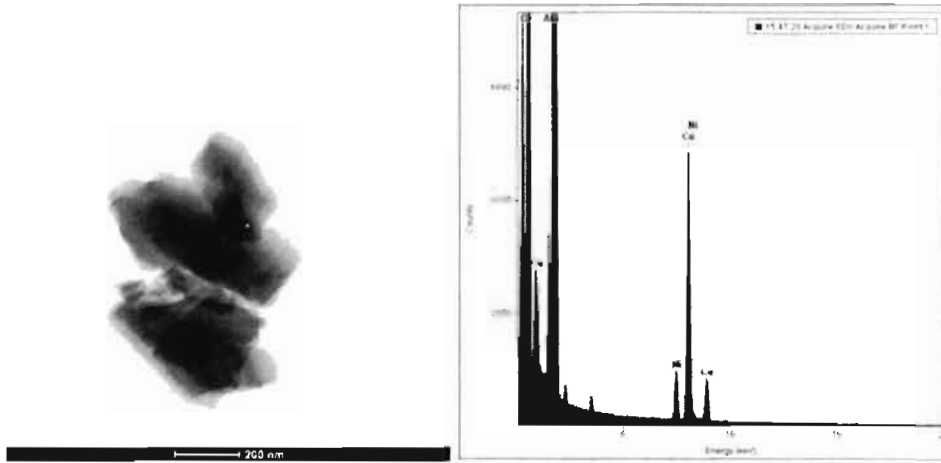


Figura 8B





Cont IBAN: RO05 TREZ 7032 0F33 5000 XXXX  
Trezoreria Sector 3, București  
Cod fiscal: 4266081

Serviciul Examinare de Fond:

## RAPORT DE DOCUMENTARE

CBI nr. a 2019 00788	Data de depozit: 26/11/2019	Data de prioritate
Titlul invenției	PROCEDEU DE OBTINERE A CATALIZATORILOR ZEOLITICI CONȚINÂND METAL, PRIN SINTEZA HIDROTERMALĂ ASISTATĂ DE MICROUNDE ȘI ULTRASUNETE	
Solicitant	UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, RO	
Clasificarea cererii (Int.Cl.)	B01J29/06 <sup>(2006-01)</sup> , B01J21/00 <sup>(2006-01)</sup>	
Domenii tehnice cercetate (Int.Cl.)	B01J29, B01J21	
Colecții de documente de brevet cercetate	RO,US,GB,DE,EP,WO,CN,JP,FR, KR	
Baze de date electronice cercetate	CS, ROPatentSearch, ESPACENET, PATENTSCOPE, EPOQUENET	
Literatură non-brevet cercetată	INTERNET	

Documente considerate a fi relevante		
Categoria	Date de identificare a documentelor citate și, unde este cazul, indicarea pasajelor relevante	Relevant față de revendicarea nr
A	US US9186659 (B2), 17.11.2015, KING ABDULAZIZ CITY SCI & TECH [SA]; UNIV KING FAHD PET & MINERALS [SA], rev.1-19	rev.1-5
A	EP0014059 (B1) 06.03.1984, MOBIL OIL CORP [US], rev.1-16	rev.1-5
A	US2018155203 (A1), 07.06.2018, ECOLAB USA INC [US], rev.1-20	rev.1-5

Strada Ion Ghica nr. 5, Sector 3, Cod 030044, București, România

Telefon centrală: +40-21-306.08.00/01/02/.../28/29

Fax: +40-21-312.38.19

E-mail: office@osim.ro

www.osim.ro



Documente considerate a fi relevante - continuare		
Categoria	Date de identificare a documentelor și, unde este cazul, indicarea pasajelor relevante	Relevant față de revendicarea nr
Unitatea invenției (art.18)		
Observații:		

Data redactării: 28.09.2020

Examinator,  
PITU MARGELA



Litere sau semne, conform ST.14, asociate categoriilor de documente citate	
<p><b>A</b> - Document care definește stadiul general al tehnicii și care nu este considerat de relevanță particulară;</p> <p><b>D</b> - Document menționat deja în descrierea cererii de brevet de invenție pentru care este efectuată cercetarea documentară;</p> <p><b>E</b> - Document de brevet de invenție având o dată de depozit sau de prioritate anterioară datei de depozit a cererii în curs de documentare, dar care a fost publicat la sau după data de depozit a acestei cereri, document al cărui conținut ar constitui un stadiu al tehnicii relevant;</p> <p><b>L</b> - Document care poate pune în discuție data priorității/lor invocată/e sau care este citat pentru stabilirea datei de publicare a altui document citat sau pentru un motiv special (se va indica motivul);</p> <p><b>O</b> - Document care se referă la o dezvoltare orală, utilizare, expunere, etc;</p>	<p><b>P</b> - Document publicat la o dată aflată între data de depozit a cererii și data de prioritate invocată;</p> <p><b>T</b> - Document publicat ulterior datei de depozit sau datei de prioritate a cererii și care nu este în contradicție cu aceasta, citat pentru mai buna înțelegere a principiului sau teoriei care fundamentează invenția;</p> <p><b>X</b> - document de relevanță particulară; invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau nu poate fi considerată ca implicând o activitate inventivă, când documentul este luat în considerare singur;</p> <p><b>Y</b> - document de relevanță particulară; invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând o activitate inventivă, când documentul este combinat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași categorie, o astfel de combinație fiind evidentă unei persoane de specialitate;</p> <p><b>&amp;</b> - document care face parte din aceeași familie de brevete de invenție.</p>