



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00788**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2021** BOPI nr. **11/2021**

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

(73) Titular:  
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 9186659 (B2); EP 0014059 (B1);  
US 2018155203 A1**

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



# RO 134950 B1

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

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

8 Este cunoscut din brevetul **US 9186659 (B2)** un procedeu de preparare a zeoliților  
9 care include prepararea unui sol-gel dintr-o soluție de aluminat, amestecarea unui agent de  
10 direcționare a structurii cu sol-gelul, apoi cu o silice, încălzind apoi amestecul de reacție într-  
11 un reactor cu microunde pentru a forma un zeolit inițial și îndepărtând agentul de direcționare  
12 a structurii pentru a forma zeolitul.

13 De asemenea sunt cunoscute din brevetul **EP 0014059 (B1)** modalități de sintetizare  
14 a unui zeolit în absența adăugării de alumina și utilizarea acestuia în conversia compușilor  
15 organici, cum ar fi reformarea și aromatizarea alcoolului, fiind dezvoltate două specii, una  
16 dintre ele conținând crom și/sau fier.

17 Sunt cunoscute din cererea de brevet **US 2018155203 (A1)**, compoziții complexe pe  
18 bază de aluminiu și metode de realizare a acestora, compozițiile având un conținut foarte  
19 redus de halogenuri, iar metodele de realizare ale acestor compoziții includ trecerea unei  
20 prime compoziții apoase de aluminiu complex printr-o coloană schimbătoare de anioni.

21 Morfologia zeoliților poate fi modificată prin controlul procesului de cristalizare.  
22 Catalizatorii zeolitici cu proprietăți superioare ale transferului de masă pot fi obținuți prin  
23 reducerea dimensiunilor cristalelor la valori submicronice sau nanometrice. Acest mecanism  
24 de reducere a dimensiunilor cristalelor vizează reducerea căii de difuzie a moleculelor  
25 reactanților în spațiile active ale cristalelor zeolitice. Cristalele zeolitice relativ mai mici  
26 dovedesc o activitate catalitică mai mare, deoarece procesul de difuzie al reactanților este  
27 mult mai rapid prin porii catalizatorului, iar fenomenele de absorbție/desorbție devin  
28 controlabile. În timp ce rata de nucleație dirijează cristalizarea zeoliților și nu este influențată  
29 major de temperatură, procesul de creștere internă a cristalelor este termosensitiv, și prin  
30 urmare în procedeele hidrotermale de sinteză convenționale este necesar să reducem  
31 temperatura de reacție. În consecință, pentru a obține cristale relativ mici, procedeele  
32 convenționale de sinteză hidrotermală necesită un timp de reacție foarte lung pentru  
33 realizarea cristalizării structurii zeolitice. O perioadă lungă de cristalizare nu numai că reduce  
34 productivitatea procedurii, dar crește și riscul de impurificare a structurilor cristaline cu alte  
35 materiale nedorite. [**US 3328119**; **US 3329480**; **US 3329481**; **US 4414423**; **US 4417088**].

36 Este cunoscut din brevetul **US 4778666** procedeul de obținere rapidă a zeoliților,  
37 unde timpul de reacție a fost redus la 6 h, la o temperatură de 190°C pentru o serie de zeoliți.

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

41 Zeoliții naturali sau sintetici sunt cunoscuți ca materiale cu proprietăți catalitice pentru  
42 diferite procese industriale. Zeoliții sunt materiale poroase pe bază de metalosilicați cu  
43 structură cristalină bine definită și proprietăți unice. În aceste structuri poroase există un  
44 număr de cavități mici care pot fi interconectate cu microcanale sau micropori. În condiții  
45 ideale cavitățile și porii materialelor zeolitice au dimensiuni uniforme. Dimensiunile acestor  
46 pori permit absorbția de molecule cu dimensiuni particulare care vor elimina alte molecule  
47 cu dimensiuni mai mari, și prin urmare materialele zeolitice sunt denumite în literatura de  
48 specialitate "site moleculare", iar prin exploatarea acestui fenomen ele sunt utilizate în

# RO 134950 B1

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.	1 3
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.	5 7 9 11
Utilizarea de agenți de direcționare a structurii influențează favorabil cristalizarea. Când moleculele organice mici acționează în acest scop, ele sunt denumite agenți organici de direcționare a structurii (AODS).	13 15
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.	17
Procedeele cunoscute prezintă o serie de dezavantaje, cum ar fi timpi de sinteză foarte mari - minimum 48 h, temperatură de reacție ridicată - peste $150^\circ\text{C}$ , 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.	19 21
Procedeele conform invenției 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.	23 25 27 29
Procedeele de obținere a catalizatorilor zeolitici conținând metal, prin sinteză hidrotermală asistată de microunde și ultrasunete, conform invenției, cuprinde următoarele etape:	31
- 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 $30^\circ\text{C}$ la $75^\circ\text{C}$ , pentru un timp de maximum 30 min urmată de, răcirea amestecului de reacție rezultat la temperatura camerei și apoi de;	33 35 37
- aplicarea de ultrasunete amestecului de reacție, pentru un timp de maximum 30 min, după care se realizează;	39
- separarea produsului de reacție obținut sub formă solidă, de faza lichidă, opțional spălarea și apoi calcinarea acestuia.	41
Procedeele conform invenției se poate aplica unei varietăți largi de zeoliți.	
Într-o realizare preferată a invenției se alege un zeolit dintre zeoliții de tipul HSZM-5, HSZM-10 și HSZM-20.	43
Precursorul metalic utilizat conform invenției este ales dintre săruri ale metalelor tranziționale de tipul Co, Ni, Fe, Ag, Au, Pt, Ti.	45
Agentul de reducere utilizat conform invenției este un alcool de tipul alcoolilor primari, ales dintre alcool metilic, etilic, propilic, izopropilic, butilic, izobutilic.	47

# RO 134950 B1

1 Proportia masică a reactanților din amestecul de reacție, zeolit precursor  
2 metalic:agent de reducere, este într-un raport x:y:z, unde x se referă la zeolit și este 1, y se  
3 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.

5 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.

7 Procedul 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  
9 ultrasunete cu o amplitudine de 80% și o frecvență de 30 până la 90 KHz.

11 Procedul 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.

13 De asemenea, procedul conform prezentei invenții prezintă următoarele avantaje:

- este selectiv, eficient energetic și ecologic; timpul de reacție este foarte scurt, de  
15 maximum 60 min, în comparație cu procedul clasic care durează aproximativ 48 h;

- poate fi dimensionat și aplicat industrial prin utilizarea celor două tipuri de frecvențe  
17 de microunde de 2,45 GHz și 915 MHz și un domeniu de frecvență de 30-90 KHz pentru  
ultrasunete;

19 - conduce la o dispersie uniformă și dezaglomerare a structurilor zeolitice datorită  
efectelor de cavitație;

21 - se obțin structuri zeolitice cu formă, dimensiune și distribuție controlată;

- se obțin structuri zeolitice cu structură amorfă, suprafață specifică mare și  
23 selectivitate specifică pentru producția de piroliză.

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

25 - fig. 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  
27 70°C);

- fig. 2A, prezintă imaginea SEM pentru catalizatorul zeolitic de Co obținut la  
29 temperatura de 40°C;

- fig. 2B, prezintă imaginea SEM pentru catalizatorul zeolitic de Co obținut la  
31 temperatura de 70°C;

- fig. 3A, prezintă imaginile TEM EDX pentru catalizatorul zeolitic de Co obținut la  
33 temperatura de 40°C;

- fig. 3B, prezintă imaginile TEM EDX pentru catalizatorul zeolitic de Co obținut la  
35 temperatura de 70°C;

- fig. 4A prezintă spectrul XRD pentru catalizatorul zeolitic de Fe obținut la  
37 temperatura de 40°C;

- fig. 4B, prezintă spectrul XRD pentru catalizatorul zeolitic de Fe obținut la  
39 temperatura de 70°C;

41 - fig. 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);

43 - fig. 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  
45 de 70°C);

- fig. 7A, prezintă imaginea SEM pentru catalizatorul zeolitic de Ni obținut la  
47 temperatura de 40°C;

# RO 134950 B1

- fig. 7B, prezintă imaginea SEM pentru catalizatorul zeolitic de Ni obținut la temperatura de 70°C; 1
- fig. 8A prezintă imaginea TEM EDX pentru catalizatorul zeolitic de Ni obținut la temperatura de 40°C; 3
- fig. 8B, prezintă imaginea TEM EDX pentru catalizatorul zeolitic de Ni obținut la temperatura de 70°C. 5

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției. 7

## 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 metalic sare de Co,  $\text{Co}^{+2}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  (Honeywell®). 9 11

Materialele utilizate sunt de puritate analitică și au caracteristicile fizico-chimice indicate în tabelul 1. 13

### *Caracteristici fizico chimice ale reactantilor pentru sinteza catalizatorului Co-HZSM5*

 15 17

*Tabelul 1*

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	187	669,6 g/L la 20°C	55-56

 19 21

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. 23 25 27

Măsurarea temperaturii s-a realizat cu o fibră optică model OTG-Q-10-62ST-1,5PFA-XN-XN-H, Opsense, Canada. 29

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. 31 33

Obținerea catalizatorului  $\text{Co}^{+2}$ -HZSM-5 se realizează în mai multe etape, după cum urmează. 35

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. 37

S-au dispersat 20 g zeolit HZSM-5 în 66,8 ml apă deionizată folosind agitarea magnetică. 39

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. 41

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°C prin încălzire în câmp de microunde, timp de 15 min. 43

# RO 134950 B1

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

3 Amestecul astfel obținut se menține la o temperatură constantă de 40°C, la o putere incidentă de microunde de 50 W, timp de 15 min.

5 Întregul amestec astfel obținut este izolat, se răcește la temperatura camerei, se transvazează într-un vas Erlenmayer și este ultrasonat timp de 30 min, la o amplitudine de 7 80% și o frecvență de 50 KHz.

9 Amestecul de reacție ultrasonat se centrifughează timp de 10 min 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.

13 Solidul obținut a fost apoi calcinat la 500°C, timp de 4 h având o viteză de încălzire de 5°/min.

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

## Exemplul 2

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

19 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.

### Caracteristici fizico-chimice ale reactantilor pentru sinteza catalizatorului Fe-HZSM5

Tabelul 2

Reactant	Aspect	Stare fizică	pH	Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilitate în apă	Punct de topire (°C)
Zeolit H ZSM 5	alb	Pulbere, solid	-	-	insolubil	-
FeCl <sub>2</sub>	roșie	Pulbere, solid	-	3,16	solubil	-

33 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 pereții metalici, dotată cu un generator de microunde solid 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.

39 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.

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

45 S-au adăugat 1,48 g FeCl<sub>2</sub> în 6,68 ml apă deionizată și se amestecă prin agitare mecanică pe sistemul Vortex pentru a asigura solubilitatea completă.

47 S-au dispersat 20 g zeolit HZSM-5 în 66,8 ml apă deionizată folosind agitarea magnetică.

# RO 134950 B1

Dispersia apoasă de zeolit 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 FeCl<sub>2</sub> se adaugă peste dispersia apoasă de zeolit HZSM-5 încălzită cu microunde și se menține amestecul de reacție la temperatura de 40°C, prin încălzire în câmp de microunde, timp de 15 min.

Apoi o cantitate de 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°C, la o putere incidentă de microunde de 50 W, timp de 15 min.

Întregul amestec astfel obținut este izolat, se răcește la temperatura camerei, se transvazează într-un vas Erlenmeyer 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 min 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°C timp de 4 h având o viteză de încălzire de 5°/min.

Catalizatorul astfel sintetizat a fost caracterizat prin spectrofotometrie XRD și FT IR, așa cum sunt prezentate în fig. 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 și precursor metalic sare de Ni, Ni<sup>+2</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4(H<sub>2</sub>O).

Materialele utilizate sunt de puritate analitică și au caracteristicile fizico-chimice indicate în tabelul 3.

### Caracteristici fizico chimice ale reactanților pentru sinteza catalizatorului Ni-HZSM5

Tabelul 3

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 cu 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.

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.

# RO 134950 B1

1 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  
3 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  
5 benzildimetilhexa decil amoniu, ca agent tensioactiv cationic, sub agitare magnetică.

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

Soluția apoasă de precursor metalic Ni<sup>+2</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4(H<sub>2</sub>O) se adaugă peste dispersia  
9 apoasă de zeolit HZSM-5 încălzită cu microunde și se menține amestecul de reacție la  
temperatura de 40°C, prin încălzire în câmp de microunde, timp de 15 min.

11 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°C, la  
13 o putere incidentă de microunde de 50 W, timp de 15 min.

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

17 Amestecul de reacție ultrasonat se centrifughează timp de 10 min la 6000 rot/min și  
se separă solidul obținut de lichid. Pentru obținerea unei structuri zeolitice de puritate  
19 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.

21 Solidul obținut a fost apoi calcinat la 500°C timp de 4 h având o viteză de încălzire  
de 5°/min.

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



# RO 134950 B1

## Revendicări

- |  |    |
|--|----|
|  | 1  |
| 1. Procedeu de obținere a catalizatorilor zeolitici conținând metal, prin sinteză hidrotermală asistată de microunde și ultrasunete, <b>caracterizat prin aceea că</b> , cuprinde următoarele etape:   | 3  |
|  | 5  |
| - 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 maximum 30 min urmată de răcirea amestecului de reacție rezultat la temperatura camerei și apoi de aplicarea de ultrasunete amestecului de reacție, pentru un timp de maximum 30 min, după care se realizează separarea produsului de reacție obținut sub formă solidă, de faza lichidă, opțional spălarea și apoi calcinarea acestuia. | 7  |
|  | 9  |
|  | 11 |
| 2. Procedeu conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , 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.   | 13 |
|  | 15 |
| 3. Procedeu conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , zeolitul este ales dintre zeoliții de tipul HZSM-5, HZSM-10 sau HZSM-20.   | 17 |
|  | 17 |
| 4. Procedeu conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , precursorul metalic este ales dintre metalele tranzitionale Co, Ni, Fe, Ag, Au, Pt, Ti sub formă de săruri.  | 19 |
|  | 19 |
| 5. Procedeu conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> , agentul de reducere este ales dintre alcool metilic, alcool etilic, alcool propilic, alcool izopropilic, alcool butilic, alcool izobutilic.  | 21 |
|  | 21 |
|  | 23 |

(51) Int.Cl.

**B01J 29/06** (2006.01),

**B01J 21/00** (2006.01)

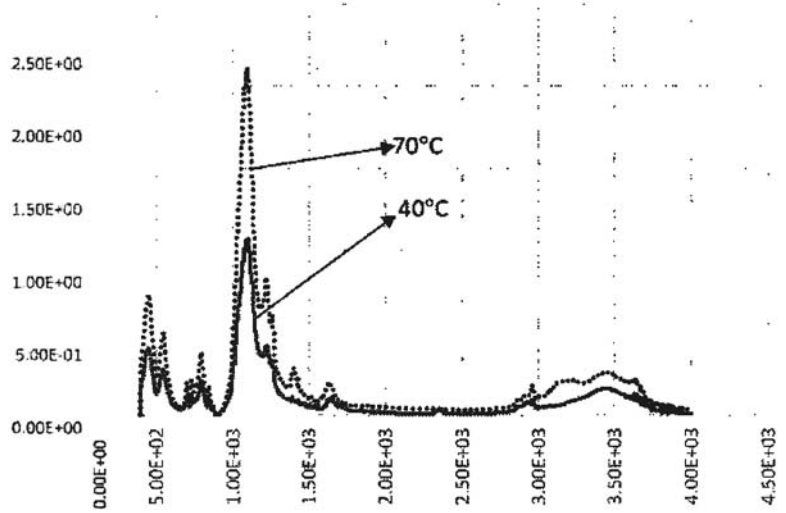


Fig. 1

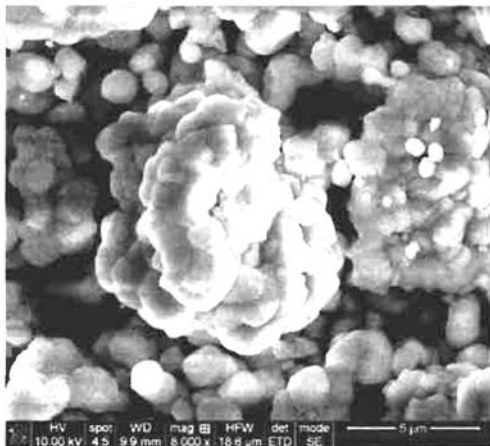


Fig. 2A

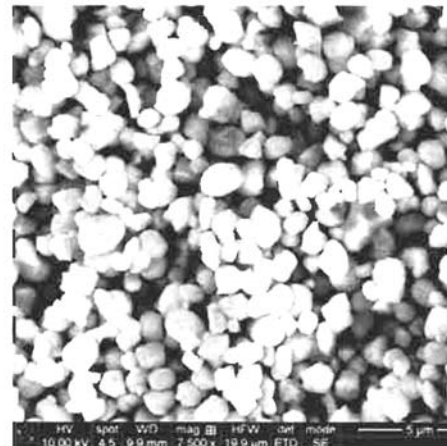


Fig. 2B

(51) Int.Cl.

**B01J 29/06** (2006.01);

**B01J 21/00** (2006.01)

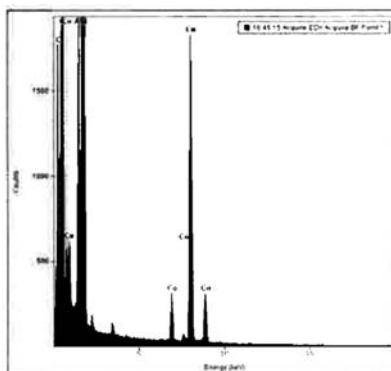


Fig. 3A

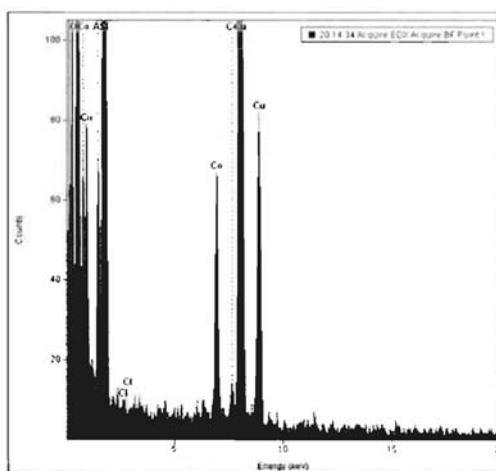
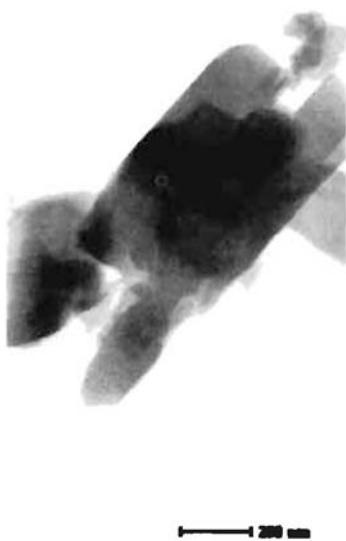


Fig. 3B

(51) Int.Cl.

**B01J 29/06** (2006.01);

**B01J 21/00** (2006.01)

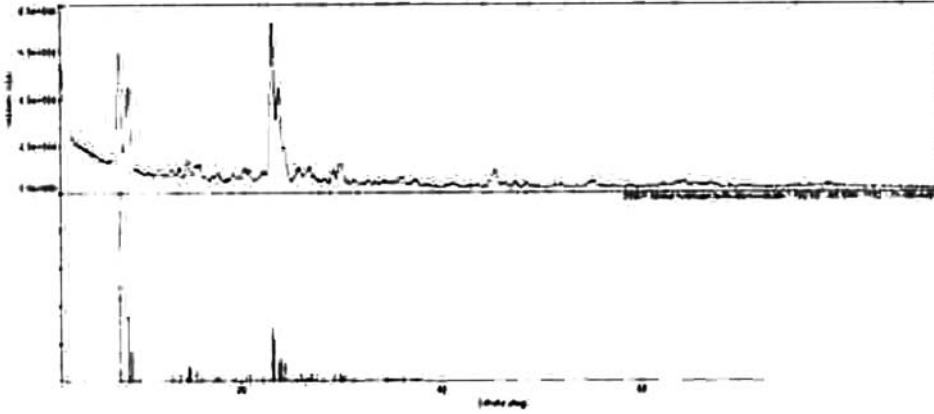


Fig. 4A

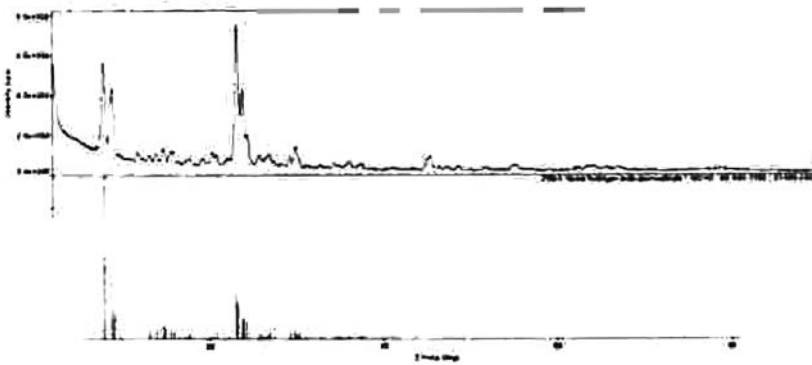


Fig. 4B

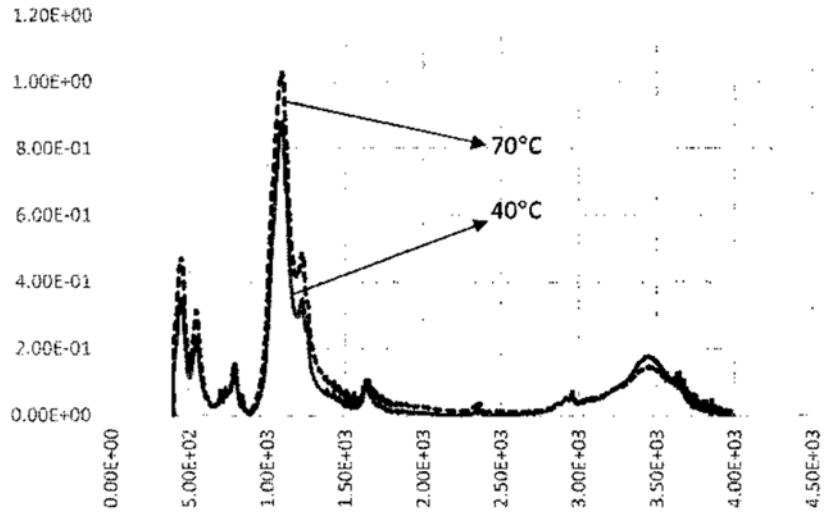


Fig. 5

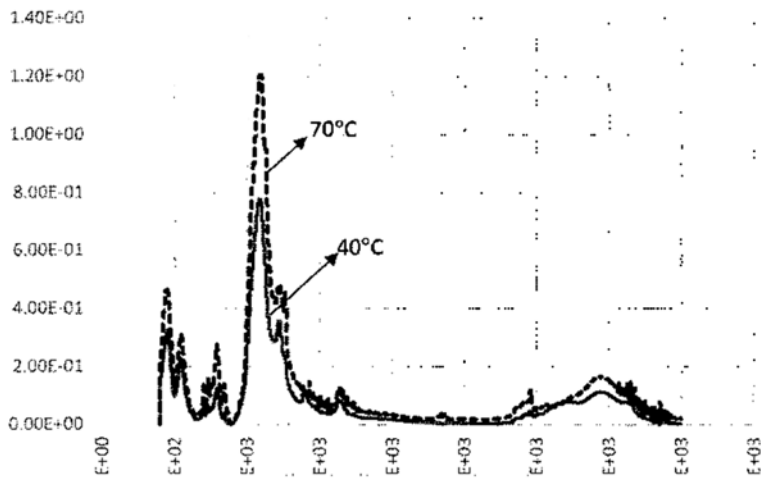


Fig. 6

(51) Int.Cl.

**B01J 29/06** (2006.01),

**B01J 21/00** (2006.01)

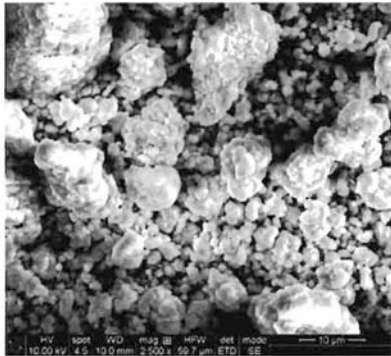


Fig. 7A

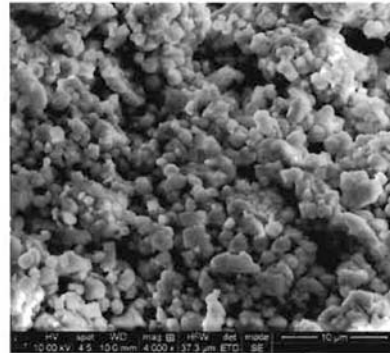


Fig. 7B

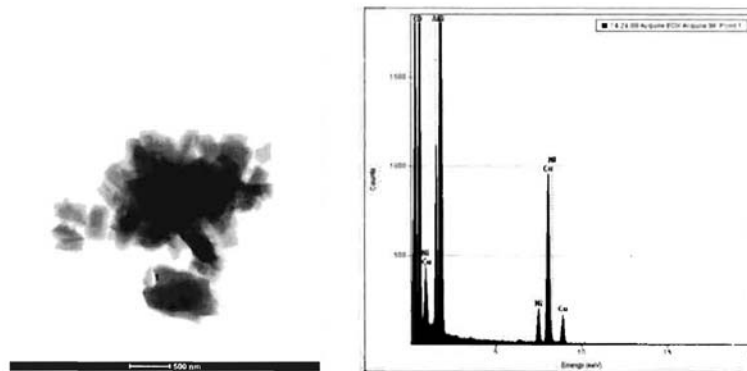


Fig. 8A

(51) Int.Cl.

**B01J 29/06** (2006.01);

**B01J 21/00** (2006.01)

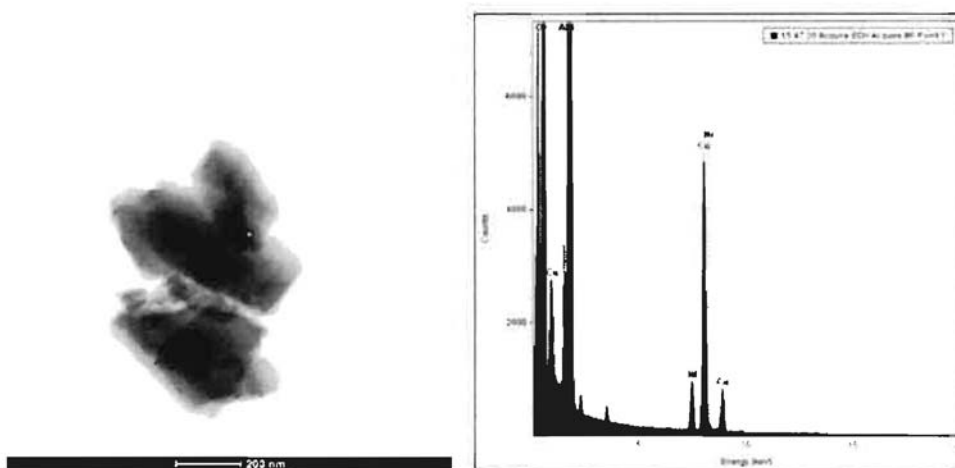


Fig. 8B



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 520/2021