



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00782

(22) Data de depozit: 25/11/2020

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. 5/2022

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN
PLOIEȘTI, BD. BUCUREȘTI NR. 39,
PLOIEȘTI, PH, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• BOMBOS DORIN, CALEA CRÎNGAȘI
NR.6, BL.5, ET.5, SC.I, AP.30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• BOMBOS MARIANA MIHAELA,
CALEA CRÎNGAȘI, NR.6, BL.5, ET.5, SC.I,
AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• CĂLIN CĂTĂLINA, STR.EROU CĂLIN
CĂTĂLIN, NR.11, BL.C, SC.B, AP.37,
PLOIEȘTI, PH, RO;
• OPRESCU ELENA EMILIA,
ALEEA PROFESORILOR NR.6, BL.37 C,
SC.C, AP.46, PLOIEȘTI, PH, RO;
• VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO;
• VASILIEVICI GABRIEL, STR.AZURULUI,
NR.3, BL.114A, SC.C, ET.8, AP.158,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) CATALIZATOR BIFUNCȚIONAL PE BAZĂ DE
Cu-Pd/WO₃-Nb₂O₅ ȘI PROCEDEU DE HIDROTRATARE
A BIO-ULEIULUI DE PIROLIZĂ PE ACESTA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator bifuncțional pe bază de Cu-Pd/WO₃-Nb₂O₅ utilizat într-un procedeu de hidrotratare a uleiului rezultat prin piroliza biomasei. Procedeu, conform invenției, constă în etape de impregnare succesivă a unui suport granulat de tip gamma-alumină cu precursori ai WO₃, Cu, Nb₂O₅, prin metoda umplerii porilor, respectiv, precursor al Pd prin metoda depunerii incipiente, la o viteză volumară a soluțiilor de impregnare de 0,1...1,9 h⁻¹, urmată de uscare și activare prin

tratate cu soluție apoasă de borohidură de sodiu în exces și, respectiv, în curent de hidrogen, rezultând un catalizator de tip 9% WO₃-3% NbO₅-5% Cu-0, 7% Pd/gamma-alumină, care este utilizat într-un proces de hidrotratare a uleiului de piroliză cu performanțe privind indicele de aciditate și indicele de nesaturare al fazei hidrofobe și al fazei hidrofile.

Revendicări: 6



**CATALIZATOR BIFUNCTIONAL PE BAZA DE Cu-Pd / WO₃ - Nb₂O₅ SI
PROCEDEU DE HIDROTRATARE A BIO-ULEIULUI DE PIROLIZA PE ACESTA**

Inventia se refera la un catalizator bifunctional pe baza de Cu-Pd / WO₃ - Nb₂O₅ si un procedeu de hidrotratatare a unui bio-ulei obtinut prin piroliza pe acest catalizator.

Este cunoscut ca principalul procedeu de prelucrare a bio-uleiului obtinut prin piroliza biomasei consta in hidrotratatarea catalitica pe un catalizator adecvat. De regula, in urma pirolizei celulozei, principalul component al biomasei, se obtin preponderent compusi oxigenati cu un grad ridicat de nesaturare, compusi cu o reactivitate ridicata in reactii de condensare cu formare de gume si alti precursori ai cocsului.

Se cunosc numerosi catalizatori si procedee de hidrotratatare a produselor petroliere sau a biomasei. Daca la hidrotratatarea produselor petroliere catalizatorii trebuie sa catalizeze de regula reactiile de hidrodesulfurare, hidrodeoxigenare, hidrogenitrificare, demetalizare, s.a., in cazul hidrotratarii bio-uleiului obtinut prin piroliza, catalizatorii trebuie sa catalizeze si reactiile de hidrogenare a legaturilor olefinice si/sau carbonilice, concentratia acestor functiuni fiind suficient de ridicata pentru a cauza reactii de oligomerizare cu formare de precursori de cocs care vor dezactiva catalizatorul respectiv.

US Patent **9,896,390** descrie un procedeu pentru prelucrarea bio-uleiului prin contactarea cu un catalizator pe baza de metale tranzitionale la temperatura de 330⁰C și presiunea de 11.7 MPa, cand se obtin o faza apoasa si una organica, urmata de hidrotratatarea produsului obtinandu-se un amestec de hidrocarburi care fierbe în domeniul benzinei, motorinei și combustibilului pentru avioane. Catalizatorul contine un metal tranzitional precum Ni, separat sau în combinație cu cel puțin un metal dintre Ce, Zr, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru sau Cu, iar suportul este carbune poros.

Procedeu prezinta dezavantaje legate de eficienta redusa a catalizatorului pe baza metalelor propuse la hidrogenarea legaturilor duble.

Cererea de brevet US2011/046423A1 descrie o metoda de conversie a carbohidratilor la polioli, urmata de hidrotratatarea acestora in prezenta unui carburant in sistem continuu si strat fix de catalizator pe baza de metale tranzitionale precum Co, Mo, Ni, Ti, W, Zn, Sb, Bi, Ce, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Re, Fe, Pt, Ir, Pd, Os, Rh, Ru, de regula in amestecuri, pentru obtinerea de combustibil cu cifra octanica marita. Procedeu prezinta dezavantajele legate de contactarea polioliilor cu combustibilul lichid datorita densitatii si polaritatii diferite a celor doua clase de compusi.

IN Patent 914MU2014A propune un proces simplu și rentabil de fabricare a catalizatorului de hidrotratare a biomasei folosind metale din grupele VI B și grupa VIII în prezența unui reactiv chimic care modifică suprafața. Metalele catalitice au fost depuse pe o biomasă carbonizată, iar catalizatorul rezultat are o suprafață BET ridicată, cu conținut de micro și mezo pori adecvați pentru a îmbunătăți accesibilitatea moleculelor de dimensiuni mai mari la centrii catalitici de reacție. Catalizatorul prezentei invenții se recomandă pentru hidrotratarea uleiului vegetal, a bio-uleiului, a țiteiului, a motorinei sau a amestecurilor acestora. Comparativ cu metodele existente de preparare a catalizatorului de hidrotratare, această invenție oferă o cale cu cost redus de sinteza a catalizatorului de hidrotratare. Procedul prezintă dezavantajele legate de emisii de gudroane toxice la prepararea catalizatorului.

US Patent 10,174,262 descrie un procedeu pentru fabricarea alcanilor din surse lignocelulozice de carbohidrați C5 și C6. Materiile prime de tip biomasă adecvate sunt transformate în combustibili pe bază de alcani, cum ar fi motorina și combustibilul pentru reactoare. Monomerii de carbohidrați sunt transformați în clorometilfurfural și acidul levulinic și apoi în levulinat de etil și hidroximetilfurfural, care sunt apoi combinate în molecule cu lanț mai lung prin reacții de condensare aldolică. Produsele de condensare sunt parțial sau complet saturate prin hidrotratare ușoară, urmată de dezoxigenare pentru a forma alcani cu intervale de fierbere adecvate pentru utilizare ca combustibili lichizi. Etapa de hidrotratare poate utiliza un catalizator eterogen care are încorporate componentele metalice active depuse pe un suport de carbon sau de alumina. Componentele active pot fi selectate dintr-un grup format din Ru, Re / Ru, Re / Pt, Fe / Pt, Os / Rh, Rh, Ni / Re, Re, Pd / Re, Pd / Zn, Pd / Fe, Pd / Ni, Pd / W, Pd / Co, Pd / Pr, Pd / Cu, Pd / Mn, Pd / V și combinații ale acestora. Procedul prezintă dezavantajul legat de utilizarea materiilor prime cu conținut de clor legat organic în procesul de hidrotratare, clor care contribuie la îndepărtarea metalelor grele din catalizator, metale care se vor regăsi în gazele de esapament.

Cererea de brevet US2012/0305836A1 descrie un procedeu și un catalizator pentru hidrodeoxigenarea catalitică a uleiului de piroliza din biomasa. Procedul propune contactarea uleiului de piroliza cu un catalizator de deoxigenare la temperatura de 100...400 °C și presiuni de 3..12 MPa, pentru a se forma un ulei cu un conținut scăzut de oxigen. Catalizatorul de deoxigenare conține Ni, Co, și Mo depusi pe un suport catalitic de TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, alumina teta sau amestec al acestora. Procedul prezintă dezavantaje legate de încărcatura organică a apei separate după etapa de hidrotratare.

US Patent 10,286,386 descrie un un catalizator de hidrotratare cu activitate mare la desulfurare și rezistență ridicată la abraziune și rezistență ridicată la compresiuni și la un procedeu pentru producerea catalizatorului de hidrotratare. Catalizatorul de hidrotratare folosește un suport de alumină-fosfor. Suportul conține 0,5 până la 2,0% gr. de fosfor sub forma de oxid. Catalizatorul de hidrotratare conține un metal din grupa 6A a tabelului periodic și un metal din grupa 8 a tabelului periodic are o suprafață specifică de peste 150 m² / g. Catalizatorul de hidrotratare are un volum total al porilor de 0,40 până la 0,75 ml / g și conține două vârfuri maxime într-un interval de diametru al porilor de la 6 nm la 13 nm și are o rezistență la abraziune de maxim 0,5%. Procedul prezintă dezavantajul generat de valoarea ridicată a temperaturii și presiunii de hidrotratare, valori care favorizează cocsarea catalizatorului.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui catalizator de hidrotratare a bio-uleiului de piroliză cu o activitate ridicată în procesul de hidrogenare a legăturilor duble și în procesul de deoxigenare, care să diminueze riscul de dezactivare prin infundarea porilor cu precursori de cocs sau prin reducerea acidității acestuia în prezența apei rezultate din proces, și care să permită menținerea unei conversii ridicate a bio-uleiului de piroliză prin realizarea procesului de hidrotratare într-un reactor în strat fix catalitic și într-un regim în gradient de temperatură prevăzut cu două paliere ale temperaturii și care să nu ridice probleme de poluare a mediului după epuizarea lor, nici în ceea ce privește metalele și nici suportul utilizați la prepararea catalizatorului.

Procedul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că:

- i)* la prepararea catalizatorului sunt utilizate tehnici de impregnare specifice pentru fiecare component activ depus pe suportul catalitic;
- ii)* metalele selectate pentru prepararea catalizatorului prezintă activitate hidrogenantă a legăturilor olefinice și carbonilice;
- iii)* oxizii metalici selectați au o aciditate ridicată și sunt activi în procesul de hidredeoxigenare;
- iv)* suportul catalitic contribuie la îmbunătățirea acidității catalizatorului și prezintă un impact redus asupra mediului;
- v)* procesul de hidrotratare decurge într-un reactor în strat fix catalitic și într-un regim cu două paliere ale temperaturii, respectiv la temperaturi mai reduse se saturează legăturile duble, evitând astfel dezactivarea catalizatorului cu răsini care se pot forma prin condensarea compusilor nesaturați la valori mai mari ale temperaturii, specifice proceselor de deoxigenare.

Procedul de obținere a catalizatorului de hidrotratare a bio-uleiului, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că acesta este preparat prin metode de impregnare succesivă a suportului granulat de γ -alumina, metoda selectată pentru fiecare

componenta activa depusa pe suportul catalitic fiind optima pentru eficientizarea activitatii catalizatorului. Impregnarea se realizeaza la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de $0,1...1,9 \text{ h}^{-1}$, aceasta este urmata de uscare la $110...180 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore si calcinare la $350...500 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 6 ore. Astfel in prima etapa este depus precursorul de WO_3 prin metoda umplerii porilor, cu o solutie apoasa de wolframat de amoniu la o concentratie de $4,1...14,0 \%$ WO_3 . In a doua etapa este depus precursorul de Cu prin metoda umplerii porilor cu solutii apoase de saruri de Cu la o concentratie a metalului de $3,1...8,0 \%$ fata de suportul catalitic. In a treia etapa este depus precursorul de Nb_2O_5 prin metoda umplerii porilor cu o solutie de pentaclorura de Nb la o concentratie a oxidului de niobiu de $1,1...5,0 \%$ fata de suportul catalitic; dupa impregnare se realizeaza conditionarea prin tratament hidrotermal in strat fix catalitic la o temperatura de $110...180 \text{ }^\circ\text{C}$. In ultima etapa este depus precursorul de Pd prin metoda depunerii incipiente cu o solutie de saruri de Pd la o concentratie a metalului de $0,1...2,0 \%$ fata de suportul catalitic.

Activarea catalizatorului se realizeaza in prima etapa prin tratare cu solutie apoasa de borohidrua de sodiu la un exces de $5...60\%$ fata de cantitatea stoechiometrica necesara si in a doua etapa "in situ" in reactorul de hidrotratare, in curent de hidrogen la temperatura de $250...450 \text{ }^\circ\text{C}$ pe o durata de $3...12 \text{ h}$.

Catalizatorul obtinut a fost testat la hidrotratarea bio-uleiului obtinut in procesul de piroliza, in sistem continuu si strat fix catalitic, la presiunea de $10...150 \text{ atm}$, viteza volumara a bio-uleiului de $0,1...6,0 \text{ h}^{-1}$, raport molar $\text{H}_2/\text{bio-ulei}$ de $5...60$. Procesul de hidrotratare a bio-uleiului obtinut in procesul de piroliza decurge cu un gradient de temperatura, care sa asigure doua paliere de temperatura, primul la valori de $160...250 \text{ }^\circ\text{C}$ iar al doilea palier la valori de $250...340 \text{ }^\circ\text{C}$.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- a. Modul de dispunere a centrilor metalici si acizi in granulele de catalizator asigura o functionare eficienta a catalizatorului. Astfel prin depunerea preferentiala a centrilor metalici de Pd in coaja granulei de catalizator, metal cu o activitate ridicata la hidrogenarea legaturilor olefinice reactive, se evita dezactivarea prematura a catalizatorului datorita blocarii porilor de catre precursorii de cocs care s-ar forma prin condensarea compusilor nesaturati prezenti in bio-uleiul de piroliza.
- b. Prin depunerea pentoxidului de Nb concentratia centrilor acizi si distributia tarii acestora nu se modifica semnificativ in prezenta apei formate in urma procesului de hidrodeoxigenare a a bio-uleiului de piroliza.



- c. Prezenta Cu metalic favorizeaza hidrogenarea legaturilor carbonilice responsabile de formarea de precursori de cocs prin reactii de condensare crotonica si prezente de regula in bio-uleiul obtinut prin piroliza de biomasa care contine celuloza, la temperaturi suficient de scazute pentru a se evita reactiile de oligomerizare pe centrul acizilor ai catalizatorului.
- d. Astfel procesul de hidrotratare a bio-uleiului in prezenta acestui catalizator decurge cu saturarea initiala a legaturilor olefinice pe centrul metalic de Pd si hidrogenarea legaturilor carbonilice pe centrul metalic de Cu, urmata de hidrodeoxigenarea compusilor hidroxilici pe centrul acizilor de Nb₂O₅ si WO₃.
- e. Suportul catalitic utilizat este γ -Al₂O₃ care nu ridica probleme de poluare a mediului la preparare si dupa epuizarea catalizatorului;
- f. Sunt eliminate metalele neprietenoase mediului din compozitia catalizatorului de hidrotratare a bio-uleiului;
- g. Metodele de depunere a metalelor active pe suportul catalitic nu presupun utilizarea de solutii apoase in exces, cantitatile de solutii de impregnare fiind complet inglobate in catalizator, astfel ca din proces nu rezulta ape incarcate cu metale grele sau produse secundare toxice.
- h. Realizarea procesului de hidrotratare intr-un reactor tubular pe doua palere de temperatura reduce riscul de dezactivare a catalizatorului, prin hidrogenarea legaturilor duble, proces care decurge la valori mai scazute ale temperaturii corespunzatoare primului palier de temperatura, temperatura care nu favorizeaza reactii de condensare cu formare de precursori de cocs.

Se da in continuare un **exemplu** de realizare a inventiei:

Suportul granulat de γ -alumina este impregnat succesiv cu solutii apoase de wolframat de amoniu si azotat de Cu prin metoda umplerii porilor la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de 1,5 h⁻¹, fiecare impregnare fiind urmata de uscare la temperatura de 160 °C timp de 4 ore si calcinare la 450 °C timp de 6 ore. Precursorul obtinut este impregnat la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de 1,5 h⁻¹ prin metoda umplerii porilor cu o solutie de pentaclorura de Nb in cloroform si apoi tratat in curent de abur in strat fix catalitic la temperatura de 160 °C, timp de 4 ore dupa care acesta este uscat la temperatura de 160 °C timp de 4 ore si calcinat la 450 °C timp de 6 ore. Precursorul obtinut este impregnat la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de 0,3 h⁻¹ prin metoda umectarii incipiente cu o solutie apoasa de clorura de Pd cu pH de 1 dupa care acesta este uscat la temperatura de 160 °C timp de 4 ore si calcinat la 450 °C timp de 6 ore. Catalizatorul obtinut contine 9%WO₃, 3%Nb₂O₅,

5%Cu și 0,7%Pd depuse pe γ -alumina. Acesta este redus "in situ" în reactorul tubular în curent de hidrogen la temperatura de 450 °C pe o durată de 6 ore. Acesta prezintă o concentrație de centri acizi, determinată prin termodesorbția dietilaminei, de 0,249 meq./g. centri acizi tari, 0,196 meq./g. centri acizi de tărie medie și 0,386 meq./g. centri acizi slabi. Distribuția centrilor acizi a catalizatorului a fost determinată pe un aparat DuPont Instruments "Thermal Analyst 2000/2100" cuplat cu "912 Differential Scanning Calorimeter" și cu "951 Thermogravimetric Analyzer". Principiul metodei constă în neutralizarea centrilor acizi ai catalizatorilor cu dietilamină, urmată de desorbția termică a acestora în domeniul de temperatură 20-700°C. Temperatura la care are loc desorbția este în funcție de intensitatea interacțiunii dintre centrii acizi și dietilamina, observată prin pierderea de masă, astfel, concentrația centrilor acizi se stabilește din pierderile de masă în intervalele de temperatură: i) 160 – 300 °C, pentru centrii acizi slabi; ii) 300 - 450 °C, pentru centrii acizi de tărie medie; iii) 450 – 600 °C, pentru centrii puternic acizi.

Catalizatorul 9%WO₃-3%NbO₅-5%Cu-0,7%Pd / γ Al₂O₃ a fost testat în procesul de hidrotratare a bio-uleiului de piroliza, în sistem continuu și strat fix catalitic cu curgere descendentă a reactanților, în două variante de operare: var. a) temperatura în stratul superior de catalizator de 200 °C, temperatura în stratul inferior de catalizator de 310 °C presiunea de 40 atm, viteza volumetrică a bio-uleiului 0,70 h⁻¹, raport molar H₂/bio-ulei de 20/1; var. b) temperatura în stratul superior de catalizator de 220 °C, temperatura în stratul inferior de catalizator de 310 °C presiunea de 40 atm, viteza volumetrică a bio-uleiului 0,35 h⁻¹, raport molar H₂/bio-ulei de 20/1. Performanțele procesului de hidrotratare a bio-uleiului de piroliza au fost evaluate prin determinarea raportului volumetric dintre fazele separate (faza superioară hidrofobă și faza inferioară hidrofilă) și prin determinarea indicelui de aciditate și a indicelui de nesaturare al fazei hidrofobe și al fazei hidrofile (vezi tabelul 1).

Tabelul 1. Performanțele procesului de hidrotratare a bio-uleiului de piroliza

Nr. crt.	Component	Raport faza hidrofoba /faza hidrofila, mL/mL	Indice aciditate faza hidrofoba /faza hidrofila, mg KOH/g proba	Indice nesaturare faza hidrofoba /faza hidrofila, g I/100g proba
1.	Bio-ulei de piroliza	produs omogen	174,6	12,08
2.	Produs de reacție varianta a	0,87	34,8 / 29,4	4,07 / 6,92

3.	Produs de reactie varianta b	0,52	12,4 / 9,7	2,13 / 3,85
----	------------------------------------	------	------------	-------------

REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a unui catalizator pentru hidrotratarea bio-uleiului de piroliza, **caracterizat prin aceea ca**, se realizeaza prin metode de impregnare succesiva a suportului granulat de γ -alumina cu precursori ai Cu, Pd, WO_3 si Nb_2O_5 , la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de $0,1 \dots 1,9 \text{ h}^{-1}$, urmata de uscare la $110 \dots 180 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore, calcinare la $350 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 6 ore si activare in prima etapa prin tratare cu solutie apoasa de borohidrua de sodiu la un exces de $5 \dots 60\%$ fata de cantitatea stoichiometrica necesara si in a doua etapa "in situ" in reactorul de hidrotratare, in curent de hidrogen la temperatura de $250 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$ pe o durata de $3 \dots 12 \text{ h}$.
2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in prima etapa este depus precursorul de WO_3 prin metoda umplerii porilor, cu o solutie apoasa de wolframat de amoniu la o concentratie de $4,1 \dots 14,0 \%$ WO_3 .
3. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in a doua etapa este depus precursorul de Cu prin metoda umplerii porilor cu solutii apoase de saruri de Cu la o concentratie a metalului de $3,1 \dots 8,0 \%$ fata de suportul catalitic.
4. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in a treia etapa este depus precursorul de Nb_2O_5 prin metoda umplerii porilor cu o solutie de pentaclorura de Nb la o concentratie a oxidului de niobiu de $1,1 \dots 5,0 \%$ fata de suportul catalitic.
5. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in a patra etapa este depus precursorul de Pd prin metoda depunerii incipiente cu o solutie de saruri de Pd la o concentratie a metalului de $0,1 \dots 2,0 \%$ fata de suportul catalitic.
6. Procedeu de hidrotratare a bio-uleiului obtinut in procesul de piroliza, **caracterizat prin aceea ca** procesul decurge in sistem continuu si strat fix catalitic, la presiunea de $10 \dots 150 \text{ atm}$, viteza volumara a bio-uleiului de $0,1 \dots 6,0 \text{ h}^{-1}$, raport molar H_2 / bio-ulei de $5 \dots 60$ si la un gradient de temperatura, care sa asigure doua paliere de temperatura, primul la valori de $160 \dots 250 \text{ }^\circ\text{C}$ iar al doilea palier la valori de $250 \dots 340 \text{ }^\circ\text{C}$.

REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a unui catalizator pentru hidrotratarea bio-uleiului de piroliza, **caracterizat prin aceea ca**, se realizeaza prin metode de impregnare succesiva a suportului granulat de γ -alumina cu precursori ai Cu, Pd, WO_3 si Nb_2O_5 , la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de $0,1 \dots 1,9 \text{ h}^{-1}$, urmata de uscare la $110 \dots 180 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore, calcinare la $350 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 6 ore si activare in prima etapa prin tratare cu solutie apoasa de borohidrua de sodiu la un exces de $5 \dots 60\%$ fata de cantitatea stoechiometrica necesara si in a doua etapa "in situ" in reactorul de hidrotratare, in curent de hidrogen la temperatura de $250 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$ pe o durata de $3 \dots 12 \text{ h}$.
2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in prima etapa este depus precursorul de WO_3 prin metoda umplerii porilor, cu o solutie apoasa de wolframat de amoniu la o concentratie de $4,1 \dots 14,0 \%$ WO_3 .
3. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in a doua etapa este depus precursorul de Cu prin metoda umplerii porilor cu solutii apoase de saruri de Cu la o concentratie a metalului de $3,1 \dots 8,0 \%$ fata de suportul catalitic.
4. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in a treia etapa este depus precursorul de Nb_2O_5 prin metoda umplerii porilor cu o solutie de pentaclorura de Nb la o concentratie a oxidului de niobiu de $1,1 \dots 5,0 \%$ fata de suportul catalitic.
5. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in a patra etapa este depus precursorul de Pd prin metoda depunerii incipiente cu o solutie de saruri de Pd la o concentratie a metalului de $0,1 \dots 2,0 \%$ fata de suportul catalitic.
6. Procedeu de hidrotratare a bio-uleiului obtinut in procesul de piroliza, **caracterizat prin aceea ca** procesul decurge in sistem continuu si strat fix catalitic, la presiunea de $10 \dots 150 \text{ atm}$, viteza volumara a bio-uleiului de $0,1 \dots 6,0 \text{ h}^{-1}$, raport molar H_2 / bio-ulei de $5 \dots 60$ si la un gradient de temperatura, care sa asigure doua paliere de temperatura, primul la valori de $160 \dots 250 \text{ }^\circ\text{C}$ iar al doilea palier la valori de $250 \dots 340 \text{ }^\circ\text{C}$.