



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00735**

(22) Data de depozit: **06/12/2021**

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

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI
NR. 4, OP RÂURENI, CP 7,
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

(54) CATALIZATORI PE BAZĂ DE METALE ȘI ZEOLIȚI CU STRUCTURA REȚELEI INVERSATĂ, METODA DE OBTINERE ȘI UTILIZĂRI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la catalizatori zeolitici mezoporoși de tipul Me/MFI cu componenta metalică activă Co, la o metodă de preparare a acestora precum și la un procedeu de utilizare a acestor catalizatori pentru producerea de bio - ulei cu conținut ridicat în hidrocarburi alifatiche și aromatice. Catalizatorii conform invenției sunt constituiți dintr-un zeolit mezoporos cu structura rețelei inversată MFI, cu o medie a dimensiunii mezoporiilor cuprinsă între 2...5 nm, cu o distribuție a porilor cuprinsă între 1...1,5 nm în lățime, determinată la jumătate din înălțime, cu o arie a suprafeței cuprinsă între 472...546 m²/g, cu un volum mediu al porilor cuprins între 0,1...1,0 cm³/g, având o medie a volumului de micropori cuprins între 0,05...0,2 cm³/g și metale încărcate în masa zeolitului. Metoda de obținere conform invenției constă în amestecarea polimerilor D400 și D4000 la o temperatură cuprinsă între 80...100°C, în concentrație de 0,025...0,1 mg/l cu glicidoxi - propil - silan GOPTMS cu menținerea temperaturii pentru 24 ore, obținerea mesoprogenului silanic MPOS și funcționalizarea acestuia, cristalizarea fazei zeolitice, spălarea cu etanol a materialului zeolitic rezultat MFI, uscarea în aer și calcinarea la 600°C timp de 4 ore, protonarea prin tratarea zeolitului calcinat cu o soluție de 10% azotat de amoniu la 80°C timp de 12 ore, calcinarea zeolitului protonat în aer la 500°C timp de 4 ore, urmată de impregnarea acestuia cu soluție apoasă 5% a precursorului metalic Co(NO₃)₂·6H₂O, calcinarea în aer la 500°C timp de 4 ore, etapă urmată de reducere la 500°C cu un amestec de 10% H₂ în

argon timp de 4 ore și obținerea catalizatorului Co/MFI. Procedeu conform invenției constă în impregnarea a 1 g de catalizator cu 1 ml de soluție apoasă Co(NO₃)₂·6H₂O timp de 6 ore la temperatura camerei, cantitatea de Co încărcată fiind cuprinsă între 0,5...3,5%.

Revendicări: 4
Figuri: 4

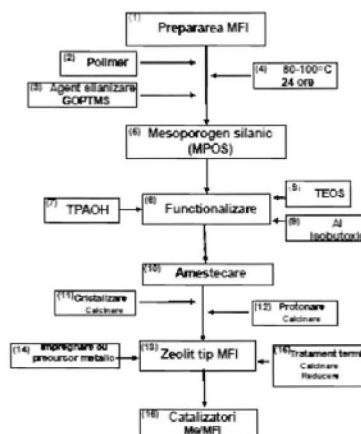


Fig. 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2021 de 735
Data depozit	06-12-2021

Descrierea invenției

Domeniul invenției.

Prezenta invenție se referă la noi catalizatori zeolitici mezoporosi ca și la metoda de producere a lor. Prezenta invenție deasemenea se referă la obținerea de bio-ulei cu conținut ridicat în hidrocarburi alifatic și aromatic din conversia biomasei utilizând astfel de catalizatori.

Stadiul actual de dezvoltare

Piroliza rapidă a biomasei implică o încălzire rapidă a biomasei într-o atmosferă inertă pentru a produce bio-ulei, un amestec chimic complex cu o varietate de aplicații comerciale, incluzând producerea de biocombustibil și compuși chimici. Piroliza rapidă este deseori însoțită de procesarea catalitică a produsilor de piroliza (incluzând bio-uleiul și vaporii) care furnizează un flux de produși puternic dezoxigenați, constând în principal din hidrocarburi. O varietate de catalizatori heterogeni au fost utilizați sau propuși pentru utilizare în îmbunătățirea caracteristicilor fluxului de produși de piroliza, incluzând zeoliti sintetici [1-4]. Zeoliti sunt aluminosilicați cristalini, având formula principală: $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, blocurile de construcție sunt tetraedrele de SiO_2 și Al_2O_3 , ancorate în colțuri de atomi de oxigen pentru a furniza o macromoleculă anorganică cu o rețea tridimensională unică. Zeoliti sintetici sunt clasificați de obicei după mărimea porilor ca microporosi (diametrul porilor $< 2nm$) sau mezoporosi (diametrul porilor situându-se în domeniul $2nm-50nm$). Printre zeoliti sintetici propuși pentru utilizare în procese catalitice este ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5), utilizat în industria petrochimică pentru interconversia de hidrocarburi. ZSM-5 este un zeolit cu o structură caracteristică rețelei modernului microporos (MFI), cu un diametru mediu al porilor în jur de $0.55nm$ [5-8]. În timp ce ZSM-5 are bune performanțe în ceea ce privește obținerea de hidrocarburi aromatice în procesul de îmbunătățire a proprietăților produsilor de piroliza, mulți produși primari și intermediari de piroliza nu pot fi îmbunătății prin utilizarea ZSM-5 datorită mărimii porilor, motiv pentru care alți catalizatori zeolitici sintetici au fost propuși pentru utilizare în procesarea vaporilor de piroliza, incluzând catalizatori cu pori mai largi, dar în general s-a dovedit că nu sunt destul de performanți. De exemplu catalizatori zeolitici mezoporosi cum ar fi Al-MCM-41, Al-MSU-S, alumina stabilizată cu ceriu, au fost testați, dar mărimea porilor s-a dovedit prea mare or le-a lipsit selectivitatea de formă sau aciditatea zeolitului ZSM-5 [9-11]. Deasemenea s-a observat că aceștia sunt mult mai puțin stabili hidrotermic decât ZSM-5. Aluminosilicații mezoporosi stabili hidrotermic preparați din germeni de zeolit (cunoscuți ca MSU-S) au fost propuși, dar și aceștia au prezentat o selectivitate scăzută pentru producerea de hidrocarburi aromatice, comparativ cu ZSM-5. În consecință, necesitatea dezvoltării și utilizării de noi catalizatori pentru îmbunătățirea produsilor de piroliza și care expun selectivitate ridicată față de hidrocarburi alifatic și aromatic, viteza de reacție ridicată și o rată de dezactivare scăzută, de exemplu prin carbonizare este în atenția cercetătorilor în domeniu. Deasemenea, necesitatea îmbunătățirii proceselor de producere a bio-uleiului cu proprietăți îmbunătățite prin conținutul mai ridicat în hidrocarburi impune dezvoltarea de noi tipuri de catalizatori.

Pe de altă parte, bio-dieselul obținut din biomasa este o sursă de energie regenerabilă care poate înlocui motorina obținută din petrol și poate reduce dezavantajele emisiilor datorate utilizării acesteia [12]. Motorina se obține prin distilare fracționată a petrolului brut care conține de obicei un amestec de molecule de hidrocarburi pure (fără moleculă de oxigen) care variază în mărime de la 8 la 21 atomi de carbon. Biodiesel, pe de altă parte, constă din hidrocarburi cu lanț lung cu grupări funcționale esterice ($-COOR$) [13]. Biodieselul este produs folosind procesul de transesterificare sau alcooliză, care este de obicei facilitat de acizi, baze, enzime și alte tipuri de catalizatori [14]. Selecția catalizatorului depinde de mai mulți factori, și anume de calitatea și tipul de materie primă, conținutul în apă a materiei prime, procesul utilizat pentru obținere, etc. [15-17]. Catalizatorii heterogeni, pe de altă parte, oferă activitate ridicată, selectivitate și adaptabilitate la conținutul de apă datorită prezenței unui număr mare de situsuri acide sau bazice active. Au fost realizate diverse recenzii bazate pe publicații pe tema catalizatorilor, mai ales pentru catalizatori heterogeni [1,4]. Așa cum este menționat mai sus, zeoliti sunt larg utilizați în procesul de rafinare a petrolului,

[Signature]

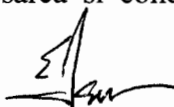


acestia zeolitul ZSM-5 este destul de utilizat datorita structurii particulare , acesta avand o structura inversata a retelei modernitului microporos (MFI). S-au abordat multe modalitati de sinteza pentru a crea sorturi noi din acest material. Astfel US Patent Nr. 3,702,886 si US Patent Nr. 3,926,782 prezinta metode de sinteza a zeolitului ZSM-5 in care se utilizeaza tetrapropilamoniu (TPA) ca agent de cristalizare si zeolitii obtinuti au o dimensiune a cristalelor in domeniul 0.005-0.1 microni. US Patent Nr. 4,151,189 prezinta o metoda de sinteza a zeolitului ZSM-5 care utilizeaza o amina primara avand 2 pana la 9 atomi de carbon, in particular n-propilamina. Dezavantajul acestor metode este acela ca nu s-au putut sintetiza zeoliti ZSM-5 cu un raport molar $SiO_2:Al_2O_3$ mai mic de 20 prin reactie directa a amestecului SiO_2 si Al_2O_3 . Acestea au arata ca este extrem de dificila producerea de ZSM-5 prin reactia amestecului dintre silice si alumina la un raport molar mai mic de 20, care ar putea produce cristale cu structura inversata (continut crescut de aluminiu in retea) cu activitate catalitica mai ridicata, datorata starilor active de aluminiu din retea , responsabile pentru activitatea acida a zeolitilor, care determina si activitatea catalitica. De asemenea pentru utilizari catalitice unde difuzia rapida a reactantilor si produsilor in interiorul zeolitilor si din interior in afara acestora este necesara, este important sa se poata produce ZSM-5 cu structura inversata (MFI) si cu dimensiunea cristalitelor mai mica , de exemplu mai mica decat 0.1 microni si cu o medie a dimensiunii mezoporilor in domeniul 2 la 5 nm , cu o distributie a porilor in domeniul 1 pana la 1.5 nm, banda in latime determinata la jumatate din inaltimea picului distributiei. *Prezenta inventie urmareste sa rezolve aceasta problema tehnica. De asemenea s-a constatat ca metalele catalitice utilizate de obicei precum Ga, Cu, Zn, Mo, Bi, Pt, se dezactiveaza destul de usor datorita depunerii de cocs pe suprafata. Prin utilizarea unui alt metal catalitic, care prin activitatea sa să conduca la obtinerea unei cantitati reduse de cocs, in acest context se incearca sa se rezolve si aceasta problema tehnica. Noutatea inventiei consta in metoda de sinteza utilizata bazata pe utilizarea unui agent de silanizare si a unui polimer cu rol in obtinerea mesoporogenului silanic care prin functionalizare conduce la obtinerea zeolitului de tip MFI cu caracteristicile prezentate mai sus si care in continuare este incarcat cu un metal catalitic activ (in prezenta inventie, cobalt) . Testarea performantelor acestor catalizatori s-a realizat in procesul de conversie catalitica a biomasei (shrot de rapita) pentru obtinerea de bio-ulei si posibil mai departe de biodisel.*

Rezumat

Prezenta inventie descrie noi catalizatori zeolitici mezoporosi de tipul Me/MFI, metoda de preparare a lor precum si utilizarea unor astfel de catalizatori in producerea de bio-ulei cu continut ridicat in hidrocarburi. In prezenta inventie catalizatorii consta dintr-un zeolit mezoporos cu structura inversata a retelei (MFI), cu o medie a dimensiunii mezoporilor in domeniul 2 la 5 nm , cu o distributie a porilor in domeniul 1 pana la 1.5nm in latime, determinata la jumatate din inaltime, o arie superficiala determinata prin metoda BET in domeniul 472 pana la 546 m²/g , un volum mediu al porilor in domeniul 0.1 pana la 1.0cm³/g(determinat prin metoda BJH), o medie a volumului de micropori in domeniul 0.05 pana la 0.2cm³/g. Catalizatorii zeolitici mezoporosi contin un metal catalitic din seria metalelor tranzitionale, preferabil cobalt (Co), intr-o concentratie de la 0.1 pana la 3.5 % moli raportat la continutul de aluminiu (Al). Metoda de preparare a catalizatorilor zeolitici mezoporosi consta in sinteza unui gel precursor zeolitic , cristalizarea gelului , calcinarea materialului cristalizat si protonarea zeolitului rezultat , incarcarea metalului catalitic si tratarea termica pentru a obtine in final catalizatorul zeolitic mesoporos Me/MFI.

Precursorul zeolitic este un polimer silionic functionalizat, obtinut prin reactia polieter/polietilenaminei sau combinatia dintre ele cu un reactant silanic. In continuare zeolitul protonat este impregnat cu un metal activ catalitic, care include dizolvarea precursorului metalic in apa sau un solvent organic , obtinerea zeolitului protonat prin aplicarea solutiei la precursorul zeolitic, filtrarea, uscarea si calcinarea zeolitului pentru a obtine catalizatorul metalic zeolitic mezoporos . Volumul de solutie aplicat trebuie sa fie comparabil cu volumul total de pori al zeolitului ce trebuie impregnat , solutia patrunde astfel în pori prin efect capilar. Catalizatorul obtinut este utilizat in piroliza rapida , care consta din punerea in contact a biomasei(de exemplu shrot de rapita) cu catalizatorul zeolitic mezoporos , piroliza amestecului pentru a obtine produsul de piroliza , cum este bio-uleiul, rezultat din procesarea si condensarea vaporilor de piroliza.




prezenta catalizatorului, cand au loc reactii de deoxigenare a compusilor oxigenati prezenti in faza de vapori si imbogatirea in hidrocarburi alifaticice si aromatice (benzen, toluen, etilbenzen, xileni-BTEX) a bio-uleiului rezultat.

Descrierea inventiei

Prezenta inventie este descrisa in corelatie cu figurile 1,2,3,4

Figura 1. Schema bloc a procedurii de obtinere a catalizatorilor Me/MFI

Figura 2. Diagrame XDR pentru: (a) ZSM-5 comercial; (b) MFI obtinut conform prezentei inventii; (c) catalizator Co/MFI (3.2% moli Co) ;

Figura 3. Imagini SEM pentru : (a) : (a) ZSM-5 comercial; (b) MFI obtinut conform prezentei inventii; (c) catalizator Co/MFI (3.2% moli Co)

Figura 4. Imagine a catalizatorului Co/MFI (3.2% moli Co)

Prezenta inventie descrie noi catalizatori zeolitici mezoporosi, metoda de preparare a lor precum si utilizarea unor astfel de catalizatori in producerea de bio-ulei cu continut ridicat in hidrocarburi. Noul zeolit mezoporos este un zeolit cu o structura inversata a retelei (MFI), cu mezopori uniformi inter si intra cristalini, media marimii porilor de la 2 la 5 nm si un domeniu ingust al distributiei marimii porilor (de la 1 la 1.5 nm in latime, determinata la jumatate din inaltime). O arie superficiala determinata prin metoda BET in domeniul 472 pana la 546 m²/g , un volum mediu al porilor in domeniul 0.1 pana la 1.0cm³/g(determinat prin metoda BJH), o medie a volumului de micropori in domeniul 0.05 pana la 0.2cm³/g.De obicei zeolitul are raportul SiO₂:Al₂O₃ cel putin 5. Catalizatorul zeolitic mezoporos include o cantitate de metal catalitic capabil de promovare a producerii de compusi alifatici si aromati, acest metal este incorporat in structura zeolitului. Zeolitul dopat cu metal expune o aciditate catalitica crescuta, selectivitate pentru hidrocarburi alifaticice si aromatice, si determina producerea de carbune sau cocs in cantitate redusa comparativ cu zeolitul MFI care nu contine metalul catalitic. Catalizatorul zeolitic mezoporos preparat contine ca metal cobalt (dar poate fi si alt metal din seria metalelor tranzitionale), intr-o concentratie de la 0.1 pana la 3.5 % moli raportat la continutul de aluminiu (Al) din zeolit.

Compozitia catalizatorului.

Zeolitul de pornire pentru obtinerea catalizatorului poate fi sub forma de pudra, tablete, extrudate sau bile, care pot fi obtinute prin amestecarea pudrei de zeolit cu un liant inert. Catalizatorul zeolitic poate fi prezent in cantitate de la 1 la 99% in greutate in combinatie cu liantul. Ca material liant poate fi utilizat silicat, oxizi metalici, alumina, bentonita, kaolin,etc., aceste materiale pot fi modificate chimic sau calcinate inainte de utilizare.

Metoda de preparare.

Metoda de preparare a catalizatorului zeolitic include urmatoarele etape: prepararea sau procurarea precursorului zeolitic (mezoprogen-MPOS), cristalizarea , calcinarea materialului cristalizat si protonarea zeolitului rezultat , incarcarea metalului catalitic,etapa urmata de tratament termic pentru a obtine catalizatorul zeolitic mesoporos.Ca mezoprogeni pot fi utilizati polimeri silanici functionalizati , care au o grupa covalenta organo-silicica sau organo-siloxanica atasata la polimer, de exemplu un polimer cu grupe NH₂ atasate. Grupele functionale organo-silanice permit polimerului sa fie incorporat in gelul de sinteza zeolitic inainte de etapa de cristalizare. Grupele functionale organo-silanice/organo-xiloxanice sunt de genul -Si(OR)₃ sau -SiR₃ ,unde R poate fi acelasi sau diferit. Un gel de sinteza zeolitic se obtine prin prepararea unei solutii 1M de hidroxid de tetrapoliamoniu (TPAOH) la care se adauga solutia de tetraetoxisilan (TEOS) si izopropoxid de aluminiu sub agitare continua, rezultand un gel cu o compozitie molară de aproximativ 1SiO₂ : 0.012 Al₂O₃ : 0.37 TPAOH : 20 H₂O : 4 EtOH: 0.1MPOS. Mesoprogenul este combinat cu gelul de sinteza zeolitic la o concentratie de la 0.025 la 0.2 mg polimer/ml solutie de gel (preferabil 0.025 la 0.1 mg/ml). Etapa de cristalizare implica mentinerea amestecului la o temperatura de la 100°C la 150°C pentru un timp de 0.5 la 24 ore. Etapa de calcinare consta in incalzirea materialului cristalizat de la temperatura camerei la aproximativ 600°C/700°C pentru o perioada de 3 la 4 ore in atmosfera de azot, urmata de o incalzire la 600°C/700°C in aer, pentru o perioada de 3 la 5 ore. Aceasta etapa are in principal rolul de a indeparta mezoprogenul din porii zeolitului.



Etapa de protonare consta in tratarea cu o solutie de azotat de amoniu (20-25%) sau acid clorhidric diluat (10%). Zeolitul poate fi complet protonat daca toate starile acide sunt in forma protonica, sau partial protonat, daca numai o parte din starile acide sunt protonate. Se poate utiliza atat forma total protonata/partial protonata sau amestrecul lor. Incarcarea metalului in masa zeolitelui este realizata prin metoda impregnarii care consta in urmatoarele etape: (a) dizolvarea compusului metalic precursor in apa sau solvent organic; (b) selectarea zeolitelui; (c) aplicarea solutiei ce contine precursorul metalului peste zeolit si mentinerea in contact pentru perioada de timp stabilita; (d) filtrarea, uscarea si calcinarea zeolitelui dupa impregnare pentru a obtine catalizatori zeolitici mezoporosi cu continut de metal. Volumul de solutie care contine compusul metalic precursor adugat in etapa de impregnare trebuie sa fie comparabil cu volumul total de pori al zeolitelui. *Catalizatorii obtinuti conform prezentei inventii au avantajul ca imbunatatesc randamentul pirolizei rapide prin cresterea fractiei de vapori condensabili si necondensabili. De asemenea acesti catalizatori au avantajul ca sporesc continutul de hidrocarburi alcanice si aromatice din compozitia bio-uleiului imbunatatindu-i calitatea. Un alt avantaj este acela ca reduc cantitatea de carbune si cocs, iar procesul de cocsare este incetinit, prelungind-se astfel durata de viata a catalizatorilor.*

Exemple de realizare a inventiei:

Reactivi :

Polimer D400: α, ω diamin-polipropilen-oxid; Polimer D4000: α, ω diamin-polipropilen-oxid, din seria Jeffamine D, procurati de la Sigma-Aldrich.

Polimer Glicidoxi-propil-trimetoxi-silan (GOPTMS) achizitionat de la Sigma-Aldrich.

Hidroxid de tetrapoliamoniu (TPAOH) achizitionat de la Sigma-Aldrich.

Tetraetoxisilan (TEOS) achizitionat de la Sigma-Aldrich.

Isopropoxid de aluminiu achizitionat de la Sigma-Aldrich

Solutie apoasa 10% azotat de amoniu (NH_4NO_3), preparata din azotat de amoniu (NH_4NO_3)

Azotat de cobalt : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ achizitionat de la Sigma-Aldrich

Procesul de sinteza a zeolitilor de tip MFI este prezentata in Fig.1. Au fost sintetizati zeoliti tip MFI cu diferite porozitati prin modificarea conditiilor de reactie asa cum sunt prezentate in Tabelul 1. D400/D4000: α, ω diamin-polipropilen-oxid cu greutatea moleculara de 400 respectiv 4000 au fost utilizati ca generatori de mezopori.

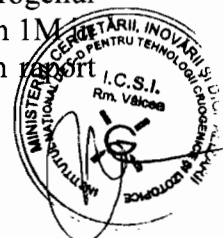
Tabelul 1. Conditii de sinteza a zeolitilor mezoporosi.

Proba (S)	Polimer(D ¹)	Concentratie(mg/ml)	Temperatura (°C)
MFI ₁	D400	0.05	120
MFI ₂	D400	0.10	150
MFI ₃	D4000	0.025	100
MFI ₄	D4000	0.05	100
ZSM-5	-	-	-

¹D400/D4000: α, ω diamin-polipropilen-oxid cu greutatea moleculara de 400 respectiv 4000

Conform schemei din figura 1, catalizatorii Co/MFI se obtin astfel: Polimerii (D400/D4000) selectati din seria Jeffamine D, pozitia (2) in schema, se amesteca la temperatura de 80-100°C, in concentratiile prezentate in tabelul 1, cu glicidoxi-propil-trimetoxi-silan (GOPTMS), pozitia (3) in schema si se mentin la aceasta temperatura pentru 24 de ore, pozitia (4). Rezulta un mesoprogen silanic (MPOS) pozitia (5) care in continuare este functionalizat, pozitia (6) in schema.

Polimeri silanici MFI₁-MFI₄ au rezultat in urma reactiei tuturor grupelor N-H din polimerii α, ω diamin-polipropilen-oxid (D400/D4000) cu glicidoxi-propil-trimetoxi-silan cand s-au format legaturile N-Si la unitatile GOPTMS. Aceasta reactie de silanizare s-a realizat in solutie de etanol la temperatura de 80-85°C, intr-o fiola inchisa ermetic, rezistenta la presiune, pentru o perioada de 24 ore. Excesul de etanol s-a indepartat prin filtrare sub vid la temperatura camerei si mezoprogenul silanizat obtinut a fost stocat in fiole inchise in atmosfera de azot. O solutie de mezoprogen 1M hidroxitetrapoliamoniu (TPAOH), pozitia (7) in schema a fost adaugata la un amestec (in



3:1), pozitia (8, 9 si 10), de tetraetoxisilan (TEOS) si isopropoxid de aluminiu sub agitare continua, cand s-a obtinut un gel cu compozitia molară $1\text{SiO}_2 : 0.012 \text{Al}_2\text{O}_3 : 0.37 \text{TPAOH} : 20 \text{H}_2\text{O} : 4 \text{EtOH} : 0.1\text{MPOS}$.

Cristalizarea fazei zeolitice, pozitia (11) a fost realizata intr-o autoclava la temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ la $150\text{ }^\circ\text{C}$, pentru 72 ore in conditii statice. Produsul obtinut a fost spalut cu etanol, uscat in aer si calcinat la $600\text{ }^\circ\text{C}$, timp de 4 ore pentru a indeparta mezoporogenul. Inainte de utilizare, zeoliti au fost transformati in forma protonata, pozitia (12), prin tratarea zeolitilor calcinati cu o solutie apoasa 10% azotat de amoniu, la temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ pentru 12 ore, si apoi materialul a fost calcinat in aer, la temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$, timp de 4 ore, tot procedeul a fost repetat de doua ori. A rezultat zeolitul de tip MFI, pozitia (13) din schema, care a fost impregnat cu precursorul metalic $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pozitia (14) din schema si apoi a fost tratat termic, tratare care a constat in calcinare in aer la $500\text{ }^\circ\text{C}$, timp de 4 ore, reducere la $500\text{ }^\circ\text{C}$ cu un amestec de 10% H_2 in argon, timp de 4 ore (pozitia 15 in schema), in final rezultand catalizatorii Co/MFI pozitia (16 in schema), care au fost testati pentru activitatea catalitica in procesul de *piroliza catalitica a shrotului de rapita*.

Caracterizarea zeolitilor MFI sintetizati

Zeolitii sintetizati au fost caracterizati in ceea ce priveste numarul si taria starilor active utilizand aria de suprafata determinata prin metoda BET si analiza volumului de pori utilizand metoda BJH. Masuratorile de arie de suprafata si analiza distributiei volumului de pori au fost obtinute prin adsorbția azotului la $-195\text{ }^\circ\text{C}$. Inainte de masuratori fiecare proba a fost degazata la $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 ore. Difractia de raze X a fost utilizata pentru a compara structura materialelor catalitice (Figura 2). Caracteristicile picurilor MFI sintetizati au fost comparate cu zeolitul ZSM-5 comercial (Figura 2, Tabelul 2). Nu au fost observate alte faze cristaline, de aceea s-a considerat ca zeolitul produs este un aluminosilicat mezoporos. Mezoporii reduc domeniul de cristale din zeolit, de aceea picurile din MFI au avut o intensitate putin mai scazuta.

Tabelul 2. *Caracteristicile probelor de zeoliti preparate*

Proba	Aria de suprafata S_{BET} (m^2/g)	Dimensiune pori (nm)	Volum pori (cm^3/g)	Volum micropori (cm^3/g)
MFI ₁ (D400)	508	2.5	0.45	0.082
MFI ₂ (D400)	512	2.8	0.61	0.057
MFI ₃ (D4000)	472	3.6	0.41	0.063
MFI ₄ (D4000)	546	3.8	0.56	0.61
ZSM-5	420	0.6	0.26	0.12

Incarcarea zeolitilor cu metalul catalitic activ.

Solutia de noutate a acestei inventii este si utilizarea ca metal activ catalitic a cobaltului, spre deosebire de utilizarea metalelor de obicei utilizate in astfel de procese (Ga, Cu, Zn, Mo, Bi, Pt, W) care s-au dovedit a fi destul de rapid dezactivate prin depunerea de carbune. Alegerea Co s-a bazat pe faptul ca face parte din grupa a VIII-a secundara a tabelului periodic, la fel ca Fe si Ni, metale cu o ridicata activitate catalitica dar mai putin eficiente in conversia catalitica a biomasei. Spre deosebire de metalele mentionate, cobaltul s-a dovedit activ catalitic, si expune o ridicata activitate de oxido-reducere, dupa cum se afla in starea Co(II) sau Co(III). Datorita prezentei orbitalului d partial ocupat in structura cobaltului acesta interactioneaza destul de usor cu suprafata suportului rezultand catalizatori stabili. Deasemenea, multe molecule de dimensiuni mai mari, (asa cum sunt cele din componenta biomasei), pot interactiona cu cobaltul depus pe un suport prin coordinare, de asemenea datorita prezentei orbitalului d partial ocupat. Aceste interactiuni sunt cruciale pentru activitatea catalitica si pot fi reglate prin selectarea corecta a parametrilor de preparare, cum ar fi tipul de suport (in cazul de fata utilizarea zeolitului MFI cu mezoporozitate controlata prin metoda de sinteza), continutul de cobalt, metoda de depunere (impregnarea dovedindu-se potrivita in prezenta inventie) si conditiile termice de sinteza si tratament (selectate in functie de suportul utilizat si caracteristicile precursorului metalic). Toate acestea constituie elemente de noutate pentru sinteza catalizatorilor prezentati in aceasta inventie. Pentru incarcarea cobaltului in masa zeolitului



s-a utilizat o solutie apoasa 5% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, s-a utilizat un volum de 1ml solutie pentru 1g de zeolit, timpul de impregnare de 6 ore, temperatura camerei. Continutul de Co incarcat a fost determinat prin absorbtie atomica si structura cristalina a catalizatorului prin difractie de raze X. Cantitatea de cobalt incarcat a fost in domeniul 3 la 3.2% (Tabelul 3). Zeolitul incarcat cu metal a fost calcinat in aer la 500°C , timp de 4 ore, etapa urmata de reducere la 500°C cu un amestec de 10% H_2 in argon, timp de 4 ore.

Tabelul 3. Caracteristicile probelor de catalizatori preparate.

Proba	Aria de suprafata S_{BET} (m^2/g)	Cantitatea de Co incarcata (% moli)
Co/MFI ₁	498	3.12
Co/MFI ₂	501	3.02
Co/MFI ₃	455	3.20
Co/MFI ₄	536	3.05
ZSM-5	420	3.17

Analiza suprafetei BET a aratat ca o incarcare cu Co in domeniul 3 la 3.2% a zeolitului a redus aria de suprafata cu 10 pana la $20\text{m}^2/\text{g}$.

Piroliza catalitica a shrotului de rapita utilizand catalizatorii preparati

Ca biomasa a fost utilizat shrotul de rapiță (RS) si pentru piroliza s-a folosit un reactor cu pat fix. Shrotul in forma initiala a fost sub forma de pelete extrudate (\emptyset de 4–6 mm). Peletele extrudate au fost uscate in etuva la 100°C timp de 4 ore, pentru a fi îndepărtata umiditatea si apoi peletele extrudate de shrot de rapiță au fost măcinat la particule de dimensiuni mai mici de 0.5mm si stocate la temperatura camerei într-un desicator continand CaCl_2 . Tubul reactorului din oțel inoxidabil a avut o lungime de 250 mm și un i.d. de 35 mm și a fost încălzit independent cu un cuptor electric pentru a asigura o regiune izotermă pentru reacție. Temperatura a fost măsurată cu un termocuplu (Cr:Al) care a fost introdus în reactor în mijlocul patului mixt de biomasa si catalizator. Pentru piroliza s-au utilizat 100g de amestec (biomasa-catalizator) la un raport 10:1 parti in greutate. Experimentul a fost repetat de 4 ori pentru fiecare proba. Temperatura de piroliza a fost setata la 650°C , viteza de incalzire pana la atingerea temperaturii de piroliza a fost de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, un timp piroliza de 20 min la temperatura maxima de 650°C . Produsii de piroliza au fost colectati si analizati. S-a constatat ca piroliza in prezenta catalizatorilor a condus la o descompunere a compusilor oxigenati, constituinti ai biomasei, in compusi cu dimensiuni mai mici si cu continut redus in oxigen care au patruns in interiorul porilor catalizatorului si au reactionat la starile active catalitic prin reactii de decarbonizare, dehidratare, deoxigenare, rezultand hidrocarburi usoare (alifatic si aromatice), CO , CO_2 , H_2O . O comparatie a distributiei produsilor condensabili pentru fiecare proba este prezentata in tabelul 4.

Tabelul 4. Distributia produsilor de piroliza a shrotului de rapita in prezenta zeolitilor preparati fara adaos de metal activ catalitic si cu metal activ(cobalt) incarcat

Distributia produsilor (%)	MFI ₁	MFI ₂	MFI ₃	MFI ₄	Co/MFI ₁	Co/MFI ₂	Co/MFI ₃	Co/MFI ₄	ZSM-5
Vapori de piroliza	58.1	59.4	60.3	59.7	60.8	60.3	61.7	61.4	51.9
Carbune + cocs depus	41.9	40.6	39.7	40.3	39.2	30.7	38.3	38.6	48.1
Compusi aromatici	1.11	1.07	1.01	1.08	1.16	1.18	1.21	1.19	0.98

Eroarea a fost de $\pm 1.5\%$

Probele de catalizatori Co/MFI₁-Co/MFI₄ au produs mai putin carbune si cocs si mai multi vapori condensabili decat ZSM-5 comercial. Randamentul de compusi aromatici a fost mai mare pentru Co/MFI₃. Toti catalizatorii mezoporosi au produs cantitati mai mici de carbune si cocs depus pe catalizator decat zeolitul comercial ZSM-5. Compusii aromaticii detectati au fost in principal benzen, toluen, etilbenzen, xileni, fenol, naftene. Din analiza rezultatelor obtinute reiese ca acesti catalizatori pe baza de zeoliti mezoporosi tip MFI preparati conform inventiei sunt mai performanti in procesul de piroliza si pot substitui catalizatorii preparati utilizand zeoliti ZSM-5 comerciali.

Bibliografie

- [1]De Lima, A. L., Ronconi, C. M., and Mota, C. J. A. (2016). Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. *Catal. Sci. Technol.* 6, 2877–2891. doi: 10.1039/C5CY01989C
- [2]Alcañiz-Monge, J., Bakkali, B. E., Trautwein, G., and Reinoso, S. (2018). Zirconia-supported tungstophosphoric heteropolyacid as heterogeneous acid catalyst for biodiesel production. *Appl. Catal. B Environ.* 224, 194–203. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.10.066
- [3]Arun, S. B., Suresh, R., Yatish, K. V., Omkaresh, B. R., and Channa Keshava Naik, N. (2017). Use of CaO and Na₃PO₄ catalysts in the synthesis of biodiesel and investigation of fuel properties. *Mater. Today Proc.* 4, 11111–11117. doi: 10.1016/j.matpr.2017.08.074
- [4]Chouhan, A. P. S., and Sarma, A. K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15, 4378–4399. doi: 10.1016/j.rser.2011.07.112
- [5]Chua, S. Y., Periasamy, L. A. P., Goh, C. M. H., Tan, Y. H., Mubarak, N.M., et al. (2020). Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — a review. *J. Industr. Eng. Chem.* 81, 41–60. doi: 10.1016/j.jiec.2019.09.022
- [6]Clohessy, J., and Kwapinski, W. (2020). Carbon-based catalysts for biodiesel production—a review. *Appl. Sci.* 10:918. doi: 10.3390/app10030918
- [7]Hanif, M. A., Nisar, S., and Rashid, U. (2017). Supported solid and heteropoly acid catalysts for production of biodiesel. *Catal. Rev.* 59, 165–188. doi: 10.1080/01614940.2017.1321452
- [8]Kesserwan, F., Ahmad, M. N., Khalil, M., and El-Rassy, H. (2020). Hybrid CaO/Al₂O₃ aerogel as heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Chem. Eng. J.* 385:123834. doi: 10.1016/j.cej.2019.123834
- [9]Li, Z., Ding, S., Chen, C., Qu, S., Du, L., Lu, J., et al. (2019). Recyclable Li/NaY zeolite as a heterogeneous alkaline catalyst for biodiesel production: Process optimization and kinetics study. *Energy Convers. Manage.* 192, 335–345. doi: 10.1016/j.enconman.2019.04.053
- [10]Ling, J. S. J., Tan, Y. H., Mubarak, N. M., Kansedo, J., Saptoru, A., and Nolasco-Hipolito, C. (2019). A review of heterogeneous calcium oxide based catalyst from waste for biodiesel synthesis. *SN Appl. Sci.* 1:810. doi: 10.1007/s42452-019-0843-3
- [11]Zhang, Y., Niu, S., Lu, C., Gong, Z., and Hu, X. (2020). Catalytic performance of NaAlO₂/g-Al₂O₃ as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: optimization using response surface methodology. *Energy Convers. Manage.* 203:112263. doi: 10.1016/j.enconman.2019.112263
- [12]Abedin, M. J., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Sanjid, A., Rahman, S. M. A., and Rizwanul Fattah, I. M. (2014). Performance, emissions, and heat losses of palm and jatropha biodiesel blends in a diesel engine. *Ind. Crops Prod.* 59, 96–104. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.05.001
- [13]Hoekman, S. K., and Robbins, C. (2012). Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. *Fuel Process. Technol.* 96, 237–249. doi: 10.1016/j.fuproc.2011.12.036
- [14]Ruhul, A. M., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Fattah, I. M. R., Reham, S. S., and Rashed, M. M. (2015). State of the art of biodiesel production processes: a review of the heterogeneous catalyst. *RSC Advanc.* 5, 101023–101044. doi: 10.1039/C5RA09862A
- [15]Silitonga, A. S., Masjuki, H. H., Mahlia, T. M. I., Ong, H. C., Chong, W. T., and Boosroh, M. H. (2013a). Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 22, 346–360. doi: 10.1016/j.rser.2013.01.055
- [16]Fattah, I. M. R., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Mofijur, M., and Abedin, M. J. (2014b). Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends. *Energy Convers. Manage.* 79, 265–272. doi: 10.1016/j.enconman.2013.12.024
- [17]Tan, Y. H., Abdullah, M.O., Kansedo, J., Mubarak, N.M., Chan, Y. S., and Nolasco-Hipolito, C. (2019). Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones. *Renew. Energ.* 139, 696–706. doi: 10.1016/j.renene.2019.02.110
- [18]US Patent Nr. 3,702,886
- [19]US Patent Nr. 3,926,782
- [20]US Patent Nr. 4,151,189



Revendicari.

1. Catalizatori Me/MFI, cu componenta metalica activa cobalt (Co) incarcata pe zeoliti cu structura inversata (MFI), cu dimensiunea medie a mezopozilor intercrystalini in domeniul 2.0 la 5 nm si continand cobalt intr-o cantitate de la 0.5 la 3.5% moli Co fata de continutul de aluminiu din catalizator.

2. Catalizatori conform revendicarii (1) caracterizati prin aceea ca au o densitate in domeniul 0.61-0.68 g/cm³, suprafata specifica BET in domeniul 455-556 m²/g, o distributie a marimii porilor in domeniul 1 la 1.5 nm latime la jumatatea maximului inaltimei, o medie a volumului de pori in domeniul de la 0.1 la 1.0 cm³/g si o medie a volumului de micropori in domeniul de la 0.05 la 0.2 cm³/g.

3. Metoda de obtinere a catalizatorilor conform revendicarilor (1) si (2) cuprinzand etapele : Selectarea polimerilor (D400/D4000), amestecarea lor la temperatura de 80-100°C, in concentratie 0.025-0.1 mg/l cu glicidoxi-propil-trimetoxi-silan (GOPTMS), mentinerea la aceasta temperatura pentru 24 de ore, obtinerea mesopozogenului silanic (MPOS), functionalizarea mezopozogenului, cristalizarea fazei zeolitice, spalarea cu etanol a materialului zeolitic rezultat (MFI), uscarea in aer si calcinarea la 600 °C, timp de 4 ore pentru a indeparta mezopozogenul, protonarea prin tratarea zeolitului calcinat (MFI) cu o solutie 10% azotat de amoniu, la temperatura de 80 °C pentru 12 ore, calcinarea zeolitului protonat in aer, la temperatura de 500 °C, timp de 4 ore, impregnarea acestuia cu o solutie apoasa 5% a precursorul metalic Co(NO₃)₂.6H₂O, calcinarea in aer la 500°C, timp de 4 ore, etapa urmata de reducere la 500°C cu un amestec de 10% H₂ in argon, timp de 4 ore, si obtinerea catalizatorului Co/MFI.

4. Procedeu conform revendicarii 3, caracterizat prin aceea ca metalul catalitic activ este cobaltul, solutia de impregnare consta in solutie apoasa 5% Co(NO₃)₂.6H₂O, utilizand un volum de 1ml solutie pentru 1g de zeolit, timpul de impregnare de 6 ore, temperatura camerei, cantitatea de cobalt incarcata fiind in domeniul 0.5 la 3.5%.



Figuri

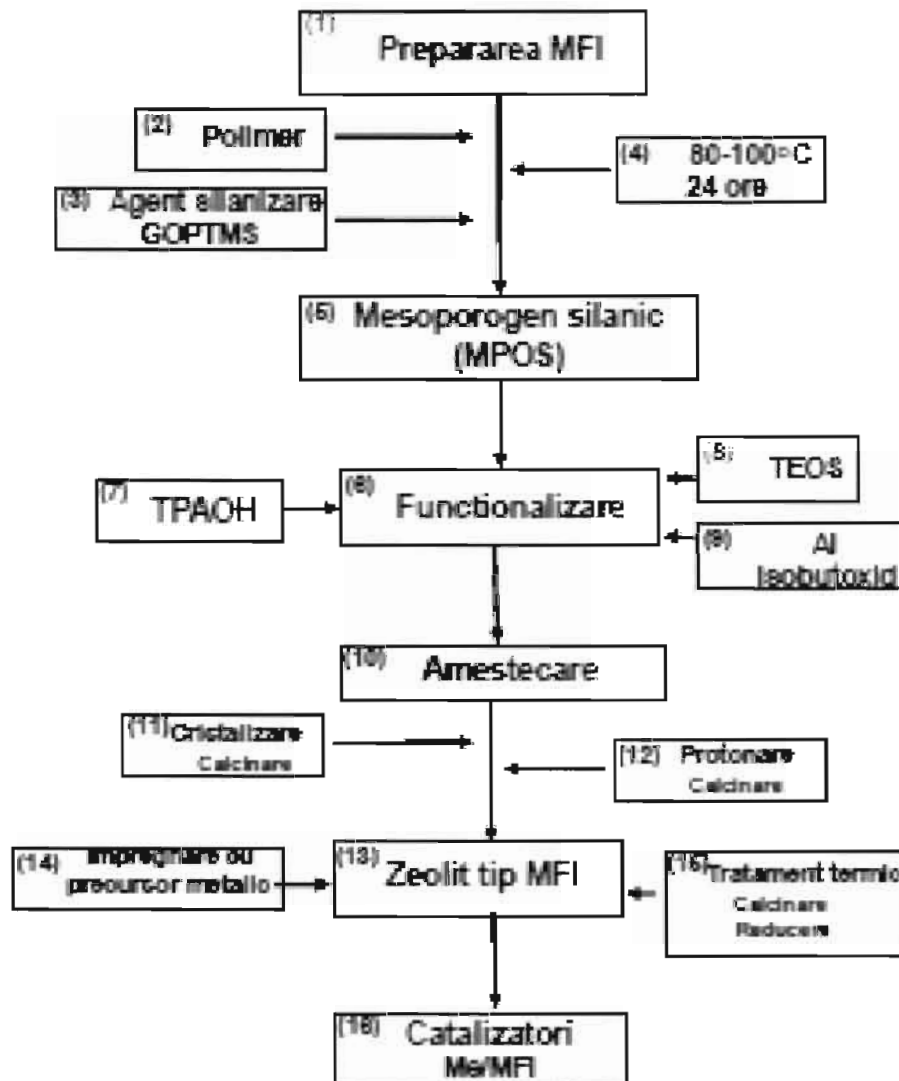


Figura 1. Schema bloc a procedurii de obtinere a catalizatorilor Me/MFI, conform prezentei inventii;

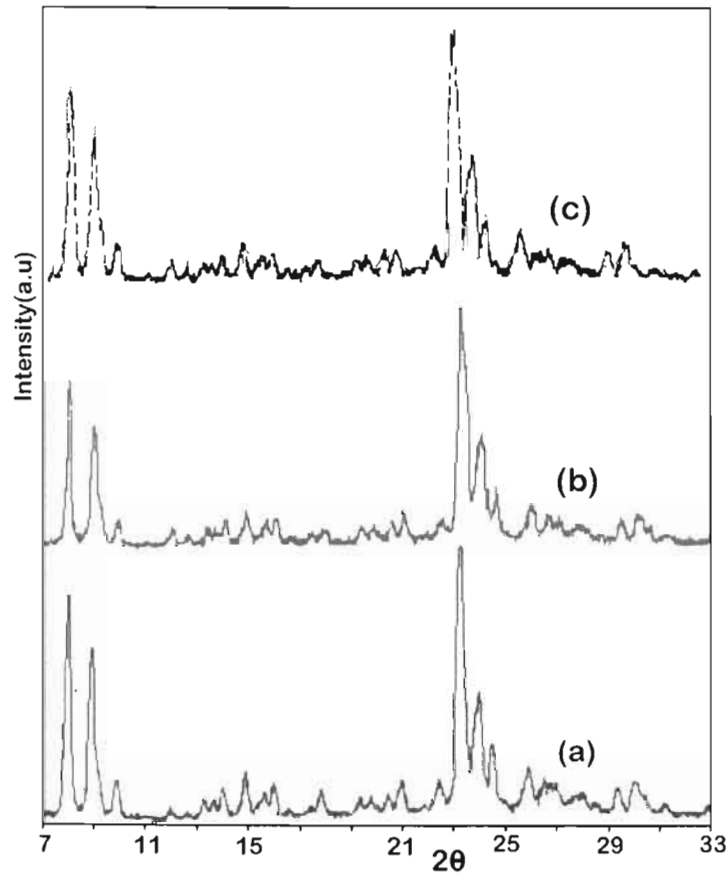


Figura 2. Diagrame XDR pentru: (a) ZSM-5 comercial; (b) MFI obtinut conform prezentei inventii; (c) catalizator Co/MFI (3.2%Co) obtinut conform prezentei inventii.



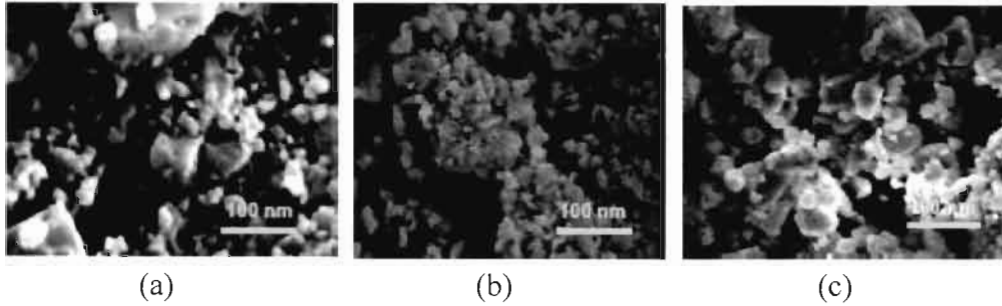


Figura 3. Imagini SEM pentru : (a) ZSM-5 comercial; (b) MFI obtinut conform prezentei inventii; (c) catalizator Co/MFI (3.2%Co)



Figura 4. Imagine a catalizatorului Co/MFI (3.2% Co)

