



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2023** BOPI nr. **11/2023**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 3702886 (A); US 3926782 (A);
US 8030508 (B2)**

(54) **CATALIZATORI PE BAZĂ DE METALE ȘI ZEOLIȚI
CU STRUCTURA REȚELEI INVERSATĂ ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTORA**



RO 135720 B1

1 Invenția se referă la catalizatori zeolitici mezoporoși și la procedeu de obținere a lor,
la obținerea de bio-ulei cu conținut ridicat în hidrocarburi alifaticice și aromatice din conversia
3 biomasei utilizând astfel de catalizatori.

5 Este cunoscut din brevetul **US 8030508 (B2)** un procedeu de sinteză a zeolitului
ZSM-5 care utilizează o amină primară având 2 până la 9 atomi de carbon, adică
7 n-propilamina, dar nu s-au putut sintetiza zeoliți ZSM-5 cu un raport molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ mai mic
de 20 prin reacție directă a amestecului SiO_2 și Al_2O_3 , acestea au arătat că este extrem de
9 dificilă prepararea de ZSM-5 prin reacția amestecului dintre silice și alumina la un raport
molar mai mic de 20, care ar putea produce cristale cu structura inversată (conținut crescut
de aluminiu în rețea) cu activitate catalitică mai ridicată, datorată stărilor active de aluminiu
11 din rețea, responsabile pentru activitatea acidă a zeoliților, care determină și activitatea
catalitică.

13 De asemenea, este cunoscut din cererea de brevet **US 3926782 (A)** un procedeu de
sinteză a zeolitului ZSM-5 în care se utilizează tetrapropilamoniu (TPA) ca agent de
15 cristalizare și zeoliții obținuți au o dimensiune a cristalelor în domeniul 0,005-0,1 microni.

17 Este cunoscut din cererea de brevet **US 3702886 (A)** un catalizator de cracare a
hidrocarburilor și la o metodă de preparare a acestuia, în care un metal sau un oxid de metal
este depus numai pe suprafața zeolitului.

19 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,
21 incluzând producerea de biocombustibil și compuși chimici. Piroliza rapidă este deseori
însoțită de procesarea catalitică a produșilor de piroliză (incluzând bio-uleiul și vaporii) care
23 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 îmbunătă-
25 țirea caracteristicilor fluxului de produși de piroliză, incluzând zeoliții sintetici [De Lima, A.
L., Ronconi, C. M., and Mota, C. J. A. (2016). *Heterogeneous basic catalysts for
27 biodiesel production. Catal. Sci. Technol.* 6, 2877-2891],[Alcaniz-Monge, J., Bakkali,
B. E., Trautwein, G., and Reinoso, S. (2018). *Zirconia-supported tungstophosphoric
29 heteropolyacid as heterogeneous acid catalyst for biodiesel production. Appl. Cataly.
B Environ.* 224, pag.194-203], [Arun, S. B., Suresh, R., Yatish, K. V., Omkaresh, B. R.,
31 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, pag.11111-
33 11117; Chouhan, A. P. S., and Sarma, A. K. (2011). *Modern heterogeneous catalysts
for biodiesel production: A comprehensive review. Renew. Sust. Energ. Rev.* 15, 4378-
35 4399]. Zeoliții sunt aluminosilicați cristalini, având formula principală: $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$,
37 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.
Zeoliții sintetici sunt clasificați de obicei după mărimea porilor ca microporoși (diametrul
39 porilor < 2nm) sau mezoporoși (diametrul porilor situându-se în domeniul 2-50 nm). Printre
zeoliții sintetici propuși pentru utilizare în procese catalitice este ZSM-5 (Zeolite Socony
41 Mobil-5), utilizat în industria petrochimică pentru interconversia de hidrocarburi. ZSM-5 este
un zeolit cu o structură caracteristică rețelei modernitului microporos (MFI), cu un diametru
43 mediu al porilor în jur de 0,55 nm [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
45 from biomass waste a review. J. Industr. Eng. Chem.* 81, pag. 41-60; Clohessy, J., and
Kwapinski, W. (2020). *Carbon-based catalysts for biodiesel production-a review. Appl.
47 Sci.* 10:918; Hanif, M. A., Nisar, S., and Rashid, U. (2017). *Supported solid and*

- heteropoly acid catalysts for production of biodiesel. Catal. Rev. 59, pag.165-188;** 1
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]. 3
- În timp ce ZSM-5 are bune performanțe în ceea ce privește obținerea de hidrocarburi
aromatice în procesul de îmbunătățire a proprietăților produșilor de piroliză, mulți produși 5
primari și intermediari de piroliză nu pot fi îmbunătățiți prin utilizarea ZSM-5 datorită mărimii
porilor, motiv pentru care alți catalizatori zeolitici sintetici au fost propuși pentru utilizare în 7
procesarea vaporilor de piroliză, incluzând catalizatori cu pori mai largi, dar în general s-a
dovedit ca nu sunt destul de performanți. De exemplu catalizatori zeolitici mezoporoși cum 9
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 forma sau aciditatea zeolitului ZSM-5 [Li 11
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 13
kinetics study. Energy Convers. Manag; Ling J. S. J., Tan Y. H., Mubarak N. M.,
Kansedo J., Saptorio A., and Nolasco-Hipolito C. (2019). A review of heterogeneous 15
calcium oxide based catalyst from waste for biodiesel synthesis. SN Appl. Sci. 1:810;
Zhang Y., Niu S., Lu C., Gong Z., and Hu X. (2020). Catalytic performance of NaAlO₂/g- 17
Al₂O₃ as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production optimization using
response surface methodology. Energy Convers. Manage.203:112263]. De asemenea 19
s-a observat că aceștia sunt mult mai puțin stabili hidrotermic decât ZSM-5. Aluminosilicații
mezoporoși stabili hidrotermic preparați din germeni de zeolit (cunoscuți ca MSU-S) au fost 21
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 23
catalizatori pentru îmbunătățirea produșilor de piroliză și care expun selectivitate ridicată față
de hidrocarburi alifaticе și aromatice, viteza de reacție ridicată și o rată de dezactivare 25
scăzută, de exemplu prin carbonizare este în atenția cercetătorilor în domeniu. De aseme-
nea, necesitatea îmbunătățirii proceselor de producere a bio-uleiului cu proprietăți îmbună- 27
tățite prin conținutul mai ridicat în hidrocarburi impune dezvoltarea de noi tipuri de catali-
zatori. 29
- Pe de altă parte, bio-dieselul obținut din biomasa este o sursă de energie regene-
rabilă care poate înlocui motorina obținută din petrol și poate reduce dezavantajele emisiilor 31
datorate utilizării acesteia [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 33
palm and jatropha biodiesel blends in a diesel engine. Ind. Crops Prod. 59, pag. 96-
104]. Motorina se obține prin distilare fracționată a petrolului brut care conține de obicei un 35
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 37
cu grupări funcționale esterice (-COOR) [Hoekman S. K., and Robbins C. (2012). **Review**
of the effects of biodiesel on NOx emissions. Fuel Process. Technol. 96, pag.237-249]. 39
Biodieselul este produs folosind procesul de transesterificare sau alcooliză, care este de
obicei facilitat de acizi, baze, enzime și alte tipuri de catalizatori [Ruhul A. M., Kalam M. A., 41
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. 43
5, pag.101023-101044]. 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 45
obținere etc. [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 47

1 *non-edible feedstock. Renew. Sust. Energ. Rev.* **22**, 346-360.doi: 10.1016/
j.rser.2013.01.055; Fattah I. M. R., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Mofijur, M., and Abedin,
3 M. J. (2014b). *Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics*
of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends. *Energy Convers. Manag.* **79**, 265-
5 272; 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 greensolid*
7 *catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones. Renew. Energ.*
139, 696-706]. Catalizatorii heterogeni, pe de altă parte, oferă activitate ridicată, selectivitate
9 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,
11 mai ales pentru catalizatori heterogeni. Așa cum este menționat mai sus, zeoliții sunt larg
utilizați în procesul de rafinare a petrolului, dintre aceștia zeolitul ZSM-5 este destul de
13 utilizat datorită structurii particulare, acesta având o structură inversată a rețelei modernului
microporos (MFI).

15 Dezavantajul acestor metode este acela că nu s-au putut sintetiza zeoliți ZSM-5 cu
un raport molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ mai mic de 20 prin reacție directă a amestecului SiO_2 și Al_2O_3 .
17 Acestea au arătat că este extrem de dificilă producerea de ZSM-5 prin reacția amestecului
dintre silice și alumină la un raport molar mai mic de 20, care ar putea produce cristale cu
19 structura inversată (conținut crescut de aluminiu în rețea) cu activitate catalitică mai ridicată,
datorată stărilor active de aluminiu din rețea, responsabile pentru activitatea acidă a zeoliților,
21 care determină și activitatea catalitică.

23 De asemenea, pentru utilizări catalitice unde difuzia rapidă a reactanților și produșilor
în interiorul zeolitelor și din interior în afara acestora este necesară, este important să se
poată produce ZSM-5 cu structura inversată (MFI) și cu dimensiunea cristalitelor mai mică,
25 de exemplu mai mică decât 0,1 microni și cu o medie a dimensiunii mezoporilor în domeniul
2 la 5 nm, cu o distribuție a porilor în domeniul 1 până la 1,5 nm, banda în lățime determinată
27 la jumătate din înălțimea picului distribuției.

29 Problema tehnică constă în obținerea unor catalizatori zeolitici mezoporoși tip Me/MFI
cu structura rețelei inversată, cu difuzia rapidă a reactanților și produșilor în interiorul
zeolitelor și din interior în afara acestora.

31 S-a constatat că metalele catalitice utilizate de obicei precum Ga, Cu, Zn, Mo, Bi, Pt,
se dezactivează destul de ușor datorită depunerii de cocs pe suprafață. Prin utilizarea unui
33 alt metal catalitic, care prin activitatea sa să conducă la obținerea unei cantități reduse de
cocs, în acest context se încearcă să se rezolve și această problemă tehnică. Noutatea
35 invenției constă în metoda de sinteză utilizată bazată pe utilizarea unui agent de silanizare
și a unui polimer cu rol în obținerea mesoporegenului silanic care prin funcționalizare
37 conduce la obținerea zeolitelor de tip MFI cu caracteristicile prezentate mai sus și care în
continuare este încărcat cu un metal catalitic activ (în prezenta invenției, cobalt). Testarea
39 performanțelor acestor catalizatori s-a realizat în procesul de conversie catalitică a biomasei
(shrot de răpiță) pentru obținerea de bio-ulei și posibil mai departe de biodiesel.

41 Catalizatorii conform invenției sunt constituiți dintr-un zeolit mezoporos cu structură
inversată a rețelei (MFI), cu o medie a dimensiunii mezoporilor în domeniul 2 la 5 nm, cu o
43 distribuție a porilor în domeniul 1 până la 1,5 nm în lățime, determinată la jumătate din
înălțime, o arie superficială determinată prin metoda BET în domeniul 472 până la 546 m^2/g ,
45 un volum mediu al porilor în domeniul 0,1 până la 1,0 cm^3/g (determinat prin metoda BJH),
o medie a volumului de micropori în domeniul 0,05 până la 0,2 cm^3/g . Catalizatorii zeolitici
47 mezoporoși conțin un metal catalitic din seria metalelor tranziționale, preferabil cobalt (Co),
într-o concentrație de la 0,1 până la 3,5% moli raportat la conținutul de aluminiu (Al). Metoda

RO 135720 B1

de preparare a catalizatorilor zeolitici mezoporoși constă în sinteza unui gel precursor zeolitic, cristalizarea gelului, calcinarea materialului cristalizat și protonarea zeolitului rezultat, încărcarea metalului catalitic și tratarea termică pentru a obține în final catalizatorul zeolitic mesoporos Me/MFI. 1 3

Precursorul zeolitic este un polimer siliconic funcționalizat, obținut prin reacția polieter/poliolenaminei sau combinația dintre ele cu un reactant silanic. În continuare zeolitul protonat este impregnat cu un metal activ catalitic, care include dizolvarea precursorului metalic în apă sau un solvent organic, obținerea zeolitului protonat prin aplicarea soluției la precursorul zeolitic, filtrarea, uscarea și calcinarea zeolitului pentru a obține catalizatorul metalic zeolitic mezoporos. Volumul de soluție aplicat trebuie să fie comparabil cu volumul total de pori al zeolitului ce trebuie impregnat, soluția pătrunde astfel în pori prin efect capilar. Catalizatorul obținut este utilizat în piroliza rapidă, care constă din punerea în contact a biomasei (de exemplu șrot de rapiță) cu catalizatorul zeolitic mezoporos, piroliza amestecului pentru a obține produși de piroliză, cum este bio-uleiul, rezultat din procesarea și condensarea vaporilor de piroliză în prezența catalizatorului, când au loc reacții de deoxigenare a compușilor oxigenați prezenți în faza de vapori și îmbogățirea în hidrocarburi alifatică și aromatice (benzen, toluen, etilbenzen, xileni-BTEX) a bio-uleiului rezultat. 5 7 9 11 13 15 17

Invenția este descrisă în corelație cu fig. 1...4:

- fig. 1, schema bloc a procedurii de obținere a catalizatorilor Me/MFI; 19
- fig. 2, diagrame XDR pentru: (a) ZSM-5 comercial; (b) MFI obținut conform prezentei invenții; (c) catalizator Co/MFI (3,2% moli Co); 21

- fig. 3, imagini SEM pentru: (a) ZSM-5 comercial; (b) MFI obținut conform prezentei invenții; (c) catalizator Co/MFI (3,2% moli Co); 23

- fig. 4, imagine a catalizatorului Co/MFI (3,2% moli Co).

Zeolitul mezoporos conform invenției este un zeolit cu o structură inversată a rețelei (MFI), cu mezopori uniformi inter și intra cristalini, media mărimii porilor de la 2 la 5 nm și un domeniu îngust al distribuției mărimii porilor (de la 1 la 1,5 nm în lățime, determinată la jumătate din înălțime). O arie superficială determinată prin metoda BET în domeniul 472 până la 546 m²/g, un volum mediu al porilor în domeniul 0,1 până la 1,0 cm³/g (determinat prin metoda BJH), o medie a volumului de micropori în domeniul 0,05 până la 0,2 cm³/g. De obicei zeolitul are raportul SiO₂:Al₂O₃ cel puțin 5. Catalizatorul zeolitic mezoporos include o cantitate de metal catalitic capabil de promovare a producerii de compuși alifatici și aromatici, acest metal este încorporat în structura zeolitului. Zeolitul dopat cu metal expune o aciditate catalitică crescută, selectivitate pentru hidrocarburi alifatică și aromatice, și determină producerea de cărbune sau cocs în cantitate redusă comparativ cu zeolitul MFI care nu conține metalul catalitic. Catalizatorul zeolitic mezoporos preparat conține ca metal cobalt (dar poate fi și alt metal din seria metalelor tranziționale), într-o concentrație de la 0,1 până la 3,5% moli raportat la conținutul de aluminiu (Al) din zeolit. 25 27 29 31 33 35 37

Compoziția catalizatorului. 39

Zeolitul de pornire pentru obținerea catalizatorului poate fi sub formă de pudră, tablete, extrudate sau bile, care pot fi obținute prin amestecarea pudrei de zeolit cu un liant inert. Catalizatorul zeolitic poate fi prezent în cantitate de la 1 la 99% în greutate în combinație cu liantul. Ca material liant poate fi utilizat silicat, oxizi metalici, alumina, bentonita, kaolin etc., aceste materiale pot fi modificate chimic sau calcinate înainte de utilizare. 41 43

Metoda de preparare. 45

Metoda de preparare a catalizatorului zeolitic include următoarele etape: prepararea sau procurarea precursorului zeolitic (mezoporogen-MPOS), cristalizarea, calcinarea materialului cristalizat și protonarea zeolitului rezultat, încărcarea metalului catalitic, etapa urmată de tratament termic pentru a obține catalizatorul zeolitic mesoporos. Ca 47 49

RO 135720 B1

1 mezoporogeni pot fi utilizați polimeri silanici funcționalizați, care au o grupă covalentă
organo-silicica sau organo-siloxanica atașată la polimer, de exemplu un polimer cu grupe
3 NH_2 atașate. Grupele funcționale organo-silanice permit polimerului să fie încorporat în gelul
de sinteză zeolitic înainte de etapa de cristalizare. Grupele funcționale organo-
5 silanice/organo-siloxanice sunt de genul $-\text{Si}(\text{OR})_3$ sau $-\text{SiR}_3$, unde R poate fi același sau
diferit. Un gel de sinteză zeolitic se obține prin prepararea unei soluții 1M de hidroxid de
7 tetrapoliamoniu (TPAOH) la care se adaugă soluția de tetraetoxisilan (TEOS) și izopropoxid
de aluminiu sub agitare continuă, rezultând un gel cu o compoziție molară de aproximativ
9 $1\text{SiO}_2 : 0,012 \text{Al}_2\text{O}_3 : 0,37 \text{TPAOH} : 20 \text{H}_2\text{O} : 4 \text{EtOH} : 0,1\text{MPOS}$. Mesoporogenul este
combinat cu gelul de sinteză zeolitic la o concentrație de la 0,025 la 0,2 mg polimer/ml soluție
11 de gel (preferabil 0,025 la 0,1 mg/ml). Etapa de cristalizare implică menținerea amestecului
la o temperatură de la 100°C la 150°C pentru un timp de 0,5 la 24 h. Etapa de calcinare
13 constă în încălzirea materialului cristalizat de la temperatura camerei la aproximativ
600°C/700°C pentru o perioadă de 3 la 4 h în atmosferă de azot, urmată de o încălzire la
15 600°C/700°C în aer, pentru o perioadă de: 3 la 5 h. Această etapă are în principal rolul de
a îndepărta mezoporogenul din porii zeolitului.

17 Etapa de protonare constă în tratarea cu o soluție de azotat de amoniu (20-25%) sau
acid clorhidric diluat (10%). Zeolitul poate fi complet protonat dacă toate stările acide sunt
19 în formă protonică, sau parțial protonat, dacă numai o parte din stările acide sunt protonate.
Se poate utiliza atât forma total protonată/parțial protonată sau amestecul lor. Încărcarea
21 metalului în masa zeolitului este realizată prin metoda impregnării care constă în următoarele
etape: (a) dizolvarea compusului metalic precursor în apă sau solvent organic; (b) selectarea
23 zeolitului; (c) aplicarea soluției ce conține precursorul metalului peste zeolit și menținerea în
contact pentru perioada de timp stabilită; (d) filtrarea, uscarea și calcinarea zeolitului după
25 impregnare pentru a obține catalizatori zeolitici mezoporoși cu conținut de metal. Volumul
de soluție care conține compusul metalic precursor adugat în etapa de impregnare trebuie
27 să fie comparabil cu volumul total de pori al zeolitului. Catalizatorii obținuți conform prezentei
invenții au avantajul că îmbunătățesc randamentul pirolizei rapide prin creșterea fracției de
29 vapori condensabili și necondensabili. De asemenea acești catalizatori au avantajul că
sporesc conținutul de hidrocarburi alcanice și aromatice din compoziția bio-uleiului
31 îmbunătățindu-i calitatea. Un alt avantaj este acela că reduc cantitatea de cărbune și cocs
iar procesul de cocsare este încetinit, prelungindu-se astfel durata de viață a catalizatorilor.

33 Exemple de realizare a invenției:

Reactivi:

35 - Polimer D400: α, ω diamin-polipropilen-oxid; Polimer D4000: α, ω diamin-polipro-
pilen-oxid;

37 Polimer Glicidoxi-propil-trimetoxi-silan (GOPTMS);

Hidroxid de tetrapoliamoniu (TPAOH);

39 Tetraetoxisilan (TEOS) achiziționat de la Sigma-Aldrich.

Isopropoxid de aluminiu;

41 Soluție apoasă 10% azotat de amoniu (NH_4NO_3), preparată din azotat de amoniu
(NH_4NO_3);

43 Azotat de cobalt: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

Procedeul de sinteză a zeoliților de tip MFI este prezentată în fig. 1. Au fost sintetizați
45 zeoliți tip MFI cu diferite porozități prin modificarea condițiilor de reacție așa cum sunt
prezentate în tabelul 1. D400/D4000: α, ω diamin-polipropilen-oxid cu greutatea moleculară
47 de 400 respectiv 4000 au fost utilizați ca generatori de mezopori.

RO 135720 B1

Condiții de sinteză a zeoliților mezoporoși

Tabelul 1

Proba (S)	Polimer (D ¹)	Concentrație (mg/ml)	Temperatura (°C)
MF11	D400	0,05	120
MF12	D400	0,10	150
MF13	D4000	0,025	100
MF14	D4000	0,05	100
ZSM-5	-	-	-

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

Conform schemei din fig. 1, catalizatorii Co/MFI se obțin astfel: Polimerii (D400/D4000) selectați din seria Jeffamine D, poziția (2) în schemă, se amestecă la temperatura de 80-100°C, în concentrațiile prezentate în tabelul 1, cu glicidoxi-propil-trimetoxi-silan (GOPTMS), poziția (3) în schemă și se mențin la această temperatură pentru 24 h, poziția (4). Rezultă un mesoporogen silanic (MPOS) poziția (5) care în continuare este funcționalizat, poziția (6) în schemă.

Polimeri silanici MF11-MF14 au rezultat în urma reacției tuturor grupelor N-H din polimerii α , ω diamin-polipropilen-oxid (D400/D4000) cu glicidoxi-propil-trimetoxi-silan când s-au format legăturile N-Si la unitățile GOPTMS. Această reacție de silanizare s-a realizat în soluție de etanol la temperatura de 80-85°C, într-o fiolă închisă ermetic, rezistența la presiune, pentru o perioadă de 24 h. Excesul de etanol s-a îndepărtat prin filtrare sub vid la temperatura camerei și mezoporogenul silanizat obținut a fost stocat în fiole închise în atmosferă de azot. O soluție de mezoporogen 1M în hidroxitetrapoliamoniu (TPAOH), poziția (7) în schemă a fost adăugată la un amestec (în raport 3:1), poziția (8, 9 și 10), de tetraetoxi-silan (TEOS) și isopropoxid de aluminiu sub agitare continuă, când s-a obținut un gel cu compoziția 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, poziția (11) a fost realizată într-o autoclavă la temperatura de 100°C la 150°C, pentru 72 h în condiții statice. Produsul obținut a fost spălat cu etanol, uscat în aer și calcinat la 600°C, timp de 4 h pentru a îndepărta mezoporogenul. Înainte de utilizare, zeoliții au fost transformați în formă protonată, poziția (12), prin tratarea zeoliților calcați cu o soluție apoasă 10% azotat de amoniu, la temperatura de 80°C pentru 12 h, și apoi materialul a fost calcinat în aer, la temperatura de 600°C, timp de 4 h, tot procedeele a fost repetat de două ori. A rezultat zeolitul de tip MFI, poziția (13) din schemă, care a fost impregnat cu precursorul metalic $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (poziția (14) din schemă și apoi a fost tratat termic, tratare care a constat în calcinare în aer la 500°C, timp de 4 h, reducere la 500°C cu un amestec de 10% H_2 în argon, timp de 4 h (poziția 15 în schemă), în final rezultând catalizatorii Co/MFI poziția (16 în schemă), care au fost testați pentru activitatea catalitică în procesul de piroliză catalitică a șrotului de rapiță.

Caracterizarea zeoliților MFI sintetizați

Zeoliții sintetizați au fost caracterizați în ceea ce privește numărul și tăria stărilor active utilizând aria de suprafață determinată prin metoda BET și analiza volumului de pori utilizând metoda BJH. Măsurătorile de arie de suprafață și analiza distribuției volumului de pori au fost obținute prin adsorbția azotului la -195°C. Înainte de măsurători fiecare probă a fost degazată la 200°C for 12 h. Difracția de raze X a fost utilizată pentru a compara structura materialelor catalitice (fig. 2). Caracteristicile picurilor MFI sintetizați au fost comparate cu

RO 135720 B1

1 zeolitul ZSM-5 comercial (fig. 2, tabelul 2). Nu au fost observate alte faze cristaline, de aceea
s-a considerat că zeolitul produs este un aluminosilicat mezoporos. Mezoporii reduc
3 domeniul de cristale din zeolit, de aceea picurile din MFI au avut o intensitate puțin mai
scăzută.

Caracteristicile probelor de zeoliti preparate

Tabelul 2

Proba	Aria de suprafață 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

Încărcarea zeoliților cu metalul catalitic activ.

Soluția de noutate a acestei invenții este și utilizarea ca metal activ catalitic a cobaltului, spre deosebire de utilizarea metalelor de obicei utilizate în astfel de procese (Ga, Cu, Zn, Mo, Bi, Pt, W) care s-au dovedit a fi destul de rapid dezactivate prin depunerea de cărbune. Alegerea Co s-a bazat pe faptul că face parte din grupa a VIII-a secundară a tabelului periodic, la fel ca Fe și Ni, metale cu o ridicată activitate catalitică dar mai puțin eficiente în conversia catalitică a biomasei. Spre deosebire de metalele menționate, cobaltul s-a dovedit activ catalitic, și expune o ridicată activitate de oxido-reducere, după cum se află în starea Co(II) sau Co(III). Datorită prezentei orbitalului d parțial ocupat în structura cobaltului acesta interacționează destul de ușor cu suprafața suportului rezultând catalizatori stabili. De asemenea, multe molecule de dimensiuni mai mari, (așa cum sunt cele din componenta biomasei), pot interacționa cu cobaltul depus pe un suport prin coordinare, de asemenea datorită prezentei orbitalului d parțial ocupat. Aceste interacțiuni sunt cruciale pentru activitatea catalitică și pot fi reglate prin selectarea corectă a parametrilor de preparare, cum ar fi tipul de suport (în cazul de față utilizarea zeolitului MFI cu mezoporozitate controlată prin metoda de sinteză), conținutul de cobalt, metoda de depunere (impregnarea dovedindu-se potrivită în prezenta invenției) și condițiile termice de sinteză și tratament (selectate în funcție de suportul utilizat și caracteristicile precursorului metalic). Toate acestea constituie elemente de noutate pentru sinteza catalizatorilor prezentați în această invenție. Pentru încărcarea cobaltului în masa zeolitului s-a utilizat o soluție apoasă 5% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, s-a utilizat un volum de 1 ml soluție pentru 1 g de zeolit, timpul de impregnare de 6 h, temperatura camerei. Conținutul de Co încărcat a fost determinat prin absorbție atomică și structura cristalină a catalizatorului prin difracție de raze X. Cantitatea de cobalt încărcat a fost în domeniul 3 la 3,2% (tabelul 3). Zeolitul încărcat cu metal a fost calcinat în aer la 500°C, timp de 4 h, etapa urmată de reducere la 500°C cu un amestec de 10% H_2 în argon, timp de 4 h.

RO 135720 B1

Caracteristicile probelor de catalizatori preparate

Tabelul 3

Proba	Aria de suprafață S _{bet} (m ² /g)	Cantitatea de Co încărcată (%moli)
C0/MFI1	498	3,12
C0/MFI2	501	3,02
C0/MFI3	455	3,20
C0/MFI4	536	3,05
ZSM-5	420	3,17

Analiza suprafeței BET a arătat ca o încărcare cu Co în domeniul 3 la 3,2% a zeolitului a redus aria de suprafață cu 10 până la 20 m²/g.

Piroliza catalitică a șrotului de rapiță utilizând catalizatorii preparați

Ca biomasă a fost utilizat șrotul de rapiță (RS) și pentru piroliză s-a folosit un reactor cu pat fix. Șrotul în formă inițială a fost sub formă de pelete extrudate (0 de 4-6 mm). Peletele extrudate au fost uscate în etuva la 100°C timp de 4 h, pentru a fi îndepărtată umiditatea și apoi peletele extrudate de șrot de rapiță au fost măcinate la particule de dimensiuni mai mici de 0,5 mm și stocate la temperatura camerei într-un desicator conținând CaCl₂. 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 biomasă și catalizator. Pentru piroliza s-au utilizat 10 g de amestec (biomasa-catalizator) la un raport 10:1 părți în greutate. Experimentul a fost repetat de 4 ori pentru fiecare proba. Temperatura de piroliză a fost setată la 650°C, viteza de încălzire până la atingerea temperaturii de piroliză a fost de 20°C/min, un timp piroliza de 20 min la temperatura maximă de 650°C. Producții de piroliză au fost colectați și analizați. S-a constatat că piroliza în prezența catalizatorilor a condus la o descompunere a compușilor oxigenați, constituenți ai biomasei, în compuși cu dimensiuni mai mici și cu conținut redus în oxigen care au pătruns în interiorul porilor catalizatorului și au reacționat la stările active catalitice prin reacții de decarbonilare, dehidratare, deoxigenare, rezultând hidrocarburi ușoare (alifatic și aromatic), CO, CO₂, H₂O. O comparație a distribuției produșilor condensabili pentru fiecare probă este prezentată în tabelul 4.

Distribuția produșilor de piroliză a șrotului de rapiță în prezența zeoliților preparați fără adaos de metal activ catalitic și cu metal activ (cobalt) încărcat

Tabelul 4

Distribuția produșilor (%)	MFI ₁	MFI ₂	MFI ₃	MFI ₄	Co/M FI ₁	Co/M F ₂	Co/M FI ₃	Co/M FI ₄	ZSM T-5
Vapori de piroliză	58,1	59,4	60,3	59,7	60,8	60,3	61,7	61,4	51,9
Cărbune + cocs depus	41,9	40,6	39,7	40,3	39,2	30,7	38,3	38,6	48,1
Compuși aromatici	1,11	1,07	1,01	1,08	1,16	1,18	1,21	1,19	0,98

Eroarea a fost de ± 1,5%

RO 135720 B1

1 Probele de catalizatori Co/MFI₁-Co/MFI₄ au produs mai puțin cărbune și cocs și mai
mulți vapori condensabili decât ZSM-5 comercial. Randamentul de compuși aromatici a fost
3 mai mare pentru Co/MFI₃. Toți catalizatorii mezoporoși au produs cantități mai mici de
cărbune și cocs deus pe catalizator decât zeolitul comercial ZMS-5. Compușii aromaticii
5 detectați au fost în principal benzen, toluen, etilbenzen, xileni, fenol, naftene. Din analiza
rezultatelor obținute reiese ca acești catalizatori pe bază de zeoliți mezoporoși tip MFI
7 preparați conform invenției sunt mai performanți în procesul de piroliză și pot substitui
catalizatorii preparați utilizând zeoliții ZSM-5 comerciali.

RO 135720 B1

Revendicări

1. Catalizatori zeolitici mezoporoși de tipul Me/MFI, **caracterizați prin aceea că** componenta metalică activă este cobaltul (Co), într-o cantitate de la 0,5 la 3,5% moli Co față de conținutul de aluminiu din catalizator, cu o medie a dimensiunilor medie a mezoporilor intercrystalini cuprinsă între 2...5 nm, cu o distribuție a porilor cuprinsă între 1...1,5 nm în lățime, determinată la jumătate din maximului înălțimii, cu o arie a suprafeței specifice BET cuprinsă între 455...556 m²/g, cu o medie a volumului porilor cuprinsă între 0,1...1,0 cm³/g și o medie a volumului de micropori cuprinsă între 0,05...0,2 cm³/g. 3 5 7 9
2. Procedeu de obținere a catalizatorilor conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** cuprinde următoarele etape: amestecarea polimerilor D400 și D4000, la o temperatură de 80...100°C, în concentrație 0,025...0,1 mg/l cu glicidoxi-propil-trimetoxi-silan (GOPTMS), cu menținerea la această temperatură pentru 24 h, obținerea mezoporogenului silanic (MPOS) , funcționalizarea mezoporogenului, cristalizarea fazei zeolitice, spălarea cu etanol a materialului zeolitic rezultat (MFI), uscarea în aer și calcinarea la 600°C, timp de 4 h pentru a îndepărta mezoporogenul, protonarea prin tratarea zeolitului calcinat (MFI) cu o soluție 10% azotat de amoniu, la temperatura de 80°C pentru 12 h, calcinarea zeolitului protonat în aer, la temperatura de 500°C, timp de 4 h, impregnarea acestuia cu o soluție apoasă 5% a precursorul metalic Co(NO₃)₂ · 6H₂O, calcinarea în aer la 500°C, timp de 4 h, reducere la 500°C cu un amestec de 10% H₂ în argon, timp de 4 h, și obținerea catalizatorului Co/MFI. 11 13 15 17 19 21
3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, metalul catalitic activ este cobaltul, soluția de impregnare constând dintr-o soluție apoasă 5% Co(NO₃)₂ · 6H₂O, utilizând un volum de 1 ml soluție pentru 1 g de zeolit, timpul de impregnare de 6 h, la temperatura camerei, cantitatea de cobalt încărcată fiind cuprinsă între 0,5 până la 3,5%. 23 25

(51) Int.Cl.

B01J 29/40 (2006.01);

B01J 29/04 (2006.01);

B01J 20/18 (2006.01)

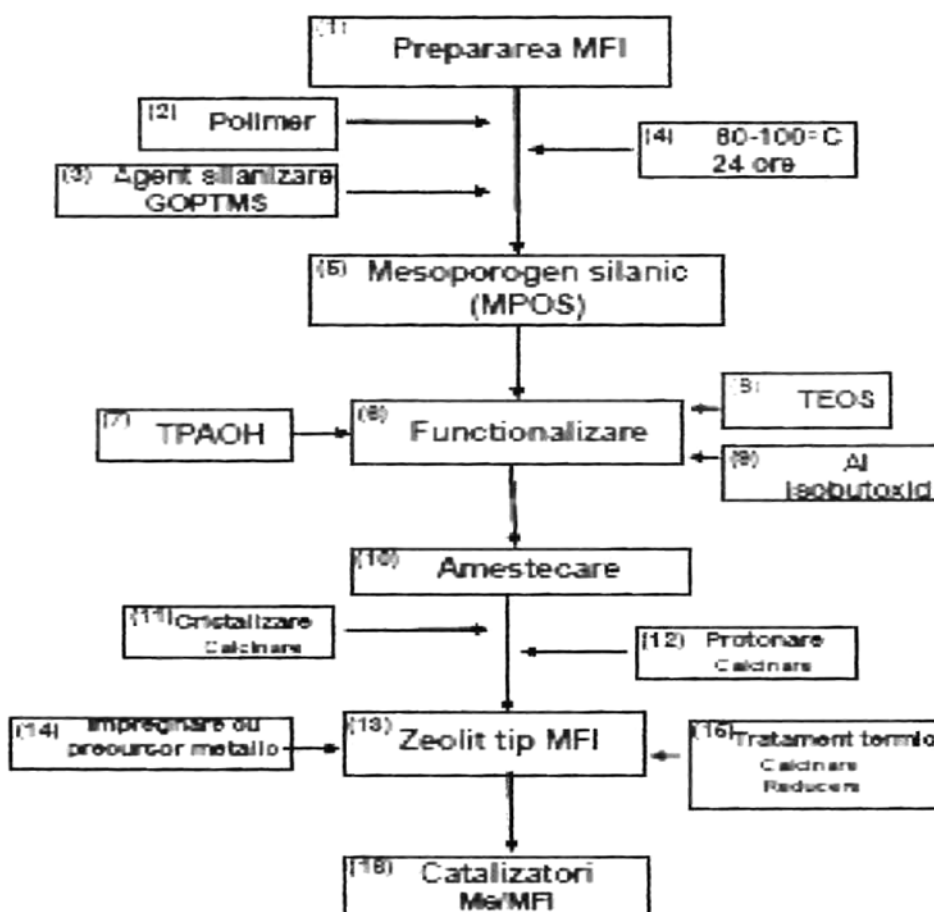


Fig. 1

(51) Int.Cl.

B01J 29/40 (2006.01);

B01J 29/04 (2006.01);

B01J 20/18 (2006.01)

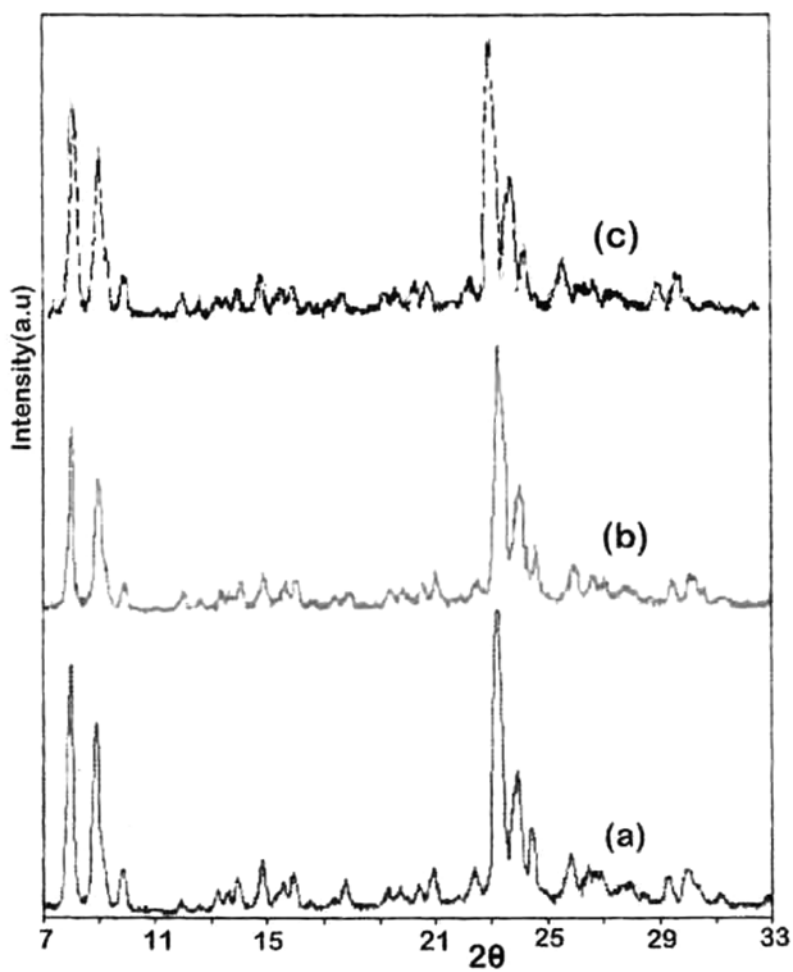


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B01J 29/40 (2006.01);

B01J 29/04 (2006.01);

B01J 20/18 (2006.01)

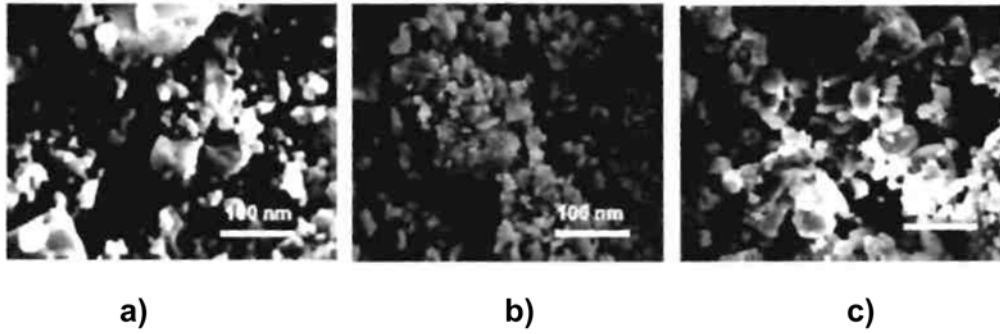


Fig. 3



Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 469/2023