



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00964

(22) Data de depozit: 23.11.2009

(41) Data publicării cererii:
30.06.2011 BOPI nr. 6/2011

(71) Solicitant:

- UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI, BD. BUCUREȘTI NR. 39, PLOIEȘTI, PH, RO;
- UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ BUCUREȘTI, CENTRUL DE TRANSFER TEHNOLOGIC PENTRU INDUSTRIILE DE PROCES, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- ROȘCA PAUL, STR.INDUSTRIEI, NR.61-93, BL.16B, SC.B, AP.34, PLOIEȘTI, PH, RO;
- BOMBOȘ DORIN, CALEA CRÂNGAȘI NR.9, BL.5, ET.5, AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

- MATEI VASILE, STR. DEMOCRAȚIEI NR.92, BL.F, AP.14, PLOIEȘTI, PH, RO;
- DUȘESCU CRISTINA MARIA, STR.MINERVA NR.9, BL.71, SC.A, ET.6, AP.25, PLOIEȘTI, PH, RO;
- POPOVICI DANIELA ROXANA, STR. BĂRCĂNEȘTI NR. 5B, BL. 14C, SC. A, AP. 15, PLOIEȘTI, PH, RO;
- JUGĂNARU TRAIAN, STR. BAHLUIULUI NR. 5, PLOIEȘTI, PH, RO;
- DRAGOMIR RALUCA, STR.BOBÂLNA, NR.103, BL.A5, AP.5, PLOIEȘTI, PH, RO;
- BUMBAC GHEORGHE, STR.AGATHA BĂRSESCU, NR.14, BL.V29, SC.2, ET.1, AP.26, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- BOMBOȘ MIHAELA MARIANA, CALEA CRÂNGAȘI, NR.9, BL.5, ET.5, AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- VASILIEVICI GABRIEL, STR. AZURULUI NR. 3, BL. 114A, SC. C, ET.8, AP. 158, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) CATALIZATOR DE REFORMARE A BIOALCOOLILOR ȘI
PROCEDEU DE OBTINERE A HIDROGENULUI FOLOSIND
ACEST CATALIZATOR

(57) Rezumat:

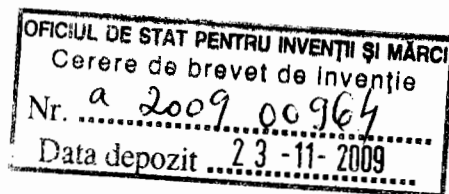
Invenția se referă la un catalizator bimetalic, utilizat pentru reformarea bioalcoolilor cu conținut ridicat de apă. Catalizatorul conform invenției conține un suport de mordenit modificat cu 1...3% Cu, în timpul procesului

de recristalizare, și 1...10% Co sau 0,2...3% Ru.

Revendicări: 2
Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Catalizator de reformare a bioalcoolor si procedeu de obținere a hidrogenului folosind acest catalizator

Invenția se referă la un catalizator bimetalic de reformare a bioalcoolor, pe suport de mordenit, si la un procedeu de reformarea cu abur a bioalcoolor pe acest catalizator în vederea obținerii hidrogenului.

Hidrogenul alaturi de biocombustibili ca etanol, metanol biodiesel reprezintă principalii combustibili alternativi. La ora actuală, aproximativ 95% din necesarul de hidrogen este obținut prin prelucrarea produselor petroliere, motiv pentru care devin deosebit de interesante tehnologiile de obținere a hidrogenului prin prelucrarea catalitică a compușilor oxigenați preparați din surse regenerabile.

Hidrogenul poate fi obținut prin tehnologii relativ simple, ecologice, pornind de la materii prime regenerabile, disponibile în cantități însemnate. Practic, toți derivații din biomasă pot fi utilizați drept materii prime, aceasta incluzând biocombustibili lichizi (bioetanol), produse secundare de la obținerea biodieselului (glicerina), componente rezultate din procesul de prelucrare a biomasei (alcooli, acizi grași), ca si biomasa direct (amidon, celuloză).

Avantajele folosirii bioetanolului, un amestec de etanol și apă, pentru obținerea hidrogenului constau în caracterul regenerabil și larga disponibilitate a acestei materii prime, în faptul că spre deosebire de metanol, bioetanolul nu este toxic, și, spre deosebire de produsele petroliere, nu conține sulf care ar otrăvi catalizatorii de reformare. În plus, procesul de obținere de hidrogen este considerat neutru din punct de vedere al emisiilor de dioxid de carbon pentru faptul că dioxodul de carbon produs prin fermentație și reformare poate fi utilizat la creșterea biomasei, considerându-se astfel închis ciclul carbonului. Etanolul bioderivat este de regulă produs sub forma unei soluții apoase conținând între 8 și 12% masă etanol, putând fi convertit în hidrogen care să alimenteze pile de combustie în scopul producerii de electricitate. Deoarece apa este necesară ca materie primă pentru reformarea etanolului în scopul obținerii unui flux de gaze bogat în hidrogen, iar excesul de apă reduce monoxidul de carbon, un astfel de proces poate permite utilizarea etanolului bioderivat, fără a mai fi necesară distilarea acestuia. Acest aspect este deosebit de important din punct de vedere economic, deoarece purificarea etanolului la cca. 90-95% este costisitoare datorită formării azeotropului apă-etanol.

Transformarea directă a etanolului diluat cu apă în hidrogen, fără a mai fi necesar să se recurgă la distilarea azeotropă energofagă, poluantă, și fără obținerea produselor secundare indezirabile ce rezultă din procesele actuale ar constitui o soluție economică de utilizare a biomasei ca sursa de energie regenerabilă.

Un procedeu de reformare cu abur a alcoolilor inferiori în vederea obținerii hidrogenului recomanda domeniul de temperaturi cuprinse între 400 și 600°C, purificarea fazei gazoase bogate în hidrogen fiind asigurată de etapă de oxidare selectivă [Brevet US 2003/0022950].

Într-un alt procedeu se obține hidrogen prin reformarea etanolului cu vapori de apă la temperaturi cuprinse între 300 și 800°C, în prezența oxigenului, pe un catalizator pe bază de Ni și Cu [Brevet WO 01/00320].

Un alt procedeu de obținere a hidrogenului de puritate ridicată din etanol din biomasă combină reacțiile de reformare și de oxidare a etanolului (așa – numitul proces autoterm). Pentru acest procedeu, conținutul de etanol în alimentare trebuie să fie cuprins între 50 și 60% [Brevet WO 99/61369].

Un alt procedeu de obținere a hidrogenului din compuși oxigenați face apel la catalizatori pe bază de metale din grupa a VIII. Temperatura de lucru indicată este cuprinsă între 100 și 400°C [Brevet US 2003/0099593].

Obținerea hidrogenului de înaltă puritate este realizată, conform unui alt procedeu, prin reformarea alcoolilor ce conțin cel puțin doi atomi de carbon în moleculă sau a altor compuși oxigenați din familia glicerinei, sau a amestecurilor din cele două tipuri de compuși, la temperaturi cuprinse între 150 - 250°C [Brevet US 20050244329] sau la temperaturi cuprinse între 130 - 200°C, în prezența catalizatorilor suportați, pe bază de rhodiu [Brevet US 7255848 B2].

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția constau în sinteza unui catalizator ce conține două metale depuse pe un suport de tip mordenit, care să îmbunătățească procesul de reformare a bioetanolului obținut din biomasă și elaborarea unui procedeu de obținere a hidrogenului de puritate ridicată prin reformarea bioetanolului pe acest catalizator.

Catalizatorul de reformare a bioalcoolilor, conform invenției, conține două metale depuse pe suport, primul metal având rolul de a favoriza procesul de dehidrogenare, iar cel de-al doilea având rolul de a diminua temperatura la care are loc procesul de reformare a bioetanolului. Metalele recomandate sunt cele din grupele I și VIII.

Noul material catalitic sintetizat, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- permite obținerea gazelor cu conținut ridicat de hidrogen, cu randamente foarte mari pentru acest component;
- permite folosirea unor materii prime din surse regenerabile, fără a fi necesare etape suplimentare de purificare a acestora;
- reduce emisiile de dioxid de carbon.

Se dau trei exemple de realizare a catalizatorului conform invenției și de testare a acestuia în procesul de reformare a bioetanolului, în legătură și cu figurile care reprezintă:

Fig 1.- Rezultatele cromatografice pentru testarea catalizatorului de Cu – Ru;

Fig. 2. Rezultatele cromatografice pentru testarea catalizatorului de Cu – Co;

Fig. 3. Rezultatele cromatografice pentru testarea catalizatorului de Cu.

Exemplul 1.

Suportul catalitic de tip MOR-Cu liat cu alumina, se prezintă sub formă de extrudate și a fost preparat prin liere cu acid azotic de concentrație 10 %, într-un malaxor de inox, urmată de profilarea sub formă de extrudate a pastei rezultate prin malaxare, apoi uscarea și calcinarea acestor extrudate. Precursorii solizi folosiți au fost MOR-Cu/alumina, în raport masic 1/1. Agentul de liere a fost o soluție apoasă 10% HNO₃, 0,55cm³ sol./g solid. Suportul a fost malaxat timp de 80 min, uscat la etuvă la 120°C timp de 6 ore și apoi calcinat la 650°C timp de 6 ore. Conținutul de Cu a fost de 2%. Caracterizarea suportului preparat este redat în tabelul 1.

Într-un balon adaptat la un rotavapor se impregnează suportul catalitic cu o soluție de RuCl₃, utilizând metoda umplerii porilor. Cantitatea de soluție de impregnare a fost stabilită în urma determinării capacității de absorbție a suportului catalitic, astfel încât încărcarea catalizatorului cu Ru sa fie 1% față de masa catalizatorului. După impregnare, catalizatorul rezultat este uscat și calcinat. Uscarea catalizatorului preparat s-a realizat în etuvă la temperatura de 105 - 120 °C, iar calcinarea s-a realizat într-un cuptor la temperatura de 550 °C, în atmosferă statică, timp de 5 ore.

Catalizatorul preparat a fost activat la 3-5 atm, 450°C, în curent de hidrogen la un debit de 3 ml/min, timp de 6 ore. Catalizatorul a fost testat în reacția de reformare a bioetanolului într-un reactor de inox, în sistem continuu, la presiune atmosferică și temperatură de 400°C. Evaluarea performanțelor catalizatorilor s-a realizat prin determinarea conversiei etanolului, a randamentului în hidrogen, în bioxid de carbon și în metan. Conversia etanolului a fost determinată pe baza conținutului de etanol al fazei lichide prelevate din vasul separator (determinat cromatografic), ca fiind raportul dintre cantitatea de etanol transformat și cantitatea de etanol introdus în reacție, iar randamentul în hidrogen, bioxid de carbon și metan au fost determinate prin analiza gaz-cromatografică a fazei gazoase prelevate din vasul separator cu ajutorul cromatografului de proces. Rezultatele testelor catalitice sunt prezentate în tabelul 2. Se constată conversia totală a etanolului și lipsa metanului în gazele rezultate din procesul de reformare.

Tabel 1. Aciditatea totală și distribuția acidității pentru suportul MOR-Cu liat cu alumina

Nr.crt	Caracteristica	Suport proaspăt	
1	Aciditate totală (mechiv. NH ₃ /g cat.)	Temperatura, (°C)	0.61
2	Variația acidității cu temperatura (mechiv.NH ₃ /g cat.)	200 ⁰ C	0.59
		250 ⁰ C	0.55
		300 ⁰ C	0.47
		350 ⁰ C	0.42
		400 ⁰ C	0.37
		450 ⁰ C	0.32
		500 ⁰ C	0.27
3	Număr total centri acizi/g catalizator	3,69 * 10 ²⁰	
4	Distribuția centrilor acizi (%)	Centri acizi tari	52
		Centri acizi medii	44
		Centri acizi slabi	4

Exemplul 2.

Suportul catalitic de tip MOR-Cu liat cu alumină, preparat conform exemplului 1, este impregnat cu soluție de azotat de cobalt, utilizând metoda umplerii porilor, cantitatea de soluție de impregnare fiind stabilită astfel încât încărcarea catalizatorului cu Co să fie de 7% față de masa catalizatorului. Ulterior catalizatorul este supus aceluiași program de condiționare și de testare ca cel descris în exemplul 1. Rezultatele testelor catalitice sunt prezentate în tabelul 2. Scaderea conversiei etanolului este nesemnificativă, dar se constată scderea randamentului în hidrogen precum și a gradului de puritate al acestuia, față de cel rezultat în cazul folosirii catalizatorului promotat cu Ru.

Exemplul 3.

Un volum de 80 cm³ suport catalitic de tip MOR – Cu a fost testat în procesul de reformare a etanolului într-un reactor de inox, în sistem continuu, la presiune atmosferică și temperatură de 400°C. Evaluarea performanțelor catalizatorilor s-a realizat prin determinarea conversiei etanolului, a randamentului în hidrogen, în bioxid de carbon și în metan. Rezultatele testelor catalitice sunt prezentate în tabelul 2. S-a constatat o scădere ușoară a conversiei etanolului, un randament în hidrogen ceva mai mic decât în cazul catalizatorilor promotați cu Ru sau Co, concomitent cu creșterea conținutului de dioxid de carbon și de metan în gazele rezultate din proces.

Tabel 2. Reformarea soluției apoase de etanol pe catalizator

Nr. crt.	Catalizator	Temperatura, °C	Debit sol 7% etanol	Volum catalizator cm ³	Conversia etanolului, %	Randament în hidrogen, %	Randament în CO ₂ , %	Randament în CH ₄ , %
1.	2%Cu+1%Ru pe mordenit;	400	2	80	100	82.72	2.65	0
2.	2% Cu +7%Co pe mordenit;	400	2	80	99.9	79.84	1.27	0
3.	2% Cu pe mordenit;	400	2	80	99.8	78.26	2.59	2.11

REVENDICARI

1. Catalizator de tip bimetalic, suportat pe mordenit modificat cu Cu în timpul procesului de cristalizare, (conținut de Cu cuprins între 1 – 3%), ce conține Co între 1-10 % sau Ru 0,2 - 3%, pentru reformarea bioalcoolilor.
2. Procedeu de obtinere a hidrogenului prin reformarea bioalcoolilor pe catalizatorul propus, caracterizat prin aceea ca decurge la temperaturi de 350 °C – 750 °C si la presiuni de 1-50 atm.

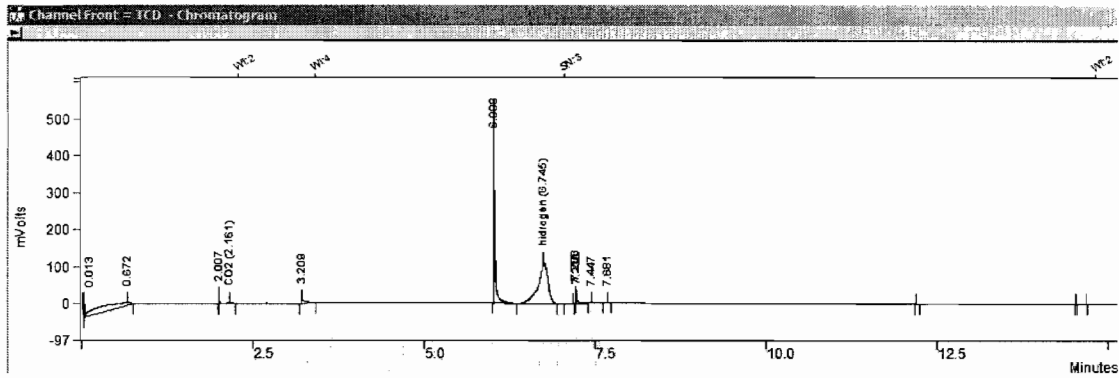


Fig 1.- Rezultatele cromatografice pentru testarea catalizatorului de Cu - Ru;

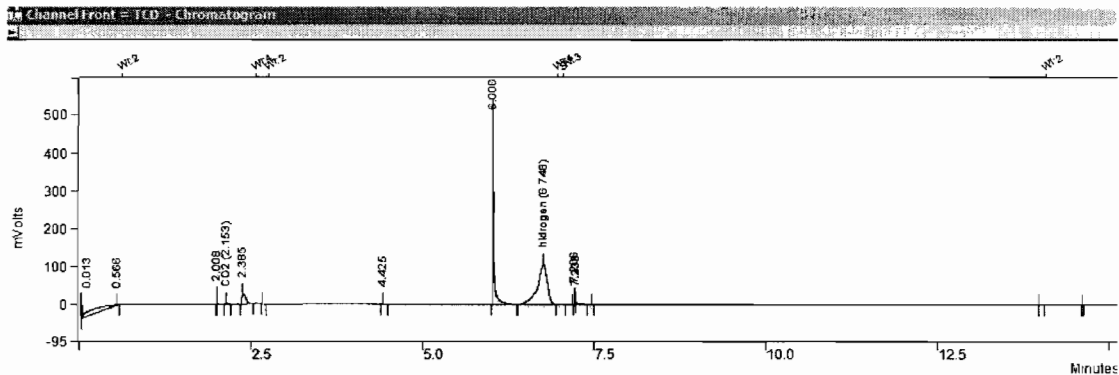


Fig 2. Rezultatele cromatografice pentru testarea catalizatorului de Cu - Co;

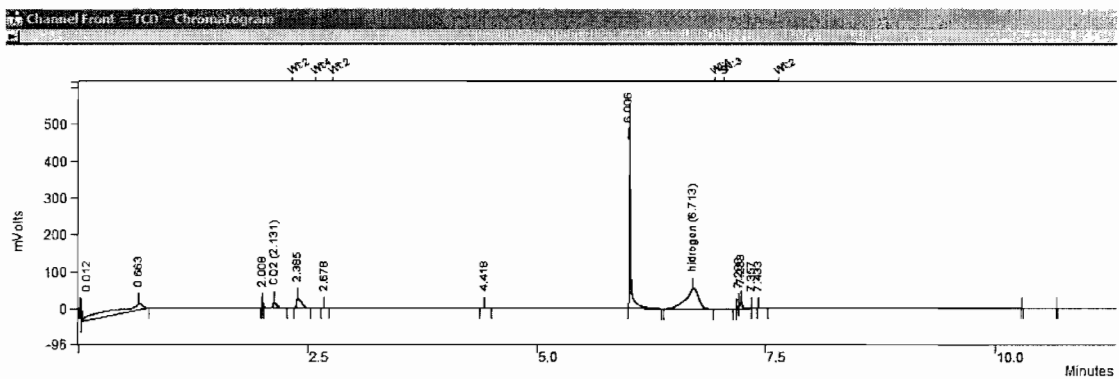


Fig 3. Rezultatele cromatografice pentru testarea catalizatorului de Cu.