



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00964**

(22) Data de depozit: **23.11.2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.11.2013** BOPI nr. **11/2013**

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

(73) Titular:

- UNIVERSITATEA PETROL - GAZE DIN PLOIEȘTI, BD. BUCUREȘTI NR.39, PLOIEȘTI, PH, RO;
- UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" BUCUREȘTI - CENTRUL DE TRANSFER TEHNOLOGIC PENTRU INDUSTRIILE DE PROCES, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, 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.16 B, SC.B, AP.34, PLOIEȘTI, PH, RO;
- BOMBOȘ DORIN, CALEA CRÂNGAȘI NR.9, BL.5, SC.1, ET.5, AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

- MATEI VASILE, STR.DEMOCRATIEI NR.92, BL.F, AP.14, PLOIEȘTI, PH, RO;
- DUȘESCU CRISTINA MARIA, STR.MINERVA NR.9, BL.71, ET.6, AP.25, PLOIEȘTI, PH, RO;
- POPOVICI DANIELA ROXANA, STR.BĂRCĂNEȘTI NR.5 B, BL.14 C, SC.A, AP.15, PLOIEȘTI, PH, RO;
- JUGĂNARU TRAIAN, STR.BAHLUIULUI NR.5, PLOIEȘTI, PH, RO;
- DRAGOMIR RALUCA, STR.BOBĂLNA NR.103, BL.A 5, AP.5, PLOIEȘTI, PH, RO;
- BUMBAC GHEORGHE, STR. AGATHA BĂRSESCU NR.14, BL.V 29, SC.2, ET. 1, AP.26, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- BOMBOȘ MIHAELA MARIANA, CALEA CRÂNGAȘI NR.9, BL.5, SC.1, ET.5, AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- VASILIEVICI GABRIEL, STR.AZURULUI NR.3, BL.114 A, SC.C, ET.8, AP.158, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- WO 01/00320 A1; WO 2009/001632 A1;
US 2007/0092435 A1

(54) **CATALIZATOR PENTRU REFORMAREA BIOALCOOLILOR**



RO 126377 B1

1 Invenția se referă la un catalizator bimetalic de reformare a bioalcoolilor, pe suport
de mordenit, și la un procedeu de reformare cu abur a bioalcoolilor pe acest catalizator în
3 vederea obținerii hidrogenului.

 Hidrogenul alături de biocombustibili ca etanol, metanol biodiesel reprezintă principalii
5 combustibili alternativi. La ora actuală, aproximativ 95% din necesarul de hidrogen este
obținut prin prelucrarea produselor petroliere, motiv pentru care devin deosebit de
7 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
9 materii prime regenerabile, disponibile în cantități însemnate. Practic, toți derivații din
11 biomasă pot fi utilizați drept materii prime, aceasta incluzând biocombustibili lichizi
(bioetanol), produse secundare de la obținerea biodieselului (glicerina), componente
13 rezultate din procesul de prelucrare a biomasei (alcooli, acizi grași), ca și biomasa direct
(amidon, celuloză).

 Avantajele folosirii bioetanolului, un amestec de etanol și apă, pentru obținerea
15 hidrogenului constau în caracterul regenerabil și larga disponibilitate a acestei materii prime,
17 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
19 de obținere a hidrogenului este considerat neutru din punct de vedere al emisiilor de dioxid
de carbon pentru faptul că dioxidul de carbon produs prin fermentație și reformare poate fi
21 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%
23 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
25 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
27 a mai fi necesară distilarea acestuia. Acest aspect este deosebit de important din punct de
vedere economic, deoarece purificarea etanolului la circa 90-95% este costisitoare datorită
29 formării azeotropului apă-etanol.

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

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

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

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

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

RO 126377 B1

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 [US 20050244329] sau la temperaturi cuprinse între 130 - 200°C, în prezența catalizatorilor suportați, pe bază de rodiu [US 7255848 B2].

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este sinteza unui catalizator care să permită obținerea hidrogenului prin reformarea bioalcoolilor cu un randament îmbunătățit.

Catalizatorul de reformare a bioalcoolilor, conform invenției, elimină dezavantajele catalizatorilor cunoscuți prin aceea că este constituit dintr-un suport de mordenit modificat cu cupru, cantitatea de cupru fiind de 1...3 %, care este ulterior impregnat cu cobalt 1...10% sau ruteniu 0,2...3%.

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 în continuare trei exemple de realizare a catalizatorului conform invenției și de testare a acestuia în procesul de reformare a bioetanolului, în legătură și cu fig. 1...3, 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 alumină, 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, uscarea și apoi calcinarea acestor extrudate. Precursorii solizi folosiți au fost MOR-Cu/alumină, în raport masic 1/1. Agentul de liere a fost o soluție apoasă 10% HNO₃, 0,55 cm³ sol/g solid. Suportul a fost malaxat timp de 80 min, uscat la etuvă la 120°C timp de 6 h și apoi calcinat la 650°C timp de 6 h. Conținutul de Cu a fost de 2%. Caracterizarea suportului preparat este prezentată în tabelul 1.

Într-un balon adaptat la un rotavapor se impregnează suportul catalitic cu o soluție de RuCb, 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 să 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 h.

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 h. 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 prelevată 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.

Aciditatea totală și distribuția acidității pentru suportul MOR-Cu liat cu alumină

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°C	0,59
		250°C	0,55
		300°C	0,47
		350°C	0,42
		400°C	0,37
		450°C	0,32
		500°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. Scăderea conversiei etanolului este nesemnificativă, dar se constată scăderea 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.

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

RO 126377 B1

Revendicări

- | | |
|---|--------|
| | 1 |
| 1. Catalizator pentru reformarea bioalcoolilor de tip bimetalic pe suport zeolitic, caracterizat prin aceea că este constituit dintr-un suport de mordenit modificat cu cupru, cantitatea de cupru fiind de 1...3%, care este ulterior impregnat cu cobalt 1...10% sau ruteniu 0,2...3%. | 3
5 |
| 2. Catalizator conform revendicării 1, utilizat în procesul de obținere a hidrogenului prin reformarea catalitică a bioalcoolilor. | 7 |

