



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00065

(22) Data de depozit: 27.01.2010

(41) Data publicării cererii:
30.09.2011 BOPI nr. 9/2011

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN
PLOIEȘTI, BD. BUCUREȘTI NR. 39,
PLOIEȘTI, PH, RO;
• ZECASIN S.A.,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202,
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:
• MATEI VASILE, STR. DEMOCRAȚIEI
NR.92, BL.F, AP.14, PLOIEȘTI, PH, RO;

• JUGĂNARU TRAIAN, STR. BAHLUIULUI
NR. 5, PLOIEȘTI, PH, RO;
• BOMBOȘ DORIN, CALEA CRÂNGAȘI
NR.9, BL.5, ET.5, AP.30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BORCEA ANCA FLORENTINA,
STR.BRUMĂRELELOR, NR.3, BL.120,
SC.D, AP.66, PLOIEȘTI, PH, RO;
• MARINESCU CĂTĂLINA,
INTRAREA CAZĂRMII, NR.6, BL.155C,
AP.3, PLOIEȘTI, PH, RO;
• GANEA RODICA,
ȘOS. ȘTEFAN CEL MARE NR. 38 BL. 30A
SC. B AP. 68, BUCUREȘTI, B, RO;
• BOMBOȘ MIHAELA MARIANA,
CALEA CRÂNGAȘI, NR.9, BL.5, ET.5,
AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) CATALIZATOR DE CONVERSIE A ETANOLULUI LA ALCANI
ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A HIDROCARBURILOR
ALIFATICE C3-C4 PE ACEST CATALIZATOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator și la un procedeu de obținere a unor alcani C₃-C₄ care utilizează acest catalizator. Catalizatorul conform invenției este de tip zeolitic modificat ZSM-5, îmbogățit în alumină, simplu sau dublu promotat cu zinc. Procedeu conform invenției constă din contactarea bioetanolului provenit din biomasă cu catalizatorul modificat la o temperatură de

450°C, o presiune de 4 bari, în prezența hidrogenului la un debit de 40 ml/h și o viteză volumară de 0,5 h⁻¹, din care rezultă peste 40% fracție C₃ și 28...30% fracție C₄.

Revendicări: 2
Figuri: 1



Catalizator de conversie a etanolului la alcani si procedeu de obtinere a alcanilor C3 - C4 pe acest catalizator

Inventia se refera la un procedeu de conversie a etanolului la alcani si procedeu de obtinere a alcanilor C3 - C4 pe acest catalizator.

Utilizarea surselor alternative de energie si valorificarii lor superioare este un deziderat actual. Elaborarea unui procedeu de conversie a bioetanolului la hidrocarburi alifactice inferioare, preponderent propan, butan si izobutan vine in intampinarea acestui deziderat. Conversia etanolului ca si a metanolului la hidrocarburi, pe catalizatori zeolitici, a fost studiata intens, ca o consecinta a crizei petrolului si ca o alternativa posibila pentru hidrocarburi din petrol fosil.

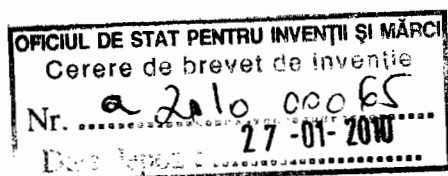
Obiective: necesitatea diversificarii direcțiilor de valorificare a bioetanolului, produs al biotehnologiilor bazate pe resurse regenerabile, realizarea de sisteme catalitice de tip zeolitic proiectate pentru conversia etanolului la hidrocarburi de diferite clase (aromatice și alifactice).

Evolutia rezervelor de resurse energetice fosile din ultima vreme precum si masurile suplimentare de protectie a mediului impuse de modificarile grave ale climei in ultima perioada, impun atat controlul emisiilor poluante care actioneaza asupra echilibrului natural (ex. emisiile de gaze de sera precum CO₂) cat si optimizarea consumului de combustibili fosili corelat cu intensificarea cercetarilor privind identificarea de combustibili alternativi.

Printre sursele regenerabile un loc important il reprezinta biomasa, care contribuie la corectarea ciclul natural al carbonului; o cale de valorificare a biomasei este aceea de obtinere a bioalcoholilor, in special prin diversificarea resurselor nealimentare si eliminarea treptata a bioresurselor alimentare (biocombustibili de generatia a 2-a).

In deceniile trecute o sursa de hidrocarburi alternativa a constituit-o conversia catalitica a metanolului. Directia actuala se axeaza pe conversia catalitica a bioetanolului. Catalizatorii cunoscuti a fi studiati in conversia bioetanolului la hidrocarburi sunt de tip zeolitici modificati.

Astfel, un procedeu de obtinere a hidrocarburilor cu puncte de fierbere apropiate de ale benzinei constă în contactarea vaporilor de etanol cu un catalizator



zeolitic bifuncțional în prezența apei. Catalizatorul promovează deopotrivă dehidrogenarea etanolului la intermediari și recombinarea acestora în hidrocarburi de la C1 la C10. Micșorarea sau creșterea conținutului de apă, conduce, corespunzător, la modificarea randamentului în hidrocarburi gazoase [United States Patent 4621164].

Intr-un alt procedeu, se obțin hidrocarburi aromatice cu temperaturi de fierbere apropiate de ale benzinei din alcoolii inferiori – metanol, etanol și propanol – Procesul decurge în două trepte: în prima treaptă alcoolul este transformat în prezența unui catalizator de condensare pentru a se obține un produs de reacție conținând compuși alifatici deshidratați și apă. În etapa următoare acesta este catalizat de un catalizator zeolitic cu un raport Si/Al de cel puțin 12 și transformat în hidrocarburi cu temperaturi de fierbere apropiate de ale benzinei, în mare parte hidrocarburi aromatice [United States Patent 3928483].

Un alt procedeu îl constituie conversia unui amestec organic alcătuit în special din metanol, dimetileter și apă (în raport molar de 0,25/1 în hidrocarburi bogate în etilenă și propilenă în prezența unui catalizator zeolitic de tipul erionit ofretit (aluminosilicați cristalini) [United States Patent 4079095].

Un alt procedeu de obținere a hidrocarburilor din alcoolii inferiori îl constituie și obținerea olefinelor inferioare din metanol și etanol. Industria petrochimică folosește deja procedee de transformare a compușilor oxigenați în olefine (OTO) în prezența siutelor moleculare. Procedeu prezentat prevede o primă treaptă de obținere a metanolului din gaz de sinteză, apoi trecerea acestuia împreună cu gaz de sinteză într-o altă treaptă pentru producerea etanolului. Metanolul și etanolul sunt apoi direcționate către OTO pentru conversia lor în etilenă și propilenă. Olefinele ușoare sunt extrem de valoroase pentru petrochimie, fiind materii prime pentru obținerea diefritelor produse petrochimice (clorură de vinil, etilenoxid, etil benzen, propilenoxid, acrilonitril, etc) [US Patent 7196239].

Toate aceste procedee se utilizează pentru obținerea de hidrocarburi - în special aromatice și olefinice – din alcoolii inferiori.

Problema tehnică pe care o rezolva inventia constă în obținerea de hidrocarburi alifatiche C3-C4-iC4 pe un catalizator zeolitic specific.

Acest amestec poate fi utilizat si pentru înlocuirea agentilor frigorifici pe baza de fluor si clor, evitandu-se astfel contribuțiile la distrugerea stratului de ozon.

In functie de structura zeolitului si de diferitele componente introduse in sistemul catalitic conversia poate fi dirijata spre obtinerea de hidrocarburi alifatiche. La conversia bioetanolului pe catalizatori de tip zeolitic se pot obține deci hidrocarburi alifatiche, din care fractia propan – butan - izobutan va fi valorificata in tehnica frigului si petrochimie.

Este important efectul prezentei apei in ponderi importante in bioetanol si efectul concentratiei acesteia asupra reactiei de conversie a etanolului pe seturi de catalizatori cu structuri si texturi diferite.

Se dau patru exemple de realizare a procedurii conform inventiei in legatura si cu figurile care reprezinta:

Fig 1. Difractograma RX a zeolitului Zn-ZSM-5 in forma rezultata in urma sintezei

Fig. 2. Variația fracției C3-C4 cu debitul de hidrogen din alimentare.

Exemplul 1.

Obtinerea catalizatorului.

Prepararea catalizatorilor ZSM-5 simpli si dublu promotati cu Zn

Îmbunătățirea performanțelor catalitice si a proprietăților fizice se poate realiza prin promovarea catalizatorilor.

Avantajele obtinute sunt :

- cresterea stabilitatii structurii cristaline;
- reducerea sensibilitatii la otravirea cu apa sau compusi cu sulf;
- flexibilitatea procesului de conversie fata de materia prima;
- dubla promovare cu Zn, pe zeoliti cu raport variabil Si/Al permite obtinerea de catalizatori cu activitate controlata.

Prepararea catalizatorului dublu modificat cu zinc s-a realizat in doua etape:

- dupa sinteza zeolitului promotat, acesta se impregneaza cu o sare de Zn solubila in apa, in proportie de 0,8% greutate Zn raportat la zeolit ;

- catalizatorul extrudat cu alumina, promotat in faza de cristalizare, se impregneaza cu o sare de Zn solubila in apa, in proportie de 0,85% greutate Zn;
- dupa sinteza zeolitului promotat, acesta se inglobeaza in matricea de alumina modificata cu concentratii de Zn care variaza de la 0% la 4% (adaos de acetat de zinc in compozitia amestecului de sinteza a zeolitului care urmeaza sa fie supus tratamentului hidrotermal; adaos de acetat de zinc in matricea de alumina, la prepararea pastei pentru extrudare.

Catalizatorul modificat cu Zn^{2+} s-a uscat la $110^{\circ}C$ si s-a calcinat in curent de aer la temperatura de $550-575^{\circ}C$, timp de 4 ore.

Tabelul 1. Sinteza zeolitilor dublu promotati

Nr. crt.	Compozitie	Conditii de sinteza	Randament in gaze (%)
1.	$SiO_2/Al_2O_3=40-125$ Zn/Al in zeolit=0-1,0 Zn in matrice=0-4%	Zeolitul promotat cu Zn se inglobeaza in matricea modificata	13-68
2.	$SiO_2/Al_2O_3=40-125$ Zn = 0,5-5%	Zeolitul promotat se impregneaza cu Zn	10-56
3.	$SiO_2/Al_2O_3=40-125$ Zn = 0,5-5%	Catalizatorul promotat la cristalizare se impregneaza cu Zn	10-60

Etapele de prelucrare zeolitilor promotati sunt similare celor din procesul de preparare al zeolitilor H-ZSM-5:

- centrifugarea suspensiei rezultate in urma cristalizarii;
- spalarea cu apa demineralizata, urmata de centrifugare;
- uscarea produsului spalat la temperatura de $100-110^{\circ}C$.

ZSM – 5 modificat cu Zn

Caracteristici componenta zeolitica:

- structura cristalografica zeolit : ZSM -5;
- raport molar SiO_2 / Al_2O_3 : 125

- raport HDA/SiO₂ : 0,24;
- grad de cristalizare, %: 90
- dimensiuni cristalite, microni : 1.5x2.4x7.5;

Caracteristici catalizator:

- zeolit ZnHZSM-5: 62%;
- matrice Al₂O₃: 33%;
- extrudate cu diametrul de 2.5 mm si lungimea de 3 -6 mm;
- suprafata specifica: 140 – 240 m²/g;
- densitate in vrac: 0.5 g/cm³;

Catalizatorul zeolitic utilizat in pilot are cu continut ridicat de siliciu exprimat printr-un raport SiO₂/Al₂O₃ 125 dublu modificat cu Zn, in procesul de cristalizare a zeolitului si dupa sinteza, prin impregnare sau schimb ionic

Preparare :

La 2900 litri apa deionizata, incarcata intr-o autoclava cu agitare de 5000 litri se adauga 570 kg silico-alumina cu raport SiO₂/Al₂O₃ = 125, 200 kg hexametilen diamina topita si 20 kg acetat de zinc dizolvat in 100 litri apa. Se corecteaza pH-ul suspensiei cu solutie NaOH 50% la valoarea 12.2-12.3, se incalzeste la 172-174 °C, sub agitare, timp de 48 de ore. Presiunea in autoclava urca la 8.5-9.5 at. Dupa 48 de ore se raceste la 60 °C si zeolitul se separa prin centrifugare, se spala cu apa deionizata pana la pH 9.5-10, se usuca in uscator la 120 °C timp de 24 ore si se calcineaza in cuptor cu mufa la 580 °C timp de 10 ore.

250 kg din zeolitul obtinut cu structura MFI, fara impuritati, se suspenda cu 2000 litri solutie azotat de amoniu 10%, in apa, intr-un vas cu agitare, la 95 °C, timp de 2 ore. Operatia se repeta de doua ori.

Forma amoniu a zeolitului dupa centrifugare se spala cu 7000 litri apa deionizata; suspensia de zeolit spalat se centrifugheaza si zeolitul se usuca la 120 °C timp de 12 ore.

Zeolitul in forma rezultata in urma sintezei a fost analizat prin difractie de raze X.

Reteaua MFI are o structura particulara, caracterizata printr-un sistem tridimensional de canale care se intersecteaza, formate din inele de 10 membri avand dimensiuni 0.51x0.55 nm, respectiv 0.54x0.56 nm. Aceasta particularitate structurala ii confera

zeolitului ZSM-5 proprietati unice de difuzie si selectivitate. 100 kg din acest zeolit uscat se amesteca intr-un malaxor cu 85 kg pulbere atomizata de alumina hidratata cu 66% Al₂O₃ si se adauga 20 kg acetat de zinc dizolvate in 130 litri acid azotic 12%. Dupa 1.5 ore de malaxare pasta rezultata este extrudata sub forma de cilindri cu diametrul de 2.5 mm si lungimea de 3-6 mm. Extrudatele dupa uscare sunt calcinate in curent de aer, in cuptor vertical, timp de 4 ore, la 550 °C.

Tabelul 2. Caracteristicile catalizatorilor dublu promotati cu Zn

Catalizator	Componenta zeolitica	Matrice	Adaos modificador	Compozitie catalizator
CZ ₁	Zn, H-ZSM-5	Al ₂ O ₃	Zn ²⁺ , la sinteza zeolitului Zn ²⁺ , in matrice	62% zeolit 33% Al ₂ O ₃ 5% ZnO

In cazul zeolitului sintetizat in prezenta de Zn²⁺ se pastreaza aceeasi structura de tip MFI, bine cristalizata. Prezenta Zn²⁺ in structura zeolitului are ca efect usoara scadere a intensitatilor relative a maximelor de la unghiuri mici (figura 1).

Exemplul 2.

În instalația de testare a catalizatorilor pentru conversia bioetanolului se introduce catalizatorul zeolitic de tipul Zn-ZSM-5 (35 cm³) și după stabilizarea condițiilor de operare (temperatura 450C și presiunea 4 bar) se introduce amestecul etanol-apă (bioetanolul) din biureta de alimentare cu o viteză volumară de 0,5 h⁻¹. Experimentarile privind testarea catalizatorului de tip ZSM-5 modificat s-au efectuat în prezență de hidrogen și au avut ca scop studiul influenței debitului de hidrogen. Utilizarea hidrogenului in aceste experimente a avut ca scop deplasarea, in masura posibilitatilor, a distributiei produselor de reactie de la olefine spre alcani. Debitul de hidrogen a fost de 20 ml/h.

Produsii de reactie studiatii au fost cei aflati in stare gazoasa la iesirea din reactor, dupa ce acestia au fost prelucrati dupa racire si condensarea fazei lichide. Analiza produsilor de reactie gazosi s-a facut cu un gaz-cromatograf TCD, eluent He.

S-a constatat formarea unor cantitati mici de produse lichizi, in special apa.

Tabelul 3. Date privind conditiile de reactie si compozitia produsilor gazosi (%vol), la conversia bioetanolului pe catalizatorul Zn-ZSM-5, la $p = 4$ bar, $\omega = 0,5 \text{ h}^{-1}$, si $T = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($V_{ZR} = 35 \text{ cm}^3$), $H_2 = 20 \text{ l/h}$

Compozitie produs gazos	H_2+C_1	C_2	C_2'	C_3	C_3'	iC_4	nC_4	$1+iC_4'$	trans C_4^{2-}	cis C_4^{2-}
$H_2=20 \text{ l/h}$	22,46	3,31	4,14	14,41	26,31	2,58	8,69	12,35	2,41	3,33

Catalizatorul Zn-ZSM-5 conduce la conversia bioetanolului la cantitati mai importante de fractie C_3 (>40%) si fractie C_4 (28-30 %) fata de fractie C_2 (7%).

Exemplul 3.

În instalația de testare a catalizatorilor pentru conversia bioetanolului se introduce catalizatorul zeolitic de tipul Zn-ZSM-5 (35 cm^3) și după stabilizarea condițiilor de operare (temperatura 450C și presiunea 4 bar) se introduce amestecul etanol-apă (bioetanolul) din biureta de alimentare cu o viteză volumară de $0,5 \text{ h}^{-1}$. Experimentarile privind testarea catalizatorului de tip ZSM-5 modificat s-au efectuat în prezență de hidrogen și au avut ca scop studiul influenței debitului de hidrogen. Utilizarea hidrogenului in aceste experimente a avut ca scop deplasarea, in masura posibilitatilor, a distributiei produselor de reactie de la olefine spre alcani. Debitul de hidrogen a fost de 40 ml/h .

Produsii de reactie studiatii au fost cei aflati in stare gazoasa la iesirea din reactor, dupa ce acestia au fost prelucrati dupa racire si condensarea fazei lichide. Analiza produsilor de reactie gazosi s-a facut cu un gaz-cromatograf TCD, eluent He.

Tabelul 4. Date privind conditiile de reactie si compozitia produsilor gazosi (%vol), la conversia bioetanolului pe catalizatorul Zn-ZSM-5, la $p = 4$ bar, $\omega = 0,5 \text{ h}^{-1}$, si $T = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ($V_{ZR} = 35 \text{ cm}^3$), $H_2 = 40 \text{ l/h}$

Compozitie produs gazos	H_2+C_1	C_2	C_2'	C_3	C_3'	iC_4	nC_4	$1+iC_4'$	trans C_4^{2-}	cis C_4^{2-}
$H_2=40 \text{ l/h}$	65,47	2,39	14,66	3,28	7,06	1,4	1,31	3,96	1,37	-

Catalizatorul Zn-ZSM-5 conduce la conversia bioetanolului la cantitati mai mici de fractie C₃ (10,34%) si fractie C₄ (8,04 %).

Exemplul 4.

În instalația de testare a catalizatorilor pentru conversia bioetanolului se introduce catalizatorul zeolitic de tipul Zn-ZSM-5 (35 cm³) și după stabilizarea condițiilor de operare (temperatura 450C și presiunea 4 bar) se introduce amestecul etanol-apă (bioetanolul) din biureta de alimentare cu o viteză volumară de 0,5 h⁻¹. Debitul de hidrogen a fost de 60 ml/h.

Produsii de reactie studiatii au fost cei aflati in stare gazoasa la iesirea din reactor, dupa ce acestia au fost prelucrati dupa racire si condensarea fazei lichide. Analiza produsilor de reactie gazosi s-a facut cu un gaz-cromatograf TCD, eluent He.

Concentratiile hidrocarburilor C₃-C₄ scad cu cresterea debitului de hidrogen de la 20 l/h la 40 l/h si 60 l/h. Desigur aceasta crestere a debitului de hidrogen se repercuteaza in scaderea importanta a timpului de contact.

Tabelul 5. Date privind conditiile de reactie si compozitia produsilor gazosi (%vol), la conversia bioetanolului pe catalizatorul Zn-ZSM-5, la p = 4 bar, ω = 0,5 h⁻¹, si T = 450 °C (V_{ZR} = 35 cm³), H₂ = 60l/h

Compozitie produs gazos	H ₂ +C ₁	C ₂	C ₂ '	C ₃	C ₃ '	iC ₄	nC ₄	1+iC ₄ '	trans C ₄ ²⁻	cis C ₄ ²⁻
H ₂ =60 l/h	78,01	2,02	10,75	2,44	5,44	-	-	1,32	-	-

Catalizatorul Zn-ZSM-5 la debit de trei ori mai mare ca în primul experiment de la conversia bioetanolului conduce la cantitati drastic reduse de fractie C₃ (7,88%) si fractie C₄ (1,32 %) in timp ce ponderea în hidrocarburi C₂ a crescut (12,77%).

REVEDICARI

1. Catalizator zeolitic de tip ZSM-5 dublu promotat cu Zn, in timpul cristalizarii zeolitului si dupa cristalizare prin impregnare, liat in prezenta de alumina.
2. Procedeu de obtinere a hidrocarburilor alifaticе, **caracterizat prin aceea ca** consta in conversia bioetanolului provenit din biomasă în prezența catalizatorilor zeolitici modificați.

86-207.TXT 86-207, 0.02, 5s

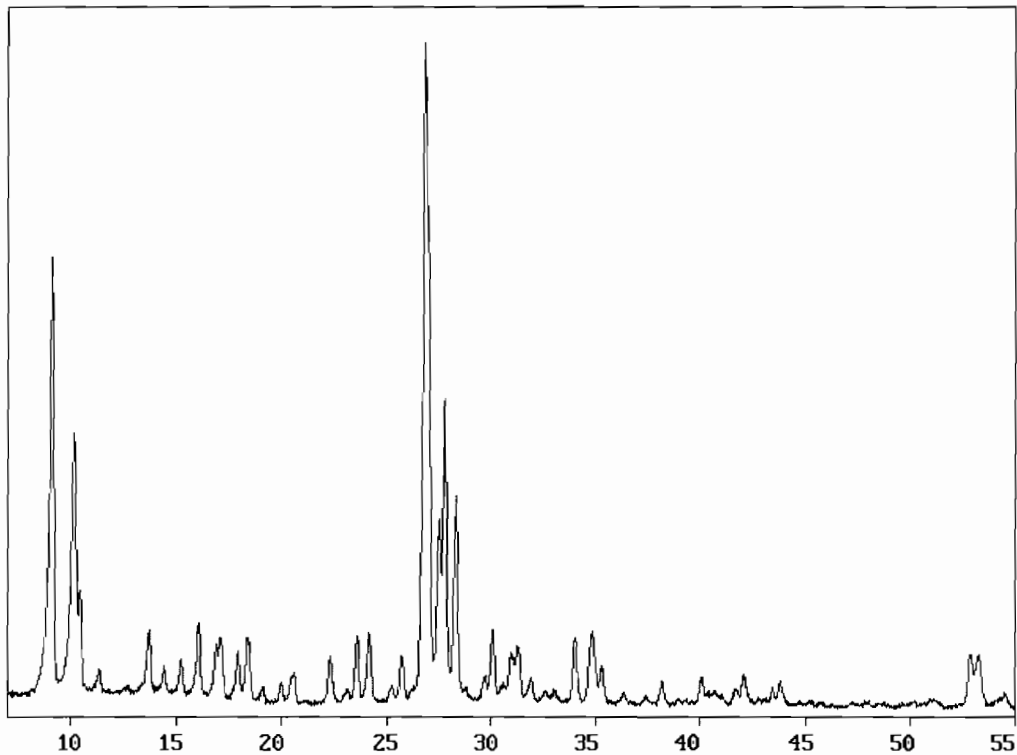


Fig. 1. Difractograma RX a zeolitului Zn-ZSM-5 in forma rezultata in urma sintezei

REVENDICARI

1. Catalizator zeolitic de tip ZSM-5 dublu promotat cu Zn, in timpul cristalizarii zeolitului si dupa cristalizare prin impregnare, liat in prezenta de alumina.
2. Procedeu de obtinere a hidrocarburilor alifaticе, **caracterizat prin aceea ca** consta in conversia bioetanolului provenit din biomasă în prezenta catalizatorilor zeolitici modificați.

86-207.TXT 86-207, 0.02, 5s

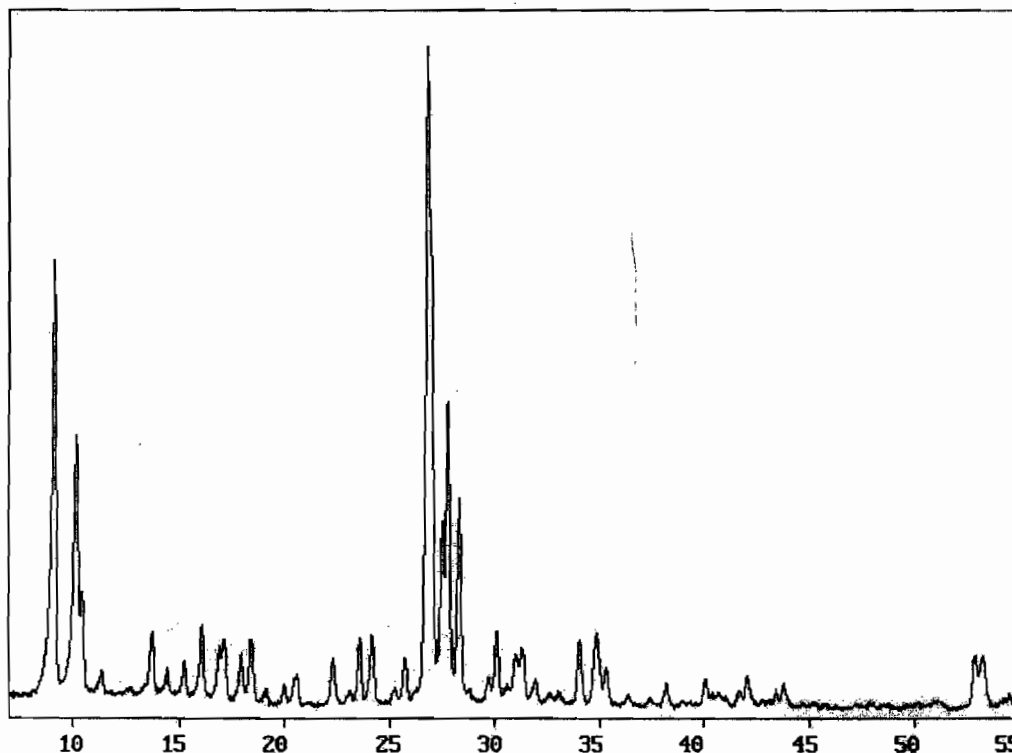


Fig. 1. Difractograma RX a zeolitului Zn-ZSM-5 in forma rezultata in urma sintezei