



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00835

(22) Data de depozit: 24.08.2011

(41) Data publicării cererii:
28.02.2013 BOPI nr. 2/2013

(71) Solicitant:
• ACADEMIA ROMÂNĂ - INSTITUTUL DE
CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU",
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• GEORGESCU D. VASILE,
BD.DIMITRIE CANTEMIR NR.16, BL.6,
SC.1, AP.15, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) CATALIZATOR DE TIP $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ DEPUȘ PE
CLINOPTILOLIT (TUF Z5) PENTRU IZOMERIZAREA
N-BUTANOLULUI

(57) Rezumat:

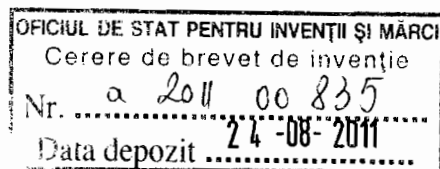
Invenția se referă la un catalizator pentru izomerizarea *n*-butanolului, și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Catalizatorul conform invenției este de tip $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ depus pe clinoptilolit având o selectivitate de 80% la temperatura de 350°C. Procedeu conform invenției constă din sinteza hidrotermică a catalizatorului care este amestecat cu 12% clinoptilolit activat

prin calcinare la temperatura de 370°C în atmosferă inertă, amestecul rezultat este extrudat și apoi uscat la temperatura de 90°C, după care este activat prin calcinare la temperatura de 370°C, în atmosferă inertă.

Revendicări: 3

Figuri: 2





Catalizator de tip $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ depus pe clinoptilolit (Tuf Z5) pentru izomerizarea n-butanolului.

Prezenta invenție se refera la obtinerea unui catalizator de tip $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ depus pe clinoptilolit cu activitate si selectivitate in procesul de izomerizare a n-butanolului.

Alcoolii reprezinta o sursa importanta de energie. inca din anii 1900 [1]

Butanolul este cel mai complex dintre alcoolii utilizati drept combustibil.

Punctul de fierbere al butanolului este de 118°C iar cel de topire de -89°C . Densitatea lui este de 0,81/ml adica mai dens decit metanolul si etanolul si mai putin dens decit apa.

Butanolul se poate obtine fie din subprodusele petroliere fie prin fermentarea produselor agricole vegetale. De fapt, la fermentarea produselor agricole rezulta asa- zisul produs ABE, adica amestecul Acetona-Butanol-Etanol.

Butanolul prezinta din punct de vedere chimic caracteristici excelente de combustibil.El contine 22% oxigen ceea ce ajuta la realizarea unei combustii complete. De aceea, utilizarea butanolului drept combustibil pentru motoarele cu ardere interna va conduce la reducerea compusilor reziduali care creaza smogurile din atmosfera (CO si alti produse de oxidare partiala).

Aportul energetic la combustia butanolului este mai mare decit la combustia etanolului.Astfel, butanolul are o cifra octanica cuprinsa intre 94-113 (in functie de continutul de izomeri) prin comparatie cu etanolul 92-111 [2]

Cresterea cifrei octanice a butanolului de la 94 cu cit este cotate n-butanolul pina la valoarea de 113 asa cum este specificat de Shelley D. Minteer [1]este conditionata de continutul de izomeri.

Butanolul($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) se prezinta sub forma a patru izomeri [3] : butanol-1(alcool butilic normal), butanol-2 (alcool butilic secundar), metilpropanol-1 (alcool izobutilic) si metilpropanol-2 (alcool butilic tertiar)

Avind in vedere metoda de obtinere prin sinteza a alcoolului butilic secundar si a alcoolului izobutilic si anume hidratarea 2-butenei este logic ca pentru ai obtine din butanol o prima etapa este dehidratarea acestuia cu formarea butenei.[4]

Deci etapele procesului de izomerizare a n-butanolului sunt:

1-dehidratarea butanolului cu obtinerea de butene

2-izomerizarea butenelor

3-hidratarea izobutenelor cu obtinerea de izomeri ai butanolului

Dehidratarea alcoolilor cu obtinere de olefine este un proces foarte cunoscut.In principal acesta consta in indepartarea apei din moleculele de alcool. In cazul dehidratarilor simple utilizind diversi catalizatori rezulta un amestec de olefine . In cazul folosirii alcoolilor drept combustibili interesul este ca dupa dehidratare sa se produca si izomerizarea olefinelor la dubla legatura. In cazul dehidratarii n-butanolului se urmareste obtinerea 2-butenei in amestec cu 1-butena care ulterior prin hidratare sa conduca la un amestec de alcool butilic secundar si izobutilic [4].

Catalizatorii pe baza de zeoliti sunt catalizatori foarte buni pentru dehidratarea n-butanolului.Pentru ca procesul de dehidratare sa fie urmat de izomerizarea butenelor obtinute materialele catalitice mai sus mentionate trebuie sa contina o faza activa si selectiva pentru acest proces. Pentru acest scop am folosit fosfatul dublu de Li si Cr ($\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$). 2-Butanolul (butanol secundar) si izobutanolul pot fi obtnuti prin hidratarea in mediu acid a 2-butenei si respectiv a 2-metil-propenei. Drept catalizatori se pot folosi oxidul de tungsten sau hidroxid de aluminiu suspensie. Apa se aditioneaza la

dubla legatura conform mecanismului propus de Markovnikoff [6]. Din cauza tendintei de polimerizare a olefinelor temperatura procesului nu trebuie sa fie prea ridicata (200-300°C), iar presiunea de 10-35 Mpa [5]

$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ a fost obtinut prin sinteza hidrotermica folosind compusii celor doua metale in amestec stoechiometric cu acidul ortofosforic. Acesta este amestecat mecanic in proportie de 15% cu clinoptilolitul (zeolit natural de cariera) mojarat si calcat la 400°C pentru activare. Amestecul umectat este extrudat si apoi uscat la 90°C si calcat la 370°C in atmosfera inerta, pentru activare.

Fiind un tuf cu origine vulcanica clinoptilolitul are o compozitie mineralogica complexa fiind un amestec de oxizi ai metalelor alcaline si alcalino-pamintoase, aluminati, oxid de Ca, SiO_2 dar si a altor oxizi in cantitati mai mici, cum ar fi oxidul de fier. In figura 1 este prezentata difractograma realizata prin analiza cu raze X a zeolitului natural utilizat, exploatat dintr-o cariera din zona Clujului.

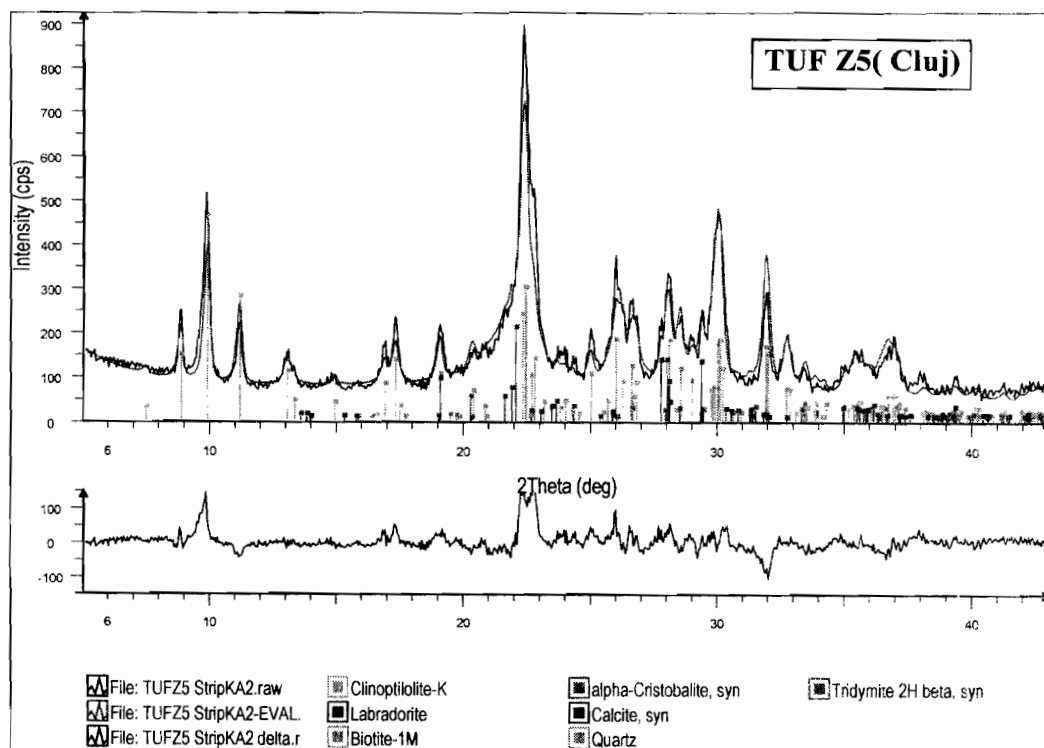


Fig.1.Porțiune reprezentativă pentru analiza mineralogică a difractogramei probei Tuf Z5(Cluj)

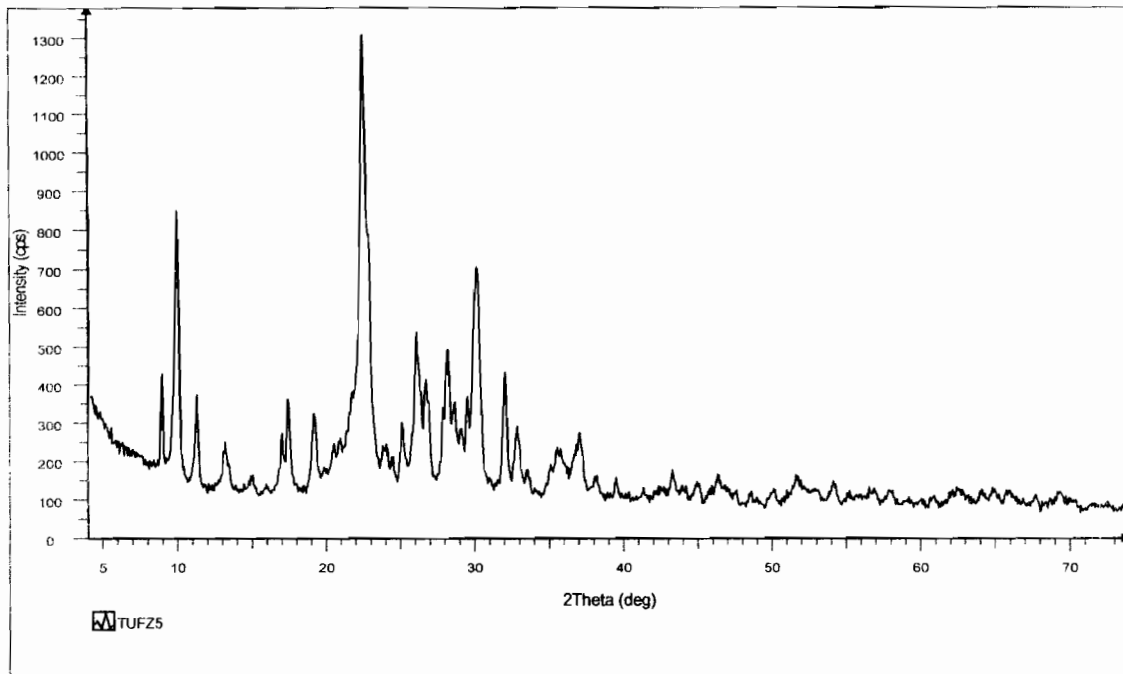


Fig.2. Difractograma catalizatorului $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

În figura 2 este prezentată difractograma realizată prin difracție de raze X a catalizatorului $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Eficiența catalizatorului în procesul de izomerizare a butanolului depinde de eficiența celor două componente prin prisma rolului pe care îl are fiecare în proces. Selectivitatea ridicată a zeolitului în procesul de dehidratare conduce la creșterea procentului de butene care ulterior vor trece în izobutene ca urmare a procesului catalitic asigurat de fosfatul dublu de Li și Cr. Dacă în procesul de dehidratare se produc dehidrogenări atunci se formează metil- etil- cetona, compus evident nedorit în cazul de față deoarece combustia acestuia conduce la produși secundari de ardere care sunt toxici deci poluanți. Acest compus se regăsește în amestecul de produși de reacție și după realizarea etapei de hidratare când izobutenele trec în izomerii butanolului. Componenta fosfatică a catalizatorului nu are nici-o acțiune catalitică asupra metil-etil-cetonei în condițiile de realizare a procesului de izomerizare a butenelor..

Având în vedere că în cazul acestui compus arderea în timpul combustiei nu mai este totală atunci nici aportul său energetic la combustie nu este cel dorit

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele testelor de activitate catalitică a catalizatorului la câteva temperaturi de operare. Temperaturile procesului trebuie să fie pastrate sub 400°C deoarece apropierea de aceasta și depășirea ei conduce la o activare accentuată a procesului de dehidrogenare a butanolului. .

Tab.1.Rezultatele testelor de activitate catalitica ale catalizatorului ($\text{Li}_3 \text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ / Tuf Z5

Proba de $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ pe Tuf Z5	S (%) (selectivitate la dehidratare)	Butene(%)	Metil-etil-cetone (%)	E_1 (energia de activare de dehidratare (kJ / mol)	E_2 (energia de activare de dehidrogenare) (kJ / mol)
P1 (300°C)	60	49	12	82	30
P2(310°C)	70	58	9	81	32
P3(330°C)	78	65	7	81	33
P4(350°C)	80	80	4	81	33
P5(370C)	73	58	10	83	30

Se observa ca la temperatura de 350°C se obtine procentul cel mai bun pentru cantitatea de butene obtinute si cel mai mic procent de metil etil cetone. Diferenta este de n-butanol netransformat.

Bibliografie

- 1] S. Sheley Minter, Alcoholic Fuels, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York(2006).
- [2].Dennis J. Miller, Catalysis for Biorenewables Conversion, National Workshop Report, Arlington, Virginia, april 13-14 (2004)
- [3]C.D. Nenitescu, Chimie Organica, Ed. Didactica si Pedagogica (1965) vol.1, 412
- [4] H.Pines, W.O.Haog, J. Am.Chem.Soc. 82 (1960) 2371
- [5] M.Sitig, Chemicals from C4-Hydrocarbon, Noyes Development Corp, Park Ridge (1966) 73-79
- [6] H.Krapf, Che. Ing. Tech. 38 (1966) 837

Revendicari

- 1.Catalizator de tip $\text{Li}_3 \text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ / Tuf Z5 caracterizat prin aceea ca este eficient in realizarea primelor doua etape din cadrul procesului de izomerizare a butanolului; dehidratarea butanolului si izomerizarea butenelor obtinute.
- 2.Catalizator conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca utilizarea clinoptilolitului (Tuf Z5) zeolit natural exploatat in cariere reduce foarte mult costurile de fabricatie ale acestuia..
- 3.Catalizator conform revendicarilor 1 si 2 caracterizat prin aceea ca utilizarea acestuia reduce costurile de operare deoarece cele doua etape mentionate au loc in acelasi reactor renuntind la traseele de transport a butenelor obtinute prin deshidratare (trasee ce trebuiesc incalzite) si la un al doilea reactor pentru realizarea procesului de izomerizare a butenelor.

Revendicari

1. Catalizator de tip $\text{Li}_3 \text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ / Tuf Z5 caracterizat prin aceea ca este eficient in realizarea primelor doua etape din cadrul procesului de izomerizare a butanolului; dehidratarea butanolului si izomerizarea butenelor obtinute.
2. Catalizator conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca utilizarea clinoptilolitului (Tuf Z5) zeolit natural exploatat in cariere reduce foarte mult costurile de fabricatie ale acestuia..
3. Catalizator conform revendicarilor 1 si 2 caracterizat prin aceea ca utilizarea acestuia reduce costurile de operare deoarece cele doua etape mentionate au loc in acelasi reactor renuntind la traseele de transport a butenelor obtinute prin deshidratare (trasee ce trebuiesc incalzite) si la un al doilea reactor pentru realizarea procesului de izomerizare a butenelor.

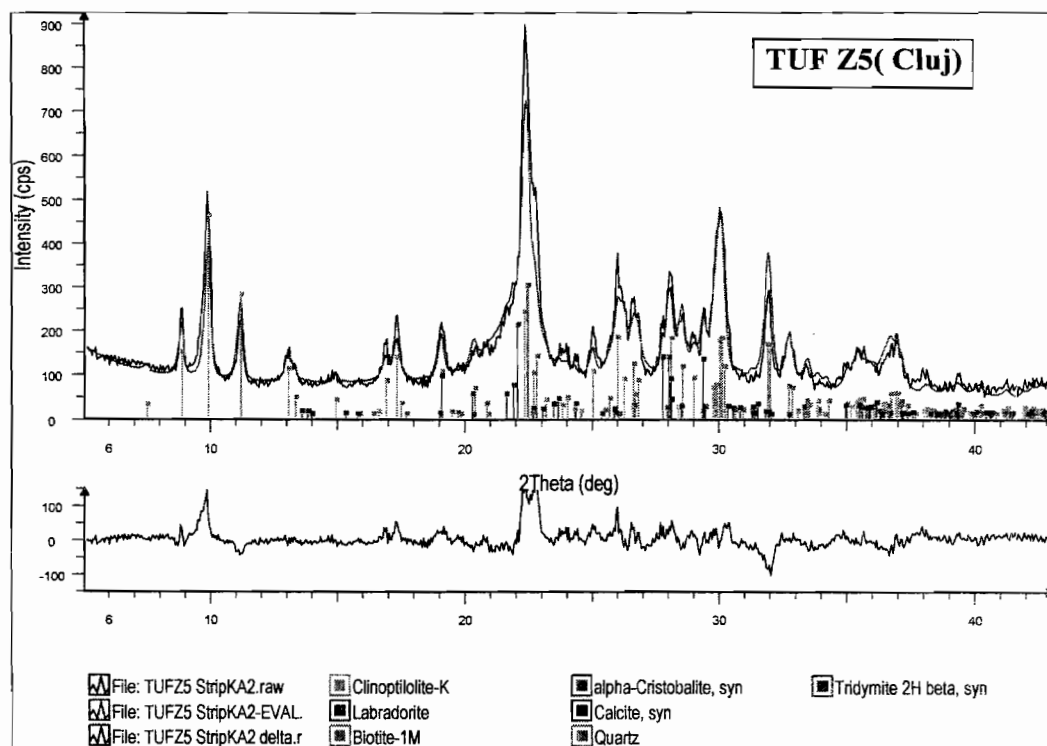


Fig.1.Porțiune reprezentativă pentru analiza mineralogică a difractogramei probei Tuf Z5(Cluj)

a-2011-00835--
24-08-2011

13

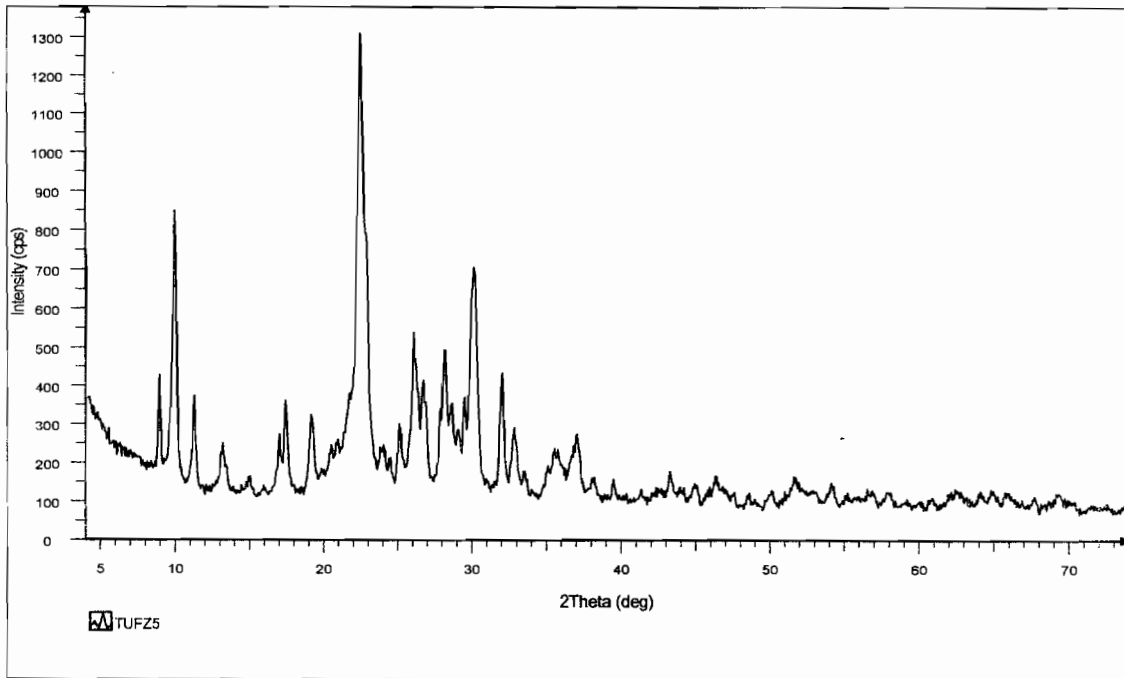


Fig.2. Diffractograma catalizatorului $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$