



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00835**

(22) Data de depozit: **24/08/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2016** BOPI nr. **8/2016**

(41) Data publicării cererii:
28/02/2013 BOPI nr. **2/2013**

(73) Titular:

- ACADEMIA ROMÂNĂ, INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU", SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL DE BIOENERGIE, BIOTEHNOLOGIE ȘI PROTECȚIA MEDIULUI - BIOING S.A., STR.PROF.ION BOGDAN NR.10, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- GEORGESCU D. VASILE,
BD.DIMITRIE CANTEMIR NR.16, BL.6,
SC.1, AP.15, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

RU 2342996 C1; A. I. PYLININA, I. I. MIKHALENKO, A. K. IVANOV SHITS, T. V. YAGODOVSKAYA AND V. V. LUNIN, "THE INFLUENCE OF PLASMA CHEMICAL TREATMENTS ON THE ACTIVITY OF THE $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ CATALYST IN BUTANOL-2 TRANSFORMATION", RUSSIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, VOL. 80, NO. 6, PP. 882-885, 2006; VASILE GEORGESCU, "THE ISOMERIZATION OF N-BUTANOL OF THE $Li_3Cr_2(PO_4)_3$ CATALYST", INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RELATIONS BETWEEN HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYST, STOCKHOLM, 2009

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI CATALIZATOR DE TIP $Li_3Cr_2(PO_4)_3$ DEPUȘ PE CLINOPTILOLIT PENTRU IZOMERIZAREA N-BUTANOLULUI**



RO 128133 B1

1 Prezența invenției se referă la obținerea unui catalizator de tip $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ depus pe
clinoptilolit, cu activitate și selectivitate în procesul de izomerizare a n-butanolului.

3 Alcoolii reprezintă o sursă importantă de energie încă din anii 1900 [S. Sheley Minteer,
Alcoholic Fuels, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York (2006)].

5 Butanolul este cel mai complex dintre alcoolii utilizați drept combustibil.

7 Punctul de fierbere al butanolului este de 118°C , iar cel de topire de -89°C . Densitatea
lui este de 0,81/ml, adică mai dens decât metanolul și etanolul, și mai puțin dens decât apa.

9 Butanolul se poate obține fie din subprodusele petroliere, fie prin fermentarea produselor
agricole vegetale. De fapt, la fermentarea produselor agricole rezultă așa- zisul produs ABE,
adică amestecul Acetonă-Butanol-Etanol.

11 Butanolul prezintă, din punct de vedere chimic, caracteristici excelente de combustibil.
Acesta conține 22% oxigen, ceea ce ajută la realizarea unei combustii complete. De aceea,
13 utilizarea butanolului drept combustibil pentru motoarele cu ardere internă va conduce la
reducerea compușilor reziduali care creează smogurile din atmosferă (CO și alți produși de
15 oxidare parțială).

17 Aportul energetic la combustia butanolului este mai mare decât la combustia etanolului.
Astfel, butanolul are o cifră octanică ce este cuprinsă în intervalul 94...113 (în funcție de
conținutul de izomeri), prin comparație cu etanolul, 92...111 [Dennis J. Miller, **Catalysis for
19 Biorenewables Conversion, National Workshop Report, Arlington, Virginia, april 13-14
(2004)**].

21 Creșterea cifrei octanice a butanolului de la 94, cu cât este cotelat n-butanolul, până la
valoarea de 113 este condiționată de conținutul de izomeri [S. Sheley Minteer, **Alcoholic
23 Fuels, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York (2006)**].

25 Butanolul ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) se prezintă sub forma a patru izomeri [C. D. Nenițescu, **Chimie
Organică, Ed. Didactică și Pedagogică (1965) vol. 1, 412**]: butanol-1 (alcool butilic normal),
butanol-2 (alcool butilic secundar), metilpropanol-1 (alcool izobutilic) și metilpropanol-2 (alcool
27 butilic terțiar).

29 Având în vedere metoda de obținere prin sinteză a alcoolului butilic secundar și a
alcoolului izobutilic, și anume, hidratarea 2-butenei, este logic că, pentru a-i obține din butanol,
o primă etapă este dehidratarea acestuia, cu formarea butenei [H. Pines, W. O. Haog, J. Am.
31 **Chem. Soc. 82 (1960) 2371**].

Deci etapele procesului de izomerizare a n-butanolului sunt:

33 1 - dehidratarea butanolului, cu obținerea de butene;

35 2 - izomerizarea butenelor;

3 - hidratarea izobutenelor, cu obținerea de izomeri ai butanolului.

37 Dehidratarea alcoolilor, cu obținere de olefine, este un proces foarte cunoscut. În
principal, acesta constă în îndepărtarea apei din moleculele de alcool. În cazul dehidratărilor
simple, utilizând diverși catalizatori, rezultă un amestec de olefine. În cazul folosirii alcoolilor
39 drept combustibili, interesul este ca după dehidratare să se producă și izomerizarea olefinelor
la dubla legătură. În cazul dehidratării n-butanolului, se urmărește obținerea 2-butenei în
41 amestec cu 1-butena care, ulterior, prin hidratare, să conducă la un amestec de alcool butilic
secundar și izobutilic [H. Pines, W. O. Haog, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 2371].

43 În literatura de specialitate, dehidratarea alcoolului [Yulin Wu, Stanley J. Marwil, US
4234752] și izomerizarea butenelor rezultate [A. I. Pylinina, I. I. Mikhalenko, A. K. Ivanov-
45 **Shits, T. V. Yagodovskaya, V. V. Lunin, Zhurnal Fizicheskoi Khimii (2000) vol. 80, No. 6,
pp. 1011-1014**] sunt tratate ca procese separate, pe catalizatori diferiți, în reactoare diferite.

RO 128133 B1

Din brevetul RU 2342996 C1 este cunoscută o metodă de obținere a unui catalizator pe suport zeolitic, pentru tratarea fracțiilor benzenice cu cifră octanică scăzută. Conform procedurii pentru obținerea catalizatorului cu conținut de zeolit, la zeolitul natural clinoptilolit-heulandit, dublu tratat cu soluție apoasă de NH_4Cl , se adaugă 2,5...10 procente în greutate de zeolit ZSM 5 cu conținut ridicat de siliciu, cu raportul molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ și conținut de Na_2O mai mic de 0,02 procente în greutate, după care adițional se adaugă 0,5 procente în greutate pulbere de zinc.

Este cunoscută, de asemenea, activitate catalitică ridicată și stabilitatea catalizatorului $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ în dehidratarea și izomerizarea butanolului [The isomerization of n-butanol of the $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ catalyst, Vasile Georgescu, International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis „ISHHC XIV” September 2009].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a obține un catalizator cu activitate ridicată atât în procesul de dehidratare a n-butanolului, cât și în procesul de izomerizare a butenelor.

Procedeu conform invenției, de obținere a unui catalizator de tip $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ depus pe clinoptilolit, pentru izomerizarea n-butanolului, cuprinde etapele de obținere a catalizatorului $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ prin sinteză hidrotermică, folosind compușii celor două metale în amestec stoichiometric cu acid ortofosforic, amestecarea catalizatorului astfel obținut în proporție de 15% cu clinoptilolit mojarat și activat prin calcinare la 400°C în atmosferă inertă, omogenizarea amestecului prin malaxare, fasonare prin extrudare sub formă de cilindri cu lungimea de 5...8 mm și diametrul de 3...4 mm, și apoi uscare la 90°C și calcinare la 370°C în atmosferă inertă, pentru activare.

Obiectivul a fost acela de a obține un catalizator activ în procesul de dehidratare a butanolului, cu centri de dehidrogenare inhibați și cu centri activi de izomerizare (clusteri de $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$) suficient de bine dispersați în porii și pe suprafața clinoptilolitului.

Astfel, după dehidratare, moleculele de apă sunt reținute de zeolitul natural prin legături facilitate de centri de tip Lewis, fără să împiedice procesul de izomerizare ce are loc pe centri activi generați de fosfatul dublu de Li și Cr. După desorbția izobutenelor și a moleculelor de apă, amestecul acestora trece în reactorul de hidratare prevăzut cu catalizator de tungsten, proces care nu ridică probleme tehnice de realizare. Astfel, primele două etape ale procesului, dehidratarea butanolului și izomerizarea butenelor obținute, se realizează în același reactor, economisind energie.

Catalizatorii pe bază de zeoliți sunt catalizatori foarte buni pentru dehidratarea n-butanolului. Pentru ca procesul de dehidratare să fie urmat de izomerizarea butenelor obținute, materialele catalitice mai sus menționate trebuie să conțină o fază activă și selectivă pentru acest proces. Pentru acest scop am folosit fosfatul dublu de Li și Cr ($\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$). 2-butanolul (butanol secundar) și izobutanolul pot fi obținuți prin hidratarea în mediu acid a 2-butenei și, respectiv, a 2-metil-propenei. Drept catalizatori se pot folosi oxidul de tungsten sau hidroxid de aluminiu suspensie. Apa se adăunează la dubla legătură, conform mecanismului propus de Markovnikoff [H. Krapf, *Chem. Ing. Tech.* **38** (1966) 837]. Din cauza tendinței de polimerizare a olefinelor, temperatura procesului nu trebuie să fie prea ridicată ($200\text{...}300^\circ\text{C}$), iar presiunea de 10...35 Mpa [M. Sitig, *Chemicals from C4-Hydrocarbon*, Noyes Development Corp, Park Ridge (1966) 73-79].

$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ a fost obținut prin sinteza hidrotermică, folosind compușii celor două metale în amestec stoichiometric cu acidul ortofosforic. Acesta este amestecat mecanic în proporție de 15% cu clinoptilolitul (zeolit natural de carieră) mojarat și calcinat la 400°C , pentru activare. Amestecul umectat este extrudat (fasonat sub formă de cilindri cu lungimea de 5...8 mm și diametrul de 3...4 mm) și apoi uscat la 90°C și calcinat la 370°C în atmosferă inertă, pentru activare.

RO 128133 B1

1 Fiind un tuf cu origine vulcanică, clinoptilolitul are o compoziție complexă mineralogică,
fiind un amestec de oxizi ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase, aluminați, oxid de Ca,
3 SiO_2 , dar și al altor oxizi în cantități mai mici, cum ar fi oxidul de fier.

5 În fig. 1 este prezentată difractograma realizată prin analiza cu raze X a zeolitului natural
utilizat.

7 În fig. 2 este prezentată difractograma realizată prin difracție de raze X a catalizatorului
 $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Tuf Z5}$.

9 Comparând cele două spectre de raze X, se poate observa că liniile spectrale atribuite
fazelor minoritare din spectrul clinoptilolitului sunt ecranate de liniile spectrale ale $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$,
fiind create legături noi între fosfatul dublu de Li și Cr și zeolit.

11 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
13 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.
15 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
17 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
19 butanolului. Componenta fosfatică a catalizatorului nu are nicio acțiune catalitică asupra metil-
etil-cetonei în condițiile de realizare a procesului de izomerizare a butenelor.

21 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.

23 În tabelul de mai jos sunt prezentate rezultatele testelor de activitate catalitică a
catalizatorului la câteva temperaturi de operare. Temperaturile procesului trebuie păstrate sub
25 400°C , deoarece apropierea de aceasta și depășirea ei conduce la o activare accentuată a
procesului de dehidrogenare a butanolului. Creșterea temperaturii în reactor conduce la
27 deteriorarea centrilor de tip Lewis, care facilitează legăturile cu moleculele de apă rezultate la
dehidratarea butanolului.

29 *Tabel*

31 *Rezultatele testelor de activitate catalitică ale catalizatorului ($\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Tuf Z5}$)*

33 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)
35 P1 (300°C)	60	49	12	82	30
37 P2 (310°C)	70	58	9	81	32
P3 (330°C)	78	65	7	81	33
39 P4 (350°C)	80	80	4	81	33
P5 (370°C)	73	58	10	83	30

41 Catalizatorul obținut este activ atât în procesul de dehidratare a n-butanolului, cât și în
43 procesul de izomerizare a butenelor obținute cu selectivități de 80% la temperatura de proces
de 350°C .

45 Se observă că la temperatura de 350°C se obține procentul cel mai bun pentru
cantitatea de butene obținute, și cel mai mic procent de metil-etil-cetone. Diferența este de
47 n-butanol netransformat.

RO 128133 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui catalizator de tip $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ depus pe clinoptilolit, pentru izomerizarea n-butanolului, **caracterizat prin aceea că** se obține catalizatorul $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ prin sinteză hidrotermică, folosind compușii celor două metale în amestec stoichiometric cu acid ortofosforic, catalizatorul astfel obținut se amestecă mecanic în proporție de 15% cu clinoptilolit mojarat și activat prin calcinare la 400°C în atmosferă inertă, amestecul se omogenizează prin malaxare, se fuzionează prin extrudare sub formă de cilindri cu lungimea de 5...8 mm și diametrul de 3...4 mm, și apoi se uscă la 90°C și se calcinează la 370°C în atmosferă inertă, pentru activare. 3 5 7 9
2. Catalizator de tip $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ depus pe clinoptilolit, obținut conform procedurii de la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** este activ atât în procesul de dehidratare a n-butanolului, cât și în procesul de izomerizare a butenelor obținute, cu selectivități de 80% la temperatura de proces de 350°C . 11 13

(51) Int.Cl.

B01J 27/186 (2006.01),

B01J 27/14 (2006.01),

B01J 29/06 (2006.01)

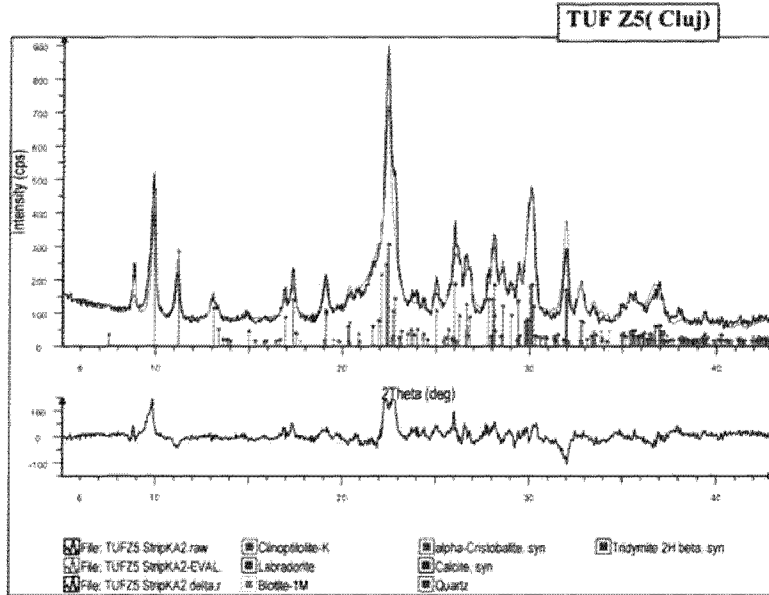


Fig. 1

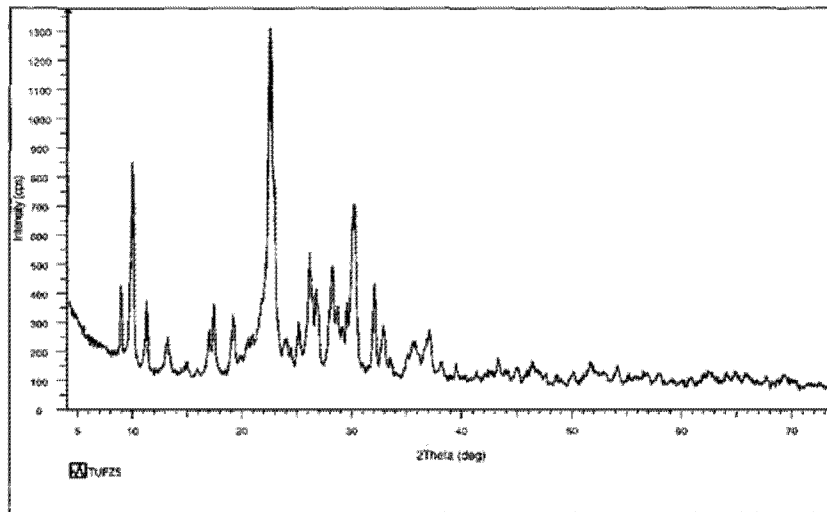


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 380/2016