



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00834**

(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,
BUCHUREȘTI, B, RO

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

(54) PROCEDEU DE ACTIVARE PRIN TRATAMENT CHIMIC CU PLASMĂ PENTRU CATALIZATORUL $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ UTILIZAT LA IZOMERIZAREA N-BUTANOLULUI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de activare a catalizatorului de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma$ -alumină, utilizat la izomerizarea n-butanolului. Procedeul conform inventiei constă din tratarea chimică a catalizatorului cu plasmă în atmosferă de hidrogen sau oxigen, la o presiune a gazului de formare a plasmei de 0,8...1 torr, o intensitate a curentului de 150 mA și o tensiune de

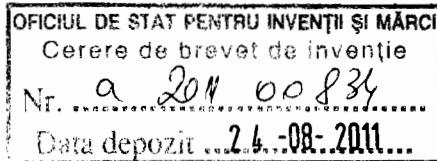
1800 V, care conduce la creșterea numărului de centri activi de 170...1300%, și a gradului de dispersie pe suprafața catalizatorului, a selectivității și stabilității în operare.

Revendicări: 3

Figuri: 1

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 conjuinate în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





15

Procedeu de activare prin tratament chimic cu plasma pentru catalizatorul $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizat la izomerizarea n-butanolului

Prezenta inventie se refera la tratarea chimica cu plasma in atmosfera de diverse gaze a catalizatorului $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cu scopul de a creste activitatea acestuia in procesul de izomerizare a n-butanolului

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 produsi de oxidare parciala).

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 cotat n-butanolul pina la valoarea de 113 asa cum este specificat de Shelley D. Minteer [1] este conditionata de continutul de izomeri.

Catalizatorul pe baza de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cu o anumita cantitate de centri de aciditate pe suprafata si cu un anumit grad de dispersie a acestor centri, este un catalizator foarte bun pentru dehidratarea n-butanolului in scopul obtinerii butenelor. $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ este un catalizator activ in procesul de izomerizare a butenelor. Hidratarea izobuteneelor obtinute este un proces usor de realizat.

$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ a fost obtinut prin sinteza hidrotermica folosind compusii celor doua metale in amestec stoechiometric cu acidul ortofosforic. Dupa uscare la 90°C in atmosfera inerta, fosfatul dublu de Li si Fe a fost amestecat in proportie de 12% cu alumina activata prin calcinare la 370°C in atmosfera inerta. Amestecul a fost omogenizat prin malaxare si aglomerat sub forma de bile cu dimensiunea de 3-5 mm prin metoda granularii. Prepararea s-a realizat prin metoda umeda folosind un sistem de talere rotative cu viteza variabila. Granulele de catalizator obtinute au fost uscate la 90°C in atmosfera inerta si calcinate la 370°C in atmosfera inerta , pentru activare.

Testele catalitice au evideniat rezultate bune de activitate mai ales atunci cind alumina este activata prin calcinare la 370°C ; selectivitatea dehidratarii variaza intre 78-95% , iar cantitatea de izobutene intre 70-88% cind temperatura variaza de la 310° la 350°C . In paralel cu reactia de dehidratare are insa loc si reactia de dehidrogenare a butanolului care conduce la formarea de metil-etyl-cetona, un produs nedorit. Prin combustie metil-etyl-cetona conduce la produsi de ardere incompleta care sunt poluantri pentru atmosfera, iar aportul energetic al combustiei acestora este inferior combustiei n-butanolului. Conform testelor catalitice efectuate in intervalul de temperaturi 310° - 350°C procentul de meti-etyl-cetona variaza intre 4-10%. Pentru a inhiba reactia de dehidrogenare care conduce la formarea de meti-etyl-cetona am recurs la tratamentul catalizatorului cu plasma in atmosfera de : oxigen, hidrogen si argon.

Tratamentul cu plasma a diferitelor materiale solide (inclusiv cele utilizate drept catalizatori in diverse reactii) este un procedeu bine cunoscut si aplicat atunci cind se doreste a se modifica structura suprafetei acestora [3-5]. Tratamentul poate fi realizat fie in atmosfera de gaz inert fie in atmosfera de oxigen, hidrogen sau alte gaze, in functie de

transformarile strurale urmarite a se realiza pe suprafata materialului studiat [6]. Tratamentul poate dura de la cîteva zeci de secunde pînă la timpi de ordinul minutelor.

In tabelul 1 sunt prezentate parametrii tratamentului chimic cu plasma unde : p reprezinta presiunea gazului de formarea plasmei, I este intensitatea curentului din filament iar U tensiunea de pe electrodul aparatului de producere a plasmei.

Tabel 1. Caracteristicile tratamentului cu plasma

Gazul	P (torr)	I (mA)	U (Volti)	T (°C)
Oxigen	0,8-0,9	150	1800	200
Hidrogen	1,0	150	1800	20
Argon	0,8-1,0	150	1800	80

Ca urmare a tratamentului cu plasma, pe suprafata catalizatorului apar structuri noi care conduc la cresterea activitatii, selectivitatii si stabilitatii in operare.O caracteristica importanta si masurabila a suprafetei catalizatorului care se modifica ca urmare a tratamentului chimic cu plasma este cresterea numarului de centri acizi. Determinati prin adsorptie de piridina, cresterile sunt in functie de atmosfera gazoasa: in atmosfera de oxigen-170%, in atmosfera de hidrogen-1300%, in atmosfera de argon-60%.

In figura 1. sunt prezentate rezultatele testelor catalitice efectuate in reactia de izomerizare a n-butanolului pe probele de catalizator $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratate cu plasma in atmosfera de oxigen (proba 2), hidrogen (proba 3) si argon (probele 4 si 4*) prin comparatie cu proba 1 netratata dupa cum urmeaza :in figura 1a –variatia cantitatii de izobutene formate in functie de temperatura iar in figura 1b- variatia cantitatii de metil-etyl-cetona formata in functie de temperatura mediului de reactie.

Se poate observa ca pentru probele tratate cu plasma in atmosfera de oxigen(2) si in hidrogen (3) procesul de dehidrogenare a n-butanolului cu formare de meti-etyl-cetona este inhibat total in mediul produsilor de reactie aceasta nefiind detectata nici macar in urme. Concomitent cu aceasta, crestere cantitatea de izobutene formate fata de proba de catalizator netratata cu plasma, mai ales in cazul probei tratata cu plasma in atmosfera de hidrogen ,care devine cea mai performanta in acest proces.Pentru proba tratata cu plasma in atmosfera de argon, se pare ca tratamentul nu mai produce schimbarile structurale ale suprafetei astfel incit sa creasca activitatea si selectivitatea catalizatorului. Chiar daca cantitatea de meti-etyl-cetona formata este mai redusa decit in proba netratata cu plasma, concomitent are loc si reducerea cantitatii de izobutene formate. Dupa un anumit timp de reactie proba 4, reprezentata prin proba 4*, cantitatea de izobutene formata creste, apropiindu-se destul de mult de cantitatea de izobutene formata in cazul probei de catalizator tratata cu plasma in atmosfera de hidrogen dar nivelul cantitatii de meti-etyl-cetona creste si el.

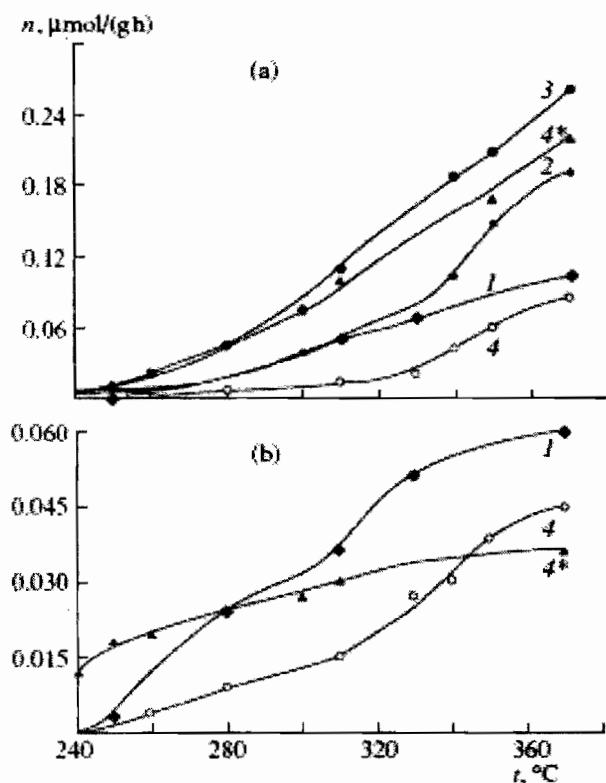


Fig. 1. Variatia cantitatii de izobutene (a) si a cantitatii de metil-etyl-cetona (b) in functie de temperatura pentru probele de catalizator $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:
 (1)- nefiltrata cu plasma, (2) -tratata cu plasma in oxigen, (3)- tratata cu plasma in hidrogen, (4)- tratata cu plasma in argon si (4*)- tratata cu plasma in argon, testata dupa mai multe cicluri catalitice.

Concluzia finala este aceea ca, tratamentul cu plasma a probelor de catalizator de tip $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in atmosfera de oxigen sau hidrogen, conduce la transformari structurale ale suprafetei acestuia ca de exemplu, cresterea numarului de centri acizi si a gradului lor de dispersie pe suprafata . Aceste transformari conduc la inhibarea procesului de dehidrogenare a n-butanolului si implicit la eliminarea totala a reactiei secundare, de formare a metil-etyl-cetonei, un produs de reactie nedorit in procesul de izomerizare a n-butanolului

Bibliografie

- [1] Dennis J. Miller, Catalysis for Biorenewables Conversion, National Workshop Report, Arlington, Virginia, april 13-14 (2004)
- [2] S. Sheley Minteer, Alcoholic Fuels, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York(2006).
- [3] T.V.Yagodovskaya and V.V.Lunin, Zh. Fiz. Khim. 71(5), 775 (1997).
- [4] V.V. Lunin, E.A.Dadasheva, T.V. Yagodovskaya and O.M. Knipovich, Abstract of Papers, 2nd All-Union Meeting " Application of Plasma in the Technology of Catalysts", Kiev, 1991, p. 18.

[5] A.L.Lapidus, I.G. Solomonik, A.Yu. Krylova and E.G. Krashenninikov, Abstracts of Papers, IV Russian Conference with the Participation of CIS Countries "Scientific Fundamentals of the Preparation and Technology of Catalysts", Ufa, 2000, p. 35.

[6] R. Aluna, I.G. Bratchikova, I.I. Mikhaleko and T.V. Yagodovskaya, Abstracts of Papers, IV Russian Conference with the Participation of CIS Countries "Scientific Fundamentals of the Preparation and Technology of Catalysts", Ufa, 2000, p. 93.

Revendicari

1. Procedeu de activare prin tratament chimic cu plasma in atmosfera de oxigen si hidrogen a catalizatorului $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ caracterizat prin aceea ca produce inhibarea totala a procesului de dehidrogenare a butanolului si implicit la stoparea reactiei secundare de formare a metil etil-cetonei in procesul de izomerizare a n-butanolului.
2. Procedeu de activare conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca are ca efect dublarea centrilor acizi si cresterea gradului lor de dispersie pe suprafata catalizatorului de tip $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
3. Procedeu de activare conform revendicarilor 1 si 2 caracterizat prin aceea ca produce transformari fizico-chimice pe suprafata catalizatorului de tip $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ care conduc la cresterea activitatii, selectivitatii si stabilitatii acestuia in reactia de izomerizare a n-butanolului.

Revendicari

1. Procedeu de activare prin tratament chimic cu plasma in atmosfera de oxigen si hidrogen a catalizatorului $\text{Li}_3 \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ caracterizat prin aceea ca produce inhibarea totala a procesului de dehidrogenare a butanolului si implicit la stoparea reactiei secundare de formare a metil-etyl-cetonei in procesul de izomerizare a n-butanolului.
2. Procedeu de activare conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca are ca efect dublarea centrilor acizi si cresterea gradului lor de dispersie pe suprafata catalizatorului de tip $\text{Li}_3 \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
3. Procedeu de activare conform revendicarilor 1si 2 caracterizat prin aceea ca produce transformari fizico-chimice pe suprafata catalizatorului de tip $\text{Li}_3 \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ care conduc la cresterea activitatii , selectivitatii si stabilitatii acestuia in reactia de izomerizare a n-butanolului.

0 - 2 0 1 1 - 0 0 8 3 4 - -
2 4 -08- 2011

13

