



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00833

(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  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  DEPUȘ PE  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
PENTRU IZOMERIZAREA *N*-BUTANOLULUI

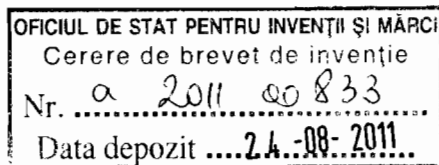
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator utilizat în procesul de izomerizare a *n*-butanolului și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Catalizatorul conform invenției este de tip  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  depus pe  $\gamma$ -alumină activată, având o suprafață specifică de 162 mp/g și o selectivitate de 95% la temperatura optimă de izomerizare de 340°C. Procedeu conform invenției constă din sinteza hidrotermică a catalizatorului, care se usucă la o tempe-

ratură de 90°C și se amestecă cu 12% alumină activată prin calcinare la o temperatură de 370°C, în atmosferă inertă, amestecul se omogenizează și se granulează sub formă de bile cu o dimensiune de 3...5 mm, care se activează la 370°C în atmosferă inertă.

Revendicări: 3





### **Catalizator de tip $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ depus pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pentru izomerizarea n-butanolului.**

Prezenta invenție se referă la obținerea unui catalizator de tip  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  depus pe  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cu activitate și selectivitate în procesul de izomerizare a n-butanolului.

Butanolul este cel mai complex dintre alcoolii utilizați drept combustibil.

Punctul de fierbere al butanolului este de  $118^\circ\text{C}$  iar cel de topire de  $-89^\circ\text{C}$ . Densitatea lui este de  $0,81/\text{ml}$  adică mai dens decât metanolul și etanolul și mai puțin dens decât apa [1].

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 Acetona-Butanol-Etanol.

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

Aportul energetic la combustia butanolului este mai mare decât la combustia etanolului. Astfel, butanolul are o cifră octanică cuprinsă între 94-113 (în funcție de conținutul de izomeri) prin comparație cu etanolul 92-111 [2].

Cresterea cifrei octanice a butanolului de la 94 cu cât este cota n-butanolului până la valoarea de 113 așa cum este specificat de Shelley D. Minteer [1] este condiționată de conținutul de izomeri.

Butanolul ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) se prezintă sub formă a patru izomeri [3]: butanol-1 (alcool butilic normal), butanol-2 (alcool butilic secundar), metilpropanol-1 (alcool izobutilic) și metilpropanol-2 (alcool butilic terțiar).

Având în vedere metoda de obținere prin sinteză a alcoolului butilic secundar și a alcoolului izobutilic și anume hidratarea 2-butenei este logic ca pentru a obține din butanol o primă etapă este dehidratarea acestuia cu formarea butenei. [4]

Deci etapele procesului de izomerizare a n-butanolului sunt:

1-dehidratarea butanolului cu obținerea de butene

2-izomerizarea butenelor

3-hidratarea izobutenelor cu obținerea de izomeri ai butanolului

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 drept catalizator alumina rezultă un amestec de olefine. În cazul folosirii alcoolilor 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 amestec cu 1-butena care ulterior prin hidratare să conducă la un amestec de alcool butilic secundar și izobutilic [4].

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  $(\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3)$ .

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 [5]. Din cauza tendinței de polimerizare

a olefinelor temperatura procesului nu trebuie sa fie prea ridicata ( 200-300°C), iar presiunea de 10-35 Mpa [6]

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 2-butenei. Pentru a pastra nealterata ditributia centrilor de aciditate precum si numarul lor se poate efectua procesul de dehidratare in prezenta unui gaz inert. Se poate utiliza hidrogen, heliu, argon . Este de preferat ca in cazul abordarii dehidratarii n-butanolului in acest mod procesul sa se realizeze in absenta unor solventi sau diluanti suplimentari desi folosirea unor anumiti solventi nu afecteaza buna desfasurare a acestuia. Este de preferat ca volumul de gaz inert sa fie de pina la 300 litri / kilogram alcool, masurat in conditii normale. Temperatura de desfasurare a procesului este cuprinsa in intervalul 200-500°C.. Presiuna amestecului poate varia de la 3,5 pina la 50kPa.

Activarea aluminei prin calcinare poate schimba mecanismul de desfasurare a reactiei in mod semnificativ. Astfel, daca alumina este activata prin calcinare la o temperatura cuprinsa intre 400-450°C dupa desfasurarea reactiei de dehidratare a n-butanolului la aceleasi temperaturi, se obtine butena-1 pura. Daca catalizatorul de alumina a fost activat prin calcinare la temperaturi cuprinse intre 350-400°C, la dehidratarea n-butanolului se obtine un amestec de butena -1 si butena-2 randamentul reactiei fiind de 90-95% fata de numai 62% in primul caz [7].

Explicatia ar fi aceea ca la dehidratarea n-butanolului cele doua butene formate se afla in echilibru care se poate deplasa total la stinga daca temperatura de activare a catalizatorului si respectiv cea a procesului nu sunt cele adecvate :



In figura 1 sunt prezentate spectrele IR ale probelor de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinate la 350 si respectiv 370°C. Spectrele sunt aproape identice alumina fiind recunoscuta ca un material cu o buna stabilitate structurala in intervale largi de temperaturi.

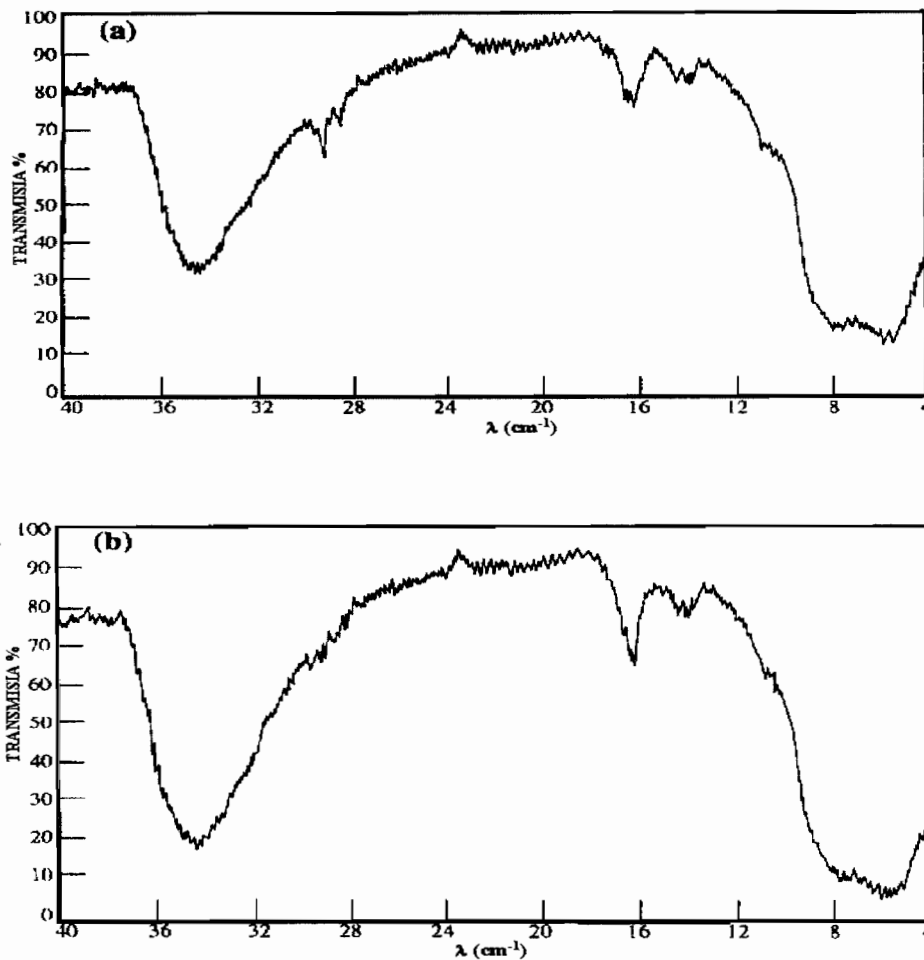


Fig 1 Spectrele IR ale suportului de alumina : a-calcinat la 350°C ; b- calcinat la 370°C

Cresterea randamentului in cazul dehidratarii conduce implicit la cresterea selectivitatii intregului proces de izomerizare a butanolului prin reducerea reactiei de dehidrogenare a alcoolului care conduce la formarea metil-etil cetonei. Acest produs este nedorit din doua puncte de vedere. Pe de o parte la combustia acestuia rezulta produsi de oxidare partiala care sunt poluanti iar pe de alta parte aportul energetic al metil-etil -cetonei este mai mic si decit al n-butanolului.

$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  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 granulării umede. Prepararea s-a realizat 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.

Alumina este un suport cu o suprafata specifica mare. Utilizind metoda BET s-au determinat suprafetele specifice pentru probele de alumina fasonate in bile cu dimensiuni de 3-5mm cit si pentru probele care contin fosfatul dublu de Li si Fe ( $\text{Li}_3 \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ) calcinate la 370°C. Valorile acestora sunt 157 m<sup>2</sup> / g pentru  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  si respectiv 162 m<sup>2</sup> /g pentru  $\text{Li}_3 \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

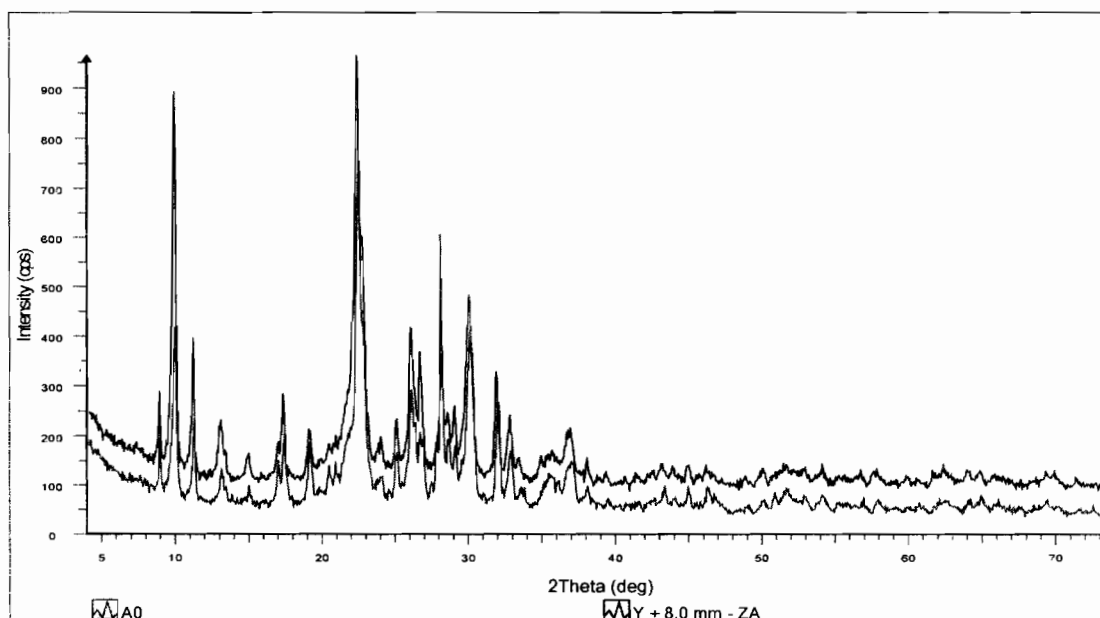


Fig. 2.. Diffractogramele probelor de  $\text{Li}_3 \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : rosu ( inainte de utilizare), albastru ( dupa utilizare)

Testele catalitice au evidentiat randamente bune si cu posibilitati reale de crestere a selectivitatii daca activarea aluminei si alegerea parametrilor de lucru sunt cele mai adecvate.

In tabelul 1 sunt prezentate rezultatele testelor de activitate catalitica pentru catalizatorul  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  unde este evidentiat rolul deosebit al activarii aluminei inainte de prepararea catalizatorului.

Tabel 1. Rezultatele testelor catalitice la izomerizarea n-butanolului pe catalizator de  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Proba de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ neactivata	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)
A1 (310°C)	56	43	10	80	33
A2(320°C)	63	48	8	78	35
A3(330°C)	70	60	6	78	35
A4(340°C)	75	72	5	77	37
A5(350°C)	71	63	7	79	35
Proba de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activata					
A6(310°C)	78	70	10	75	34
A7(320°C)	82	78	7	73	36
A8(330°C)	90	86	5	73	36
A9(340°C)	95	88	4	71	39
A10(350°C)	89	85	6	73	35

Rezultatele sunt net superioare daca alumina este activata prin calcinare la temperaturi controlate si in atmosfera inerta. De asemenea se observa ca temperatura optima in procesul de izomerizare este 340°C la temperaturi superioare acesteia se reactiveaza procesul de dehidrogenare a butanolului in detrimentul procesului de dehidratare.

#### 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] J.Rastrup Nielsen, Fuels and Energy for the Future. The Role of Catalysis, Plenary Lecture, 13<sup>th</sup> International Congres of Catalysis, Paris, France (2004)
- [4]G.W. Huber, R.D. Cartriglut and J.A. Dumesic, Renewable Alkenes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derivated Oxygenates, Angewandte Chemie International Edition, 43, 1549 (2004)
- [5] H.Krapf, Che. Ing. Tech. 38 (1966) 837
- [6].G.W.Huber, J.W Shabeker, J.A. Dumesic, Science 300 ( 2003) 2075.
- [7] H.Pines, W.O.Haog, J. Am.Chem.Soc. 82 (1960) 2371

### **Revendicari**

1. Catalizator de tip  $\text{Li}_3 \text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  caracterizat prin aceea ca are o activitate ridicata in procesul de dehidratare a butanolului si izomerizarea butenelor obtinute in scopul obtinerii izomerilor butanolului.
2. Catalizator conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca activarea aluminei prin procese termice conduce la cresteri substantiale ale selectivitatii procesului de dehidratare a butanolului in detrimentul procesului de dehidrogenare a acestuia ( care conduce la obtinerea unui produs nedorit si anume metil-etil-cetona) si implicit la cresterea procentului de izobutene obtinute, crescind randamentul reactiei de izomerizare a butanolului.
3. Catalizator conform revendicarilor 1 si 2 caracterizat prin aceea ca activat si exploatat la parametrii de lucru bine alesi, prezinta o mare stabilitate structurala care permite mentinerea activitatii sale catalitice ridicate un timp indelungat.