



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00833**

(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:

**US 4234752; VASILE GEORGESCU, "THE ISOMERIZATION OF N-BUTANOL OF THE  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  CATALYST", INTERNATIONAL CONFERENCE OF PHYSICAL CHEMISTRY ROMPHYCHEM 14, BUCUREȘTI, 2010; 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**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI CATALIZATOR TIP  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  DEPUȘ PE  $\gamma-Al_2O_3$**



# RO 128135 B1

1 Prezența invenției 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.

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

5 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/ml, adică mai dens decât metanolul și etanolul, și mai puțin dens decât apa [S. Sheley Minter, *Alcoholic Fuels*, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York (2006)].

7 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.

9 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 compușilor reziduali care creează smogurile din atmosferă (CO și alți produși de oxidare parțială).

11 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 Biorenewables Conversion*, National Workshop Report, Arlington, Virginia, april 13-14 (2004)].

13 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 Minter, *Alcoholic Fuels*, Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York (2006)].

15 Butanolul ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) se prezintă sub forma a patru izomeri: butanol-1 (alcool butilic normal), butanol-2 (alcool butilic secundar), metilpropanol-1 (alcool izobutilic) și metilpropanol-2 (alcool butilic terțiar) [J. Rastrup Nielsen, *Fuels and Energy for the Future. The Role of Catalysis*, Plenary Lecture, 13<sup>th</sup> International Congress of Catalysis, Paris, France (2004)].

17 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 [G. W. Huber, R. D. Cartriglut and J. A. Dumesic, *Renewable Alkenes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxigenates*, *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 1549 (2004)].

19 Prin urmare, etapele procesului de izomerizare a n-butanolului sunt:

21 1 - dehidratarea butanolului cu obținerea de butene;

23 2 - izomerizarea butenelor;

25 3 - hidratarea izobutenelor cu obținerea de izomeri ai butanolului.

27 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 [G. W. Huber, R. D. Cartriglut and J. A. Dumesic, *Renewable Alkenes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxigenates*, *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 1549 (2004)].

29 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 se folosesc fosfați dubli de Li și un metal tranzițional ( $\text{Li}_3\text{Me}_2(\text{PO}_4)_3$ ).

# RO 128135 B1

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, *Che. Ing. Tech.* **38** (1966) 837]. Din cauza tendinței de polimerizare a olefinelor, temperatura procesului nu trebuie să fie prea ridicată (200...300°C), iar presiunea de 10...35 Mpa [G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, *Science* **300** (2003) 2075].

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

Este cunoscută, de asemenea, din literatura de specialitate, activitate catalitică ridicată și stabilitatea catalizatorului  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  în dehidratarea și izomerizarea butanolului [The isomerization of n-butanol of the  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  catalyst, Vasile Georgescu, *International Conference of Physical Chemistry „ROMPHYSICHEM 14”* 24.06.2010].

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.

Procedeele conform invenției, de obținere a unui 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, cuprinde etapele de obținere a catalizatorului  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  prin sinteză hidrotermică, folosind compușii celor două metale în amestec stoichiometric cu acid ortofosforic, uscare la 90°C în atmosferă inertă, amestecarea fosfatului dublu de Li și Fe în proporție de 12% cu alumină, activată prin calcinare la 370°C în atmosferă inertă, omogenizarea amestecului prin malaxare și aglomerarea sub formă de bile cu dimensiunea de 3...5 mm prin granulare umedă, granulele de catalizator astfel obținute fiind apoi uscate la 90°C și calcinate la 370°C în atmosferă inertă, pentru activare.

Catalizatorul astfel obținut, activat și exploatat la parametrii de lucru bine aleși, prezintă o mare stabilitate structurală, care permite menținerea activității sale catalitice ridicate un timp îndelungat, exemplificat prin testul de viață, reducând costurile procesului prin utilizarea unui singur reactor pentru două etape ale acestuia.

Obiectivul nostru 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 suficient de bine dispersați în porii și pe suprafața aluminei. Alumina activată prin tratament termic programat (creșterea temperaturii cu un anumit ritm pe diferite zone, și păstrarea constantă a acestora în anumite puncte în intervalul 20...370°C), stabilit prin studii și determinări anterioare, a fost pregătită să funcționeze ca un acceptor-donor de molecule de apă. Astfel după dehidratare, moleculele de apă sunt reținute de alumină prin legături facilitate de centrii săi de aciditate, fără să împiedice procesul de izomerizare ce are loc pe centrii activi generați de fosfatul dublu de Li și Fe ( $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ). 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.

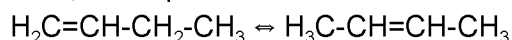
Catalizatorul pe bază de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cu o anumită cantitate de centri de aciditate pe suprafață, și cu un anumit grad de dispersie a acestor centri, este un catalizator foarte bun pentru dehidratarea n-butanolului în scopul obținerii 2-butenei. Pentru a păstra nealterată distribuția centrilor de aciditate, precum și numărul lor, se poate efectua procesul de dehidratare în prezența unui gaz inert. Se poate utiliza hidrogen, heliu, argon. Este de preferat ca, în cazul abordării dehidratării n-butanolului în acest mod, procesul să se realizeze în absența unor

# RO 128135 B1

1 solvenți sau diluanți suplimentari, deși folosirea unor anumiți solvenți nu afectează buna  
2 desfășurare a acestuia. Este de preferat ca volumul de gaz inert să fie de până la 300 l/kg  
3 alcool, măsurat în condiții normale. Temperatura de desfășurare a procesului este cuprinsă în  
intervalul 200...500°C. Presiunea amestecului poate varia de la 3,5 până la 50 kPa.

5 Activarea aluminei prin calcinare poate schimba mecanismul de desfășurare a reacției  
în mod semnificativ. Astfel, dacă alumina este activată prin calcinare la o temperatură cuprinsă  
7 în intervalul 400...450°C, după desfășurarea reacției de dehidratare a n-butanolului la aceleași  
temperaturi, se obține butena-1 pură. Când catalizatorul de alumina a fost activat prin calcinare  
9 la temperaturi cuprinse în intervalul 350...400°C, la dehidratarea n-butanolului se obține un  
amestec de butenă-1 și butenă-2, randamentul reacției fiind de 90...95% față de numai 62% în  
11 primul caz [H. Pines, W. O. Haag, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 2371].

13 Explicația ar fi aceea că la dehidratarea n-butanolului cele două butene formate se află  
în echilibru care se poate deplasa total la stânga, dacă temperatura de activare a catalizatorului  
și, respectiv, cea a procesului nu sunt cele adecvate:



17 Creșterea randamentului în cazul dehidratării conduce implicit la creșterea selectivității  
întregului proces de izomerizare a butanolului prin reducerea reacției de dehidrogenare a  
19 alcoolului, care conduce la formarea metil-etil-cetonei. Acest produs este nedorit din două  
puncte de vedere. Pe de o parte, la combustia acestuia rezultă produși de oxidare parțială care  
sunt poluanți, iar pe de altă parte, aportul energetic al metil-etil-cetonei este mai mic decât al  
21 n-butanolului.

23 Catalizatorul obținut este activ atât în procesul de dehidratare a n-butanolului, cât și în  
procesul de izomerizare a butenelor obținute, iar activarea aluminei prin procese termice  
conduce la creșteri substanțiale ale selectivității procesului de dehidratare a butanolului, în  
25 detrimentul procesului de dehidrogenare a acestuia, care conduce la obținerea unui produs  
nedorit, și anume, metil-etil-cetona, și, implicit, la creșterea procentului de izobutene obținute.

27 În fig. 1 sunt prezentate spectrele IR ale probelor de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinate la 350°C și,  
respectiv, 370°C. Spectrele sunt identice, ceea ce indică faptul că, în intervalul de temperaturi  
29 în care are loc finalizarea procesului de activare termică, alumina nu suferă transformări  
structurale, însă are loc o stabilizare a centrilor de aciditate.

31  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  a fost obținut prin sinteză hidrotermică, folosind compușii celor două metale  
în amestec stoichiometric cu acidul ortofosforic. După uscare la 90°C în atmosferă inertă,  
33 fosfatul dublu de Li și Fe a fost amestecat în proporție de 12% cu alumina activată prin calcinare  
la 370°C în atmosferă inertă. Amestecul a fost omogenizat prin malaxare și aglomerat sub formă  
35 de bile cu dimensiunea de 3...5 mm, prin metoda granulării umede. Prepararea s-a realizat  
folosind un sistem de talere rotative, cu viteză variabilă. Granulele de catalizator obținute au fost  
37 uscate la 90°C în atmosferă inertă, și calcinate la 370°C în atmosferă inertă, pentru activare  
utilizând același program menționat.

39 Alumina este un suport cu o suprafață specifică mare. Utilizând metoda BET, s-au  
determinat suprafețele specifice pentru probele de alumina fasonate în bile cu dimensiuni de  
41 3...5 mm, cât și pentru probele care conțin fosfatul dublu de Li și 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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  și, respectiv, 162 m<sup>2</sup>/g pentru  
43  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Această suprafață specifică mare asigură stocarea moleculelor de apă  
rezultate prin dehidratarea butanolului prin crearea de legături slabe între acestea și centri de  
45 aciditate ai aluminei activate.

47 Testele catalitice au evidențiat randamente bune și cu posibilități reale de creștere a  
selectivității, dacă activarea aluminei și alegerea parametrilor de lucru sunt cele mai adecvate  
(viteza volumară a butanolului, cantitatea de catalizator, temperatura de proces).

# RO 128135 B1

În tabelul de mai jos sunt prezentate rezultatele testelor de activitate catalitică pentru catalizatorul  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  la o viteză volumară de  $1000 \text{ s}^{-1}$  și temperaturi cuprinse între  $310$  și  $350^\circ\text{C}$ , unde este evidențiat rolul deosebit al activării aluminei înainte de prepararea catalizatorului. La temperatura de  $340^\circ\text{C}$ , pentru catalizatorul cu alumina activată s-au obținut cea mai bună selectivitate la dehidratare (95), cel mai bun randament pentru butene (88) și cel mai mic randament pentru metil-etil-cetonă (4). La această temperatură s-a efectuat un test de viață pentru catalizator timp de 300 h, păstrând constanți toți parametrii de lucru.

Difractogramele prezentate în fig. 2 arată stabilitatea structurală a catalizatorului după 300 h de funcționare.

Tabel

*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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ neactivată	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)
Exp. 1 ( $310^\circ\text{C}$ )	56	43	10	80	33
Exp. 2 ( $320^\circ\text{C}$ )	63	48	8	78	35
Exp. 3 ( $330^\circ\text{C}$ )	70	60	6	78	35
Exp. 4 ( $340^\circ\text{C}$ )	75	72	5	77	37
Exp. 5 ( $350^\circ\text{C}$ )	71	63	7	79	35
Proba de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ pe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activată					
Exp. 6 ( $310^\circ\text{C}$ )	78	70	10	75	34
Exp. 7 ( $320^\circ\text{C}$ )	82	78	7	73	36
Exp. 8 ( $330^\circ\text{C}$ )	90	86	5	73	36
Exp. 9 ( $340^\circ\text{C}$ )	95	88	4	71	39
Exp.10 ( $350^\circ\text{C}$ )	89	85	6	73	35

Rezultatele sunt net superioare dacă alumina este activată prin calcinare la temperaturi controlate și în atmosferă inertă. De asemenea, se observă că temperatura optimă în procesul de izomerizare este  $340^\circ\text{C}$ , la temperaturi superioare acesteia se reactivează procesul de dehidrogenare a butanolului, în detrimentul procesului de dehidratare.

# RO 128135 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a unui 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, **caracterizat prin aceea că** se obține catalizatorul  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  prin sinteză hidrotermică, folosind compușii celor două metale în amestec stoichiometric cu acidul ortofosforic, după uscare la  $90^\circ\text{C}$  în atmosferă inertă, fosfatul dublu de Li și Fe se amestecă în proporție de 12% cu alumină, activată prin calcinare la  $370^\circ\text{C}$  în atmosferă inertă, amestecul se omogenizează prin malaxare și se aglomerează sub formă de bile cu dimensiunea de 3...5

5

7

9

mm, prin metoda granulării umede, granulele de catalizator obținute fiind apoi uscate la  $90^\circ\text{C}$  și calcinate la  $370^\circ\text{C}$  în atmosferă inertă, pentru activare.

11

13

2. Catalizator de tip  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  depus pe  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  obținut conform procedurii de la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, la temperatura de proces de  $340^\circ\text{C}$ , prezintă o selectivitate la dehidratare de 95%, un randament pentru butene de 88% și un randament pentru meti-etil-cetonă de 4%.

(51) Int.Cl.

**B01J 27/14** (2006.01),

**B01J 27/185** (2006.01),

**B01J 29/072** (2006.01)

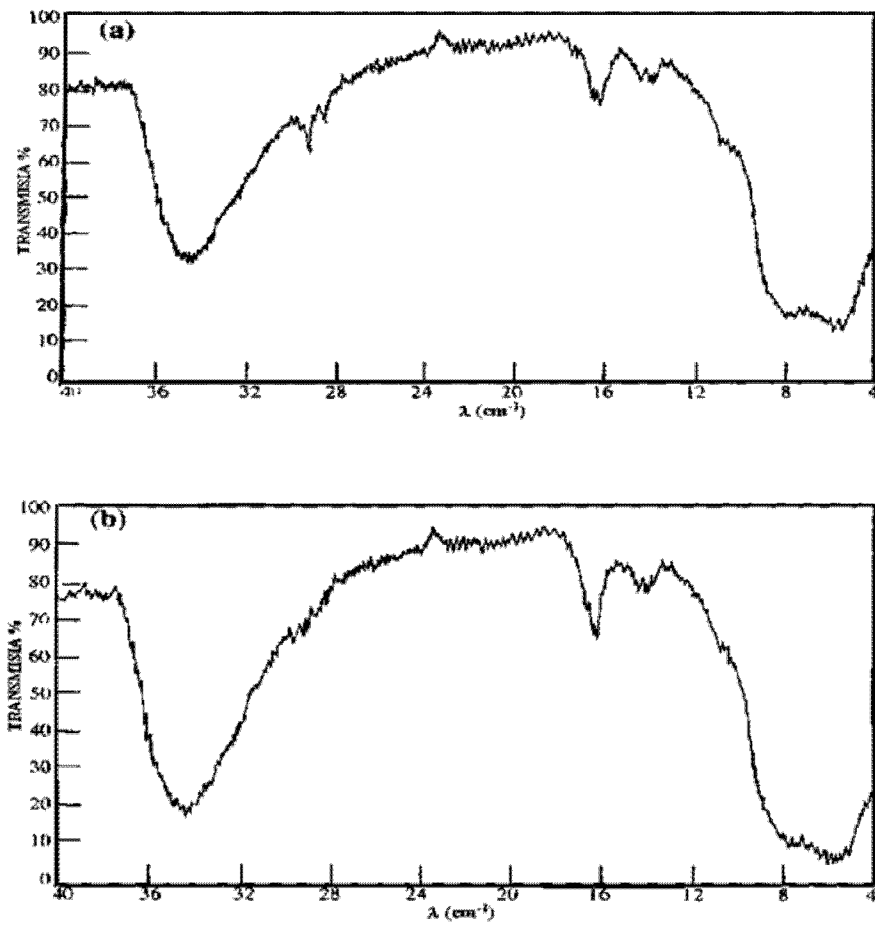


Fig. 1

(51) Int.Cl.

*B01J 27/14* (2006.01);

*B01J 27/185* (2006.01);

*B01J 29/072* (2006.01)

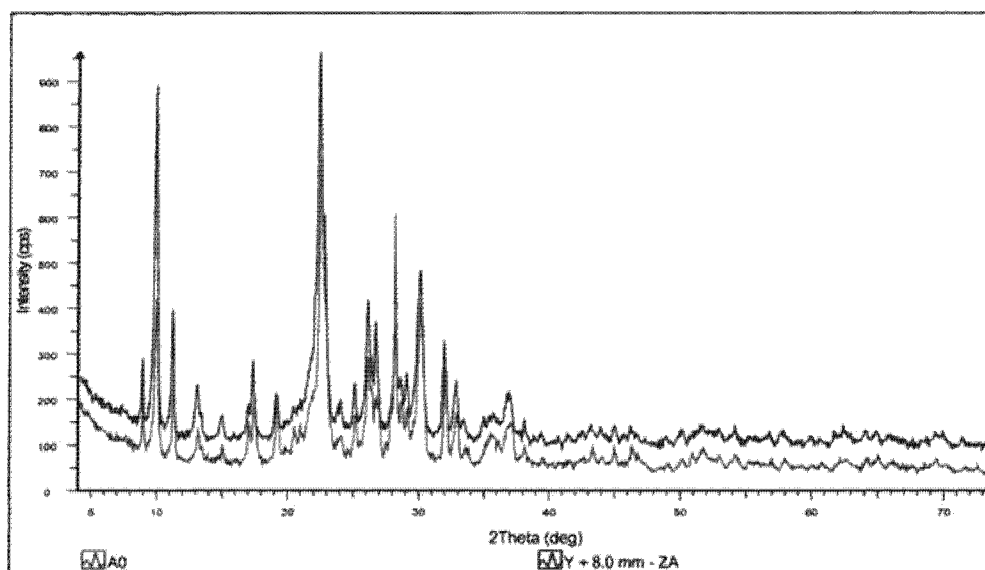


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 381/2016