



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00866

(22) Data de depozit: 19.11.2013

(41) Data publicării cererii:
30.01.2015 BOPI nr. 1/2015

(71) Solicitant:
• CHIMIGAZ SRL, STR. CARPAȚI NR. 8,
MEDIAȘ, SB, RO

(72) Inventatori:
• CRUCEAN AUGUSTIN CONSTANTIN,
STR. CUZA VODĂ NR. 4, MEDIAȘ, SB, RO;
• TEODORUȚ NICOLETA, STR. CÂMPULUI
NR.8, TÂRNĂVENI, MS, RO

(54) CATALIZATOR DE HIDROGENARE A ESTERILOR ACIZILOR
GRAȘI PE BAZĂ DE HIDROTALCIT ȘI PROCEDEU DE
OBTINERE A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator și la un procedeu de obținere a acestuia. Catalizatorul conform invenției este constituit din 0,7% Ru și 1,4% Sn pe suport de hidrotalcit. Procedeu conform invenției constă în impregnarea succesivă a unui suport pe bază de hidrotalcit de tip Mg-Al-CO₃, având un raport Mg:Al de 2:1, în prezență de bentonită, cu 0,1...1,1% Ru, și, după uscare, cu 0,2...2,2% Sn, la o viteză volumară a

soluțiilor de impregnare de 0,2...1,9h⁻¹, urmată de calcinare la o temperatură de 350...500°C, activare prin tratare cu o soluție apoasă de borohidruă de sodiu în exces de 5...90% și în curent de hidrogen la o temperatură de 250...550°, timp de 3...12 h.

Revendicări: 2



CATALIZATOR DE HIDROGENARE A ESTERILOR ACIZILOR GRAȘI PE BAZĂ DE HIDROTALCIT ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA

Invenția se referă la un catalizator de hidrogenare a esterilor acizilor grași pe bază de hidrotalcit și la procedeul de obținere a acestuia.

Se cunosc numeroase procedee de obținere a alcoolilor grași prin hidrogenarea esterilor acizilor grași.

US Patent 8,426,654 descrie un procedeu pentru producerea de alcooli grași prin hidrogenarea esterilor de tip ceruri la 180-220⁰C și 70 până la 100 barr, în strat fix de catalizator granulat, obținut prin extrudare, care conține componente principale de tipul cupru și oxid de cupru-crom și componente secundare precum zinc, aluminiu, fier, siliciu și elemente alcalino-pământoase. Procedeul prezintă dezavantaje legate de utilizarea la obținerea catalizatorului a unor metale toxice precum cromul.

CN Patent 101733124 descrie o metodă de obținere în sistem continuu și strat fix a alcoolilor grași pe un catalizator pe baza de cupru și zinc drept componente active și unul sau mai multe metale dintre mangan, bariu sau zirconiu sunt folosite ca și cocatalizatori, iar siliciu și aluminiu sunt folosiți ca promotori structurali. Conținutul componentelor active este de la 40 la 95 % masă; conținutul de cocatalizatori este de la 1 la 30 % masă, iar conținutul de promotor structural este 0.01 la 50 % masă. Catalizatorul prezintă activitate ridicată și selectivitate ridicată la alcooli grași, durată lungă de viață și capacitatea de a cataliza reacția de hidrogenare la o presiune relativ scăzută. Procedeul prezintă dezavantaje legate de conținutul ridicat în metale grele.

CN Patent 102476056 descrie un catalizator utilizat în producția de alcooli grași compus dintr-un amestec de oxid de zinc și oxid de cupru la un conținut de 18-66 %, din unul sau două metale selectate dintre oxid de mangan și oxid de nichel la concentrația de 0-40 %, din alumină la concentrația de 5-17 % și 0-45 % suport care este fie diatomită fie carbonat de calciu. Catalizatorul prezintă activitate ridicată și de asemenea stabilitate bună. Metoda de preparare este simplă, prezintă o operabilitate ridicată și este ușor de industrializat.

Procedeul prezintă dezavantaje legate de utilizarea unui conținut ridicat în metale grele la prepararea catalizatorului.

US Patent 5,043,485 descrie un procedeu pentru producerea de alcooli grași prin hidrogenarea catalitică a amestecurilor esterilor metilici ai acizilor grași, la o presiune de la 100 la 300 bari, la temperaturi de la 160⁰ la 270⁰C și la un raport molar hidrogen/esteri metilici ai acizilor grași de la 10:1 la 500:1. Reacția se realizează pe un catalizator care

conține 30-40% gr. cupru, între 23 la 30% gr. crom, de la 1 la 10% gr. mangan, de la 1 la 10% gr. siliciu și de la 1 la 7% gr. bariu. După calcinare catalizatorul este granulat cu 1 la 10% gr. liant de tip grafit și activat cu hidrogen sau un amestec de gaze ce conțin hidrogen. Acest proces permite producerea de alcooli grași, cu randament ridicat din amestecuri de esteri metilici ai acizilor grași care conțin resturi de acid gras de la C8 la C22. Procedul prezintă dezavantaje legate de utilizare la obținerea catalizatorului a unor metale toxice precum cromul.

US Patent 5,124,491 descrie un procedeu pentru producerea de alcooli grași prin hidrogenarea catalitică a esterilor metilici ai acizilor grași la presiune de la 20 la 100 bari și la temperaturi de la 160⁰ la 270⁰C, în raport molar hidrogen/esteri metilici ai acizilor grași de la 10:1 la 500:1. Reacția se realizează pe catalizatori care conțin 30-40% în greutate cupru, între 23 și 30% gr. crom, de la 1 la 10% gr. mangan, de la 1 la 10% gr. siliciu și de la 1 la 7% gr. bariu și alte metale de tranziție în formă de oxizi. Procedul prezintă dezavantaje legate de utilizare la obținerea catalizatorului a unor metale toxice precum cromul.

US Patent 5,364,986 descrie un procedeu pentru producerea de alcooli grași C8-22 care constă în hidrogenarea catalitică a trigliceridelor cu hidrogen, în prezența unui catalizator de cupru-zinc. Presiunea în zona de reacție este de la circa 200...280 bari, temperatura de 200⁰C până la 230⁰C și temperatura de ieșire a zonei de reacție de la aproximativ 190⁰C până la aproximativ 220⁰C. Procedul prezintă dezavantajul generat de valoarea ridicată a presiunii de hidrogenare.

Este cunoscut că principalul procedeu de producere a alcoolilor grași constă în hidrogenarea catalitică a esterilor acizilor grași, de preferat a esterilor metilici ai acizilor grași. Realizarea procesului în sistem continuu și strat fix catalitic impune utilizarea unui catalizator în formă granulată. Catalizatorii utilizați de regulă realizează și hidrogenarea legăturilor olefinice ale catenelor de acizi grași nesaturați cu formare de alcooli grași saturați cu punct de topire mai ridicat și mai dificil de manipulat.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția se refera la un catalizator de hidrogenare selectivă a esterilor acizilor grași la alcooli grași nesaturați, pe bază de Ru și Sn depus pe hidrotalcit granulat și la un procedeu de obținere a acestuia.

Procedul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că la prepararea catalizatorului nu sunt utilizate metale neprietenoase mediului precum cromul iar conținutul de metale este redus. De asemenea presiunea de operare are valori relativ scăzute.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- a. Sunt eliminate metalele neprietenoase mediului din compoziția catalizatorului de hidrogenare a esterilor acizilor grași;
- b. Suportul catalitic utilizat este un hidrotalcit și nu ridică probleme de poluare a mediului la preparare și după epuizarea catalizatorului;
- c. Metoda de depunere a metalelor active pe suportul catalitic decurge prin umectarea incipientă a suportului catalitic granulat cu precursori catalitici, astfel că din proces nu rezultă ape încărcate cu metale grele sau produse secundare toxice;
- d. Procesul de hidrogenare a esterilor acizilor grași la alcoolii grași în prezența acestui catalizator decurge cu protejarea legăturilor olefinice, permițând fabricarea alcoolilor grași nesaturați cu caracteristici de curgere îmbunătățite la temperaturi scăzute.

Catalizatorul de hidrogenare propus pentru hidrogenarea esterilor acizilor grași la alcoolii grași, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că este preparat prin impregnare succesivă prin metoda umectării incipiente a suportului pe bază de hidrotalcit de tip Mg-Al-CO₃ având un raport Mg : Al de 2:1, granulat în prezență de bentonită, cu Ru la o concentrație de 0,1...1,1 % și, după uscare, cu Sn la o concentrație de 0,2...2,2 % față de suportul catalitic, la o viteză volumară a soluțiilor de impregnare de 0,2...1,9 h⁻¹, urmată de calcinare la 350...500⁰C, activare prin tratare cu soluție apoasă de borohidruură de sodiu la un exces de 5...90% față de cantitatea stoichiometrică necesară și în curent de hidrogen la temperatura de 250...550⁰C pe o durată de 3...12 h. Procedul de hidrogenare a esterilor acizilor grași pe catalizatorul preparat conform revendicării 1, este **caracterizat prin aceea că** se realizează în strat fix catalitic la temperatura de 200...340⁰C, presiunea de 10...150 atm, viteza volumară a oleatului de metil 0,1...0,8 h⁻¹, raport molar H₂/oleat de metil 5...20.

Exemplu de realizare a invenției:

- a. Hidrotalcitul Mg-Al-CO₃ având un raport Mg:Al de 2:1 a fost preparat prin coprecipitarea la temperatura camerei a unei soluții de 250 g Mg(NO₃)₂·6H₂O și 121,95 g Al(NO₃)₃ dizolvați în 1170 g apă bidistilată prin adăugarea unei soluții ce conține 88,66 g NaOH și 73,52 g Na₂CO₃ dizolvate în 520 g apă bidistilată la un pH de 10, apoi maturat timp de 3 h la 60⁰C, după care este filtrat, spălat cu apă distilată până când pH-ul apei de spălare indică valoarea 7, uscat la 105⁰C timp de 12 h, calcinat la 460⁰C timp de 5 h, după care este hidratat cu apă ultrapură și lăsat în repaus la temperatura camerei timp de 12 h, apoi filtrat și uscat la 105⁰C timp de 12 h.

- b. Granularea hidrotalcitului s-a realizat prin malaxare în prezență de bentonita la un raport volumetric hidrotalcit/bentonită de 6:4 în prezență de apă distilată la o proporție apă/solid de 2/5, urmată de extrudare și uscare la temperatura de 120⁰C timp de 8 h.
- c. Prepararea catalizatorului 0,7% Ru+1,4% Sn/hidrotalcit s-a realizat prin impregnarea succesivă, urmată de uscare la 120⁰C timp de 4 h cu soluții apoase de RuCl₃ și SnCl₂ prin metoda umectării incipiente la o viteză volumară identică a soluțiilor de impregnare de 1,5 h⁻¹, urmată de calcinare la 400⁰C timp de 8 h. Concentrația centrilor acizi determinată prin termodesorbția dietilaminei a fost următoarea: i) centrii acizi tari 0,19 meq/g, ii) centrii acizi de tarie medie 0,28 meq/g, iii) centrii acizi slabi 0,15 meq/g. Catalizatorul a fost activat în 2 etape: i) în prima etapa prin tratare cu soluție apoasă de 10% borohidruură de sodiu la un exces de 20% față de cantitatea stoechiometrică necesară, ii) în etapa 2 în curent de hidrogen la temperatura de 350⁰C pe o durată de 5 h.
- d. Testarea catalizatorului 0,7% Ru+1,4% Sn/hidrotalcit în procesul de hidrogenare a oleatului de metil s-a realizat în strat fix catalitic în două variante de operare: a) temperatura de 240⁰C, presiunea de 100 atm, viteza volumară a oleatului de metil 0,12 h⁻¹, raport molar H₂/oleat de metil 10, conversia oleatului de metil fiind de 87,8%, randamentul în alcool oleic de 50,6%, iar randamentul în hidrocarburi de 15,5%; b) temperatura de 240⁰C, presiunea de 40 atm, viteza volumară a oleatului de metil 0,12 h⁻¹, raport molar H₂/oleat de metil 10, conversia oleatului de metil fiind de 71,4%, randamentul în alcool oleic de 17,3%, iar randamentul în hidrocarburi de 48,1%.

REVENDICARI

1. Catalizator de hidrogenare selectivă a esterilor acizilor grași la alcoolii grași, **caracterizat prin aceea că** este preparat prin impregnare succesivă prin metoda umectării incipiente a suportului pe bază de hidrotalcit de tip Mg-Al-CO₃ având un raport Mg:Al de 2:1, granulat în prezența de bentonita, cu Ru la o concentrație de 0,1...1,1 % și, după uscare, cu Sn la o concentrație de 0,2...2,2 % față de suportul catalitic, la o viteză volumară a soluțiilor de impregnare de 0,2...1,9 h⁻¹, urmată de calcinare la 350...500⁰C, activare prin tratare cu soluție apoasă de borohidruță de sodiu la un exces de 5...90% față de cantitatea stoechiometrică necesară și în curent de hidrogen la temperatura de 250...550⁰C pe o durată de 3...12 h.
2. Procedeu de hidrogenare a esterilor acizilor grași pe catalizatorul preparat conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se realizează în strat fix catalitic la temperatura de 200...340⁰C, presiunea de 10...150 atm, viteza volumară a oleatului de metil 0,1...0,8 h⁻¹, raport molar H₂/oleat de metil 5...20.