



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00836

(22) Data de depozit: 16/11/2016

(41) Data publicării cererii:  
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL DE CERCETĂRI PRODUSE  
AUXILIARE ORGANICE S.A.,  
STR. CARPAȚI NR. 8, MEDIAȘ, SB, RO

(72) Inventatori:  
• CRUCEAN AUGUSTIN CONSTANTIN,  
STR. CUZA VODĂ NR. 4, MEDIAȘ, SB, RO;  
• TRIFOI ANCUȚA ROXANA,  
BD. INDEPENDENȚEI NR. 71, SC. A, AP. 5,  
BISTRIȚA, BN, RO;  
• GHERMAN TIMEA, ALEEA FAGULUI  
NR. 2, BL. C7, SC. 1, AP. 15, GHERLA, CJ,  
RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI CATALIZATOR PE BAZĂ DE Cu-Ni-Mo ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI COMPONENT PENTRU BENZINA AUTO PRIN HIDROTRATAREA HIDROXIMETILFURFURALULUI PE ACEST CATALIZATOR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator pe bază de Cu-Ni-Mo pentru hidrotratarea hidroximetilfurfuralului în prezența unui alcool alifatic inferior în obținerea unui component pentru benzina auto. Procedeu conform invenției constă în impregnarea succesivă, prin metoda umectării incipiente, a unui suport de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granulat în prezență de soluție apoasă 5...20% HNO<sub>3</sub> cu soluții apoase de săruri de Mo, Ni și de Cu, la o viteză volumară a

soluțiilor de impregnare de 0,2...1,9 h<sup>-1</sup>, fiecare etapă de impregnare fiind urmată de uscare și calcinare la 350...500°C, și apoi activarea catalizatorului rezultat prin tratare cu soluție de borohidruură de sodiu la un exces de 5...90%, în curent de hidrogen la temperatura de 250...550°C, timp de 3...12 h.

Revendicări: 2



**PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI CATALIZATOR PE BAZA DE Cu-Ni-Mo  
PENTRU HIDROTRATAREA HIDROXIMETILFURFURALULUI IN SCOPUL  
OBTINERII UNUI COMPONENT PENTRU BENZINA AUTO**

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unui catalizator pe baza de Ni-Mo pentru hidrotratarea selectiva a hidroximetilfurfuralului la derivati de furan si/sau de tetrahidrofuran.

Este cunoscut ca procesarea carbohidratilor din biomasa in scopul obtinerii de biocombustibili se poate realiza prin deshidratarea pentozanilor si hexozanilor la furfural si respectiv hidroximetilfurfural, urmata de hidrogenarea acestora la derivati de furan si/sau de tetrahidrofuran. Se stie ca in benzinele auto se adauga componentii oxigenati fie de tip eteri, fie bioalcooli cu punct de fierbere cuprins in intervalul de fierbere al benzinei respective.

Se cunosc numeroase procedee de hidrogenare a furfuralilor. Catalizatorii utilizati de regula, favorizeaza hidrogenarea legaturii carbonilice cu formare de alcool furfurilic, compus cu reactivitate ridicata, precursor de gume al combustibililor.

CH Patent 666685 descrie un procedeu pentru producerea de alcool furfurilic prin hidrogenarea furfuralului la 184-210<sup>0</sup>C și 20-50 bar, pe catalizator cromit de Cu. Procedeu prezinta dezavantaje legate de utilizarea la obtinerea catalizatorului a unor metale toxice precum cromul.

CN Patent 1149507 descrie o metoda de obtinere a alcoolului furfurilic prin hidrogenarea furfuralului pe un catalizator care contine oxid cupric, oxid de zinc, oxid de aluminiu, metale alcaline sau oxizi de metale alcalino-pământoase (K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, BaO, MgO) 1-10%, și oxizi de metale tranzitionale (CoO, MnO, FeO, MoO). Catalizatorul prezinta activitate, selectivitate si stabilitate ridicata. Procedeu prezinta dezavantaje legate de continutul ridicat in metale grele.

CN Patent 102614883 descrie un catalizator utilizat în producția de 2-metil-furanului, compus prietenos mediului. Catalizatorul este preparat printr-o metodă de precipitare coloidală. Catalizatorul conține în principal următoarele componente: CuO, oxid de siliciu sau oxid de aluminiu. Catalizatorul are o activitate ridicată și stabilitate în reacția de sintetiza a 2-metil-furanului prin hidrogenarea furfuralului. Catalizatorul propus nu conține crom, astfel încât se evita poluarea mediului la tratarea deșeurilor de catalizator. Procedeu prezinta dezavantajele legate de inflamabilitatea ridicata a 2-metil-furanului si de riscul ridicat al acestuia de formare a gumelor.



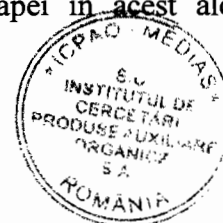
CN Patent 103007942 descrie un catalizator in care cuprul este folosit ca o componentă activă iar oxizii de siliciu și aluminiu sunt folositi ca suport, la sinteza de 2-metil-furanului. Catalizatorul are funcțiile duale de hidrogenare și aciditate, și poate controla direcția reacției, astfel încât reacția sa fie direcționata spre obtinerea 2-metil-furanului. Catalizatorul propus nu conține crom, astfel încât se evita poluarea mediului. Procedeu prezinta dezavantajele legate de reactivitatea ridicata a 2-metil-furanului la formarea gumelor.

CN Patent 103028405 propune un catalizator pentru prepararea 2-metil-furanului prin hidrogenarea furfurolului pe un catalizator de tip compozit oxid siliciu-cupric. Catalizatorul este liber de Cr. Dezavantajul acestui procedeu consta in reactivitatea ridicata a 2-metil-furanului la formarea gumelor.

CN Patent 104148115 descrie o metodă de preparare a unui catalizator pentru producerea de 2-metilfuran prin hidrogenarea furfurolului. Metoda de preparare cuprinde precipitarea precursorilor in prezenta unui dispersant sau a unui agent activ de suprafață. Agentul de spumare prelungește durata de viață a catalizatorului și îmbunătățește activitatea și selectivitatea acestuia. Selectivitatea ridicata la 2-metil-furan, precursor de gume, reprezinta principalul dezavantaj al acestui procedeu.

CN Patent 104368346 descrie un catalizator pentru prepararea 2-metil-furanului prin hidrogenarea furfurolului în fază gazoasă și o metodă de preparare a acesteia. Catalizatorul conține CuO, SiO<sub>2</sub> și CeO<sub>2</sub>. Comparativ cu stadiul tehnicii, catalizatorul are următoarele avantaje: (1) catalizatorul are doar trei componente iar materiile prime sunt ieftine și ușor accesibile; (2) catalizatorul, care nu conține substanțe toxice sau cancerigene (ex. Cr), nu are efecte dăunătoare mediului și a corpului uman; (3) catalizatorul prezinta activitate la temperatură relativ joasă; și (4), catalizatorul are o activitate și selectivitate relativ ridicate. Aceasta selectivitate ridicata la 2-metil-furan, reprezinta principalul dezavantaj al acestui procedeu, atat datorita faptului ca este precursor de gume cat si inflamabilitatii ridicate a acestuia.

CN Patent 104672185 descrie o metodă de preparare a alcoolului tetrahidrofurfurilic din furfurol prin hidrogenare în fază apoasă. Conform metodei, furfurolul este transformat direct în alcool tetrahidrofurfurilic prin utilizarea apei ca solvent în prezenta de hidrogen la 0.5-10MPa și 80-180 °C, în prezența unui catalizator pe bază de nichel și un aditiv alcalin. Procedeu prezinta dezavantajele legate de solubilitatea scazuta a alcoolului tetrahidrofurfurilic in benzina auto si solubilitatea ridicata a apei in acest alcool care



favorizeaza cresterea continutului in apa al combustibilului pe baza de alcool tetrahidrofurfurilic.

US Patent 8,168,807 descrie un procedeu pentru prepararea 2-metiltetrahidrofuran cu o singură etapă de hidrogenare a furfuralului cu hidrogen, în prezența unui strat catalitic care contine cel puțin un catalizator de cupru și cel puțin un catalizator care contine un metal nobil din grupele 8, 9 și / sau 10 ale tabelului periodic. Procedeu prezinta dezavantaje legate de valoarea ridicata a densitatii 2-metiltetrahidrofuranului care nu il recomanda in stare pura la aditivarea carburantilor auto.

WO2015198351 descrie un catalizator de argilă anionică conținând Ni pentru hidrogenarea selectivă a furfuralului la alcool furfurilic. Particular, invenția descrie un catalizator nou conținând Ni depus pe argile anionice pentru hidrogenarea selectivă a furfuralului la alcool furfurilic. Brevetul descrie un procedeu catalitic de hidrogenare a furfuralului la alcool furfurilic, alcool tetrahidrofurfurilic, 2-metil furan și alte produse catalizată de Ni depus pe argile anionice cu conversie > 89% și o selectivitate > 92%. Procedeu prezinta dezavantaje legate de reactivitatea ridicata a alcoolului furfurilic cu formarea de gume.

**Problema tehnica pe care o rezolva inventia** consta in obtinerea unor catalizatori de hidrotratare a hidroximetilfurfuralului, care sa permita fabricarea cu randament ridicat a unui amestec de bioalcooli si eteri cu o solubilitate reciproca cu apa scazuta, un continut de oxigen controlat, cu caracteristici de curgere imbunatatite la temperaturi scazute si care sa nu ridice probleme de poluare a mediului dupa epuizarea lor, nici in ceea ce priveste metalele si nici suportul utilizati la prepararea catalizatorului.

Procedeu conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca la prepararea catalizatorului sunt utilizate tehnici care includ utilizarea de metale si un suport catalitic cu impact redus asupra mediului fara a afecta activitatea catalitica iar amestecul de eteri si alcooli obtinut poate fi utilizat ca atare, fara etape suplimentare de conditionare, ca si biocomponent pentru benzina auto, raportul intre bioalcooli si eteri fiind optim.

Procedeu de obtinere a catalizatorului de hidrogenare a hidroximetilfurfuralului, conform inventiei, elimina dezavantajele mentionate prin aceea ca acesta este preparat prin impregnare succesiva prin metoda umectarii incipiente a suportului de tip  $Nb_2O_5$ - $\gamma Al_2O_3$  având un raport masic  $\gamma Al_2O_3$  :  $Nb_2O_5$  de 5...25:1, granulat in prezenta de solutie apoasa 5...20%  $HNO_3$  la un raport masic pulberi de  $Nb_2O_5$  si  $\gamma Al_2O_3$  / solutie apoasa de  $HNO_3$  de 1...3:1, cu solutii apoase de saruri de Mo la o concentratie de 1...12 % Mo si, dupa uscare si calcinare la



350...500 °C timp de 8 ore, cu solutii apoase de saruri de Ni la o concentratie de 0,5....10 % Ni si de Cu la o concentratie de 0,5....8 %Cu fata de suportul catalitic, la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de 0,2...1,9 h<sup>-1</sup>, urmata de uscare si apoi de calcinare la 350...500 °C, si activarea catalizatorului prin tratare cu solutie apoasa de borohidrua de sodiu la un exces de 5...90% fata de cantitatea stoechiometrica necesara si in curent de hidrogen la temperatura de 250...550 °C pe o durata de 3...12 h.

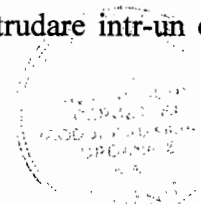
Catalizatorul obtinut a fost testat la hidrotratarea hidroximetilfurfuralului in amestec cu un alcool alifatic inferior precum metanolul sau etanolul, in sistem continuu si strat fix catalitic, la temperatura de 150...340 °C, presiunea de 10...150 atm, viteza volumara a hidroximetilfurfuralului 0,1...0,8 h<sup>-1</sup>, raport molar H<sub>2</sub>/ hidroximetilfurfural 5...100.

**Inventia prezinta urmatoarele avantaje:**

- a. Suportul catalitic utilizat nu ridica probleme de poluare a mediului la preparare si dupa epuizarea catalizatorului;
- b. Sunt eliminate metalele neprietenoase mediului din compozitia catalizatorului de hidrogenare a hidroximetilfurfuralului;
- c. Metoda de depunere a metalelor active pe suportul catalitic presupune umectarea incipienta a suportului catalitic granulat cu precursori catalitici utilizand cantitati reduse de solutii apoase ce sunt inglobate in catalizator, astfel ca din proces nu rezulta ape incarcate cu metale grele sau produse secundare toxice;
- d. Procesul de hidrotratare a hidroximetilfurfuralului in prezenta unui alcool alifatic inferior pe acest catalizator decurge cu formarea unui amestec de alcooli furanici, eteri ai acestora cu alcoolul alifatic si hidrocarburi, cu un continut scazut de gume actuale, cu caracteristici de curgere imbunatatite la temperaturi scazute, solubilitate ridicata in benzina auto si care prezinta un interval de distilare corespunzator benzinelor auto.
- e. Procesul de hidrotratare a hidroximetilfurfuralului in prezenta alcoolului alifatic inferior decurge cu randament ridicat in amestec de bioalcooli si eteri, la un raport molar eteri/bioalcooli care sa asigure o solubilitate reciproca cu apa scazuta, un continut de oxigen controlat, care se poate adauga in benzina auto ca atare, fara a necesita o etapa de conditionare.

Se da in continuare un **exemplu** de realizare a inventiei:

Se introduc 114 g alumina hidratata si 6 g pentoxidul de niobiu in forma pulverulenta intr-un malaxor orizontal si se omogenizeaza pe o perioada de 30 min. Se dozeaza 54 mL solutie 10% HNO<sub>3</sub> pe o durata de 2 ore. Amestecul a fost apoi granulat prin extrudare intr-un extruder



manual cu duze de 1 mm, uscat la 105°C timp de 12 ore, calcinat la 460 °C timp de 5 ore, după care maruntit la o dimensiune medie de 1 mm.

Suportul granulat astfel preparat, este impregnat succesiv cu solutii apoase de molibdat de amoniu, azotat de Ni si azotat de Cu prin metoda umectarii incipiente la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de 1,5 h<sup>-1</sup>, fiecare impregnare fiind urmata de uscare la temperatura de 120 °C timp de 4 ore si calcinare la 450 °C timp de 8 ore, obtinand catalizatorul care contine 3.5%Ni-2%Cu-6%Mo / 95% $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%Nb, a carui concentratie de centri acizi, determinata prin termodesorbtiia dietilaminei, a fost de 0,12 meq./g. centri acizi tari, 0,19 meq./g. centri acizi de tarie medie si 0,28 meq./g. centrii acizi slabi. Catalizatorul a fost activat in 2 etape: i) in prima etapa prin tratare cu solutie apoasa de 10% borohidrua de sodiu la un exces de 20% fata de cantitatea stoechiometrica necesara, ii) in etapa 2 in curent de hidrogen la temperatura de 450 °C pe o durata de 5 h.

Catalizatorul 3.5%Ni-2%Cu-6%Mo /95% $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%Nb a fost testat in procesul de hidrogenare a amestecului de hidroximetilfurfural si metanol in sistem continuu si strat fix catalitic, in doua variante de operare: a) temperatura de 200 °C, presiunea de 60 atm, viteza volumara a hidroximetilfurfuralului 0,4 h<sup>-1</sup>, raport molar H<sub>2</sub>/hidroximetilfurfural 20/1 si raport molar metanol / hidroximetilfurfural de 1,25/1, conversia hidroximetilfurfuralului fiind de 98,6%, selectivitatea in eter metil-furfurilic de 55.8%, selectivitatea in eter metil-tetrahidrofurfurilic de 35.5%, selectivitatea in alcool furfurilic de 4.8% iar selectivitatea in alcool tetrahidrofurfurilic de 3.9%; b) temperatura de 200 °C, presiunea de 70 atm, viteza volumara a hidroximetilfurfuralului 0,5 h<sup>-1</sup>, raport molar H<sub>2</sub>/hidroximetilfurfural 20 si raport molar metanol / hidroximetilfurfural de 1,25/1, conversia hidroximetilfurfuralului fiind de 99,4%, selectivitatea in eter metil-furfurilic de 51.2%, selectivitatea in eter metil-tetrahidrofurfurilic de 38.9%, selectivitatea in alcool furfurilic de 4.7% iar selectivitatea in alcool tetrahidrofurfurilic de 4.2%.



**REVENDICARI**

1. Procedeu de obtinere a unui catalizator pentru hidrotreatarea hidroximetilfurfuralului in prezenta unui alcool alifatic inferior, **caracterizat prin aceea ca**, se realizeaza prin impregnarea succesiva prin metoda umectarii incipiente a suportului de tip  $Nb_2O_5$ -  $\gamma Al_2O_3$ , având un raport masic  $\gamma Al_2O_3$  :  $Nb_2O_5$  de 5...25:1, granulat in prezenta de solutie apoasa 5...20%  $HNO_3$  la un raport masic pulberi de  $Nb_2O_5$  si  $\gamma Al_2O_3$  / solutie apoasa de  $HNO_3$  de 1...3:1, cu solutii apoase de saruri de Mo, Ni si de Cu, la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de 0,2...1,9  $h^{-1}$ , fiecare etapa de impregnare fiind urmata de uscare si calcinare la 350...500 °C, si apoi activarea catalizatorului prin tratare cu solutie apoasa de borohidrua de sodiu la un exces de 5...90% fata de cantitatea stoechiometrica necesara si in curent de hidrogen la temperatura de 250...550 °C pe o durata de 3...12 h.
2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** Mo este depus pe suport la o concentratie de 1...12 % sub forma de saruri hidrosolubile de Mo, Ni este depus pe suport sub forma de saruri hidrosolubile la o concentratie de 0,5...10 % fata de suportul catalitic, iar Cu este depus pe suport sub forma de saruri hidrosolubile la o concentratie de 0,5...8 %Cu fata de suportul catalitic.

