



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00836**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2019** BOPI nr. **10/2019**

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

(73) Titular:
• **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. I NDEPENDENȚEI NR. 71, SC.A, AP. 5,
BISTRIȚA, BN, RO;**
• **GHERMAN TIMEA, ALEEA FAGULUI
NR. 2, BL. C7, SC. 1, AP. 15, GHERLA, CJ,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 102614883 (A); US 8168807 (B2)

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI CATALIZATOR
PE BAZĂ DE Cu-Ni-Mo PENTRU HIDROTRATAREA
HIDROXIMETILFURFURALULUI**



RO 132552 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator pe baza de Ni-Mo
2 pentru hidrogenarea selectivă a hidroximetilfurfuralului la derivați de furan și/sau de
3 tetrahidrofuran.

4 Este cunoscut că procesarea carbohidraților din biomasă, în scopul obținerii de
5 biocombustibili, se poate realiza prin deshidratarea pentozanilor și hexozanilor la furfural și,
6 respectiv, hidroximetilfurfural, urmată de hidrogenarea acestora la derivați de furan și/sau
7 de tetrahidrofuran. Componentii oxigenați adăugați în benzina auto sunt fie eteri, fie
8 bioalcooli cu punct de fierbere cuprins în intervalul de fierbere al benzinei respective.

9 Se cunosc numeroase procedee de hidrogenare a hidroximetilfurfuralului prin
10 hidrogenarea esterilor acizilor grași. Catalizatorii utilizați de regulă realizează hidrogenarea
11 legăturii carbonilice cu formare de alcool furfurilic, compus cu reactivitate ridicată, precursor
12 de gume al combustibililor.

13 Este cunoscut din cererea de brevet **CN 102614883 (A)** un catalizator utilizat pentru
14 producția 2 metil-furanului, catalizatorul având o activitate și o stabilitate ridicată, și
15 conținând CuO_2 , oxid de siliciu sau oxid de aluminiu. Catalizatorul este preparat printr-o
16 metodă de precipitare coloidală. Catalizatorul conține în principal următoarele componente:
17 CuO , oxid de siliciu sau oxid de aluminiu. Catalizatorul are o activitate ridicată și stabilitate
18 în reacția de sintetiză a 2-metil-furanului prin hidrogenarea furfuralului. Catalizatorul propus
19 nu conține crom, astfel încât se evită poluarea mediului la tratarea deșeurilor de catalizator.
20 Procedeul prezintă dezavantajele legate de inflamabilitatea ridicată a 2-metil-furanului și de
21 riscul ridicat al acestuia de formare a gumelor.

22 De asemenea, este cunoscut, din brevetul **US 8168807 (B2)**, un procedeu pentru
23 prepararea 2-metiltetrahidrofuran prin hidrogenarea furfuralului cu hidrogen în prezența unui
24 catalizator pe bază de cupru și un metal nobil din grupele 8, 9 sau 10 din tabelul periodic.

25 Este cunoscut, din cererea de brevet **CH 666685**, un procedeu pentru producerea
26 de alcool furfurilic prin hidrogenarea furfuralului la $184\text{...}210^\circ\text{C}$ și $20\text{...}50$ bari, pe catalizator
27 cromit de Cu, procedeul prezentând dezavantaje legate de utilizarea la obținerea catali-
28 zatorului a unor metale toxice, precum cromul.

29 Cererea de brevet **CN 1149507 (A)** descrie o metodă de obținere a alcoolului furfurilic
30 prin hidrogenarea furfuralului pe un catalizator care conține oxid cupric, oxid de zinc, oxid de
31 aluminiu, metale alcaline sau oxizi de metale alcalino-pământoase (K_2O , Na_2O , CaO , BaO ,
32 MgO) $1\text{...}10\%$, și oxizi de metale tranziționale (CoO , MnO , FeO , MoO). Catalizatorul prezintă
33 activitate, selectivitate și stabilitate ridicate. Procedeul prezintă dezavantaje legate de
34 conținutul ridicat în metale grele.

35 De asemenea, este cunoscut, din cererea de brevet **CN 103007942 (A)**, un
36 catalizator în care cuprul este folosit ca o componentă activă, iar oxizii de siliciu și aluminiu
37 sunt folosiți ca suport la sinteza 2-metil-furanului. Catalizatorul are funcțiile duale de
38 hidrogenare și aciditate, și poate controla direcția reacției, astfel încât reacția să fie
39 direcționată spre obținerea 2-metil-furanului. Catalizatorul propus nu conține crom, astfel
40 încât se evită poluarea mediului. Procedeul prezintă dezavantajele legate de reactivitatea
41 ridică a 2-metil-furanului la formarea gumelor.

42 Din cererea de brevet **CN 104368346** este cunoscut un catalizator pentru prepararea
43 2-metil-furanului prin hidrogenarea furfuralului în fază gazoasă, și o metodă de preparare a
44 acestuia. Catalizatorul conține CuO , SiO_2 și CeO_2 . Comparativ cu stadiul tehnicii,
45 catalizatorul are următoarele avantaje: (1) catalizatorul are doar trei componente, iar
46 materile prime sunt ieftine și ușor accesibile; (2) catalizatorul, care nu conține substanțe
47 toxice sau cancerigene (de exemplu, Cr), nu are efecte dăunătoare mediului și corpului
48 uman; (3) catalizatorul prezintă activitate la temperatură relativ joasă; (4) catalizatorul are o

RO 132552 B1

activitate și selectivitate relativ ridicate. Această selectivitate ridicată la 2-metil-furan reprezintă principalul dezavantaj al acestui procedeu, atât din cauza faptului că este precursor de gume, cât și inflamabilității ridicate a acestuia. 1
3

Se cunoaște din **CN 104672185** o metodă de preparare a alcoolului tetrahidrofurfurilic din furfurool, prin hidrogenare în fază apoasă. Conform metodei, furfuroolul este transformat direct în alcool tetrahidrofurfurilic, prin utilizarea apei ca solvent în prezență de hidrogen la 0,5...10 MPa și 80...180°C, în prezența unui catalizator pe bază de nichel și un aditiv alcalin. Procedeu prezintă dezavantajele legate de solubilitatea scăzută a alcoolului tetrahidrofurfurilic în benzina auto, și solubilitatea ridicată a apei în acest alcool care favorizează creșterea conținutului în apă al combustibilului pe bază de alcool tetrahidrofurfurilic. 5
7
9

De asemenea, se cunoaște, din cererea de brevet **WO 2015198351**, 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 furfuroolului la alcool furfurilic. Brevetul descrie un procedeu catalitic de hidrogenare a furfuroolului la alcool furfurilic, alcool tetrahidrofurfurilic, 2-metil furan și alte produse catalizate de Ni depus pe argile anionice cu conversie >89% și o selectivitate >92%. Procedeu prezintă dezavantaje legate de reactivitatea ridicată a alcoolului furfurilic, cu formarea de gume. 11
13
15
17

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor catalizatori de hidrotratere a hidroximetilfurfuralului astfel încât suportul catalitic utilizat să nu ridice probleme de poluare a mediului la preparare și după epuizarea catalizatorului. 19
21

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că la prepararea catalizatorului sunt utilizate tehnici care includ utilizarea de metale și un suport catalitic cu impact redus asupra mediului, fără a afecta activitatea catalitică. 23

Procedeu de obținere a catalizatorului de hidrogenare a hidroximetilfurfuralului, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că acesta este preparat prin impregnare succesivă, prin metoda umectării incipiente a suportului de tip Nb₂O₅- γAl₂O₃ având un raport masic γAl₂O₃:Nb₂O₅ de 5...25:1, granulat, în prezență de soluție apoasă 5...20% HNO₃ la un raport masic pulberi de Nb₂O₅ și γAl₂O₃/soluție apoasă de HNO₃ de 1...3:1, cu soluții apoase de săruri de Mo la o concentrație de 1...12% Mo și, după uscare și calcinare la 350...500°C timp de 8 h, cu soluții apoase de săruri de Ni la o concentrație de 0,5...10% Ni, și de Cu la o concentrație de 0,5...8% Cu față de suportul catalitic, la o viteză volumară a soluțiilor de impregnare de 0,2...1,9 h⁻¹, urmată de uscare și apoi de calcinare la 350...500°C, și activarea catalizatorului prin tratare cu soluție apoasă de borohidru de sodiu la un exces de 5...90% față de cantitatea stoichiometrică necesară, și în curent de hidrogen la temperatura de 250...550°C pe o durată de 3...12 h. 25
27
29
31
33

Catalizatorul obținut a fost testat la hidrotraterea hidroximetilfurfuralului în amestec cu un alcool alifatic inferior, precum metanolul sau etanolul, în sistem continuu și strat fix catalitic, la temperatura de 150...340°C, presiunea de 10...150 atm, viteza volumară a hidroximetilfurfuralului 0,1...0,8 h⁻¹, raport molar H₂/hidroximetilfurfural 5...100. 37
39

Invenția prezintă următoarele avantaje: 41

- procesul de hidrotratere a hidroximetilfurfuralului în prezența unui alcool alifatic inferior pe acest catalizator decurge cu formarea unui amestec de alcooli furanici, eteri ai acestora cu alcoolul alifatic și hidrocarburi, cu un conținut scăzut de gume actuale, cu caracteristici de curgere îmbunătățite la temperaturi scăzute, solubilitate ridicată în benzina auto, și care prezintă un interval de distilare corespunzător benzinelor auto; 43
45

- suportul catalitic utilizat nu ridică probleme de poluare a mediului la preparare și după epuizarea catalizatorului; 47

RO 132552 B1

1 - sunt eliminate metalele neprietenoase mediului din compoziția catalizatorului de
hidrogenare a hidroximetilfurfuralului;

3 - metoda de depunere a metalelor active pe suportul catalitic presupune umectarea
incipientă a suportului catalitic granulat cu precursori catalitici, utilizând cantități reduse de
5 soluții apoase ce sunt înglobate în catalizator, astfel că din proces nu rezultă ape încărcate
cu metale grele sau produse secundare toxice.

7 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

Exemplu

9 Se introduc 114 g alumină hidratată și 6 g pentoxid de niobiu în formă pulverulentă
într-un malaxor orizontal, și se omogenizează pe o perioadă de 30 min. Se dozează 54 mL
11 soluție 10% HNO₃ pe o durată de 2 h. Amestecul a fost apoi granulat prin extrudare într-un
extruder manual, cu duze de 1 mm, uscat la 105°C timp de 12 h, calcinat la 460°C timp de
13 5 h, după care mărunțit la o dimensiune medie de 1 mm.

15 Suportul granulat astfel preparat este impregnat succesiv cu soluții apoase de
molibdat de amoniu, azotat de Ni și azotat de Cu, prin metoda umectării incipiente la o viteză
17 volumară a soluțiilor de impregnare de 1,5 h⁻¹, fiecare impregnare fiind urmată de uscare la
temperatura de 120°C timp de 4 h, și calcinare la 450°C timp de 8 h, obținând catalizatorul
19 care conține 3,5% Ni - 2% Cu - 6% Mo - 95% γAl₂O₃ - 5% Nb, a cărui concentrație de centri
acizi, determinată prin termodesorbția dietilaminei, a fost de 0,12 meq./g. centri acizi tari,
0,19 meq./g. centri acizi de tărie medie și 0,28 meq./g. centri acizi slabi. Catalizatorul a fost
21 activat în 2 etape: i) în prima etapă prin tratare cu soluție apoasă de 10% borohidură de
sodiu la un exces de 20% față de cantitatea stoichiometrică necesară, ii) în etapa 2 în curent
23 de hidrogen la temperatura de 450°C pe o durată de 5 h.

25 Catalizatorul 3,5% Ni - 2% Cu - 6% Mo - 95% γAl₂O₃ - 5% Nb a fost testat în procesul
de hidrogenare a hidroximetilfurfuralului în sistem continuu și strat fix catalitic, în două
27 variante de operare: a) temperatura de 200°C, presiunea de 60 atm, viteza volumară a
hidroximetilfurfuralului 0,4 h⁻¹, raport molar H₂/hidroximetilfurfural 20, conversia
29 hidroximetilfurfuralului fiind de 98,6%, selectivitatea în eter metil-furfurilic de 55,8%,
selectivitatea în eter metil-tetrahidrofurfurilic de 35,5%, selectivitatea în alcool furfurilic de
4,8%, iar selectivitatea în alcool tetrahidrofurfurilic de 3,9%; b) temperatura de 200°C,
31 presiunea de 70 atm, viteza volumară a hidroximetilfurfuralului 0,5 h⁻¹, raport molar
H₂/hidroximetilfurfural 20, conversia hidroximetilfurfuralului fiind de 99,4%, selectivitatea în
33 eter metil-furfurilic de 51,2%, selectivitatea în eter metil-tetrahidrofurfurilic de 38,9%,
selectivitatea în alcool furfurilic de 4,7%, iar selectivitatea în alcool tetrahidrofurfurilic de
35 4,2%.

RO 132552 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui catalizator pentru hidrotratarea hidroximetilfurfuralului prin impregnarea suportului, **caracterizat prin aceea că** are loc impregnarea succesivă prin metoda umectării 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 în prezență de soluție apoasă 5...20% HNO_3 la un raport masic pulberi de Nb_2O_5 și γAl_2O_3 /soluție apoasă de HNO_3 de 1...3:1, 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^{-1} , fiecare etapă de impregnare fiind urmată de uscare și calcinare la 350...500°C, și apoi activare a catalizatorului 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...550°C pe o durată de 3...12 h. 1
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este depus Mo pe suport la o concentrație de 1...12% sub formă de săruri hidrosolubile de Mo, Ni este depus pe suport sub formă de săruri hidrosolubile la o concentrație de 0,5...10% față de suportul catalitic, iar Cu este depus pe suport sub formă de săruri hidrosolubile la o concentrație de 0,5...8% Cu față de suportul catalitic. 3
- 5
- 7
- 9
- 11
- 13
- 15
- 17



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 464/2019