



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00911

(22) Data de depozit: 19/11/2018

(41) Data publicării cererii:
30/01/2020 BOPI nr. 1/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONAT NR.67-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• LAZĂR MIHAELA DIANA, STR. DONATH,
BL. XV, AP. 24, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• DAN MONICA ALEXANDRINA DIANA,
STE.PADIN, NR.20, BLOC V1, AP.104,
CLUJ NAPOCA, CJ, RO;
• MIHEȚ MARIA, CALEA MĂNĂȘTUR
NR. 89, BL. E10, AP. 58, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A GAZULUI DE SINTEZĂ
PRIN REFORMAREA CU DIOXID DE CARBON ȘI ABUR
A METANULUI LA TEMPERATURI SCĂZUTE, CATALIZATĂ
DE Ni/AL₂O₃ CU STRUCTURĂ POROASĂ BIMODALĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a gazului de sinteză, utilizat pentru fabricarea combustibililor sintetici. Procedeu, conform invenției, constă în reformarea combinată a metanului cu dioxid de carbon și vapori de apă, cu raport molar între reactanți de 1:0,48:0,8...1,2, la temperaturi de 650...700°C și presiune atmosferică, în prezență de catalizator activat de

Ni/Al₂O₃ cu structură poroasă bimodală, având o concentrație țintă de Ni de 10%, urmată de separarea apei nereacționate prin condensare la 0°C și uscarea gazelor prin trecerea printr-o coloană de silicagel activat.

Revendicări: 4



Descrierea invenției

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. *a 2018 oc 911*
Data depozit *19-11-2018*

20
21

Procedeu de obținere a gazului de sinteză prin reformarea cu dioxid de carbon și abur a metanului la temperaturi scăzute catalizată de Ni/Al₂O₃ cu structură poroasă bimodală

Invenția se referă la domeniul energiei, mai precis la un procedeu de obținere a gazului de sinteză, adică amestecul de hidrogen (H₂) și monoxid de carbon (CO) care stă la baza obținerii combustibililor sintetici, folosind ca materie primă metan (CH₄), dioxid de carbon (CO₂) și apă (H₂O), la temperaturi scăzute, catalizat de nichel depus pe oxid de aluminiu cu structură poroasă bimodală.

În condițiile diminuării rezervelor de petrol brut, găsirea unor alternative pentru producerea combustibililor și a intermediarilor de sinteză din alte surse devine una dintre cele mai actuale teme de cercetare – dezvoltare. Primul pas în obținerea acestor compuși este obținerea gazului de sinteză cu o compoziție cât mai apropiată de cea necesară proceselor urmărite. Un astfel de gaz de sinteză, pentru a putea fi direct folosit în continuare, trebuie să conțină H₂ și CO în raport molar cuprins între 2 și 2,5.

Materia primă tradițională pentru obținerea gazului de sinteză este metanul. Prin reformarea cu aburi a metanului (CH₄+H₂O → 3H₂+CO) se obține un amestec de hidrogen și oxizi de carbon. Dioxidul de carbon se formează de asemenea în urma reacției dintre CO și H₂O, rezultând un amestec de monoxid de carbon, dioxid de carbon și hidrogen, a cărui compoziție diferă în funcție de catalizatorul și condițiile de reacție folosite. Datorită faptului că în procesul de reformare se folosește un exces de apă pentru a mări timpul de viață al catalizatorului, conținutul de hidrogen în gazele rezultate este mai mare decât raportul teoretic dintre H₂ și CO de 3, rezultând astfel gaz de sinteză cu raportul molar H₂:CO mult mai mare decât cel dorit.

Reformarea metanului cu CO₂ (CH₄+CO₂→2H₂+2CO) produce gaz de sinteză cu raportul molar H₂:CO=1, deci conține mai puțin hidrogen decât este nevoie pentru sintezele ulterioare. În acest proces catalizatorul se dezactivează foarte repede datorită faptului că este favorizată depunerea de cărbune pe nichel. Pe de altă parte, acest proces are avantajul de a folosi dioxidul de carbon. În condițiile creșterii continue a concentrației acestui gaz în atmosferă, creștere de care se leagă o serie de probleme grave de poluare, găsirea unor variante de utilizare a CO₂ pentru producerea de compuși utili se bucură de cea mai mare atenție.

Reformarea combinată a metanului cu abur și dioxid de carbon îmbină avantajele celor două metode și atenuează din dezavantajele menționate mai sus. Prin varierea raportului molar dintre cei trei componenți se poate controla compoziția gazului de sinteză, putându-se ajunge la raportul dorit între H₂ și CO, și anume între 2 și 2,5.

Biogazul, după purificare și îndepărtarea compușilor cu sulf, este un amestec de metan și dioxid de carbon, în diferite proporții, funcție de materia primă folosită și de condițiile de producere. Procedul descris în această invenție poate fi folosit pentru transformarea biogazului în gaz de sinteză prin reacția de reformare combinată a metanului, deoarece doi dintre reactanți, metanul și dioxidul de carbon, sunt deja prezenți în amestec, iar apa se adaugă simplu. De asemenea, în funcție de concentrația CH_4 și CO_2 în biogas, se dozează apa introdusă, astfel încât, la final, să rezulte gaz de sinteză cu compoziția dorită.

Procedul de reformare combinată a metanului cu CO_2 și H_2O a fost folosit pentru sinteza directă de dimetileter (DME) trecând ca etapă intermediară prin gazul de sinteză, folosind catalizatori de NiO , $\text{Ni/V}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$ și $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ la temperaturi ridicate: $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ și folosind raportul molar între reactanți $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:2$ [US2009/0030240A1]. Același procedeu este folosit pentru sinteza directă de metanol și combustibili lichizi prin procesul GTL (gas to liquids) folosind catalizatori pe bază de Ni și condiții de reacție care implică temperaturi ridicate și presiuni ridicate [KR101541129B1; EP1608924A2].

Procedul de reformare combinată a metanului a fost folosit pentru obținerea gazului de sinteză, utilizând catalizatori bazați pe metale nobile și un reactor de dimensiuni mari, cu pat fix de catalizator și canale în interiorul acestuia pentru circulația căldurii [WO2006/045744A1]. Catalizatorii folosiți sunt Pt, Ir sau Pd, de preferință Pt, iar condițiile de reacție implică temperaturi și presiuni mari: $800\text{-}950^\circ\text{C}$ și $30\text{-}75$ bar. Un catalizator pentru reformarea combinată a metanului având rezistență ridicată împotriva otrăvirii cu compuși cu sulf este $\text{Rh/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [KR101359990B1]. Acesta a dat rezultate bune pentru reacția la $750\text{-}900^\circ\text{C}$ și $0.5\text{-}10$ atm.

Cât privește catalizatorii de Ni, aceștia sunt cei mai utilizați pentru reformarea combinată a metanului în diverse condiții, dar trebuie precizat că pentru nici unul nu s-a demonstrat existența structurii poroase bimodale. Catalizatorii pe bază de Ni sunt folosiți în prima etapă a unui procedeu complex de obținere a combustibililor din CO_2 și metan cu adaos de H_2O , rezultatul fiind gazul de sinteză cu raportul $\text{H}_2:\text{CO}$ între 1,7 și 2,5 [US2017/0204335A1]. Condițiile de reacție prezentate în acest brevet sunt: temperaturi ridicate între 800° și 950°C ; presiuni între 1 și 10 bar și rapoarte foarte variate între reactanți. Catalizatorii de nichel depus pe oxizi micști: $\text{Ni/CeO}_2/\text{MgAlO}_x$ și $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{MgAlO}_x$ cu concentrații de metal activ variind între 5 și 20 % mas. au fost folosiți pentru obținerea de gaz de sinteză cu compoziția $\text{H}_2/(\text{2CO}+\text{3CO}_2)=0,85\text{-}1,15$, procesul desfășurându-se la $800\text{-}1150^\circ\text{C}$ și $0.5\text{-}2$ atm [CN102112227A]. În brevetul CN103979492A apa este adăugată în procesul de reformare autotermă a metanului cu CO_2 pentru a mări raportul $\text{H}_2:\text{CO}$ în gazul de sinteză rezultat. Catalizatorul folosit este Ni/CaO-ZrO_2 , iar condițiile testate sunt: temperatura $700\text{-}1250^\circ\text{C}$, presiunea - de la presiune atmosferică la 5MPa, raportul reactanților $\text{CH}_4/\text{CO}_2=0,5\text{-}3,02$ și $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=0,1,5$. Pentru reformarea combinată a

18
19

metanului în condițiile prezenței compușilor sulfurați, a concentrațiilor mari de oxizi de carbon ($\text{CO}_2/\text{CH}_4 > 0,5$) și relativ mici de apă ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 < 0,8$), catalizatorul brevetat este Ni/CaO- Al_2O_3 [WO2004/011138A1]. Catalizatorul poate conține CaO între 0,5 și 35% și Ni între 2 și 30% și s-a dovedit a fi activ și rezistent la dezactivare în condițiile menționate mai sus.

Conform prezentei invenții, procedeul de obținere a gazului de sinteză din metan folosește reformarea combinată a metanului cu dioxid de carbon și vapori de apă, catalizată de nichel depus pe alumină cu structură poroasă bimodală. Avantajele acestei metode constau în combinarea unui catalizator cu structură diferită de a celor clasici cu un procedeu complex de reformare (atât cu abur, cât și cu dioxid de carbon).

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este creșterea eficienței producerii gazului de sinteză (cu $\text{H}_2:\text{CO}=2-2,5$) din metan și dioxid de carbon datorită: (i) activității ridicate a catalizatorului de Ni/ Al_2O_3 la temperatură scăzută, activitate dată de structura sa bimodală; și (ii) stabilității mai mari a catalizatorului datorită reformării combinate a metanului atât cu CO_2 , cât și cu H_2O .

Prezenta invenție folosește ca materie primă amestecul $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ în diverse rapoarte molare. Instalația experimentală este compusă dintr-un sistem de introducere a reactanților gazoși, un sistem de introducere a reactantului lichid, un reactor catalitic tubular cu diametrul interior de 9 mm, un sistem de separare a apei din amestecul de produși de reacție și un sistem de analiză a produșilor de reacție compus dintr-un cromatograf de gaze.

Procedeul prezentat în invenție are următoarele avantaje: (i) generează un gaz de sinteză cu raportul molar $\text{H}_2:\text{CO}=2-2,5$, ceea ce-l face direct utilizabil pentru sintezele ulterioare de combustibili; (ii) folosește temperaturi relativ scăzute, ceea ce duce la scăderea costurilor și creșterea eficienței procedeeului; (iii) utilizează materie primă ieftină și abundentă, obținută fie din surse regenerabile – biogazul, fie prin amestecul gazului natural cu dioxidul de carbon captat din surse poluante.

Catalizatorul prezentat în invenție are următoarele avantaje: (i) aria suprafeței mare care permite dispersarea mai bună a metalului (nichelul); (ii) două tipuri de pori, ambele situate în domeniul mezoporilor: porii mai mari canalizează reactanții spre centrii de reacție, în timp ce porii mai mici determină aria suprafeței crescută și stabilizează particulele de metal catalitic activ.

În continuare se dau un exemplu de obținere a catalizatorului de Ni/ Al_2O_3 cu structură poroasă bimodală și două exemple de aplicare a procedeeului de reformare combinată a metanului cu dioxid de carbon și apă pentru obținerea gazului de sinteză cu $\text{H}_2:\text{CO}=2-2,5$.

Exemplul 1

Pentru prepararea catalizatorului de Ni/ Al_2O_3 (10% Ni) cu structură poroasă bimodală se amestecă soluția obținută din 3,26 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ în 56 ml de H_2O , cu soluția obținută din 38,37 g

↓
10

17
18

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ în 511 ml de H_2O și se plasează amestecul într-o pâlnie de picurare. Într-o altă pâlnie de picurare se pun 420 ml soluție de NaOH cu concentrația 1M (16,8 g NaOH dizolvat în 420 ml). Se adaugă în picături, sub agitare, ambele soluții într-un balon care conține 25 ml apă distilată. Se urmărește pH-ul soluției pe durata întregului proces de precipitare, pH-ul soluției finale trebuind să fie între 10 și 12. Urmează o etapă de filtrare și spălare până când pH-ul apei de spălare atinge valoarea 7-8. Precipitatul este transferat într-o instalație compusă dintr-un balon, un cuib de încălzire și un refrigerent. Se adaugă 70 ml apă distilată și se refluxează 24 h. După răcire, precipitatul se filtrează, se spală cu apă distilată și se usucă la 100°C timp de 12 h. După uscare, precursorul catalizatorului se calcinează în Ar, la 450°C timp de 3,5 h și se reduce în hidrogen, la 650°C , timp de 4 h. Caracteristicile catalizatorului astfel preparat sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Proprietățile catalizatorului de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Parametru	Valoare
Aria suprafeței totale	271
Volumul total al porilor	$0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$
Raza medie a porilor	Două tipuri de pori cu diametrele de 3,6 nm și 8 nm
Temperatura de reducere a precursorului	535°C
Dimensiunea cristalitelor de Ni	5 nm

Exemplul 2

Catalizatorul de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparat conform descrierii din Exemplul 1, având caracteristicile prezentate în Tabelul 1, se folosește pentru a cataliza reacția de reformare combinată a metanului cu dioxid de carbon și apă. Înainte de efectuarea reacției, catalizatorul se activează in situ, la 450°C în flux de H_2 cu debitul de 15 ml/min, timp de 4h. Debitul de reactanți gazoși este de 100 ml/min, compoziția acestuia fiind 10 ml/min CH_4 , 5 ml/min CO_2 și 85 ml/min Ar. Debitul de apă lichidă este 0,01 ml/min. În aceste condiții raportul molar al reactanților este $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:0,48:1,2$; $(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})/\text{CH}_4 = 1,74$ și $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 2,49$. Viteza spațială orară este 13647 h^{-1} . Reacția se desfășoară la presiune atmosferică la două temperaturi: 650°C și 700°C , timp de 24 h la fiecare temperatură. Rezultatele se exprimă în conversia metanului – C_{CH_4} – calculată ca “(număr de moli CH_4 intrare – număr de moli CH_4 iesire) $\times 100$ /număr de moli CH_4 intrare”, iar raportul molar $\text{H}_2:\text{CO}$ calculat ca: “număr de moli H_2 iesire/număr de moli CO iesire”. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 2.

17/11

46
17

Tabelul 2. Rezultate catalitice

Parametru	Temperatura de reacție 650°C	Temperatura de reacție 700°C
C _{CH4} după 1h	84%	99%
C _{CH4} după 24h	83%	97%
H ₂ :CO după 1h	2,5	2,4
H ₂ :CO după 24h	2,5	2,5

Exemplul 3

Catalizatorul de Ni/Al₂O₃ preparat conform descrierii din Exemplul 1, având caracteristicile prezentate în Tabelul 1, se folosește pentru a cataliza reacția de reformare combinată a metanului cu dioxid de carbon și apă. Înainte de efectuarea reacției, catalizatorul se activează in situ, la 450°C, în flux de H₂ cu debitul de 15 ml/min timp de 4 h. Debitul de reactanți gazoși este de 100 ml/min, compoziția acestuia fiind 15 ml/min CH₄, 7 ml/min CO₂ și 78 ml/min Ar. Debitul de apă lichidă este 0,01 ml/min. În aceste condiții, raportul molar al reactanților este CH₄:CO₂:H₂O = 1:0,47:0,8; (CO₂+H₂O)/CH₄ = 1,30 și H₂O/CO₂ = 1,78. Viteza spațială orară este 13647 h⁻¹. Reacția se desfășoară la presiune atmosferică la două temperaturi: 650°C și 700°C, timp de 24 h la fiecare temperatură. Rezultatele se exprimă în conversia metanului – C_{CH4} – calculată ca “(număr de moli CH₄ intrare – număr de moli CH₄ iesire)x100/număr de moli CH₄ intrare”, iar raportul molar H₂:CO calculat ca: “număr de moli H₂ iesire/număr de moli CO iesire”. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 3. Rezultate catalitice

Parametru	Temperatura de reacție 650°C	Temperatura de reacție 700°C
C _{CH4} după 1h	64%	82%
C _{CH4} după 24h	65%	77%
H ₂ :CO după 1h	2,3	2,2
H ₂ :CO după 24h	2,3	2,3

↓

16

Revendicări

1. Procedeu de obținere a gazului de sinteză cu raportul molar hidrogen (H_2) la monoxid de carbon (CO) cuprins între 2 și 2,5, din metan (CH_4), dioxid de carbon (CO_2) și apă (H_2O) **caracterizat prin aceea că** se desfășoară în următoarea succesiune de etape: (1) activarea catalizatorului la $450^\circ C$ în flux de H_2 cu un debit de 15 ml/min timp de 4 h; (2) reacția dintre CH_4 , CO_2 și H_2O desfășurată în reactor tubular, la temperatură, presiune atmosferică, viteză spațială orară $13647 h^{-1}$ și în prezență de catalizator de Ni/Al_2O_3 ; (3) separarea apei nereacționate prin condensare la $0^\circ C$; și (4) uscarea gazelor rezultate din reacție prin trecerea printr-o coloană cu silicagel activat.
2. Procedeu de obținere a gazului de sinteză cu raportul molar hidrogen (H_2) la monoxid de carbon (CO) cuprins între 2 și 2,5, din metan (CH_4), dioxid de carbon (CO_2) și apă (H_2O) conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** raportul molar între reactanți este: $CH_4:CO_2:H_2O = 1:0,48:1,2$ și $CH_4:CO_2:H_2O = 1:0,48:0,8$
3. Procedeu de obținere a gazului de sinteză cu raportul molar hidrogen (H_2) la monoxid de carbon (CO) cuprins între 2 și 2,5, din metan (CH_4), dioxid de carbon (CO_2) și apă (H_2O) conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** temperatura de reacție este $650^\circ C$ și $700^\circ C$.
4. Procedeu de obținere a gazului de sinteză cu raportul molar hidrogen (H_2) la monoxid de carbon (CO) cuprins între 2 și 2,5, din metan (CH_4), dioxid de carbon (CO_2) și apă (H_2O) conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** proprietățile catalizatorului de Ni/Al_2O_3 sunt următoarele: conținutul de Ni este 10 % masice, aria suprafeței totale este $271 m^2/g$, prezintă structură poroasă bimodală cu dimensiunile porilor de 3,6 nm porii mici și 8 nm porii mari, dimensiunea cristalitelor de Ni este de 5 nm.

↓