



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00911**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2022** BOPI nr. **8/2022**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 8524119 B2; KR 101359990;
WO 2006/045744 A1**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE 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**



RO 133832 B1

1 Inventția se referă la domeniul energiei, mai precis la un procedeu de obținere a
2 gazului de sinteză, adică amestecul de hidrogen (H_2) și monoxid de carbon (CO) care stă la
3 baza obținerii combustibililor sintetici, folosind ca materie primă metan (CH_4), dioxid de
4 carbon (CO_2) și apă (H_2O), la temperaturi scăzute, catalizat de nichel depus pe oxid de
5 aluminiu cu structură poroasă bimodală.

6 În condițiile diminuării rezervelor de petrol brut, găsirea unor alternative pentru
7 producerea combustibililor și a intermediarilor de sinteză din alte surse devine una dintre cele
8 mai actuale teme de cercetare - dezvoltare. Primul pas în obținerea acestor compuși este
9 obținerea gazului de sinteză cu o compoziție cât mai apropiată de cea necesară proceselor
10 urmărite. Un astfel de gaz de sinteză, pentru a putea fi direct folosit în continuare, trebuie să
11 conțină H_2 și CO în raport molar cuprins între 2 și 2,5.

12 Materia primă tradițională pentru obținerea gazului de sinteză este metanul. Prin
13 reformarea cu aburi a metanului ($CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$) se obține un amestec de hidrogen
14 și oxizi de carbon. Dioxidul de carbon se formează de asemenea în urma reacției dintre CO
15 și H_2O , rezultând un amestec de monoxid de carbon, dioxid de carbon și hidrogen, a cărui
16 compoziție diferă în funcție de catalizatorul și condițiile de reacție folosite. Datorită faptului
17 că în procesul de reformare se folosește un exces de apă pentru a mări timpul de viață al
18 catalizatorului, conținutul de hidrogen în gazele rezultate este mai mare decât raportul
19 teoretic dintre H_2 și CO de 3, rezultând astfel gaz de sinteză cu raportul molar $H_2:CO$ mult
20 mai mare decât cel dorit.

21 Reformarea metanului cu CO_2 ($CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$) produce gaz de sinteză cu
22 raportul molar $H_2:CO = 1$, deci conține mai puțin hidrogen decât este nevoie pentru sintezele
23 ulterioare. În acest proces catalizatorul se dezactivează foarte repede datorită faptului că
24 este favorizată depunerea de cărbune pe nichel. Pe de altă parte, acest proces are avantajul
25 de a folosi dioxidul de carbon. În condițiile creșterii continue a concentrației acestui gaz în
26 atmosferă, creștere de care se leagă o serie de probleme grave de poluare, găsirea unor
27 variante de utilizare a CO_2 pentru producerea de compuși utili se bucură de cea mai mare
28 atenție.

29 Reformarea combinată a metanului cu abur și dioxid de carbon îmbină avantajele
30 celor două metode și atenuează din dezavantajele menționate mai sus. Prin varierea
31 raportului molar dintre cei trei componenți se poate controla compoziția gazului de sinteză,
32 putându-se ajunge la raportul dorit între H_2 și CO, și anume între 2 și 2,5.

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

40 Este cunoscut din brevetul **US 8524119 (B2)** un catalizator pentru prepararea gazului
41 de sinteză din gaz natural și dioxid de carbon și la o metodă de preparare a acestuia, mai
42 precis, un proces de reformare combinat care este realizat ca o modalitate de utilizare a
43 dioxidului de carbon, în care reformarea cu abur a gazului natural este efectuată simultan
44 cu reformarea metanului cu dioxid de carbon în așa fel încât un raport predeterminat de
45 monoxid de carbon/dioxid de carbon/hidrogen ($H_2/(2CO+3CO_2)=0,85-1,15$) se menține.

46 De asemenea, este cunoscut din brevetul **KR 101701271 (B1)** un dispozitiv care
47 include o unitate de separare, o unitate de deshidratare și o unitate de lichefiere pentru pro-
48 ducerea de combustibil sintetic cu CO_2 generat în urma proceselor și care produce
49 combustibil sintetic.

RO 133832 B1

Este cunoscut din cererea de brevet **WO 2006/045744 A1** un procedeu 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, catalizatorii folosiți sunt Pt, Ir sau Pd, de preferință Pt, iar condițiile de reacție implică temperaturi și presiuni mari: 800...950°C și 30...75 bar.

Procedeul de reformare combinată a metanului cu CO₂ și H₂O a fost folosit pentru sinteza directă de dimetileter (DME) trecând ca etapă intermediară prin gazul de sinteză, folosind catalizatori de NiO, Ni/V₂O₃, Ni₂V₂O₇ și M₃V₂O₈ la temperaturi ridicate: 800-1000°C și folosind raportul molar între reactanți CH₄:CO₂:H₂O = 3:1:2 [**US 2009/0030240 A1**]. 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 [**KR 101541129 B1**; **EP 1608924 A2**].

Un catalizator pentru reformarea combinată a metanului având rezistență ridicată împotriva otrăvirii cu compuși cu sulf este Rh/CeO₂-ZrO₂ [**KR 101359990 B1**]. Acesta a dat rezultate bune pentru reacția la 750-900°C și 0,5-10 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 CO₂ și metan cu adaos de H₂O, rezultatul fiind gazul de sinteză cu raportul H₂:CO între 1,7 și 2,5 [**US 2017/0204335 A1**]. Condițiile de reacție prezentate în acest brevet sunt: temperaturi ridicate între 800°C și 950°C; presiuni între 1 și 10 bar și rapoarte foarte variate între reactanți. Catalizatorii de nichel depus pe oxizi micști: Ni/CeO₂/MgAlO_x și Ni/CeO₂-ZrO₂/MgAlO_x cu concentrații de metal activ variind între 5 și 20% mas. au fost folosiți pentru obținerea de gaz de sinteză cu compoziția H₂/(2CO + 3CO₂) = 0,85-1,15, procesul desfășurându-se la 800-1150°C și 0,5-2 atm.

Este cunoscut din cererea de brevet **CN 103979492 A** faptul că apa este adăugată în procesul de reformare autotermă a metanului cu CO₂ pentru a mări raportul H₂:CO în gazul de sinteză rezultat. Catalizatorul folosit este Ni/CaO-ZrO₂, iar condițiile testate sunt: temperatura 700-1250°C, presiunea - de la presiune atmosferică la 5 MPa, raportul reactanților CH₄/CO₂ = 0,5-3,02 și H₂O/CH₄ = 0-1,5. Pentru reformarea combinată a metanului în condițiile prezenței compușilor sulfurați, a concentrațiilor mari de oxizi de carbon (CO₂/CH₄ > 0,5) și relativ mici de apă (H₂O/CH₄ < 0,8), catalizatorul brevetat este Ni/CaO-Al₂O₃. 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.

Procedeul de obținere a gazului de sinteză din metan conform invenției 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 invenția așa cum s-a înțeles din descriere constă în obținerea gazului de sinteză prin utilizarea unui procedeu de sinteză cu randamente ridicate la temperaturi scăzute și care utilizează materii prime ieftine.

Procedeul conform invenției folosește ca materie primă amestecul CH₄ + CO₂ + H₂O 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

RO 133832 B1

1 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
3 cromatograf de gaze.

Procedeul conform invenției are următoarele avantaje:

5 - generează un gaz de sinteză cu raportul molar $H_2:CO = 2-2,5$, ceea ce-l face direct
utilizabil pentru sintezele ulterioare de combustibili;

7 - folosește temperaturi relativ scăzute, ceea ce duce la scăderea costurilor și
creșterea eficienței procedurii;

9 - 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.

11 Catalizatorul conform invenției are următoarele avantaje:

- aria suprafeței mare care permite dispersarea mai bună a metalului (nichelul);

13 - două tipuri de pori, ambele situate în domeniul mezoporilor: porii mai mari canali-
zează reactanții spre centrul de reacție, în timp ce porii mai mici determină aria suprafeței
15 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
17 poroasă bimodală și două exemple de aplicare a procedurii de reformare combinată a
metanului cu dioxid de carbon și apă pentru obținerea gazului de sinteză cu $H_2:CO = 2-2,5$.

19 Exemplit 1

Pentru prepararea catalizatorului de Ni/Al_2O_3 (10% Ni) cu structură poroasă bimodală
21 se amestecă soluția obținută din 3,26 g de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ în 56 ml de H_2O , cu soluția
obținută din 38,37 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ în 511 ml de H_2O și se plasează amestecul într-o pâlnie
23 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
25 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
27 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
29 adaugă 70 ml apă distilată și se refluxează 24 h. După răcire, precipitatul se filtrează, se
spală cu apă distilată și se usucă la $100^\circ C$ timp de 12 h. După uscare, precursorul
31 catalizatorului se calcinează în Ar, la $450^\circ C$ timp de 3,5 h și se reduce în hidrogen, la $650^\circ C$,
timp de 4 h. Caracteristicile catalizatorului astfel preparat sunt prezentate în tabelul 1.

33

Proprietățile catalizatorului de Ni/Al_2O_3

35

Tabelul 1

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

RO 133832 B1

Exemplul 2

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 10 ml/min CH₄, 5 ml/min CO₂ și 85 ml/min Ar. Debitul de apă lichidă este 0,01 ml/min. În aceste condiții raportul molar al reactanților este CH₄:CO₂:H₂O = 1:0,48:1,2; (CO₂ + H₂O)/CH₄ = 1,74 și H₂O/CO₂ = 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_{CH₄} - calculată ca "(număr de moli CH₄ intrare - număr de moli CH₄ ieșire) x 100/număr de moli CH₄ intrare", iar raportul molar H₂:CO calculat ca: "număr de moli H₂ ieșire/număr de moli CO ieșire". Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

Rezultate catalitice

Tabelul 2

Parametru	Temperatura de reacție 650°C	Temperatura de reacție 700°C
CCH ₄ după 1 h	84%	99%
CCH ₄ după 24 h	83%	97%
H ₂ :CO după 1 h	2,5	2,4
H ₂ :CO după 24 h	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 ieșire) x 100/număr de moli CH₄ intrare", iar raportul molar H₂:CO calculat ca: "număr de moli H₂ ieșire/număr de moli CO ieșire". Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Rezultate catalitice

Tabelul 3

Parametru	Temperatura de reacție 650°C	Temperatura de reacție 700°C
CCH ₄ după 1 h	64%	82%
CCH ₄ după 24 h	65%	77%
H ₂ :CO după 1 h	2,3	2,2
H ₂ :CO după 24 h	2,3	2,3

RO 133832 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu de obținere a gazului de sinteză cu raportul molar hidrogen la monoxid de carbon $H_2:CO$ cuprins între 2...2,5, din metan, dioxid de carbon și apă, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

5

- activarea catalizatorului la $450^\circ C$ în flux de H_2 cu un debit de 15 ml/min timp de 4 h;

7

- 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 ;

9

- separarea apei nereacționate prin condensare la $0^\circ C$; și

11

- uscarea gazelor rezultate din reacție prin trecerea printr-o coloană cu silicagel activat.

13

2. Procedeu de obținere a gazului de sinteză conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, raportul molar între reactanți este: $CH_4:CO_2:H_2O = 1:0,48:1,2$ sau $CH_4:CO_2:H_2O = 1:0,47:0,8$

15

17

3. Procedeu de obținere a gazului de sinteză conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, reacția are loc la presiune atmosferică, la două temperaturi $650^\circ C$ și $700^\circ C$ timp de 24 h, fiecare.

19

21

4. Procedeu de obținere a gazului de sinteză conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se utilizează un catalizator de Ni/ Al_2O_3 cu următoarele proprietăți: conținut de Ni 10% masice, aria suprafeței totale $271 m^2/g$, structură poroasă bimodală cu dimensiunile porilor de 3,6 nm porii mici și 8 nm porii mari și o dimensiune a cristalitelor de Ni de 5 nm.

23



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 390/2022