



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00780

(22) Data de depozit: 25/11/2020

(41) Data publicării cererii:
30/05/2022 BOPI nr. 5/2022

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN
PLOIEȘTI, BD. BUCUREȘTI NR. 39,
PLOIEȘTI, PH, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• BOMBOS DORIN, CALEA CRÎNGAȘI
NR.6, BL.5, ET.5, SC.I, AP.30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• BOMBOS MARIANA MIHAELA,
CALEA CRÎNGAȘI, NR.6, BL.5, ET.5, SC.I,
AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• CĂLIN CĂTĂLINA, STR.EROU CĂLIN
CĂTĂLIN, NR.11, BL.C, SC.B, AP.37,
PLOIEȘTI, PH, RO;
• OPRESCU ELENA EMILIA,
ALEEA PROFESORILOR NR.6, BL.37 C,
SC.C, AP.46, PLOIEȘTI, PH, RO;
• VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO;
• VASILIEVICI GABRIEL, STR.AZURULUI,
NR.3, BL.114A, SC.C, ET.8, AP.158,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) CATALIZATOR BIFUNCȚIONAL PE BAZĂ
DE Ni-Pt/MoO₃-SnO₂ ȘI PROCEDEU DE HIDROCRACARE
A BIO-ULEIULUI DE PIROLIZĂ

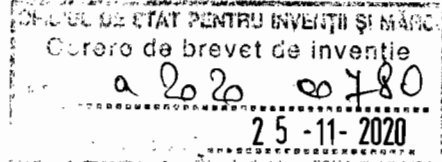
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator bifuncțional pe bază de Ni-Pt/MoO₃-SnO₂ utilizat pentru hidrocracarea unui bio-ulei de piroliză condiționat. Procedeu, conform invenției constă în etape de impregnare succesivă a unui suport granulat de tip gamma-alumină cu precursori ai MoO₃, Ni, SnO₂, prin metoda umplerii porilor, respectiv, precursor al Pt, prin metoda depunerii incipiente, la o viteză volumară a soluțiilor de impregnare de 0,1...1,9 h₋₁, urmată de

uscare, calcinare și activare *in situ* în curent de hidrogen la temperatura de 250...500°C, timp de 3...12 h, rezultând un catalizator de tip 6% Ni-0, 8% Pt-12% MoO₃-4% SnO₂/gamma-Al₂O₃, care este utilizat în procesul de hidrocracare a bio-uleiului de piroliză hidrotratată, cu performanțe privind indicele de aciditate, indicele de iod, viscozitate și putere calorică.

Revendicări: 6





CATALIZATOR BIFUNCTIONAL PE BAZA DE Ni-Pt / MoO₃ - SnO₂ SI PROCEDEU DE HIDROCRACARE A BIO-ULEIULUI DE PIROLIZA

Inventia se refera la un catalizator bifunctional care contine componenti metalici Ni-Pt si componenti oxidici MoO₃ - SnO₂ depusi pe un suport granulat de γ -alumina pentru hidrocracarea unui bio-ulei de piroliza conditionat.

Este cunoscut ca procedeele de piroliza a biomasei sunt conduse in conditii mai blande de reactie pentru reducerea continutului de cocs si imbunatatirea randamentului in bio-ulei. In aceste conditii mai blande de reactie cresterea randamentului in bio-ulei este de regula insotita si de cresterea masei moleculare medii a bio-uleiului respectiv. Principalul procedeu de reducere a masei moleculare medii a bio-uleiului conditionat in vederea obtinerii de componentii pentru combustibili auto sau de tip jet, consta in hidrocracarea catalitica pe un catalizator adecvat.

Se cunosc numerosi catalizatori folositi in procese de hidrocracare a produselor petroliere sau a bio-uleiului.

US Patent **10,793,785** descrie un catalizator de hidrocracare bazat pe un zeolit beta, o metoda de preparare a acestuia si o metoda de producere a combustibilului de tip bio-jet dintr-o biomasa care contine trigliceride. Catalizatorul de hidrocracare contine componente active metalice depuse pe suportul de zeolit beta care transforma n-parafinele, obtinute din biomasa care contine trigliceride, in combustibil de tip bio-jet. Procedeu prezinta dezavantaje legate de pretul de cost ridicat al zeolitului beta.

US Patent **10,533,140** descrie o metoda de producere a unui combustibil lichid prin hidrocracarea unei materii prime uleioase in prezenta unui catalizator de hidrocracare, la o presiune de alimentare cu hidrogen de la 0,1 la 1,0 MPa, o viteza volumara a materiei prime uleioase de la 0,05 la 10,0 h⁻¹ si la un raport volumetric de hidrogen de la 50 la 3.000 L (in conditii normale) / L ulei de materie prima. Catalizatorul de hidrocracare este produs printr-o metoda care include urmatoarele etape: *i*) contactarea unui compus de sulf cu un catalizator de cracare intr-un mediu apos pentru a permite separarea lichid-solid; *ii*) contactarea produsului solid obtinut in etapa 1 cu solutia unui component metalic intr-un mediu apos pentru a permite separarea lichid-solid; *iii*) calcinarea produsului solid obtinut in etapa 2; *iv*) reducerea precursorului catalitic obtinut in etapa 3 sau reducerea acestuia si apoi aplicarea unui tratament de sulfurizare. Conform acestei inventii, hidrocracarea unei materii prime uleioase, cum ar fi grasimile si uleiurile din biomasa pe acest catalizator se poate realiza in prezenta

hidrogenului la presiune joasă sau normală. Procedul prezintă dezavantaje legate de poluarea cu apele rezultate la fabricarea catalizatorului.

US Patent **9,896,390** propune o metodă de fabricare a unui amestec de hidrocarburi care fierb în intervalul benzinei, motorinei și combustibilului pentru avioane. Metoda constă în contactarea cu hidrogen a unui amestec care conține bio-ulei și bio-ulei condiționat, cu un catalizator de hidrocracare pe baza de metale tranziționale la o temperatură cuprinsă între 250 °C și 480 °C, la o presiune între 2 MPa și 12 MPa și o viteză volumară între 0,1 h⁻¹ și 20 h⁻¹. Catalizatorul de hidrocracare propus în brevet este bimetalic de tip Ni-Cr sau Ni-Mn depus pe un suport de carbune poros. Procedul prezintă dezavantaje determinate de toxicitatea metalelor utilizate la fabricarea catalizatorului.

US Patent **8,741,258** descrie o metoda de hidrocracare sau hidrotratare a unei fracțiuni de lignină cu hidrogen în prezența unui catalizator de hidrocracare în care fracția de lignină este obținută în urma extracției bio-uleiului cu apă. Catalizatorul de hidrocracare este Pt / SiO₂-Al₂O₃. Pe lângă prezența catalizatorului de hidrocracare este necesară prezența unui acid cu rol de catalizator de deshidratare. Poate fi folosit orice acid, cu condiția să fie potrivit pentru acest scop. Fracția de lignină utilizată la hidrocracare este fracția insolubilă în apă. În procesul de hidrocracare, este util ca fracția de lignină să aibă o vâscozitate scăzută pentru a îmbunătăți contactul fracției de lignină cu suprafața catalizatorului și astfel, pentru a facilita procesul. În acest scop înainte de a supune fracția de lignină la hidrocracare, aceasta poate fi diluată cu un solvent non-reactiv pentru a scădea vâscozitatea amestecului rezultat și pentru a îmbunătăți procesul. Hidrogenul utilizat la hidrocracare poate fi generat prin reformarea fracției de bio-ulei solubile în apă. Procedul prezintă dezavantaje legate de scăderea capacității de producție datorită adăugării solventului.

Cererea de brevet CA 2664241A1 / 2008 descrie un procedeu și un catalizator pentru hidrocracarea unui deșeu de lignină și celuloză într-o singură fază. Catalizatorul de hidrocracare conține cel puțin unul dintre metalele Ni, Co, Mo, W, Cr, Re, Pt, Ir, Pd, Rh, și Ru de preferat Ni și Mo depuse pe un suport zeolitic sau de alumino-silice. Zeolitul recomandat sunt beta, Y, mordenit, s.a. Procedul propune contactarea deșeurii cu catalizatorul la temperatura de 400...455 °C și presiuni de 3..11 MPa, pentru a se obține un amestec de compuși organici din care se poate separa benzina, combustibil diesel, naftene și hidrocarburi aromatice. Procedul prezintă dezavantaje legate de prețul de cost ridicat al zeolitilor propuși.

CN Patent 108079986A propune o metoda de preparare a catalizatorului de hidrocracare care presupune următoarele etape: (1) efectuarea unui tratament de acidifiere,

spălare și de uscare a unei biomase de carbon într-o retortă pentru a obține un suport catalitic pe baza de carbune; și (2) amestecarea și măcinarea completă a carbonului provenit din biomasă și a unui precursor al catalizatorului pentru a obține catalizatorul de hidrocracare. Se folosește o metodă solid-solid astfel ca procedurile greoaie precum spălarea, uscarea și calcinarea sunt eliminate. În același timp, componenta activă a catalizatorului preparat prin acest proces este dispersată uniform iar activitatea catalitică este ridicată. Catalizatorul de hidrocracare obținut inhiba în mod eficient reacția de cocsificare. Astfel calitatea produsului obținut este îmbunătățită iar fenomenete de dezactivare a catalizatorului prin infundarea porilor cu precursori de cocs sunt diminuate. Procedeul prezintă dezavantaje legate de rezistența mecanică a suportilor granulați pe baza de carbune activ.

CN Patent 102319571A propune un catalizator pentru realizarea procesului de hidrocracare a uleiului de biomasă și o metodă de preparare și aplicare a acestuia. Metoda de preparare a catalizatorului pentru hidrocracarea uleiului de biomasă cuprinde următoarele etape: (1) adăugarea unui liant într-o pulbere de caolin pentru a prepara un solid cu caracteristici plastice și apoi uscarea și calcinarea solidului cu caracteristici plastice pentru a obține suportul catalitic; și (2) impregnarea suportul catalitic obținut în etapa (1) cu o soluție care conține un element metalic din grupa VIB și un element metalic din grupa VIII, uscarea și calcinarea acestuia. Catalizatorul pentru hidrocracarea uleiului de biomasă conține 4% - 12% oxizi metalici ai elementelor din grupa VIB și oxizi ai elementelor din grupa VIII la o concentrație de 2% - 4%. Catalizatorul preparat asigură obținerea unui produs cu calități îmbunătățite. Procedeul prezintă dezavantaje legate de textura catalizatorilor pe baza de caolin.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui catalizator de hidrocracare a bio-uleiului de piroliza condiționat, cu o activitate ridicată în procesul de cracare a hidrocarburilor cu mase moleculare mari, care să prezinte un risc scăzut de dezactivare prin infundarea porilor cu precursori de cocs și să permită menținerea unei conversii ridicate a bio-uleiului de piroliza și care să nu ridice probleme de poluare a mediului după epuizarea lor, nici în ceea ce privește metalele și nici suportul utilizat la prepararea catalizatorului.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că la prepararea catalizatorului sunt utilizate metale cu activitate dehidrogenantă și hidrogenantă a legăturilor olefinice, oxizi metalici cu o aciditate ridicată, activi în procesul de cracare, un suport catalitic care să contribuie la îmbunătățirea acidității catalizatorului, și tehnici de

depunere a componentelor active care favorizeaza o dispersie optima a componentelor active pe suportul catalitic, si au un impact redus asupra mediului.

Procedeul de obtinere a catalizatorului de hidrocracare a bio-uleiului, conform inventiei, elimina dezavantajele mentionate prin aceea ca acesta este preparat prin metode de impregnare succesiva a suportului granulat de γ -alumina cu precursorii catalitici, metode selectate adecvat pentru fiecare componenta depusa pe suportul catalitic. Impregnarea se realizeaza la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de $0,1 \dots 1,9 \text{ h}^{-1}$. Fiecare etapa de impregnare este urmata de uscare la $110 \dots 180 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore si calcinare la $350 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 6 ore. Astfel in prima etapa este depus precursorul de MoO_3 prin metoda umplerii porilor, cu o solutie apoasa de molibdat de amoniu la o concentratie de $4,1 \dots 14,0 \%$ MoO_3 . In a doua etapa este depus precursorul de Ni prin metoda umplerii porilor cu o solutie de saruri de Ni la o concentratie a metalului de $2,1 \dots 8,0 \%$ fata de suportul catalitic. In a treia etapa este depus precursorul de SnO_2 prin metoda umplerii porilor cu o solutie de tetraclorura de Sn la o concentratie a bioxidului de staniu de $1,1 \dots 5,0 \%$ fata de suportul catalitic, iar dupa impregnare se realizeaza conditionarea prin tratament hidrotermal in strat fix catalitic la o temperatura de $110 \dots 180 \text{ }^\circ\text{C}$. In ultima etapa este depus precursorul de Pt prin metoda umectarii incipiente cu solutii apoase de saruri de Pt la o concentratie a metalului de $0,1 \dots 2,0 \%$ fata de suportul catalitic.

Activarea catalizatorului se realizeaza "in situ", in curent de hidrogen la temperatura de $250 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ pe o durata de $3 \dots 12 \text{ h}$.

Catalizatorul obtinut a fost testat la hidrocracarea bio-uleiului de piroliza hidrotratata, in sistem continuu si strat fix catalitic, la temperatura de $260 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$ la presiunea de $10 \dots 150 \text{ atm}$, viteza volumara a bio-uleiului de $0,1 \dots 4,0 \text{ h}^{-1}$, raport molar H_2 / bio-ulei de $10 \dots 80$.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- a. Modul de dispunere a centrilor metalici si acizi in granulele de catalizator asigura o functionare eficienta a catalizatorului. Astfel prin depunerea preferentiala a centrilor metalici de Pt in coaja granulei de catalizator, metal cu o activitate ridicata la dehidrogenarea / hidrogenarea legaturilor olefinice, este favorizata formarea carbocationilor, intermediari in procesul de cracare, pe centrii acizi din interiorul porilor.
- b. Prin depunerea bioxidului de staniu pe suportul catalitic se imbunatateste concentratia centrilor acizi si distributia tarii acestora, centrii activi in etapa de cracare.

- c. Prezenta Ni metalic si distributia uniforma a acestuia in porii catalitici favorizeaza hidrogenarea legaturilor duble formate dupa etapa de cracare, legaturi responsabile de formarea de precursori de cocs prin reactii de oligomerizare pe centrul acizi ai catalizatorului.
- d. Suportul catalitic utilizat este $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, care prezinta o distributie optima a marimii porilor pentru astfel de materii prime si nu ridica probleme de poluare a mediului la preparare si dupa epuizarea catalizatorului;
- e. Continutul foarte scazut in sulf al bio-uleiului procesat elimina riscul otravirii centrilor metalici de Pt iar procesul de hidrocracare a bio-uleiului conditionat prin hidrotratare, in prezenta acestui catalizator decurge initial cu etapa de dehidrogenare pe centrul metalici de Pt cu formarea initiala a legaturilor olefinice, urmata de etapa de cracare a intermediarilor carbocationici formati pe centrul acizi de MoO_3 si SnO_2 si apoi de hidrogenarea legaturilor olefinice pe centrul metalici de Ni si Pt.
- f. Sunt eliminate metalele neprietenoase mediului din compozitia catalizatorului de hidrocracare a bio-uleiului;
- g. Metodele de depunere a metalelor active pe suportul catalitic nu presupun utilizarea de solutii apoase in exces, cantitatile de solutii de impregnare fiind complet inglobate in catalizator, astfel ca din proces nu rezulta ape incarcate cu metale grele sau produse secundare toxice.

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

Suportul granulat de γ -alumina este impregnat succesiv cu solutii apoase de molibdat de amoniu si azotat de Ni prin metoda umplerii porilor la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de $1,5 \text{ h}^{-1}$, fiecare impregnare fiind urmata de uscare la temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore si calcinare la $450 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 6 ore. Precursorul obtinut este impregnat la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de $1,5 \text{ h}^{-1}$ prin metoda umplerii porilor cu o solutie de tetraclorura de Sn in cloroform si apoi tratat in curent de abur in strat fix catalitic la temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$, timp de 4 ore dupa care acesta este uscat la temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore si calcinat la $450 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 6 ore. Precursorul obtinut este impregnat la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de $0,4 \text{ h}^{-1}$ prin metoda umectarii incipiente cu o solutie apoasa de acid hexacloroplatinic dupa care acesta este uscat la temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore si calcinat la $450 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 6 ore. Catalizatorul obtinut contine $12\%\text{MoO}_3$, $4\%\text{SnO}_2$, $6\%\text{Ni}$ si $0,8\%\text{Pt}$ depuse pe $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ si este redus "in situ" in reactorul tubular in curent de hidrogen la temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ pe o durata de 6 ore. Distribuția centrilor acizi a

catalizatorului a fost determinată pe un aparat DuPont Instruments "Thermal Analyst 2000/2100" cuplat cu "912 Differential Scanning Calorimeter" și cu "951 Thermogravimetric Analyzer". Principiul metodei constă în neutralizarea centrilor acizi ai catalizatorilor cu dietilamină, urmată de desorbția termică a acestora în domeniul de temperatură 20-700°C. Temperatura la care are loc desorbția este în funcție de intensitatea interacțiunii dintre centrii acizi și dietilamina, observată prin pierderea de masă, astfel, concentrația centrilor acizi se stabilește din pierderile de masă în intervalele de temperatură: i) 160 – 300 °C, pentru centrii acizi slabi; ii) 300 - 450 °C, pentru centrii acizi de tărie medie; iii) 450 – 600 °C, pentru centrii puternic acizi. Catalizatorul obținut prezintă o concentrație de centri acizi, determinată prin termodesorbția dietilaminei de 0,238 meq./g. centri acizi tari, 0,264 meq./g. centri acizi de tărie medie și 0,341 meq./g. centrii acizi slabi.

Catalizatorul 6%Ni-0,8%Pt-12%MoO₃-4%SnO₂ / γ Al₂O₃ a fost testat în procesul de hidrocracare a bio-uleiului de piroliza hidrotratat, în sistem continuu și strat fix catalitic cu curgere descendentă a reactanților, la temperatura în stratul de catalizator de 360 °C, presiunea de 70 atm, viteza volumetrică a bio-uleiului 0,25 h⁻¹ și raport molar H₂/bio-ulei de 60/1. Performanțele procesului de hidrocracare a bio-uleiului de piroliza hidrotratat au fost evaluate prin determinarea indicelui de aciditate, a indicelui de iod, a vâscozității și a puterii calorice (vezi tabelul 1).

*Tabelul 1. Performanțele procesului de hidrocracare
a bio-uleiului de piroliza hidrotratat*

Nr. crt.	Component	Randament în faza lichidă, %	Indice aciditate, mg KOH / g proba	Indice iod, g iod /100g proba	Putere calorică, MJ / kg
1.	Materia primă	-	9,1	3,94	31,68
2.	Produs de reacție lichid	93,7	0,7	0,21	39,17

REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a unui catalizator pentru hidrocracarea bio-uleiului de piroliza hidrotratat, **caracterizat prin aceea ca**, se realizeaza prin metode de impregnare succesiva a suportului granulat de γ -alumina cu precursori ai Ni, Pt, MoO_3 si SnO_2 , la o viteza volumara a solutiilor de impregnare de $0,1 \dots 1,9 \text{ h}^{-1}$, urmata de uscare la $110 \dots 180 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 4 ore, calcinare la $350 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ timp de 6 ore si activare "in situ", in curent de hidrogen la temperatura de $250 \dots 500 \text{ }^\circ\text{C}$ pe o durata de $3 \dots 12 \text{ h}$.
2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in prima etapa este depus precursorul de MoO_3 prin metoda umplerii porilor, cu o solutie apoasa de molibdat de amoniu la o concentratie de $4,1 \dots 14,0 \%$ MoO_3 .
3. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in a doua etapa este depus precursorul de Ni prin metoda umplerii porilor cu o solutie o solutie apoasa de saruri de Ni la o concentratie a Ni de $2,1 \dots 8,0 \%$ fata de suportul catalitic.
4. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in a treia etapa este depus precursorul de Sn prin metoda umplerii porilor cu o solutie de tetraclorura de Sn la o concentratie a bioxidului de staniu de $1,1 \dots 5,0 \%$ SnO_2 fata de suportul catalitic, si apoi conditionat prin tratament hidrotermal in strat fix catalitic la o temperatura de $110 \dots 180 \text{ }^\circ\text{C}$.
5. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in a patra etapa este depus precursorul de Pt prin metoda depunerii incipiente cu o solutie de saruri de Pt la o concentratie a metalului de $0,1 \dots 2,0 \%$ fata de suportul catalitic.
6. Procedeu de hidrocracare a bio-uleiului de piroliza hidrotratat, **caracterizat prin aceea ca** procesul decurge in sistem continuu si strat fix catalitic, la temperatura de $260 \dots 450 \text{ }^\circ\text{C}$, la presiunea de $10 \dots 150 \text{ atm}$, viteza volumara a bio-uleiului de $0,1 \dots 4,0 \text{ h}^{-1}$, raport molar H_2 / bio-ulei de $10 \dots 80$.