

(19)



(10) **LT 2009 061 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2009 061**

(51) Int. Cl. (2006): **B01J 21/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **2009 09 03**

B01J 23/02

B01J 23/745

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2010 08 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

UAB „MELSITA”, Geležinkelio 3-14a, LT-02100 Vilnius, LT

(72) Išradėjas:

Virgaudas Leonas DIKINIS, LT

Vytautas KARLAVIČIUS, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

—

(54) Pavadinimas:

Gamtinio biolito panaudojimas kaip heterogeninio katalizatoriaus

(57) Referatas:

Išradimas yra susijęs su heterogenine katalize.

Mūsų surastas gamtinis katalizatorius biolitas yra unikalus mineralas.

Mūsų surastas gamtinis unikalus ceolitas naudojamas perdirbti angliavandenilių turinčią žaliavą naftos krekinge, hidrokrekinge, mazuto krekinge. Naujasis katalizatorius yra palyginti nebrangus. Perdirbant žmogaus veiklos atliekas, durpes, rudosios anglies skalūnus, akmenis anglį, įvairų dumblą ir kitas kietas buitines atliekas, vykdamas skystos plazmos-dujų gavybą ir naudojant biolitą kaip katalizatorių, žymiai padidėja ciklinių aromatinių angliavandenilių išeiga (1,4-1,8 karto), tai žymiai pakelia gaunamų energijos nešiklių kaloringumą, iki 200-400 kcal/m³. Mūsų atlikti tyrimai leidžia daryti išvadą, kad gamtinis mineralas biolitas yra gana plataus veikimo katalizatorius.

Gamtinio biolito panaudojimas kaip heterogeninio katalizatoriaus

Technikos sritis

5 Išradimas yra susijęs su heterogenine katalize ir gali būti panaudotas naftos chemijos pramonėje ir organinių medžiagų perdirbimui.

Technikos lygis

Patente RU 2362623 aprašytas būdas, kurio pagrindu sukuriamas katalizatorius. Įrodyta, kad įvedant į ceolitą korėtus metalų oksidus gaunamas naujo
10 tipo katalizatorius. Hidrinančio ir krekinguojančio katalizatoriaus aktyvumas apsprendžiamas jo konkrečia sudėtimi. Patente aprašyto katalizatoriaus sudėtyje yra katalitiškai aktyvus metalas, pvz., kobaltas ir molibdenas, kurio oksidinis pagrindas arba nešiklis, į kurį įeina silicio oksidas, aliuminio oksidas, silicio ir aliuminio oksidų mišinys, silicio oksidų mišinys su aliuminio oksidais ir jų fosfatų,
15 titano oksidas, cirkonio oksidas, vanadžio dioksidas, o taip pat ir kiti II, IV, V, VI metalų grupių oksidai bei rūgštinis ceolitas, toks kaip ceolitas γ , ceolitas β .

Hidroizomerizacinis katalizatorius, skirtas Fišerio–Tropšo (patentas US 6570047) produkto pagerinimui, savo sudėtyje turi vieną arba daugiau komponentų su VIII grupės katalitiniu metalu, kuris yra užnešamas ant metalo rūgštinio oksido
20 pagrindu. Tai suteikia katalizatoriui hidrinimo funkciją, o taip pat rūgštinę funkciją angliavandenilių hidroizomerizacijai.

Hidroizomerizacija vykdoma nuo +150 °C iki +500 °C temperatūroje ir esant slėgiui nuo 1 baro iki 240 barų. Žemose temperatūrose izomerizacija vyksta į katalizatoriaus modelį įvedant tauriuosius metalus: platiną ir paladį, aukštose
25 temperatūrose į katalizatorių užtenka įvesti kobaltą, nikelį ir geležį, į katalizatoriaus sudėtį taip pat gali įeiti kaip aktyvatorius VI B grupės metalai (molibdenas, volframas).

Patente RU 2331473 aprašytas angliavandenilių žaliavos katalizatorius, kuris yra suformuojamas ant reaktoriaus paviršiaus kaip plona keraminė plėvelė (50+70
30 g/m²), susidedanti iš cinko oksido, kadmio oksido, kalcio oksido (CaO), silicio dioksido (SiO₂) ir fosforo pentoksido (P₂O₅) mišinio.

Patente aprašyta katalizatoriaus suspensijos užpurškimo ant reaktoriaus paviršiaus technologija yra sudėtinga, o katalizatoriaus plėvelės užtvirtinimui

reikalinga aukšta temperatūra (200 °C + 400 °C). Šis katalizatorius skirtas tik pirolizei, o jo paruošimas yra gana brangus.

Dar 2000 metais A. Kubasovas rašė, kad Europoje apie 90 % cheminių technologijų vykdymui naudojama katalizė ir taip gaunama apie 20-30 % nacionalinio produkto (Soro švietimo žurnalas, 2000, str. „Ceolitai katalizėje šiandien ir ryt“). Todėl viename dokumente

(<http://ourworld.Compuserve.com/homopages/thevias/chemsy2.html>)

rekomenduojamos tyrinėjimo kryptys - sukurti naujus katalizatorius, kurie vykdytų iš karto keletą rūgštinių, šarminių, organinių junginių reakcijų, t.y. alternatyvinės žaliavos naftai perdirbimas į angliavandenilius, o taip pat ir atliekų perdirbimas.

Dar 1988 metais išsivysčiusios šalys 906 tūkstančius tonų ceolito panaudojo skalbimo pramonėje, 102 tūkst. tonų naftos krekingui ir hidrokrekingui: iš jų 98 % ceolitų ir ZMS-5 ir 55 % sorbentų. Anksčiau gamintuose sintezuotuose katalizatoriuose pagrindu (matrica) buvo sintetinti aliuminio silikatai, kuriuose buvo labai daug silicio (trapūs). Antros eilės katalizatoriai buvo sintetinti aliuminio silikatai, turintys 40-45 % silicio dioksido, kuris yra atsparus terminiam apdirbimui, ir kaip stabilizatorius naudojamas kaolinas arba kaolinitas turi turėti didelį paviršiaus plotą. Visi ceolitai yra korėtos medžiagos. Savitasis paviršius matuojamas m³/g, biolito – 830 m³/g. Katalizatoriuje turi būti įvairaus dydžio akutės, pačios mažiausios nuo 0,3-1,0 nm (10⁻⁹ m). Šiose akutėse (vadinamose mikroporomis) iš esmės vyksta visos cheminės reakcijos. Mezoporos yra didesnės negu absorbuojamos molekulės, dydis – nuo 1,5-200 nm. Mezoporos tarnauja lyg transporto arterijos, per kurias atvedamos reaguojančios molekulės į aktyvius centrus.

Katalizės veiksmas surištas su galimybe sudaryti karbonio jonus.

1937 m. S. Brunaer, P. Emetas ir E. Teleris išvedė lygtį:

$$\frac{P/P_o}{a(1-P/P_o)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1P}{a_m C P_o};$$

kur P – garo-dujų absorbato slėgis;

P_o – prisotinto garo-dujų absorbato slėgis;

a_m – molekulės absorbuojančio sluoksnio ertmė;

C – energetinė konstanta.

Pagal šią lygtį sukurtas tarptautinis standartinis metodas BET, apsprendžiantis porinių ir dispersinių medžiagų palyginamąjį paviršių.

Autoriai naudojo prietaisą „СОРБОМЕТР“, pagamintą firmoje „Granat“ Sankt-Peterburge, Rusijoje.

Išradimo esmė

5 Gamtinio biolito panaudojimas kaip heterogeninio katalizatoriaus.

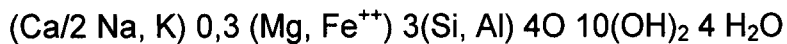
Mūsų surastas gamtinis katalizatorius yra unikalus mineralas, kurį galima iš dalies priskirti bentonitų mineralinių žaliavų grupei. Biolito sudėtyje yra žėručio, montronito, kaolinito. Biolitas sudaro nelyginį skaičių sluoksnių – 5, 7, 9. viršutinis ir apatinis sluoksnis sudarytas iš AlO_4 ir SiO_4 tetraedrų ir vadinamas tetraedriniu. 10 Oktaedrinis sluoksnis sudarytas iš Al ir Fe. Žėrutis sudaro sluoksniuotą gardelę, be to, žėrutis yra dielektrikas. Tarp sluoksnių lyg „išbarstytas“ kaolinitas. Kristalų dydis apie 1 μm , taigi, turi labai didelį lyginamąjį absorbcinį paviršių (žiūr. lentelę).

Ceolito pavadinimas ir formulė	Vidutinis kanalų dydis, nm	Vidutinis ertmių dydis, nm	Si ir Al atomų santykis
A tipas $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] 24\text{H}_2\text{O}$	0,41 3	0,66 1,14	1,0–1,6
X tipas $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{192-n}\text{O}_{3 \times 4}] 260\text{H}_2\text{O}$ $87 \geq n \geq 83$	0,74 3	0,66 1,18	1,2-1,3
Y tipas $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{192-n}\text{O}_{3 \times 4}] 260\text{H}_2\text{O}$ $75 \geq n \geq$	0,74 3	0,66 1,18	1,7-2,1
Mordenitas $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] 28\text{H}_2\text{O}$	0,36 52		5,0
Ernonitas $(\text{K}_2\text{CaMgNa}_2)_{4,5}[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] 28\text{H}_2\text{O}$	0,36 0,52 3	0,63 1,30	3
Ofretitas $\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] 15\text{H}_2\text{O}$	0,64 1 0,36 x 0,52 2	0,6 0,74	3,5
ZMS-5	0,51 x 0,56	-	-30

$\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{46-n}\text{O}_{192}] 16\text{H}_2\text{O}$ $n = 3$	0,51 x 0,56 3		
Biolitas (Ca/2 Na, K) 0,3 (Mg, Fe ²⁺) 3(Si, Al) 4O 10 ₄₀ (OH) ₂ 4 H ₂ O	0,36 0,52 3	0,64 1,23	1,0-1,04

- Gardelių paketas turi neigiamą krūvį, kuris gaunamas pakeičiant trivalentę Fe ir Al oktaedriniam sluoksnyje į divalenčius elementus Mg, Fe arba keturvalentį Si į trivalentį Al tetraedriniam sluoksnyje. Joninės – katijoninės mainų reakcijos, esant tam tikroms sąlygoms įmanomos ne tik tarp mantronito tarp sluoksnių, bet ir pačiuose sluoksniuose (pvz., „šalta“ plazma). Paketas, turėdamas neigiamą krūvį, ant savo paviršiaus patalpina teigiamus vieno-dviejų-trijų valentingumų katijonus – K, Ca, Mg, Na, Fe. Veikiant vandeniui biolitas išbrinksta. Biolitas turi individualią cheminę sudėtį. Tokios cheminės sudėties ceolito mokslinėje literatūroje nebuvo rasta. Biolitas savo sudėtyje turi seleno atomų.

Biolito cheminė formulė:

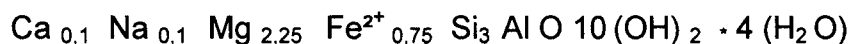


Molekulinis svoris - 480,19 g.

15 Sudėtis:

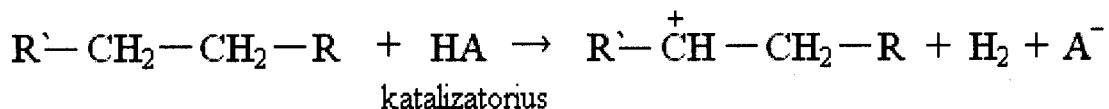
Pagrindiniai elementai		Oksidai	
Natris	0,48 %	Na ₂ O	0,65 %
Kalcis	0,83 %	Ca O	1,17 %
Magnis	11,39 %	Mg O	18,89 %
Aluminis	5,62 %	Al ₂ O ₃	10,62 %
Geležis	8,72 %	Fe O	11,22 %
Silicis	17,55 %	Si O ₂	37,54 %
Vandenilis	2,10 %	H ₂ O	18,76 %
Deguois	53,21 %		
	99,3 %		98,83 %

Empirinė formulė



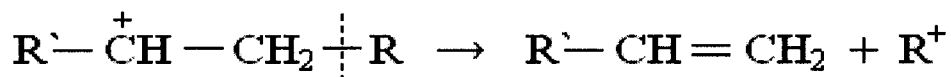
- Atlikti tyrimai parodė, kad biolitas yra heterogeninis katalizatorius, kurio poveikio mechanizmas į angliavandenilinius produktus yra panašus į „naftos katalitinį krekingą“, kur kaip katalizatoriai yra naudojami aliumosilikatai. Šis

katalizatorius prilyginamas protoninėms rūgštims, kurios išplėšia iš alkano hidrido joną.



Radikalas ir katijonas negali vienu metu būti molekulėje.

- 5 Pirokatalizės metodu perdirbant žmogaus veiklos atliekas, turinčias organinių medžiagų, reakcijos mechanizmas yra heterolitinis, kurio metu susidaro karbokatijonas $\text{R}'-\text{CH}^+-\text{CH}_2-\text{R}$. Šis karbokatijonas veržiasi prie β padėtyje esančio sąlyginai teigiamai užkrauto anglies atomo.



- 10 Grandinės trūkis lengviau įvyksta, jei R^+ yra tretinis katijonas, sunkiau, jei R^+ yra antrinis katijonas, ir sunkiausiai, jei R^+ yra pirminis katijonas. Gaunamas radikalas R^+ izomerizuojasi, kol tampa tretiniu ir gali lengvai atsiskirti. Tai įgalina padaryti siūlomas katalizatorius. Toliau R^+ išplėšia hidridinius ionus, sukuria karbokatijonus ir alkanus HR, taip užtikrina grandininės reakcijos vyksmą. Taigi
- 15 vykdant „organinių medžiagų pirolizės krekingą“ gaunama pagrindinė sudedamoji dalis komponentė – propanas ir butanas (n ir izo), kiek mažiau metano ir etano. Tai įvyksta, kadangi iš pastarųjų karbokatijonai yra atplėšiami sunkiausiai, bet tuo pat metu propanas gali būti ir antriniu katijonu.

- 20 Šio proceso metu sukuriama alkenai $\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}_2$, kurie lengvai ciklizuoja, sukurdami aromatinius angliavandenilius. Tuo būdu sukurama benzininė frakcija, kurioje yra daugiau aromatinių angliavandenilių nei alkenų.

- Ciklinimosi procese sukurtas vandenilis yra panaudojamas alkenų kretinge, kurie savo ruožtu dažnai izomeruoja sudarydami izoalkenus. Todėl tokiu būdu
- 25 pagamintas benzinas turi aukštesnį oktaninį skaičių.

- Biolitas pritaikomumo gamtinių medžiagų ir atliekų organinių frakcijų perdirbimui į energijos nešiklius vertinimui atliktas eksperimentinis nendrių žaliosios masės, šiaudų, durpių, sapropelio ir vandens valymo įrenginių dumblo perdirbimas. Tai atlikta bandomuosiuose pramoniniuose - laboratoriniuose reaktoriuose.
- 30 Palyginimui žaliava buvo perdirbama:

1. Be katalizatorių;
2. Su katalizatoriais:
 - a) silicio dioksidu;
 - b) aliuminio silikatu;
 - c) biolitas .

Tyrimų rezultatai pateikti 1-4 lentelėse.

Palyginamoji išeiga iš vienos tonos, panaudojant įvairius katalizatorius (augalinė žaliava):

1 lentelė. Kvietiniai šiaudai

Nr.	Išeiga	Be katalizatoriaus	Si ₂ O	Aliuminio silikatas	Biolitas
1.	Dyzelinas	0,02	0,04	0,06	0,09
2.	Benzinai	0,01	0,02	0,03	0,08
3.	Mazutas	0,10	0,12	0,16	0,02
4.	Degiosios dujos	0,18	0,25	0,30	0,48
5.	CO ₂	0,25	0,20	0,18	0,05
6.	Pelenai	0,1	0,1	0,1	0,07

2 lentelė. Nendrės

Nr.	Išeiga	Be katalizatoriaus	Si ₂ O	Aliuminio silikatas	Biolitas
1.	Dyzelinas	0,01	0,015	0,019	0,02
2.	Benzinai	_____		0,0101	0,06
3.	Mazutas	0,15	0,161	0,162	0,10
4.	Degiosios dujos	0,12	0,135	0,143	0,30
5.	CO ₂	0,30	0,281	0,281	0,157
6.	Pelenai	0,1	0,1	0,1	0,1

3 lentelė. Perdirbant durpes, iš vienos tonos išeiga (t)

Nr.	Išeiga	Be katalizatoriaus	Si ₂ O	Aliuminio silikatas	Biolitas
1.	Dyzelinas				

2.	Benzinai	0,211	0,285	0,293	0,20
3.	Mazutas	0,100	0,130	0,123	0,175
4.	Degiosios dujos	0,217	0,218	0,315	0,513
5.	CO ₂	0,213	0,181	0,163	0,123
6.	Pelenai	0,2	0,2	0,222	0,05

4 lentelė. Vandens valymo įrenginių dumblas

Nr.	Išeiga	Be katalizatoriaus	Si ₂ O	Aluminio silikatas	Biolitas
1.	Dyzelinas	0,197	0,245	0,256	0,28
2.	Benzinai				
3.	Mazutas	0,101	0,135	0,120	0,176
4.	Degiosios dujos	0,203	0,215	0,300	0,618
5.	CO ₂	0,213	0,181	0,153	0,135
6.	Pelenai	0,2	0,2	0,2	0,1

1 lentelėje matome, kad perdirbant šiaudus Biolito panaudojimas žymiai padidina dyzelino (1,5 karto), benzino (2,67 karto), degių dujų (1,6 karto) išeigą, lyginant su iki šiol naudotu geriausiu katalizatoriumi – aliuminio silikatu. Be to, 2,7 karto sumažėjo anglies dvideginio išsiskyrimas proceso metu.

2 lentelėje pateikta ežerinių nendrių perdirbimo rezultatai: dyzelino ir benzino gaunama 2,67 karto daugiau, degių dujų - 2,14 karto daugiau, o anglies dvideginio - 1,8 karto mažiau.

Perdirbant durpes (3 lentelė), dyzelino gauta 1,46 karto mažiau, bet degių dujų - 1,02 karto daugiau, anglies dvideginio - 1,32 karto mažiau.

Perdirbant vandens valymo įrenginių dumblą (4 lentelė) gauname, kad biolito panaudojimas dyzelino ir benzino išeigą didina 1,09 karto, degių dujų didina – 2,06 karto, o anglies dvideginio išsiskyrimas proceso metu sumažėja 1,13 karto.

Mes visas žaliavas stengėmės perdirbti į degiąsias dujas, todėl kai kurie angliavandeniai ir jų galimi dariniai liko nepanaudoti reakcijose. Kaip matome iš 3 ir

4 lentelių biolitas padaro naujus darinius, jis veikia lyg „pasirinkdamas“ kokius elementus išleisti iš savo sudėties.

Norime pabrėžti, kad tyrimai buvo atliekami akcentuojant maksimalų degiųjų dujų išskyrimą, kuris apibendrinamas vertinant biolito katalizinį poreikį.

5 Taigi panaudojant katalizatorių biolitą organinei frakcijai perdirbti vidutiniškai gauta:

1. Degiųjų dujų – 1,85 karto daugiau;
2. Dyzelino ir benzino – 1,25 karto daugiau;
3. Anglies dvideginio išsiskyrimas sumažėjo 1,73 karto.

10 Bandymo rezultatai rodo, kad biolito kaip katalizatoriaus organinei frakcijai perdirbti panaudojamas ne tik ekonomiškai pagrįstas, bet ir ekologiškai argumentuotas.

Norime akcentuoti, kad degiosios dujos, pagamintos panaudojant biolitą, yra tik 5-10% mažesnio kaloringumo negu gamtinės.

15 Autorių atlikti eksperimentai perdirbant naftą laboratoriniuose įrenginiuose, naudojant katalizatorių biolitą, davė šviesių frakcijų išeigos padidėjimą 10÷15 %.

Mūsų atlikti tyrimai leidžia daryti išvadą, kad biolitas – gamtinis mineralas yra katalizatorius ir jo panaudojimas įvairiose angliavandenilių turinčios žaliavos perdirbimo sferose yra išradimas.

20

Pramoninis pritaikomumas

Biolitas labai pagreitina katijonų keitimąsi, jį galima naudoti ir kaip tiesioginį sorbentą radioktyvioms medžiagoms arba jų atliekoms surišti. Iš viso galima surišti iki 25 % medžiagos.

25 Mūsų surastas katalizatorius biolitas efektyviai naudojamas perdirbti angliavandenilius turinčią žaliavą. Perdirbant žmogaus veiklos atliekas ir naudojant biolitą kaip katalizatorių, žymiai padidėja ciklinių aromatinių angliavandenilių išeiga, tai žymiai pakelia gaunamų energijos nešiklių kaloringumą, lyginant su kitais katalizatoriais, 200-400 kcal/m³, kurie buvo bandomi eksperimentinio perdirbimo
30 metu.

Biolitą rekomenduojama naudoti ir naftos chemijos pramonėje, tai galėtų padidinti šviesių produktų išeigą apie 10-15 %.

Išradimo apibrėžtis

Gamtinio biolito panaudojimas kaip heterogeninio katalizatoriaus.