



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00312**

(22) Data de depozit: **15/04/2009**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2017** BOPI nr. **3/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2009 BOPI nr. **9/2009**

(73) Titular:
• **CRISTESCU ION, STR. SPIRU HARET NR.1, ROMAN, NT, RO;**
• **CRISTESCU GEORGETA NARCIZA, STR.SPIRU HARET NR.1, ROMAN, NT, RO;**
• **CRISTESCU GHEORGHE ADRIAN, STR.SPIRU HARET NR.1, ROMAN, NT, RO**

(72) Inventatori:
• **CRISTESCU ION, STR. SPIRU HARET NR.1, ROMAN, NT, RO;**
• **CRISTESCU GEORGETA NARCIZA, STR.SPIRU HARET NR.1, ROMAN, NT, RO;**
• **CRISTESCU GHEORGHE ADRIAN, STR.SPIRU HARET NR.1, ROMAN, NT, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 20080057555 (A1); RO 116350 (B1); US 4814535

(54) **INSTALAȚIE MODULARĂ PENTRU CONVERSIA BIOMASEI CELULOZICE LA CARBURANȚI HIDROCARBONAȚI C₄...C₁₀**

(57) **Rezumat:**

Invenția se referă la un reactor catalitic utilizat pentru procesarea biomasei constituite din biomasă la etanol. Reactorul conform invenției este constituit dintr-un modul (G) catalitic heterogen, pentru conversia celulozei la glucoză, un modul (E) omogen enzimatic, pentru conversia glucozei la etanol azeotrop gazos, și un modul (H) de conversie catalitică heterogenă etanol azeotrop la hidrocarburi C₄...C₁₀.

Revendicări: 4
Figuri: 13

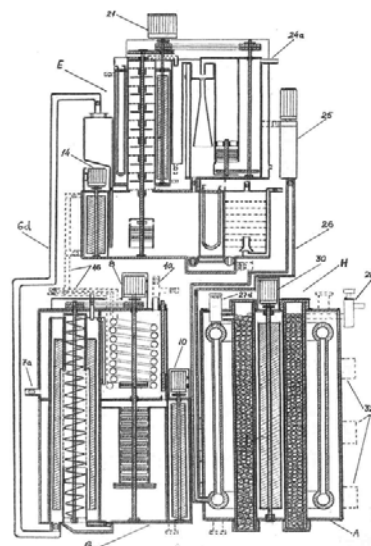


Fig. 1



RO 123660 B1

1 Invenția se referă la o instalație modulară pentru conversia biomasei celulozice la
2 carburanți hidrocarbonați $C_4...C_{10}$, în sistem chimic cu procesare continuă, prin recircularea și
3 deplasarea masei de reacție.

4 Este cunoscut un procedeu continuu și modular (**US 20080057555 A1**), ce convertește
5 materialele lignocelulozice, cu producerea de etanol și/sau metanol, butandiol, propandiol,
6 combustibil hidrocarbonat, prin utilizarea biomaselor lignocelulozice ca materii prime, și această
7 biomasă este procesată chimic la presiune, cu oxidanți puternici, cum ar fi clorit de sodiu, dioxid
8 de clor în mediu de acid acetic, pentru a separa lignina, celuloza, hemiceluloza în trei fluxuri ale
9 procedeuului. Hidrații de carbon se procesează prin spălare, neutralizare și hidroliză, fermentare
10 pentru producția de etanol, și lignina împreună cu alte substanțe componente sunt îndepărtate
11 prin procese chimice cunoscute, pentru a îmbunătăți fermentarea celulozei cu enzima celulază.
12 Etapetele cunoscute ale procedeuului includ: pregătirea mecanică a biomasei prin mărunțire,
13 prehidroliza cu soluții 5% acid sulfuric sau acid azotic, separarea excesului de acid prin
14 centrifugare, hidroliza materialului lignocelulozic, presarea produselor de hidroliză pentru
15 separarea fazei solide, neutralizarea fazei lichide acide cu var, delignificarea fazei solide,
16 hidroliza enzimatică a celulozei.

17 Este cunoscut, de asemenea, un reactor catalitic (**RO 116350 B1**) cu transfer de masă
18 interfazic, pentru obținerea glucozei din polizaharidele naturale, amidon și celuloză. Reactorul
19 conform invenției este format dintr-un bloc paralelipipedic, ce conține un compartiment cilindric
20 de hidroliză a amidonului și celulozei, și un compartiment cilindric de vaporizare în vid a soluției
21 de catalizator acid, despărțite printr-un perete comun, ce posedă un orificiu circular, cu vană de
22 alimentare prin recirculare, a compartimentului de hidroliză cu soluție de catalizator acid prin
23 intermediul unor orificii, aceste compartimente posedând un circuit primar de încălzire, cu o
24 termorezistență electrică a unui agent caloportor pompat de un rotor elicoidal, prin două orificii
25 dreptunghiulare ale unui perete separator, orificii care comunică apoi cu un compartiment de
26 condensare a vaporilor azeotropici de catalizator acid și de vidare, prin conductele de ieșire a
27 vaporilor poziționate într-un capac de închidere a compartimentelor, la partea inferioară a
28 blocului aflându-se un compartiment de filtrare centrifugală, și separare a fazelor solidă și
29 lichidă ale masei de reacție, având un orificiu dreptunghiular de asamblare, compartimentul de
30 filtrare fiind în comunicare cu compartimentul de hidroliză printr-un orificiu prevăzut cu vană de
31 golire, iar prin intermediul unui orificiu situat într-un perete dreptunghiular separator comunică
32 și cu un bazin vidat de colectare a glucozei cristalizate, sifonarea fazei lichide din bazinul de
33 filtrare în bazinul de colectare a glucozei, pe baza diferenței de presiune, efectuându-se printr-o
34 conductă de sifonare și prin intermediul unei vane, iar acest bazin de colectare comunică liber
35 cu compartimentul de vaporizare printr-un suport cilindric tubular.

36 Este cunoscut un procedeu (**US 4814535**) de conversie catalitică a alcoolilor $C_1...C_4$,
37 respectiv, metanol, etanol, propanol, butanoli izomeri, pentru a produce hidrocarburi cu un
38 interval de fierbere echivalent cu al benzinei, pe catalizatori zeoliți ZSM. Randamentul
39 îmbunătățit este obținut fără o reducere a cifrei octanice a benzinei prin programarea selectivă
40 a temperaturii de intrare în reactorul de conversie, în timpul unui ciclu de proces, și procedeu
41 permite conversia a 99,9% din alcoolii $C_1...C_4$ la hidrocarburi C_5 , precum și aromatice, din
42 domeniul de fierbere al benzinei, conform următoarelor etape: contactarea alcoolilor $C_1...C_4$ cu
43 un strat fix de particule de catalizator zeolit în forma acidă, cu dimensiune medie, la o
44 temperatură de intrare ridicată, pentru conversia cantitativă a alcoolilor, creșterea treptată a
45 temperaturii de intrare în timpul ciclului de lucru, pentru a menține conversia alcoolilor $C_1...C_4$
46 la cel puțin 99,9%, încheierea ciclului procesului de conversie dacă aceasta scade sub 99,9%,
47 obținându-se benzină cu cifră octanică ridicată.

RO 123660 B1

Sunt cunoscute unele reactoare enzimatice, aparate cu agitare mecanică și manta de temperatură în care masa de reacție este tratată cu enzime pentru conversia glucozei la etanol și dioxid de carbon gazos. Sunt cunoscute reactoare enzimatice în care masa de fermentație este amestecată cu ajutorul unui reciclu de dioxid de carbon gazos, pompat de un compresor.	1 3
Dezavantajele procedeelor, reactoarelor, instalațiilor cunoscute din stadiul tehnicii sunt următoarele:	5
- procesele de oxidare cu agenți oxidanți puternici în mediu acid reduc gradul de polimerizare al celulozei și ligninei, efectul depolimerizării fiind accentuat la prehidroliza și hidroliza materialului lemnos defibrat, datorită utilizării soluțiilor de oxiacizi puternici având loc reducerea randamentului de conversie;	7 9
- consum mare de energie electrică și termică la hidroliza celulozei în reactorul catalitic cu transfer de masă interfazic;	11
- fenomene de coroziune a materialelor aparatelor/reactoarelor, ce apar la concentrații mari de catalizatori oxiacizi în masa de hidroliză a celulozei;	13
- inactivarea enzimei zimaza la o concentrație de etanol mai mare de 10% în masa de reacție la reactoarele enzimatice.	15
Scopul prezentei invenții este producția cu randamente ridicate de etanol carburant (cifra octanică 100) și carburanți hidrocarbonați $C_4...C_{10}$, de tipul benzinei (cifra octanică 90), prin procesarea materiei prime naturale, celuloza din lemn sau biomasă celulozică.	17 19
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția de față este dimensionarea și proiectarea unei instalații modulare cu aparate componente de productivitate ridicată, prin intensificarea proceselor de transfer masă, transfer termic, pentru creșterea vitezei proceselor chimice în conformitate cu scopul propus, instalație care să proceseze continuu un combustibil regenerabil (biomasa celulozică), pentru obținerea finală de combustibili noi, respectiv, carburanți (etanol, hidrocarburi $C_4...C_{10}$, lignină) cu putere calorică mai mare.	21 23 25
Instalația modulară pentru conversia biomasei celulozice la carburanți hidrocarbonați $C_4...C_{10}$, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate ale celorlalte referințe și realizează scopul propus prin aceea că este formată dintr-un modul (G) conținând un reactor catalitic heterogen de hidroliză, pentru conversia celulozei și hemicelulozei din biomasa lignocelulozică defibrată la glucoză și furfural, în prezența unui catalizator acid, ce comunică la presiune ridicată sau depresiune, printr-o conductă (6d) cilindrică verticală, ascendentă, cu un modul (E) conținând un reactor catalitic omogen, enzimatic, pentru conversia catalitică a glucozei la etanol și dioxid de carbon, în prezența enzimelor și în continuare, modul (E) ce comunică prin intermediul unei electropompe (25) de înaltă presiune și al unei conducte (26) descendente de presiune hidrodinamică mare cu un modul (H) având un reactor catalitic heterogen de conversie a azeotropului gazos etanol-apă la carburanți hidrocarbonați $C_4...C_{10}$, în prezența catalizatorului în strat fix, format din zeolit sintetic macromolecular, sub formă de granule sferice sau cilindrice, instalația având un bloc termic (A) ca sursă comună de căldură, și care distribuie agent caloportor la temperaturi de proces în oricare dintre celelalte module.	27 29 31 33 35 37 39
Instalația modulară conform invenției este formată dintr-un modul având reactor catalitic heterogen de conversie a celulozei la glucoză, prin hidroliză acidă, cu recircularea masei de reacție, având compartimente de absorbție, hidroliza celulozei, filtrarea ligninei, vaporizarea apei, furfuralului și catalizatorului acid, condensarea apei și catalizatorului în primul compartiment, iar glucoza lichidă topită este deplasată prin depresiune, respectiv, vid, într-un modul reactor catalitic omogen enzimatic lichid-lichid, cu proces exoterm de conversie a glucozei la etanol azeotrop 95,6%, prin recircularea masei de reacție, având compartimente de conversie glucoză-etanol cu manta de temperatură, compartiment de distilare fracționată în vid și	41 43 45 47

RO 123660 B1

1 compartiment de vidare-condensare vapori etanol, astfel azeotropul lichid este deplasat prin
2 pompare la presiune într-un modul reactor catalitic heterogen, care posedă compartiment de
3 vaporizare etanol la presiune, modul conținând un reactor de conversie catalitică heterogenă,
4 cu proces exoterm, a etanolului la hidrocarburi gazoase, prin deplasarea masei de reacție ca
5 urmare a variației de presiune, module interconectate și autosusținătoare termic, având bloc
6 termic comun.

7 Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

8 - instalația modulară pentru conversia biomasei celulozice la carburanți hidrocarbonați
9 realizează următoarele consumuri specifice materiale: 2,5 kg lemn defibrat/kg glucoză; 2 kg
10 glucoză anhidră/kg etanol anhidru; 1,65 kg etanol anhidru/kg hidrocarburi C₄...C₁₀;

11 - instalația modulară procesează biomasa lignocelulozică la un consum specific
12 material ca indicator tehnico-economic de 8...10 kg biomasă uscată și defibrată/kg carburanți
13 hidrocarbonați C₄...C₁₀, de tipul benzinei (cifra octanică 90), și la o conversie totală de
14 0,95...0,98, respectiv, 95%...98%;

15 - instalația modulară are stabilitate funcțională și este producătoare de enzime care nu
16 pot fi distruse prin inactivare termică sau etanolică, respectiv, 0,1 kg/kg glucoză
17 procesată continuu;

18 - instalația modulară posedă un consum de energie termică redus cu cel puțin 20% față
19 de instalațiile cunoscute în stadiul tehnicii, datorită interconectării modulelor
20 catalitice autosusținătoare termic, un consum de manoperă redus cu 50% față de sistemele
21 cunoscute, și poate fi automatizată complet;

22 - instalația modulară este producătoare de dioxid de carbon gazos de mare puritate și
23 costuri de producție mici, la o productivitate de 0,48 kg CO₂/kg glucoză procesată, care, prin
24 lichefiere, este destinat producției de ape minerale carbogazoase;

25 - instalația modulară este producătoare de furfural la o productivitate de 0,10 kg/kg lemn
26 uscat procesat, respectiv, 0,15 kg furfural/kg biomasă lignocelulozică procesată (coceni de
27 porumb defibrați). Furfuralul este monomer materie primă destinată industriei chimice a maselor
28 plastice;

29 - instalația modulară este producătoare de lignină la o productivitate de 0,25 kg/kg lemn
30 uscat procesat, respectiv, 0,14 kg lignină/kg biomasă lignocelulozică uscată și defibrată (coceni
31 de porumb, paie de grâu). Lignina având o putere calorică de 6250 kcal/kg este utilizată
32 carburant lichid prin dizolvare în etanol anhidru și etanoliză. Instalația modulară realizează un
33 cost de producție al benzinei mai mic cu cel puțin 5% față de benzina din petrol, instalația
34 nefiind amenințată de lipsa materiilor prime, datorită abundenței biomasei naturale ieftine și
35 regenerabile;

36 - profitabilizarea industriilor forestieră, prelucrarea lemnului, celuloză, hârtie, fire
37 artificiale, precum și a societăților agricole producătoare de cereale;

38 - eliminarea totală a poluării cu deșeuri celulozice, lignocelulozice, și protecția mediului
39 ambiant, în mod deosebit zone forestiere, parcuri naționale;

40 - simplificarea instalațiilor tehnologice de profil, cunoscute în stadiul tehnicii.

41 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, constând în instalație modulară
42 pentru conversia biomasei celulozice la carburanți hidrocarbonați C₄...C₁₀, în legătură și cu
43 fig. 1...13, ce reprezintă:

44 - fig. 1, vedere în secțiune longitudinală a instalației modulare pentru conversia biomasei
45 celulozice la carburanți hidrocarbonați C₄...C₁₀;

46 - fig. 2, vedere în secțiune longitudinală a modului **G** - reactor catalitic heterogen de
47 conversie a celulozei la glucoză;

RO 123660 B1

- fig. 3, vederi în secțiune longitudinală și transversală ale rotorului **5** elicoidal, de separare a ligninei; 1
 - fig. 4, vedere în secțiune longitudinală a rotorului **3** de recirculație și deplasare masă de reacție în compartimentele de absorbție-condensare și de hidroliză a celulozei; 3
 - fig. 5, vedere în secțiune longitudinală a modului **E** - reactor catalitic omogen enzimatic, de conversie a glucozei la etanol azeotrop; 5
 - fig. 6, vederi în secțiune longitudinală și transversală ale compartimentului **12** de conversie catalitică enzimatică și compartimentului de aerare; 7
 - fig. 7, vederi în secțiune longitudinală și transversală ale rotorului **20** cu talere de recirculație masă de reacție catalitică enzimatică; 9
 - fig. 8, vederi în secțiune longitudinală și transversală ale compartimentului **18** de distilare fracționată în vid etanol azeotrop; 11
 - fig. 9, vederi în secțiune longitudinală și transversală ale rotorului **13** de recirculație a agentului caloportor; 13
 - fig. 10, vedere în secțiune longitudinală a compartimentului **22** de vidare-condensare vapori de etanol azeotrop; 15
 - fig. 11, vedere în secțiune longitudinală a modului **H** - reactor catalitic heterogen de conversie etanol la hidrocarburi; 17
 - fig. 12, vedere în secțiune longitudinală a tuburilor **28** cilindrice de presiune, cu strat fix de catalizator zeolit sintetic macromolecular HZSM-5; 19
 - fig. 13, vedere în secțiune transversală a blocului termic **A**, comun compartimentelor de conversie etanol-hidrocarburi, vaporizare etanol la presiune, hidroliza celulozei, vaporizare apă, catalizator acid și furfural. 23
- Instalația modulară pentru conversia biomasei celulozice la carburanți hidrocarbonați $C_4...C_{10}$, conform invenției, este formată dintr-un modul **G** conținând un reactor heterogen de conversie a celulozei la glucoză, prin hidroliză în prezență de catalizator acid clorhidric, și posedă un compartiment **1** de absorbție a soluției apoase de catalizator acid în biomasa lignocelulozică, și de condensare vapori de apă și catalizator, cu corp cilindric vertical, construit din oțel inoxidabil, ce conține o tubulatură cilindrică **1a** de alimentare a compartimentului cu biomasa lignocelulozică defibrată, un schimbător de căldură **1b** de formă spirală, respectiv, serpentină, construit din țevă de cupru și asamblat în interiorul compartimentului **1**, având rol funcțional de menținere constantă a temperaturii masei de reacție în acest compartiment **1**, cu ajutorul unui agent caloportor apă în circulație prin schimbător și prin transfer termic. 33
- În acest compartiment **1** de absorbție-condensare este asamblat un dispozitiv electromagnetic **1c** de închidere, respectiv, deschidere, pentru deplasarea periodică la presiune a masei de reacție într-un compartiment de hidroliză **2**, respectiv, de conversie a celulozei și hemicelulozei din biomasa lignocelulozică defibrată la glucoză și furfural, în prezență de catalizator acid. Aceste compartimente **1** de absorbție-condensare și hidroliză **2** posedă un ax rotativ **3**, acționat în rotație de un electromotor **8**, prin intermediul unui cuplaj, și pe care este asamblat demontabil, pe rulmenți de presiune, un rotor **3a** cu opt palete tip turbină, înclinate la 20...30° față de orizontală, cu rol funcțional de recirculație a masei de reacție, respectiv, descendentă prin rotor, ca urmare a pompării, și ascendentă prin compartimentul **1** și schimbătorul **1b** de căldură, pentru intensificarea absorbției soluției de catalizator acid în biomasa lignocelulozică defibrată prin transfer de masă, respectiv, difuzie, intensificarea transferului termic pentru menținerea constantă a temperaturii masei de reacție formată, precum și condensarea rapidă a vaporilor de apă și catalizator acid. În compartimentul **2** de hidroliză, pe acest ax **3** rotativ sunt asamblate demontabil opt rotoare **3b** cu 12...24 palete tip turbină înclinate la 20...30° față de 47

RO 123660 B1

1 orizontală, cu rol funcțional de deplasare periodică, respectiv, pompare la presiune hidro-
dinamică mare a masei de reacție din compartimentul **1** în compartimentul **2** de hidroliză, prin
3 intermediul unei tubulaturi **2a** cilindrice, atunci când dispozitivul **1c** electromagnetic este
deschis. De asemenea, pe acest ax **3** rotativ, în compartimentul **2** de hidroliză, este asamblat
5 demontabil un rotor **3c** cu opt palete turbină înclinate la 20...30° față de orizontală, cu rol
funcțional de recirculare continuă și intensivă a masei de reacție, respectiv, descendent prin
7 rotor și ascendent pe pereții compartimentului, în scopul creșterii vitezei transferului termic,
respectiv, creșterii vitezei reacției endoterme de hidroliză a celulozei și hemicelulozei la
9 temperaturi ridicate, prin intermediul unui bloc termic generator.

Acest compartiment **2** de hidroliză catalitică a celulozei și hemicelulozei comunică, prin
11 deschiderea unei vane **2b** de presiune, cu un compartiment **4** de filtrare a fazei solide lignină
din masa de reacție, compartiment format dintr-un tub cilindric vertical **4a**, construit din oțel
13 inoxidabil și asamblat nedemontabil, ce posedă 10000...50000 orificii circulare cu diametrul
1 mm, executate la partea superioară pe două treimi din înălțimea tubului, cu rol funcțional de
15 a permite trecerea fazei lichide, formată din glucoza topită, furfural și catalizator acid, și de a
reține lignina pe suprafața interioară a tubului. În interiorul tubului cilindric perforat **4a** este
17 asamblat, pe rulmenți, un rotor elicoidal **5** ax rotativ, acționat în rotație de un electromotor **8**, prin
intermediul unor roți **5a**, **8a** de curele trapezoidale, rotor **5** cu rol funcțional de raclare a ligninei
19 de pe suprafața interioară a tubului **4a**, și deplasarea ascendentă, respectiv, separarea ligninei
și evacuarea acesteia într-un colector cilindric vertical **7**, printr-un orificiu **5b** dreptunghiular al
21 tubului **5** cilindric rotor. Din acest colector cilindric vertical **7**, lignina este evacuată periodic în
exteriorul modulului **G** prin deschiderea vanei **7a**. Faza lichidă, la trecerea prin orificiile circulare
23 ale tubului cilindric vertical **4a**, curge descendent pe o tubulatură cilindrică verticală rotativă **5c**,
construită din oțel inoxidabil, și asamblată nedemontabil pe tubul **5** cilindric rotor, tubulatură pe
25 care sunt asamblate nedemontabil patru palete **5d** dreptunghiulare verticale, din oțel inoxidabil,
distanțate pe suprafața circumferențială exterioară a tubulaturii **5c** sub unghi de 90°, palete **5d**
27 cu rol funcțional de rotație circumferențială a fazei lichide descendente pe tubulatura **5c** ce intră
într-un compartiment **6** de vaporizare sub presiune a apei, furfuralului și catalizatorului acid, tub
29 cilindric vertical asamblat nedemontabil, și construit din oțel inoxidabil.

Acest compartiment **6** de evaporare la presiune comunică apoi cu compartimentul **1** de
31 absorbție-condensare prin intermediul unei vane **6a** de presiune, cu conductă descendentă, prin
care vaporii ascendenți de apă și catalizator acid parcurg conducta descendentă a vanei, și
33 condensează în masa de reacție a compartimentului **1**. De asemenea, compartimentul **6** de
vaporizare are o conductă **6b** cu robinet pentru alimentare cu dioxid de carbon gazos, la pre-
35 siune, pentru deplasarea glucozei lichide topite din colectorul compartimentului, prin amestecare
rotațională și centrifugală, efectuată de paletele **5d** ale rotorului **5**, și comunică apoi cu un modul
37 **E** - reactor catalitic omogen enzimatic, prin deschiderea unei vane **6c**, astfel glucoza fiind depla-
sată periodic în acest modul printr-o conductă **6d** verticală, prin vidare sau prin suprapresiune
39 cu dioxid de carbon. Aceste compartimente **2** de hidroliză și vaporizare **6** la presiune au un bloc
termic **A** comun, construit din oțel, prin care este recirculat continuu în plan orizontal un agent
41 caloportor (purtător de căldură) prin mantaua blocului, de către un rotor **9** constituit dintr-un ax
cilindric vertical, ce posedă patru palete metalice dreptunghiulare, verticale, asamblate
43 nedemontabil și circumferențial pe ax, sub unghi de 90°, și este acționat în rotație de un elec-
tromotor **10** asamblat în capul axului, prin intermediul unui cuplaj. Acest rotor **9** are rol de recir-
45 culare a agentului caloportor, de intensificare a transferului termic de la agent la masa de
reacție din compartimentele **2** și **6**, prin pereții metalici cilindrici. Acest modul **E** - reactor catalitic

RO 123660 B1

omogen enzimatic pentru conversia la etanol azeotrop 95,6% - este format dintr-un bazin 1
colector trapezoidal **11**, construit din oțel, cu rol de stocare a glucozei lichide topite, ce 3
comunică apoi cu modulul **G** prin conducta **6d** și, în continuare, prin intermediul unei conducte 3
descendente cu robinet, cu un compartiment **12** elipsoidal, de conversie catalitică enzimatică 5
a glucozei la etanol și dioxid de carbon gazos, cu ajutorul enzimelor zimaza, fiind construit din 5
oțel inoxidabil, și asamblat nedemontabil în interiorul unui bloc termic metalic **B**, în care este 7
asamblat demontabil, pe rulmenți, un rotor cu ax rotativ **13**, cu patru palete dreptunghiulare ver- 7
ticale, asamblate nedemontabil pe ax sub unghi de 90°, cu rol funcțional de recirculare în plan 9
orizontal a agentului caloportor apa, prin circuitul termic al blocului, unde încălzirea și men- 9
ținerea constantă a temperaturii de proces a masei enzimatică de reacție în compartimentul **12** 11
se efectuează cu ajutorul unei termorezistențe electrice **15**, cu rol de mijloc tehnic de încălzire 11
a agentului caloportor. Acest rotor de recirculație **13** este acționat în rotație de un electromotor 13
14 asamblat în capul axului rotor prin intermediul unui cuplaj. Blocul termic **B** al compar- 13
timentului **12** posedă, la partea superioară și la cea inferioară, conducte **16** pentru recircularea 15
agentului caloportor apă cu ajutorul rotorului **13**, prin schimbătorul de căldură **1b** al compar- 15
timentului **1** de absorbție-condensare din modulul **G** - reactor catalitic heterogen pentru transfer 17
termic și termostatare, atunci când termorezistența **15** electrică nu este necesar să funcționeze, 17
fiind decuplată.

Compartimentul **12** de conversie catalitică enzimatică face corp comun și comunică 19
astfel cu un compartiment **17** de aerare a excesului de drojdie generatoare a enzimelor zimaza, 19
prin deschiderea periodică a vanelor **12a**, **17a**, în vederea menținerii proceselor celulare, prin 21
stabilizarea structurii lipidelor în celulele bacteriene de drojdie, prin aerare. Acest compartiment 21
de aerare bazin paralelipipedic **17**, construit din oțel inoxidabil, este format din opt plăci 23
dreptunghiulare orizontale **17b**, distanțate și asamblate vertical nedemontabil în bazin, ce 23
posedă 18...20 orificii circulare cu diametru 10 mm pe fiecare placă, și rol funcțional de circulație 25
ascendentă a aerului prin masa de drojdie, și aerarea acesteia. Aerul atmosferic este comprimat 25
și injectat la presiune printr-o conductă **17c** descendentă, asamblată nedemontabil în bazinul 27
compartimentului **17** și, în continuare, printr-o tubulatură **17d** cilindro-conică, din oțel inoxidabil, 27
asamblată nedemontabil pe două plăci **17b** perforate, de la partea inferioară a bazinului, astfel 29
că masa de drojdie are o circulație ascendent-descendentă, pentru aerare. Acest compartiment 29
17 posedă, la partea superioară, o conductă **17e** cu robinet pentru evacuarea excedentului de 31
aer, și la partea inferioară posedă o conductă **17f** cu robinet sau vană, pentru evacuarea exce- 31
dentului de drojdie aerată. Compartimentul **12**, de conversie catalitică enzimatică, comunică, 33
la partea superioară, cu un compartiment **18** de distilare fracționată în vid, de obținere a 35
azeotropului cu 95,6% etanol, având un corp cilindric vertical, construit din oțel inoxidabil, și 35
asamblat nedemontabil pe acest compartiment **12**, cu care face corp comun în modulul **E** 37
catalitic. Acest compartiment **18**, de distilare fracționată în vid etanol azeotrop, posedă o zonă 37
de concentrare azeotropică ascendentă, etanol și dioxid de carbon gazos, prin separarea 39
descendentă a apei, care se recirculă continuu în masa de reacție a compartimentului **12**, și 39
este formată din 8...10 talere perforate fixe **18a**, de contactare vapori-lichid, de formă cilindrică, 41
construite din oțel inoxidabil și asamblate demontabil în interiorul tubulaturii compartimentului 41
18. Fiecare taler **18a** perforat conține 50...250 orificii circulare la un diametru de 1...2 mm, și un 43
deversor central cilindric vertical, pentru deversare de lichid de pe un taler pe altul inferior și 43
închidere hidraulică. Acest compartiment **18** de distilare fracționată în vid posedă o manta 45
cilindrică circumferențială de termostatare, prin menținerea constantă a temperaturii în distilarea 45
azeotropică izotermă, cu ajutorul unei termorezistențe electrice **18b**, pentru încălzirea periodică

RO 123660 B1

1 a unui agent caloportor apă, recirculat continuu prin manta, pentru intensificarea transferului
termic de către un rotor **19** cu ax rotativ cilindric, vertical, asamblat demontabil pe rulmenți, în
3 mantaua compartimentului **18**. Acest rotor **19a** de recirculație agent caloportor apă este format
din patru palete dreptunghiulare verticale, din oțel, asamblate nedemontabil pe axul metalic
5 rotor, sub unghi de 90°, și este acționat în rotație de un electromotor **21**, asamblat în capul
axului rotor printr-un cuplaj.

7 Compartimentul **18** comunică, la partea superioară, printr-o conductă **18c** circulară
orizontală de vapori, cu un compartiment **22** de vidare-condensare vapori etanol azeotrop. În
9 interiorul compartimentelor **12** de conversie catalitică enzimatică și distilare **18** fracționată în vid
a etanolului azeotrop, este asamblat demontabil, pe rulmenți, un rotor **20** cu talere de recir-
11 culație a masei de reacție și fazei lichide descendente, ax cilindric vertical rotativ construit din
oțel, pe care sunt asamblate demontabil 8...12 palete **20a** tip turbină, înclinate la 30° față de
13 orizontală, pentru pomparea masei de reacție și recirculare, respectiv, ascendentă prin canalul
interior al rotorului, dispersarea prin patru distribuitoare **20b** pătratice de debit, poziționate sub
15 unghi de 90° pe tubulatura cilindrică a rotorului, și rotația circumferențială descendentă pe
peretele termic al compartimentului **12**, cu rol funcțional de creștere a vitezei reacției catalitice
17 enzimatică de conversie a glucozei, vaporizare etanol și desorbția dioxidului de carbon, produși
de reacție. În compartimentul **18** de distilare fracționată în vid etanol azeotrop, sunt asamblate
19 demontabil, pe axul **20** rotor, șapte talere rotative **20c**, plăci circulare construite din oțel, pentru
curgerea rotațională centrifugală a fazei lichide descendente, închiderea hidraulică pentru
21 contactare vapori ascendenți-lichid descendent și intensificarea transferului de masă prin
vaporizări-condensări continue, până la realizarea concentrației azeotropice. De asemenea,
23 aceste talere **20c** rotative realizează un strat subțire descendent, de fază lichidă, pe peretele
cilindric vertical al compartimentului **18**, și creșterea vitezei transferului termic, menținerea
25 constantă a temperaturii în distilarea azeotropică izotermă. Acest rotor **20** de recirculație este
acționat în rotație de o roată **20d** dințată, asamblată demontabil în capul axului rotativ, și este
27 angrenată cilindric cu o roată **19a** dințată a rotorului **19**, acționat în rotație de electromotorul **21**.
Modulul **E** - reactor catalitic omogen enzimatic - posedă un compartiment **22** de vidare-
29 condensare vapori etanol azeotrop 95,6%, construit din oțel inoxidabil, și este format dintr-un
bazin de siguranță **22a**, corp paralelipipedic vertical cu rol funcțional de evitare a sifonării
31 soluției de azeotrop în conducta **18c** orizontală și compartimentul **18** de distilare fracționată.
Bazinul **22a** de siguranță posedă un robinet de golire, și comunică, prin intermediul unui orificiu
33 dreptunghiular de vapori **22b**, cu un ejector **22c** de vapori, corp vertical cu secțiune interioară
cilindro-conică, având rol de ejectare cu viteză mare a vaporilor de etanol azeotrop în faza
35 lichidă corespunzătoare. În corpul ejectorului **22c** este asamblat un injector **22d** conductă
verticală, cu secțiune circulară, care injectează cu viteză mare faza lichidă în ejectorul **22c**,
37 pentru antrenarea, condensarea vaporilor de etanol azeotrop prin amestecare, și cu rol de a
efectua vid în compartimentele **18**, **12**, **11** și în conducta **6d**. Injectorul **22d** comunică apoi cu
39 o tubulatură **22e** cilindrică, ce face corp comun cu ejectorul **22c** și are rol funcțional de canal
de refulare pentru faza lichidă de etanol azeotrop, pompată de un rotor **22f** ax cilindric cu două
41 sau patru trepte de presiune și 8...12 palete turbină în fiecare treaptă. Rotorul **22f** este asamblat
pe un suport cu rulmenți în interiorul tubulaturii **22e**, precum și pe un suport cu rulmenți, iar la
43 celălalt capăt al axului rotor **22f** este asamblată o roată **22g** dințată, pentru a acționa rotorul în
mișcare de rotație printr-un angrenaj cilindric cu un ax **23** dințat, rotativ, montat pe rulmenți, care
45 primește mișcarea de rotație de la un electromotor **21** prin intermediul roților **19b**, **23a** cu curele
trapezoidale. Acest compartiment **22** de vidare-condensare este asamblat demontabil într-un
47 bazin **24** cu corp paralelipipedic, construit din oțel, cu rol funcțional de stocare și recirculare

RO 123660 B1

internă a fazei lichide de etanol azeotrop 95,6%, precum și de recirculare externă a unei soluții apă-etanol de concentrație 20...30%, ca lichid motor, printr-o conductă **24b** circulară, cu robinet ce comunică apoi cu compartimentul **12**, pentru concentrare la azeotrop în compartimentul **18**. Bazinul **24** posedă, la partea superioară, un orificiu **24a** circular, cu capac de alimentare cu soluție apă-etanol sau azeotrop, iar la partea de mijloc posedă un robinet **24c** de golire, poziționat într-un perete lateral, pentru evacuarea excesului de etanol azeotrop acumulat prin condensare. Acest bazin **24** de stocare și recirculare posedă o manta pentru răcirea cu apă în circulație a azeotropului lichid sub temperatura de inflamabilitate de 16°C, la presiune atmosferică.

Acest modul **E** reactor catalitic omogen enzimatic comunică apoi cu un modul **H**, cu rol de reactor catalitic heterogen, de conversie etanol la hidrocarburi $C_4...C_{10}$, prin intermediul unei electropompe **25** de înaltă presiune, care pompează etanol azeotrop din bazinul **24** al modulului **E** prin robinet **24c**, și o conductă **26** de presiune dinamică mare, într-un compartiment **27** al modulului **H** de vaporizare etanol la presiune. Acest compartiment **27** de vaporizare la presiune este format dintr-un colector toroidal **27a**, construit din oțel, și asamblat orizontal nedemontabil, la partea inferioară a modulului **H**, cu rol funcțional de stocare etanol azeotrop lichid pompat la presiune. Acest colector **27a** comunică, prin intermediul celor opt conducte **27b** circulare verticale de vapori azeotropici de etanol, cu un colector **27c** toroidal, construit din oțel și asamblat orizontal nedemontabil, la partea superioară a modulului **H**, cu rol funcțional de acumulare vapori azeotropici de etanol sub presiune. Prin intermediul unei siguranțe **27d** de presiune reglabilă, colectorul toroidal de vapori **27c** comunică apoi cu o zonă activă catalitică, formată din 8...12 tuburi metalice cilindrice, verticale, de presiune, **28**, cu strat fix de catalizator HZSM-5, pentru conversia etanolului la hidrocarburi $C_4...C_{10}$ prin deplasare la variația de presiune a vaporilor azeotropici în mod ascendent și descendent, prin masa solidă de catalizator sferic sau placă circulară.

Fiecare tub cilindric de presiune **28** posedă, la partea superioară și la cea inferioară, capace **28a**, **28b** filetate, de închidere, cu garnitură de etanșare și rol funcțional de încărcare, respectiv, descărcare catalizator. Tuburile de catalizator **28**, asamblate nedemontabil în zona activă, comunică la presiune prin conducte cilindrice orizontale **28c**, cu rol de dirijare a deplasării ascendente-descendente a masei de reacție, astfel hidrocarburile gazoase $C_4...C_{10}$ generate sunt evacuate prin variația presiunii din zona activă, respectiv, ultimul tub **28**, prin deschiderea siguranței **28d** de presiune reglabilă. Compartimentul **27** de vaporizare la presiune și zona activă catalitică având tuburile **28** de catalizator sunt asamblate nedemontabil într-un bloc termic **A**, construit din oțel, în care este recirculat continuu, orizontal, un agent caloportor cu ajutorul unui rotor **29** de recirculație - ax cilindric vertical, asamblat pe rulmenți în centrul modulului **H** - reactor heterogen, și pe ax sunt asamblate nedemontabil patru palete verticale, dreptunghiulare, sub unghi de 90° pe circumferința axului.

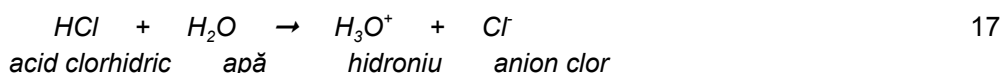
Acest rotor de recirculație **29**, construit din oțel, este acționat în rotație de un electromotor **30**, asamblat în capul axului prin intermediul unui cuplaj și, prin recircularea agentului caloportor cu ajutorul paletelor, crește viteza transferului termic de la agent la masa de reacție și catalizator, pentru realizarea și menținerea constantă a temperaturii de proces. Blocul termic **A** este comun și compartimentelor **2** și **6** de hidroliză, respectiv, vaporizare la presiune din modulul **G**, prin care agentul termic este recirculat prin conducte **31** metalice de legătură și divizare de debit, prin intermediul rotoarelor **9** și **29**. În blocul termic **A** agentul caloportor este recirculat continuu, pentru încălzire, printr-un generator termic, prin intermediul conductelor **32** de legătură cu vane, asamblate în bloc. Acest bloc termic **A** al modulelor reactoare catalitice **G** și **H** posedă conducte **33a**, **33b** cu capace filetate, pentru încărcarea, respectiv, golirea blocului termic cu agent caloportor.

RO 123660 B1

1 Prin deschiderea capacului **33a**, se introduce agentul caloportor lichid, respectiv,
2 compuși organici termostabili: glicerina cu p.f. 290°C, difenil cu p.f. 254°C, sau aliaje eutectice
3 cu puncte de topire 60...100°C, în blocul termic **A** al modulelor **G** și **H** reactoare catalitice
4 heterogene. În cazul compușilor organici termostabili, se efectuează presurizarea la 2...4
5 atmosfere cu gaz inert - azot molecular sau dioxid de carbon, a agentului caloportor în mantaua
6 blocului termic **A**, pentru a se evita fierberea la temperaturi mai mari de 300°C, și des-
7 compunerea termică. În construcția instalației modulare, modulele **G** și **H** se asamblează și
8 amplasează în interiorul unui bloc paralelipipedic, din beton armat, pentru a reduce pierderile
9 termice. Prin deschiderea capacelor **28a** filetate, se încarcă catalizator zeolit sintetic
10 macromolecular HZSM-5 în tuburile **28** catalitice ale zonei active în modulul **H**, respectiv,
11 catalizator sferic sau plăci circulare cu diametrul de 10 mm. Prin punerea în funcțiune, respectiv,
12 pornirea electromotoarelor **10** și **30**, sunt acționate în rotație rotoarele **9** și **29**, pentru recirculația
13 agentului caloportor prin conductele **32**, într-un generator termic, și încălzirea agentului la
14 temperaturi de proces 300...320°C, în compartimentul **27**, zona activă cu tuburile **28** din modulul
15 **H**, și încălzirea agentului la temperatura de proces 200°C, prin divizare de debit, efectuată de
16 conductele **31** de legătură, în compartimentele **2** și **6** ale modulului **G** catalitic, temperaturi
17 măsurate cu termometre cunoscute în stadiul tehnicii. Prin deschiderea robinetelor conductei
18 **16** se încarcă cu agent caloportor - apa de la rețea, mantaua blocului termic al compartimentului
19 **12** de conversie catalitică enzimatică, din modulul **E**, precum și serpentina schimbătorului **1b**
20 de căldură al compartimentului **1** de absorbție-condensare, din modulul **G**. Prin cuplarea la
21 rețeaua de curent alternativ cu tensiunea 220 V a termorezistenței **15** electrice, pornirea
22 electromotorului **14** și acționarea în rotație a rotorului **13** cu palete, din modulul **E** catalitic, are
23 loc încălzirea agentului caloportor apă, și recircularea în mantaua compartimentului **12** și
24 schimbătorul **1b** de căldură, realizând temperatura de proces de 40...50°C. În modulul **E**, se
25 introduce soluție apoasă de etanol de concentrație 20...30% ca lichid motor în bazinul **24** de
26 stocare-recirculare prin conducta **24a**, astfel conducta **24b** circulară, cu robinet, și robinetul **24c**
27 de golire sunt închise, iar în mantaua cilindrică de termostatare a compartimentului **18** de
28 distilare fracționată în vid, se introduce apă de la rețea până la umplerea mantalei. Prin cuplarea
29 la rețeaua de 220 V a termorezistenței **18b** electrice fierbător, și pornirea electromotorului **21**,
30 apare acționarea în rotație a rotorului **19** de recirculație, având loc încălzirea și recirculația
31 pentru o temperatură de proces de 25...30°C, necesară distilării azeotropice izoterme.
32 Concomitent, prin pornirea electromotorului **21** și prin intermediul roților **19b**, **23a** cu curele
33 trapezoidale, este acționat în rotație axul dințat **23**, angrenat cilindric cu roata dințată **22g**, și
34 transmite mișcarea de rotație rotorului **22f**, care pompează soluția de apă-etanol sau azeotrop
35 95,6% prin tubulatura **22e** cilindrică, injectorul **22d**, la presiune hidrodinamică mare în ejectorul
36 **22c**, și recirculația internă prin bazinul **24**, efectuându-se în compartimentele **18** și **12** de
37 distilare fracționată, respectiv, de conversie catalitică enzimatică, iar prin intermediul roților
38 dințate **19a**, **20d** angrenate cilindric, este acționat în rotație rotorul de recirculație cu talere **20**;
39 astfel, la deschiderea robinetului conductei **24b** în mod periodic, soluția apoasă de etanol este
40 aspirată în compartimentul **12** și recirculată, având loc distilarea azeotropică izotermă,
41 obținându-se treptat etanol azeotrop ca lichid motor în circulație prin bazinul **24** și
42 compartimentul **22**, în procesare continuă. Etanolul azeotrop 95,6% are temperatura de
43 inflamabilitate 16°C la presiune atmosferică, și, pentru a menține o temperatură scăzută, se
44 pornește circulația de apă de răcire sau solă prin mantaua bazinului **24** de stocare-recirculare
45 în mod ascendent. Prin deschiderea capacului tubulaturii **1a** cilindrice de alimentare, dispozitivul
46 **1c** electromagnetic fiind în poziția de închidere, se încarcă compartimentul **1** de absorbție-con-
47 densare al modulului **G** reactor catalitic, cu soluția apoasă de catalizator acid clorhidric

RO 123660 B1

la concentrația 3...7% HCl, la un grad de umplere de 80% din volumul compartimentului, și, prin pornirea electromotorului **8**, este acționat în rotație la 1000...2000 rot/min rotorul **3a** asamblat pe axul **3** rotativ, pentru recirculația soluției de catalizator și încălzirea acesteia la temperatura de proces de 50°C, prin transfer termic de la schimbătorul **1b** de căldură. La realizarea temperaturii de proces, prin tubulatura **1a** cilindrică de alimentare, se încarcă în mod continuu, prin intermediul unui elevator, compartimentul **1** de absorbție cu biomasă celulozică, respectiv, lemn uscat decojit și defibrat (fag: 49% celuloză, 17% hemiceluloză, 25% lignină; mesteacăn: 49% celuloză, 21% hemiceluloză, 22% lignină; plop: 52% celuloză, 18% hemiceluloză, 24% lignină; brad: 54% celuloză, 9% hemiceluloză, 33% lignină), hârtie reziduală defibrată sau biomasă lignocelulozică uscată și defibrată (paie de grâu: 40% celuloză, 29,4% hemiceluloză, 14% lignină; coceni de porumb: 31% celuloză, 27,1% hemiceluloză, 14% lignină), la un raport de masă faza solidă și faza lichidă de 1:9, cu o granulație maximă a fazei solide de 10 mm. Prin recirculația intensivă ascendent-descendentă a fazelor, are loc absorbția prin difuzie accelerată de temperatură a moleculelor de apă ionizată, sub formă de hidroni, în granulele solide de biomasă celulozică, respectiv, lignocelulozică. Formarea hidronilor corespunde ecuației:



Ecuțiile cinetice diferențiale ale difuziei hidronilor în funcție de geometria granulelor fazei solide sunt următoarele:

- granula cilindrică având difuzie radială:

$$\left[d^2 C_h / dr^2 \right] + (1/r) \cdot [dC_h / dr] - (V_d / D) = 0;$$

- granula cilindrică având difuzie radială și axială:

$$\left[d^2 C_h / dr^2 \right] + (1/r) \cdot [dC_h / dr] + \left[d^2 C_h / dx^2 \right] - (V_d / D) = 0;$$

- granula sferică:

$$\left[d^2 C_h / dr^2 \right] + (2/r) \cdot [dC_h / dr] - (V_d / D) = 0;$$

- granula plană: $\left[d^2 C_h / dx^2 \right] - (V_d / D) = 0;$

unde:

d^2/dr^2 , d^2/dx^2 , d/dr - operatori diferențiali de ordinul 2, respectiv, ordinul 1 (m^{-2} , m^{-1});

C_h - concentrația variabilă a hidronilor în granule (kg/m^3);

r - raza variabilă la granulele cilindrice sau sferice (m);

x - variabila grosime la placă sau variabila lungime la cilindru (m);

V_d - viteza procesului de difuzie a hidronilor ($kg/m^3 \cdot s$);

D - coeficientul de difuzie al hidronilor în porii granulelor (m^2/s).

Vitezele proceselor de difuzie, ecuații cinetice integrale în funcție de geometria granulelor, sunt următoarele:

- granula cilindrică având difuzie radială:

$$V_d = \left[2 \cdot D \cdot (C_s - C_o) \right] / R^2;$$

- granula cilindrică având difuzie radială și axială:

$$V_d = \left[D \cdot (C_s - C_o) \right] \cdot \left[(2/R^2) - (8/L^2) \right];$$

RO 123660 B1

1

- granula sferică: $V_d = [6 \cdot D \cdot (C_s - C_o)] / R^2$;

3

- granula plană: $V_d = [8 \cdot D \cdot (C_s - C_o)] / h^2$;

5

Timpul de contact sau durata de staționare medie a granulelor de biomasă celulozică, lignocelulozică în compartimentul **1** de absorbție-condensare se determină conform expresiilor, în funcție de geometria granulelor:

9

- granula cilindrică având difuzie radială:

11

$$t = [(C_s - C_o) / V_d] = R^2 / (2 \cdot D);$$

- granula cilindrică având difuzie radială și axială:

13

$$t = [(C_s - C_o) / V_d] = (R^2 \cdot L^2) / [D \cdot (2 \cdot L^2 + 8 \cdot R^2)]$$

15

- granula sferică: $t = [(C_s - C_o) / V_d] = R^2 / (6 \cdot D)$;

17

- granula plană: $t = [(C_s - C_o) / V_d] = h^2 / (8 \cdot D)$.

unde:

19

C_s - concentrația hidronilor în masa bifazică solid-lichidă (kg/m^3);

C_o - concentrația hidronilor în centrul granulelor (kg/m^3);

21

R - raza maximă a granulelor cilindrice sau sferice (m);

23

L - lungimea maximă a granulelor cilindrice (m);

23

h - grosimea maximă a granulelor plane (m);

t - timpul de contact, respectiv, durata de staționare (s).

25

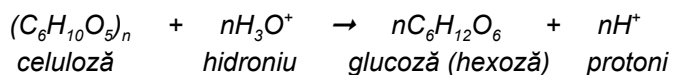
Etapa determinantă a vitezei transferului de masă este difuzia ionică a hidronilor reactanți electrofilii, prin porii granulelor de fază solidă. Coeficientul de difuzie D variază direct proporțional cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute a masei bifazice solid-lichidă, determinând creșterea vitezei procesului de difuzie, și micșorarea timpului de contact. În funcție de timpul de contact 10...100 s se deschide periodic dispozitivul **1c** electromagnetic, și masa de reacție este deplasată din compartimentul **1** în compartimentul **2** de hidroliză, prin tubulatura **2a** cilindrică și cele opt rotoare **3b**, prin pompare la presiune hidrodinamică de 16...24 atm, pentru conversia celulozei și hemicelulozei din biomasă celulozică, lignocelulozică la glucoză și furfural, în prezența catalizatorului acid și la temperatura de proces 200°C , conform ecuațiilor chimice care decurg în trei etape:

35

Etapa 1

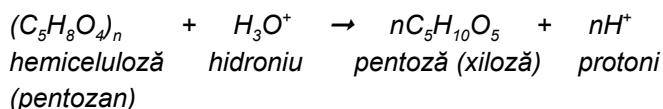
Hidroliză catalitică prin ioni hidroniu (hidroni) ca reactanți electrofilii:

37



39

41



43

45

n - grad de polimerizare.

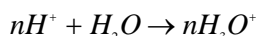
47

Reacția de hidroliză catalitică este endotermă și spontană la 200°C , cu o variație entalpie de reacție $\Delta H = + 371 \text{ kcal/mol glucoză} = + 2061 \text{ kcal/kg glucoză}$.

RO 123660 B1

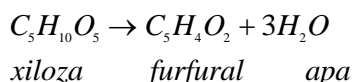
Etapa 2

Regenerarea rapidă a catalizatorului hidroniu:



Etapa 3

Deshidratarea xilozei la furfural, reacție de condensare intramoleculară:



Ecuția cinetică diferențială de hidroliză catalitică a celulozei pentru conversia la glucoză reprezintă viteza reacției de hidroliză conform cineticii de ordinul I:

$$V_{rh} = -(dC/dt) = (K_h \cdot C) = [K_h \cdot C_i \cdot (1 - R)]$$

unde:

V_{rh} - viteza reacției de hidroliză a celulozei ($kg/m^3 \cdot s$);

K_h - constanta macrocinetică de hidroliză (s^{-1});

C - concentrația variabilă de celuloză în masa de reacție (kg/m^3);

C_i - concentrația inițială de celuloză în masa de reacție (kg/m^3);

R - conversia celulozei la glucoză - variabila de proces adimensională;

d/dt - operator diferențial de ordinul 1 în raport cu timpul (s^{-1}).

Ecuția cinetică integrală: $C_f = C_i \cdot \exp(-K_h \cdot t)$; C_f - concentrația finală de celuloză nereacționată în masa de reacție (kg/m^3); \exp - funcția exponențială; t - timpul de reacție (s).

Timpul de reacție reprezintă durata de staționare a masei de reacție pentru hidroliza celulozei în compartimentul 2, și se determină conform expresiei:

$$t = (1/K_h) \cdot [\ln(C_i/C_f)];$$

unde \ln - funcția logaritm natural.

Conversia totală $[R_h]$ a celulozei se determină conform expresiei:

$$R_h = [(C_i - C_f)/C_i] = 1 - \exp(-K_h \cdot t)$$

Volumul compartimentului 2 de hidroliză, corespunzător masei de reacție, se determină conform expresiei:

$$V_h = (D_{cr}/V_{rh}) = [(D_{ci} - D_{ce})/V_{rh}] = \{[(C_i \cdot D_{vi}) - (C_f \cdot D_{ve})]/V_{rh}\}$$

unde:

V_h - volumul compartimentului de hidroliză corespunzător masei de reacție (m^3);

D_{cr} - debit de masă celuloză reacționată în hidroliză (kg/s);

D_{ci} - debit de masă celuloză intrată în compartimentul de hidroliză (kg/s);

D_{ce} - debit de masă celuloză ieșită din compartimentul de hidroliză (kg/s);

D_{vi} - debit de volum corespunzător masei de reacție intrată în compartimentul de hidroliză (m^3/s);

D_{ve} - debit de volum corespunzător masei de reacție ieșită din compartimentul de hidroliză (m^3/s).

Reacția de hidroliză catalitică a celulozei este endotermă, și debitul caloric absorbit în proces de la agentul caloportor se determină conform expresiei:

$$Q_h = (\Delta H \cdot V_{rh} \cdot V_h)$$

unde: Q_h - debit caloric absorbit în masa reacției de hidroliză a celulozei, și obținerea glucozei ($kcal/s$).

RO 123660 B1

1 Prin deschiderea vanei **2b** de presiune și a vanei **6a** de presiune, vana **7a** fiind închisă,
2 masa de reacție este deplasată la presiune din compartimentul **2** de hidroliză, la expirarea tim-
3 pului de reacție, în compartimentul **4** de filtrare, respectiv, în tubul **4a** cilindric perforat, aflat la
4 o presiune apropiată de presiunea atmosferică, având loc o deplasare ascendentă verticală, cu
5 viteză mare a masei de reacție în acest compartiment **4**, și axul **5** în rotație, acționat de elec-
6 tromotorul **8** prin roțile **8a**, **5a** cu curele trapezoidale, raclează cu palete elicoidale faza solidă
7 granulată de lignină, de pe suprafața interioară a tubului **4a** cilindric, filtrant, și, prin deplasarea
8 ascensională în interiorul tubului, este evacuată prin orificiul **5b** dreptunghiular, în compartimen-
9 tul **7** cilindric, colector de lignină. Prin deschiderea periodică a vanei **7a**, lignina este evacuată
10 din modulul **G**, se supune procesării, fiind utilizată drept combustibil lichid, respectiv, carburant.
11 Soluția apoasă de glucoză, catalizator acid clorhidric, furfural trece prin cele 10000...50000
12 orificii circumferențiale ale tubului cilindric filtrant **4a**, și intră în compartimentul **6** de vaporizare,
13 în continuă agitare rotațională și centrifugală pe peretele termic cilindric al compartimentului **6**,
14 efectuată de paletele **5d** ale rotorului **5**. Prin vaporizare la presiune în compartimentul **6**, vaporii
15 de apă, catalizator acid și furfural urcă ascendent, trec prin vana **6a** de presiune deschisă și
16 conducta descendentă a vanei, și condensează în masa bifazică solid-lichidă a compar-
17 timentului **1** de absorbție-condensare. Debitul caloric de vaporizare, absorbit în proces prin
18 transfer termic de la agentul caloportor al blocului **A** comun modulelor **G** și **H**, se determină
19 conform expresiei:

$$Q_v = (Q_a + Q_c + Q_f) = [(D_a \cdot L_a) + (D_c \cdot L_c) + (D_f \cdot L_f)];$$

unde:

Q_v - debit caloric de vaporizare apă, catalizator acid clorhidric, furfural (kcal/s);

Q_a - debit caloric de vaporizare apă (kcal/s);

Q_c - debit caloric de vaporizare catalizator acid clorhidric (kcal/s);

Q_f - debit caloric de vaporizare furfural (kcal/s);

D_a - debit de masă vapori apă (kg/s);

L_a - căldura latentă de vaporizare apă (kcal/kg);

D_c - debit de masă vapori acid clorhidric (kg/s);

L_c - căldura latentă de vaporizare acid clorhidric (kcal/kg);

D_f - debit de masă vapori furfural (kg/s);

L_f - căldura latentă de vaporizare furfural (kcal/kg).

33 Viteza de vaporizare a apei, catalizatorului acid clorhidric și furfuralului, în condiția
34 tehnică în care masa de reacție intră în compartimentul **4** de vaporizare la o temperatură
35 superioară temperaturii de vaporizare corespunzătoare presiunii din compartiment, se
36 determină conform expresiei:

$$V_v = Q_v / [S_t \cdot (L_a + L_c + L_f)] = (K_t \cdot \Delta T_m) / (L_a + L_c + L_f);$$

unde:

V_v - viteza de vaporizare (kg/m² · s);

S_t - suprafața cilindrică de transfer termic a compartimentului de vaporizare (m²);

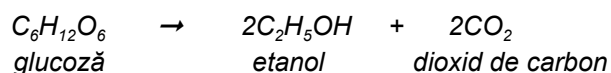
K_t - coeficientul total de transfer termic de la agentul caloportor la masa de reacție din
compartimentul de vaporizare (kcal/m² · s · °C);

ΔT_m - diferența medie de temperatură între agentul caloportor și masa de reacție supusă
vaporizării componentelor volatile (°C).

Prin vaporizarea componentelor volatile, se obține glucoza C₆H₁₂O₆ lichidă, topită și
anhidră (p.t. 146°C), în colectorul compartimentului **4** de vaporizare, cu ajutorul paletelor **5d** în
rotație ale rotorului **5**, astfel, prin deschiderea vanei **6c**, glucoza lichidă topită este deplasată
prin depresiune, respectiv, vid prin conducta **6d** verticală, în bazinul **11** trapezoidal de stocare,

RO 123660 B1

intermediar, al modului **E** - reactor catalitic enzimatic, în condiția tehnică în care înălțimea acestei conducte **6d** verticale de legătură este mai mică de 10 m. Glucoza lichidă topită poate fi deplasată prin conducta **6d** și prin suprapresiune cu gaz inert, respectiv, dioxid de carbon introdus prin conducta **6b**. Vaporii de apă, catalizator acid clorhidric și furfural cedează căldura de vaporizare masei bifazice solid-lichidă în compartimentul **1** de absorbție-condensare, conducând la încălzirea acesteia și regenerarea soluției apoase de catalizator acid clorhidric. Pentru a nu depăși temperatura de proces în compartimentul **1**, excedentul de căldură se transferă termic agentului caloportor apă din mantaua blocului termic al compartimentului **12** de conversie catalitică enzimatică, din modulul **E**, prin recirculație continuă prin conductele **16** și schimbătorul **1b** de căldură, tip serpentină, cu ajutorul rotorului **13** de recirculație, acționat în rotație de electromotorul **14** pornit, la realizarea temperaturii de proces în aceste compartimente **1** și **12**, astfel termorezistența electrică **15** este scoasă din funcțiune, realizându-se procese autosușținătoare termic. Prin deschiderea robinetului conductei descendente a bazinului **11** trapezoidal, glucoza lichidă topită este aspirată datorită depresiunii în compartimentul **12** de conversie catalitică enzimatică, robinetul conductei **24d** și vana **12a** fiind închise. Din compartimentul **17** de aerare, prin deschiderea vanelor **12a**, **17a**, se introduce drojdie aerată în masa de reacție a compartimentului **12** și, prin dizolvare, se eliberează enzimele active zimaza la o concentrație de 100...140 kg/m³; astfel, masa de reacție are un grad de umplere de 75...80% din volumul compartimentului **12** de conversie catalitică enzimatică. Rotorul **20** de recirculație cu talere, acționat în rotație de electromotorul **21** prin roțile **19a**, **20d** dințate, angrenate cilindric la 200...300 rot/min, pompează masa de reacție enzimatică cu paletele **20a**, prin canalul interior coaxial și prin cele patru distribuitoare **20b** pătratice, de debit, pe peretele cilindric interior al compartimentului **12**, masa intrând în rotație circumferențială descendentă pe peretele compartimentului, și ascendentă prin rotor. Electromotorul **21** fiind pornit, prin roțile **19b**, **23a** cu curele trapezoidale intră în mișcarea de rotație la 1000...1250 rot/min axul **23** dințat, rotativ, angrenat cilindric cu roata **22g** dințată, și acționează în rotație rotorul **22f**, care pompează soluție apă-etanol 20...30% sau etanol azeotrop 95,6%, prin tubulatura **22e** cilindrică, injectorul **22d**, la presiune dinamică mare, în ejectorul **22c**, și recirculație internă prin bazinul **24**, efectuându-se depresiune în corpul ejectorului **22c**, fiind aspirat aerul sau dioxidul de carbon gazos prin compartimentul **18**, de distilare fracționată, efectuându-se vid constant de 0,1 atm sau 76 mm col. Hg (aproximativ 10000 Pascali) în compartimentul **12** de conversie catalitică enzimatică. Pentru menținerea constantă a vidului, axul rotorului **20** se assemblează la partea superioară în rulmenți cu labirinturi și etanșare cu garnitură de grafit. Procesul catalitic enzimatic este activat prin dizolvarea drojdiei la temperatura de proces de 40...50°C, fiind eliberate enzimele zimaza, respectiv, catalizatorii organici prezenți în masa de reacție, care vor ataca substratul glucoză pentru conversia catalitică la etanol și dioxid de carbon gaz, conform ecuației chimice:



Zimaza din drojdie este o compoziție chimică de catalizatori organici, formați din enzime, coenzime, și mecanismul procesului catalitic este următorul: fiecare mol de glucoză la masa molară 180 g reacționează cu 2 moli de acid adenosintrifosforic ATP, produșii de reacție fiind 1 mol difosfat de fructofuranoză și 2 moli acid adenosindifosforic ADP. În prezența enzimei aldolază, fiecare mol difosfat de fructofuranoză este convertit în produșii de reacție: 1 mol fosfat dihidroxiacetonă, 1 mol fosfat glicerinaldehidă și 2 moli acid fosforic H₃PO₄. În prezența enzimei catalizator izomerază, 1 mol fosfat dihidroxiacetonă este convertit în produsul de reacție 1 mol

RO 123660 B1

1 fosfat glicerinaldehidă. În prezența apei, coenzimei codehidraza DPN și a enzimei catalizator
dehidrogenază, fiecare mol de fosfat glicerinaldehidă este convertit în produșii de reacție: 1 mol
3 acid 3-fosfoglicerici și 1 mol coenzima hidrocodehidraza DPNH. În prezența enzimei catalizator
fosfogliceromutază, fiecare mol de acid 3-fosfoglicerici este convertit în produsul de reacție
5 1 mol acid 2-fosfoglicerici care, la rândul lui, prin reacția de deshidratare în prezența enzimei
catalizator enolază, este convertit în produsul de reacție 1 mol de acid fosfoenolpiruvic. În
7 prezența enzimei catalizator fosfokinază piruvică și a acidului adenosindifosforic ADP, 1 mol
acid fosfoenolpiruvic este convertit în produșii de reacție: 1 mol acid enolpiruvic și 1 mol acid
9 adenosintrifosforic ATP regenerat, care reîncepe fosfatarea glucozei în procesare continuă a
substratului. Prin reacția de izomerizare spontană, 1 mol acid enolpiruvic este convertit în
11 produsul de reacție 1 mol acid piruvic $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ care, prin reacția de decarboxilare, în
prezența enzimei catalizator carboxilază și a coenzimei cocarboxilază, este convertit în produșii
13 de reacție: 1 mol acetaldehidă $\text{CH}_3\text{-CH=O}$ în fază lichidă, și 1 mol dioxid de carbon CO_2 în fază
gazoasă, care se îndepărtează spontan din masa de reacție, ca urmare a desorbției în vid. Prin
15 reacția de hidrogenare cu echilibru, 1 mol acetaldehidă reacționează 2 moli coenzimă hidro-
codehidrază DPNH, produșii de reacție fiind 1 mol etanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ și 2 moli coenzimă
17 codehidrază DPN regenerată în stare oxidată, ce reîncepe oxidarea fosfatului glicerinaldehidei
la acid 3-fosfoglicerici în procesare continuă. Pentru conversia maximă a acetaldehidei la etanol,
19 respectiv, deplasarea spre dreapta a echilibrului reacției de hidrogenare rapidă a acetaldehidei,
se îndepărtează continuu etanolul prin vaporizare în vid, nefiind permise concentrații mai mari
21 de 10% în masa de reacție a compartimentului **12** de conversie catalitică enzimatică. Timpul
de reacție, respectiv, durata nominală de staționare a substratului reactant glucoză în masa de
23 reacție se determină conform expresiei:

$$25 \quad t = \left[(C_{gi} - C_{gf}) / V_p \right] = \left[(C_{gi} \cdot X_g) / V_p \right];$$

unde:

27 t - durata nominală de staționare a substratului glucoză, egală cu timpul de reacție (s);
C_{gi} - concentrația inițială de substrat reactant glucoză în masa de reacție (kg/m³);
29 C_{gf} - concentrația finală de substrat reactant glucoză în masa de reacție (kg/m³), care
se determină conform expresiei:

$$31 \quad C_{gf} = C_{gi} \cdot (1 - X_g)$$

unde:

33 X_g - conversia totală a substratului reactant glucoză, variabilă de proces adimensională;
V_p - viteza procesului catalitic enzimatic de conversie a glucozei (kg/m³.s).

35 Concentrația de substrat reactant glucoză este mult mai mare față de concentrația de
enzime zimază în masa de reacție, astfel viteza procesului catalitic enzimatic este cinetica de
37 ordinul 1 în raport cu zimaza, și se determină conform expresiei:

$$39 \quad V_p = K \cdot C_z$$

unde:

41 K - constanta cinetică elementară de reacție (s⁻¹);
C_z - concentrația de enzime zimază în masa de reacție (kg/m³).

43 Concentrația de substrat reactant glucoză este mai mică față de concentrația de enzime
zimază în masa de reacție, astfel viteza procesului catalitic enzimatic este cinetica de ordinul
45 1 în raport cu glucoza, și se determină conform ecuației diferențiale:

$$47 \quad V_p = -\left(dC_g / dt \right) = \left(K \cdot C_g \right) = \left[K \cdot C_{gi} \cdot (1 - X) \right];$$

RO 123660 B1

unde:	1
X - conversia momentană a substratului reactant glucoză, variabilă de proces adimensională;	3
C_g - concentrația momentană de glucoză în masa de reacție, variabilă de proces (kg/m^3);	5
d/dt - operator diferențial de ordin 1 în raport cu timpul (s^{-1}).	5
Debitul de substrat reactant glucoză în alimentarea compartimentului de conversie catalitică enzimatică 12 este egal cu debitul de masă substrat reacționat, și se determină conform expresiei:	7
$D_g = (V_p \cdot V_r);$	9
unde:	
D_g - debit de masă substrat glucoză în alimentare (kg/s);	11
V_r - volumul corespunzător masei de reacție catalitică enzimatică (m^3).	13
Ecuția cinetică integrală:	13
$C_{gf} = C_{gi} \cdot \exp(-K \cdot t)$	15
Conversia totală:	
$X_g = [1 - \exp(-K \cdot t)];$ exp - funcția exponențială.	17
Viteza procesului catalitic generare etanol se determină conform expresiei:	19
$V_e = [2 \cdot V_p \cdot (M_e / M_g)];$	21
unde:	
V_e - viteza procesului catalitic generare etanol ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$);	23
M_e - masa molară etanol (kg/kmol);	25
M_g - masa molară glucoză (kg/kmol).	25
Debitul de masă etanol generat se determină conform expresiei:	27
$D_e = (V_e \cdot V_r);$	27
în care:	29
D_e - debit de masă etanol generat (kg/s).	31
Viteza procesului catalitic generare dioxid de carbon se determină conform expresiei:	31
$V_{dc} = [2 \cdot V_p \cdot (M_{dc} / M_g)];$	33
unde: V_{dc} - viteza procesului catalitic enzimatic pentru generare dioxid de carbon ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$);	35
M_{dc} - masa molară dioxid de carbon (kg/kmol).	37
Debitul de masă dioxid de carbon se determină conform expresiei:	37
$D_{dc} = (V_{dc} \cdot V_r);$	39
unde: D_{dc} - debit de masă dioxid de carbon generat în procesul catalitic enzimatic (kg/s).	39
Întregul proces catalitic enzimatic are loc în vid de 0,1 atm sau 76 mm col. Hg, și conversia enzimatică a glucozei la etanol și dioxid de carbon este o reacție exotermă și spontană la 40°C, cu o variație entalpie de reacție $[-\Delta H] = 144,22 \text{ kcal}/\text{kg}$ glucoză; 45% din valoarea $[-\Delta H]$, respectiv, 65 kcal/kg glucoză este stocată în acidul adenosintrifosforic ATP, iar 55%, respectiv, 79,22 kcal/kg glucoză reprezintă variația netă a entalpiei $[-\Delta H_p]$ sub formă de căldură de proces generată.	41
	43
	45

RO 123660 B1

1 Bilanțul termic al procesului catalitic enzimatic are loc în regim izoterm și neadiabatic,
conform expresiei:

$$3 \quad [(-\Delta H_p) \cdot V_p \cdot V_r] + [K_t \cdot A_t \cdot (T_a - T_p)] + [D_{ag} \cdot C_{sg} \cdot (T_g - T_p)] = [(D \cdot L_e) + (D_a \cdot L_a) + Q_p];$$

5 $[(-\Delta H_p) \cdot V_p \cdot V_r]$ - debit caloric net generat în proces de reacția exotermă (kcal/s);

7 $[K_t \cdot A_t \cdot (T_a - T_p)]$ - debit caloric transferat masei de reacție de agentul caloportor apă în

9 recirculație prin circuitul blocului termic al compartimentului **12** de conversie catalitică
enzimatică (kcal/s);

11 $[D_{ag} \cdot C_{sg} \cdot (T_g - T_p)]$ - debit caloric intrat în proces cu glucoza lichidă topită (kcal/s);

13 $(D \cdot L_e)$ - debit caloric consumat în proces pentru vaporizarea azeotropului etanol de
concentrație 95,6% (kcal/s);

$(D_a \cdot L_a)$ - debit caloric consumat în proces pentru vaporizarea apei (kcal/s);

15 Q_p - pierderi termice prin transfer (conducție, convecție) în materialele de construcție ale
compartimentului de conversie catalitică enzimatică (kcal/s);

17 K_t - coeficient total de transfer termic la peretele elipsoidal al compartimentului de
conversie catalitică enzimatică (kcal/m².s.°C);

19 A_t - suprafața de transfer termic a peretelui elipsoidal al compartimentului de conversie
catalitică enzimatică (m²);

21 T_a - temperatura medie a agentului caloportor apă în circuitul termic al blocului
compartimentului de conversie catalitică enzimatică (°C);

23 T_p - temperatura de proces (°C);

D_{ag} - debit de masă glucoză anhidră lichidă topită, intrată în proces (kg/s);

25 C_{sg} - căldura specifică medie a glucozei anhidre lichide topite intrată în proces
(kcal/kg.°C);

27 T_g - temperatura medie a glucozei anhidre lichide topite intrată în proces (°C);

D - debit azeotrop etanol distilat (kg/s), ce se determină conform expresiei: $D = (D_e/X_d)$;

29 D_e - debit de masă etanol pur generat în procesul catalitic enzimatic (kg/s);

X_d - fracție de masă etanol pur în azeotrop 95,6% (adimensional);

31 L_e - căldura latentă de vaporizare a azeotropului etanol 95,6% (kcal/kg);

D_a - debit de masă apă vaporizată din masa de reacție catalitică enzimatică (kg/s);

33 L_a - căldura latentă de vaporizare a apei la temperatura de proces (kcal/kg).

Pentru a evita inactivarea termică a enzimelor zimază, se menține constantă tempe-
ratura de proces de 40°C, prin oprirea încălzirii electrice a agentului caloportor apă, recircularea
continuă a acesteia prin conductele **16** și schimbătorul **1b** de căldură, sau diluarea cu apă rece
de la rețea, în cazul depășirii accidentale a temperaturii de proces. Datorită multiplicării bacterii-
lor aerobe tip drojdii la productivitate maximă [kg drojdii/kg glucoză consumată în proces],
excedentul se evacuează periodic din compartimentul **12** de conversie catalitică enzimatică în
compartimentul **17** de aerare, prin porționare, respectiv, prin deschiderea vanei **12a** și
închiderea vanei **17a**, urmând închiderea vanei **12a** și deschiderea vanei **17a** în condiția tehnică
în care vana **17f** este închisă. Se introduce aer comprimat cu presiunea 2...3 atm prin conducta
17c și tubulatura **17d** cilindro-conică, având loc aerarea masei de reacție cu excedent de
bacterii aerobe tip drojdii, prin recircularea ascendent-descendentă prin plăcile **17b**
dreptunghiulare orizontale, perforate, pentru sinteza pereților celulari ai drojdiilor, menținerea
proceselor celulare prin stabilizarea structurii lipidelor în celulele bacteriene și, după aerare, se
recirculă periodic într-o anumită proporție în compartimentul **12**, prin vanele **12a**, **17a** deschise.

RO 123660 B1

Excedentul de aer comprimat se evacuează în atmosferă prin deschiderea robinetului conductei **17e**. După închiderea vanelor **12a**, **17a**, excedentul de drojdie aerată se evacuează prin deschiderea vanei conductei **17f**, caz în care robinetul conductei **17e** este deschis. Excedentul de drojdie aerată se stabilizează prin vaporizarea apei în vid și sterilizare, respectiv, conservare.

Etanolul format în masa de reacție se vaporizează spontan la depresiunea de 0,1 atm, conform expresiei presiunii de vapori:

$$LgP = 8,045 - [1554,3/(T_v + 222,65)];$$

unde:

P - presiunea vaporilor de etanol pur la 0,1 atm 76 mm col. Hg;

T_v - temperatura de vaporizare etanol la presiunea de vapori (°C);

Lg - funcția logaritmică zecimală.

Volatilitatea relativă a etanolului pur față de apa pură se determină conform expresiei:

$$a = (P_{eo}/P_{ao});$$

unde:

a - coeficient de volatilitate etanol față de apă (adimensional);

P_{eo} - presiune de vapori etanol pur (mm col. Hg);

P_{ao} - presiunea de vapori apă pură (mm col. Hg).

Dependența presiunii de vapori etanol pur (P_{eo}), a presiunii de vapori apă pură (P_{ao}) și coeficientul de volatilitate (a) în funcție de temperatura de vaporizare [T_v (°C)] este specificată conform tabelului:

T _v (°C):	P _{eo} (mm col. Hg):	P _{ao} (mm col. Hg):	a:
20	44	17,5	2,5
30	79	32	2,5
40	135	55,3	2,4
50	222	92,5	2,4

La depresiunea creată de reactor, respectiv, 76 mm col. Hg, respectiv, 0,1 atm, aproximativ 10000 Pascali, produsul de reacție etanol se vaporizează spontan la o temperatură (30°C) inferioară temperaturii de proces 40°C, în comparație cu apa, care se vaporizează la aproximativ 48°C, temperatură superioară celei de proces, la care are o presiune de vapori apreciabilă 55,3 mm col. Hg. Vaporii de etanol și apă sunt aspirați împreună cu dioxidul de carbon gaz prin talerele **18a** fixe ale compartimentului **18** de distilare fracționată în vid, începând cu talerul inferior cel mai apropiat de masa de reacție. Prin procese de vaporizări și condensări repetate, datorită contactării vapori-lichid pe talerele **20c** rotative și talerele **18a** fixe, apa se separă treptat de etanol și dioxid de carbon, și se recirculă în masa de reacție, cu excepția a 4,4% din debitul ei [D_a(kg/s)], apă ce formează azeotropul etanol distilat. Debitul caloric [D_a · L_a(kcal/s)] este cedat pereților metalici ai compartimentului **18** de distilare fracționată în vid, prin transfer termic, menținând constantă temperatura în acest compartiment pentru distilarea azeotropică izotermă. Debitul minim de vapori ascendenți etanol, apă ce intră în talerul inferior al compartimentului **18** de distilare fracționată în vid, se determină conform expresiei:

$$V_{min} = L_{min} + D;$$

unde:

V_{min} - debit de masă minim - vapori ascendenți generați de masa de reacție la temperatura de proces (kg/s);

L_{min} - debit de masă minim faza lichidă descendentă etanol, apă la prima condensare (kg/s).

RO 123660 B1

1 Ecuatiile de bilanț de materiale pentru etanol, raportate la talerul inferior cel mai apropiat
de masa de reacție, sunt următoarele:

$$3 \quad (Y_f \cdot V_{min}) = (L_{min} \cdot X_f) + (D \cdot X_d); [(L_{min} + D) \cdot Y_d] = (L_{min} \cdot X_f) + (D \cdot X_d);$$

$$4 \quad [L_{min} \cdot (Y_f - X_f)] = [D \cdot (X_d - Y_d)]; R_{min} = (L_{min}/D) = [(X_d - Y_d)/(Y_f - X_f)];$$

$$5 \quad R = c \cdot R_{min} = [c \cdot (X_d - Y_d)/(Y_f - X_f)]$$

unde:

7 D - debit azeotrop 95,6% etanol distilat (kg/s);

8 Y_f / - fracția de masă etanol în vapori, pe talerul inferior de alimentare (kg etanol/kg
9 vapori);

10 X_f - fracția de masă etanol în faza lichidă, pe talerul inferior de alimentare (kg etanol/kg
11 lichid);

12 X_d - fracția de masă etanol în distilatul azeotrop lichid (kg etanol/kg azeotrop);

13 R_{min} - reflux minim (kg fază lichidă/kg distilat azeotrop);

14 R - reflux real (kg fază lichidă/kg distilat azeotrop);

15 c - coeficient de reflux (adimensional).

16 Volatilitatea [a]: $a = [Y_f/(1 - Y_f)]/[X_f/(1 - X_f)] = [Y_f \cdot (1 - X_f)]/[X_f \cdot (1 - Y_f)]$ a = 2,4.

17 Ecuatia de echilibru vapori-lichid pe talerul inferior de alimentare, cel mai apropiat de
masa de reacție:

$$18 \quad Y_f = (a \cdot X_f)/[1 + (a - 1) \cdot X_f].$$

19 Ecuatiile de bilanț material și de echilibru pentru etanol, raportate la toate tipurile de
20 talere ale compartimentului 18 de distilare fracționată în vid, sunt următoarele:

$$21 \quad R = (L/D); L = (R \cdot D); V = (L + D) = [R + 1] \cdot D; (Y \cdot V) = [(L \cdot X) + (D \cdot X_d)]; [(L + D) \cdot Y]$$

$$22 \quad = [R + 1] \cdot D \cdot Y = (R \cdot D \cdot X) + (D \cdot X_d)$$

unde:

23 L - debit real de masă fază lichidă (apă, etanol) descendent pe talere (kg/s);

24 V - debit real de masă fază vapori (etanol, apă) ascendenți pe talere (kg/s);

25 Y - fracție de masă etanol în vapori pe talere (kg etanol/kg vapori);

26 X - fracție de masă etanol în fază lichidă pe talere (kg etanol/kg lichid).

27 Ecuatia operației pe talere:

$$28 \quad Y = [R \cdot X]/(R + 1) + [X_d/(R + 1)].$$

29 Ecuatia de echilibru lichid-vapori pe talere în baza volatilității:

$$30 \quad X = Y/[a \cdot (1 - Y) + Y];$$

31 Dependența variabilelor de proces în proces în compartimentul 18 de distilare fracționată în vid
32 este specificată conform tabelului:

33 $X_f = 0,1$; $Y_f = 0,21$; $X_d = 0,956$; $c = 1,5$; $a = 2,4$; $R = 10$			
34 Ecuatia operației pe talere: $Y = (0,91 \cdot X) + 0,0869$			
35			
36	Taler I:	$Y_1 = X_d = 0,956$	$X_1 = 0,90$
37	Taler II:	$Y_2 = 0,906$	$X_2 = 0,80$
38	Taler III:	$Y_3 = 0,8149$	$X_3 = 0,6472$
39	Taler IV:	$Y_4 = 0,6758$	$X_4 = 0,4741$
40	Taler V:	$Y_5 = 0,5183$	$X_5 = 0,3095$
41	Taler VI:	$Y_6 = 0,3685$	$X_6 = 0,1955$
42			
43			

RO 123660 B1

Tabel (continuare)

Taler VII:	$Y_7 = 0,2648$	$X_7 = 0,1324$	1
Taler VIII:	$Y_8 = 0,2074$	$X_8 = 0,0983$	3
Taler IX:	$Y_9 = 0,1763$	$X_9 = 0,082$	
Taler X:	$Y_{10} = 0,1615$	$X_{10} = 0,080$	5
Taler XI:	$Y_{11} = 0,1597$	$X_{11} = 0,0734$	
Taler XII:	$Y_{12} = 0,1537$	$X_{12} = 0,070$	7
Taler XIII:	$Y_{13} = 0,150$	$X_{13} = 0,068$	
Taler XIV:	$Y_{14} = 0,1488$	$X_{14} = 0,067$	9
Taler XV:	$Y_{15} = 0,1478$	$X_{15} = 0,067$	
$X_f = 0,1 ; Y_f = 0,21; X_d = 0,956; c = 1; a = 2,4; R = 6,66$			11
Ecuția operației pe talere: $Y = (0,87 \cdot X) + 0,1248$			
Taler I:	$Y_1 = X_d = 0,956$	$X_1 = 0,90$	13
Taler II:	$Y_2 = 0,908$	$X_2 = 0,80$	
Taler III:	$Y_3 = 0,821$	$X_3 = 0,656$	15
Taler IV:	$Y_4 = 0,696$	$X_4 = 0,488$	
Taler V:	$Y_5 = 0,549$	$X_5 = 0,336$	17
Taler VI:	$Y_6 = 0,417$	$X_6 = 0,230$	
Taler VII:	$Y_7 = 0,325$	$X_7 = 0,167$	19
Taler VIII:	$Y_8 = 0,270$	$X_8 = 0,1335$	
Taler IX:	$Y_9 = 0,241$	$X_9 = 0,1110$	21
Taler X:	$Y_{10} = 0,221$	$X_{10} = 0,1060$	
Taler XI:	$Y_{11} = 0,217$	$X_{11} = 0,1035$	23
Taler XII:	$Y_{12} = 0,215$	$X_{12} = 0,1024$	
Taler XIII:	$Y_{13} = 0,214$	$X_{13} = 0,1018$	25
Taler XIV:	$Y_{14} = 0,213$	$X_{14} = 0,1013$	
Taler XV:	$Y_{15} = 0,213$	$X_{15} = 0,1013$	27

Viteza de vaporizare în masă pentru etanol se determină conform expresiei:

$$V_{ve} = [1/(6,28 \cdot R_g)] \cdot (M_e/T) \cdot P_{eo} \cdot X_e;$$

unde:

V_{ve} - viteza de vaporizare în masă pentru etanol ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$);

R_g - constanta universală a gazelor ($R_g = 8,31 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$);

X_e - fracție de masă etanol în masa de reacție ($\text{kg etanol/kg masă de reacție}$);

T - temperatura absolută de vaporizare, respectiv, de proces ($^\circ\text{K}$);

P_{eo} - presiunea de vapori etanol pur la temperatura de proces (Pascali).

Debitul de masă etanol [D_e (kg/s)] produs și vaporizat:

$$D_e = (0,785 \cdot D_c^2 \cdot V_{ve});$$

unde: D_c - diametrul compartimentului **12** de conversie catalitică enzimatică unde are loc vaporizarea etanolului (m).

RO 123660 B1

1 Viteza de vaporizare la suprafața de vaporizare pentru apă se determină conform expresiei:

$$3 \quad V_{va} = [1/(6,28 \cdot R_g)] \cdot (M_a/T) \cdot P_{ao} \cdot X_a;$$

unde:

5 V_{va} - viteza de vaporizare a apei (kg/m².s);

M_a - masa molară a apei (kg/kmol);

7 P_{ao} - presiunea de vapori apă pură la temperatura de proces (Pascali);

X_a - fracție de masă apă în masa de reacție (kg apă/kg masă de reacție).

9 Dependența presiunii de vapori [P_{ao} (mm col. Hg)] a apei în funcție de temperatura de vaporizare [$T(^{\circ}K)$] se determină conform expresiei logaritmice:

$$11 \quad L_g P_{ao} = 24,0683 - (5,138 \cdot L_g T) - (2975/T);$$

unde: L_g - funcția logaritm zecimal.

13 Debitul de masă apă vaporizată [D_a (kg/s)]:

$$D_a = (0,785 \cdot D_c^2 \cdot V_{va}).$$

15 Raportul de masă [R_m] între debitele D_e și D_a :

$$R_m = (D_e/D_a) = (M_e/M_a) \cdot [(X_e \cdot P_{eo})/(X_a \cdot P_{ao})] = a \cdot (M_e/M_a) \cdot (X_e/X_a);$$

17 Debitul de masă apă vaporizată [D_a (kg/s)] se determină conform expresiei:

$$D_a = [(D_e/a) \cdot (M_a/M_e) \cdot (X_a/X_e)].$$

19 Vaporii de apă urcă ascendent talerele compartimentului **18** de distilare fracționată în vid și, prin condensare, se recirculă în masa de reacție a compartimentului **12** de conversie catalitică enzimatică, sub formă de reflux descendent.

21 Ecuația de continuitate pentru curgerea fazei lichide respectiv condens, soluție apă-
23 etanol în debit de masă [L (kg/s)]:

$$L = (R \cdot D) = (6,28 \cdot R_r \cdot X_r \cdot V_r \cdot d) = (0,628 \cdot X_r \cdot N \cdot R_r^2 \cdot d);$$

25 în care:

R - reflux real lichid (kg fază lichidă/kg azeotrop etanol 95,6% distilat);

27 D - debit azeotrop 95,6% etanol distilat (kg/s);

R_r - raza talerului **20c** rotativ (m);

29 X_r - grosimea stratului de lichid pe talerul **20c** rotativ (m);

N - turația axului talerului **20c** rotativ, egală cu a axului rotor **20** (rot/min);

31 d - densitatea medie a fazei lichide de reflux în curgere pe taler (kg/m³).

Viteza de curgere rotațională, respectiv, centrifugală [V_r (m/s)] pe talerele **20c** rotative
33 se determină aproximativ conform expresiei:

$$V_r = [(N \cdot R_r)/10].$$

35 Raza talerelor **20c** rotative [R_r (m)] se determină conform ecuației dimensionale:

$$R_r = 1,265 \cdot [L/(d \cdot N \cdot X_r)]^{1/2}.$$

37 Ecuația de continuitate pentru curgerea fazei lichide, respectiv, condens în debit de
39 masă [L (kg/s)] pe talerele **18a** fixe ale compartimentului **18** de distilare fracționată în vid:

$$L = (R \cdot D) = (3,14 \cdot R_f \cdot X_f \cdot V \cdot d)$$

unde:

41 R_f - raza, talerelor **18a** fixe (m);

X_f - grosimea medie a stratului de fază lichidă de reflux pe talerele **18a** fixe (m);

43 V - viteza medie de curgere orizontală a fazei lichide de reflux pe talerele **18a** fixe (m/s),
ce se determină conform ecuației dimensionale:

$$45 \quad V = [(0,3184 \cdot L)/(R_f \cdot X_f \cdot d)].$$

47 Vaporii de etanol azeotrop 95,6%, care se formează continuu pe talerul **1** al zonei de
concentrare în compartimentul **18** de distilare fracționată în vid, sunt aspirați prin conducta **18c**
circulară, orizontală, de vapori, cu un compartiment **22** de vidare-condensare vapori etanol

RO 123660 B1

azeotrop, prin intermediul unui orificiu **22b** dreptunghiular de vapori, cu un ejector **22c** de vapori, și condensat prin amestecare de jetul lichid de azeotrop rece, care curge cu viteză mare prin injectorul **22d**, ca urmare a recirculației continue în tubulatura **22e** cilindrică, prin pompare efectuată de rotorul **22f** acționat în rotație de axul **23** dințat, rotativ, de electromotorul **21**. 1
3

Curgerea azeotropului lichid prin injectorul **22d** și ejectorul **22c** are loc conform ecuației de continuitate: 5

$$(W_1 \cdot D_1^2) = (W_2 \cdot D_2^2); \quad 7$$

unde:

D_1 - diametrul injectorului cilindric (m); 9

W_1 - viteza de curgere a azeotropului lichid în injector (m/s), care se determină conform ecuației debitului: 11

$$W_1 = [D_{vp} / (0,785 \cdot D_1^2)];$$

D_{vp} - debitul volumetric de azeotrop lichid pompat de rotorul **22f** (m^3/s), care se determină conform expresiei: 13

$$D_{vp} = N \cdot Z \cdot (R - r) \cdot [3,14 \cdot (R + r) - (2 \cdot n \cdot m)]; \quad 15$$

unde:

N - turația rotorului **22f** turbină (rot/s); 17

Z - grosimea rotorului **22f** turbină (m);

R - raza mare a paletelor rotorului **22f** (m); 19

r - raza mică a paletelor rotorului **22f** (m);

n - număr de palete ale rotorului **22f** turbină cu unghi de înclinare 30° ; 21

m - lățimea paletelor rotorului (m);

D_2 - diametrul cel mai mare al ejectorului **22c** cilindro-conic, respectiv, la ieșire (m); 23

W_2 - viteza de curgere a azeotropului lichid etanol la ieșirea din ejectorul **22c** cilindro-conic (m/s), care se determină conform ecuației debitului: 25

$$W_2 = (D_{vp} + D_{va}) / (0,785 \cdot D_2^2);$$

unde: 27

D_{va} - debitul volumetric de etanol azeotrop lichid aspirat din talerul I al zonei de concentrare, în compartimentul **18** de distilare fracționată în vid, și condensat în corpul ejectorului **22c** cilindro-conic (m^3/s), care se determină conform expresiei: 29

$$D_{va} = (D/d); \quad 31$$

D - debit de masă azeotrop etanol (kg/s);

d - densitatea azeotropului etanol lichid (kg/m^3). 33

Dispozitivul injector-ejector este asamblat vertical în compartimentul **22** vidare-condensare, și procesul dinamic de curgere are loc conform ecuației conservării energiei: 35

$$(H_1 - H_2) + [(P_1 - P_2)/(d \cdot g)] + [(W_1^2 - W_2^2)/(2 \cdot g)] = 0;$$

unde: 37

H_1 - înălțimea cea mare măsurată de la injector la sol (m);

H_2 - înălțimea cea mică măsurată de la ieșirea din ejector la sol (m). ($H_1 - H_2$) = L ; 39

L - lungimea ejectorului (m);

P_1 - presiunea dinamică creată în corpul injectorului **22d** (Pascali); 41

P_2 - presiunea dinamică la ieșirea din ejectorul **22c** (Pascali);

g - accelerația gravitațională ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$). 43

Depresiunea $\Delta P = (P_1 - P_2)$ creată de compartimentul **22** de vidare-condensare în compartimentele **12** și **18**, pentru realizarea presiunii de vapori, se determină conform ecuației: 45

$$\Delta P + [(W_1^2 - W_2^2) \cdot (d/2)] + (d \cdot g \cdot L) = 0.$$

RO 123660 B1

1 Prin condensarea vaporilor, crește concentrația în etanol a soluției inițiale apă-etanol,
care se recirculă treptat în compartimentul **12**, prin deschiderea robinetului conductei **24b** și,
3 prin distilare continuă, fracționată în vid, are loc concentrarea azeotropică, volumul de azeotrop
etanol lichid 95,6% crește treptat în bazinul **24**, fiind răcit permanent sub temperatura de 16°C
5 prin transfer termic, ca urmare a circulației continue de apă de răcire sau solă prin mantaua
bazinului, astfel dioxidul de carbon fiind desorbit la această temperatură, se elimină continuu
7 prin conducta **24a** circulară orizontală, urmând a fi stocat prin lichefiere. Azeotropul lichid etanol
95,6% este evacuat continuu prin conducta **24c** cilindrică orizontală, respectiv, aspirat în elec-
9 tropompa **25** de înaltă presiune, fiind pompat prin conducta **26** de legătură în compartimentul
27 de vaporizare etanol, la presiune, al modulului **H** -reactor catalitic heterogen, în colectorul
11 **27a** toroidal.

Azeotropul etanol 95,6% se injectează în compartimentul **27** de vaporizare, la presiune
13 de 10 atm, urmând a fi încălzit la presiune cu aport caloric, conform expresiei:

$$Q_{i1} = [D_e \cdot (H_{80} - H_{10})];$$

15 unde:

D_e - debit de masă etanol pentru alimentarea zonei active catalitice a modulului **H**
17 reactor catalitic heterogen (kg/h);

Q_{i1} - debit caloric de încălzire etanol azeotrop pe intervalul de temperatură 10...80°C
19 (kcal/h);

H_{10} - entalpia etanolului lichid la temperatura de 10°C (kcal/kg);

H_{80} - entalpia etanolului lichid la temperatura de 80°C (kcal/kg).

Debitul caloric de încălzire etanol azeotrop pe intervalul de temperatură 80...150°C este:

$$Q_{i2} = [D_e \cdot (H_{150} - H_{80})];$$

23 unde:

Q_{i2} - debit caloric de încălzire etanol azeotrop pe intervalul de temperatură 80...150°C
25 (kcal/h);

H_{150} - entalpia etanolului la temperatura de 150°C (kcal/kg).

Debitul caloric (kcal/h) de încălzire etanol azeotrop pe intervalul de temperatură
27 10...150°C:

$$Q_i = (Q_{i1} + Q_{i2}).$$

31 Debitul caloric de vaporizare etanol azeotrop la 150°C și presiunea de 10 atm:

$$Q_v = (D_e \cdot L_v);$$

33 unde:

Q_v - debit caloric de vaporizare etanol azeotrop (kcal/h);

L_v - căldura latentă de vaporizare etanol lichid azeotrop la temperatura de 150°C.

$$Q_{iv} = (Q_i + Q_v);$$

37 unde Q_{iv} - debit caloric de încălzire și vaporizare etanol pe intervalul de temperatură 10...150°C
(kcal/h).

39 Debitul caloric de încălzire izobară a vaporilor de etanol în intervalul de temperatură
150...300°C:

$$Q_{ib} = [D_e \cdot (H_{300} - H_{150})];$$

41 unde:

Q_{ib} - debit caloric de încălzire izobară a vaporilor de etanol (kcal/h);

H_{300} - entalpia vaporilor de etanol la temperatura de proces 300°C (kcal/kg);

H_{150} - entalpia vaporilor de etanol la temperatura de 150°C (kcal/kg).

45 Debitul caloric total [Q_t (kcal/h)] de încălzire și vaporizare etanol în intervalul de tem-
47 peratura 10...300°C:

$$Q_t = (Q_{iv} + Q_{ib}) = [(H_{300} - H_{10} + L_v) \cdot D_e].$$

RO 123660 B1

Vaporii de etanol la presiune trec prin conductele **27b** verticale în colectorul **27c** toroidal superior și prin deschiderea siguranței **27d** de presiune, intră în tuburile **28** catalitice cilindrice verticale, care conțin catalizator zeolit sintetic macromolecular HZSM-5, tuburi **28** din zona activă catalitică a modului **H**, tuburi care comunică între ele prin conductele **28c** de legătură, astfel etanolul vaporii parcurge aceste tuburi ascendent, respectiv, descendent.

Suprafața de transfer termic aferentă colectoarelor **27a**, **27c** toroidale și conductelor **27b** verticale de vaporii se determină conform ecuației dimensionale:

$$S_{iv} = [Q_{iv}/(K_t \cdot \Delta T_m)] = \{[D_e \cdot (L_v + H_{150} - H_{10})]/(K_t \cdot \Delta T_m)\};$$

unde:

S_{iv} - suprafața de transfer termic pentru încălzire și vaporizare în intervalul de temperatură 10...150°C, aferentă colectoarelor **27a**, **27c** și conductelor **27b** (m²);

K_t - coeficient total de transfer termic de la agentul caloportor în circulație prin blocul termic al modului **H** - reactor catalitic heterogen, la etanolul din compartimentul **27** de vaporizare (kcal/m² · s · °C);

ΔT_m - diferența medie de temperatură între agentul caloportor în circulație și etanol (°C).

Suprafața de transfer termic aferentă tuburilor **28** catalitice verticale, din zona activă a modului **H**, pentru încălzirea izobară a vaporilor de etanol, se determină conform ecuației dimensionale:

$$S_{ib} = [Q_{ib}/(K_t \cdot \Delta T)] = \{[D_e \cdot (H_{300} - H_{150})]/(K_t \cdot \Delta T)\};$$

unde:

S_{ib} - suprafața de transfer termic pentru încălzirea izobară a vaporilor de etanol în intervalul de temperatură 150...300°C, aferentă tuburilor **28** catalitice din zona activă (m²);

ΔT - diferența de temperatură între agentul caloportor în circulație și vaporii de etanol (°C).

Vaporii de etanol în compartimentul **27** și tuburile **28** catalitice se comportă ca un gaz perfect și conform ecuației gazelor pentru cele două compartimente:

$$(P_{iv} \cdot V_{iv}) = (N_{iv} \cdot R_g \cdot T_{150}) \rightarrow (P_{iv} \cdot M_e) = (\rho_1 \cdot R_g \cdot T_{150}); (P_{ib} \cdot V_{ib}) = (N_{ib} \cdot R_g \cdot T_{300}) \rightarrow (P_{ib} \cdot M_e) = (\rho_2 \cdot R_g \cdot T_{300}) = (C \cdot R_g \cdot T_{300}),$$

unde:

P_{iv} - presiunea vaporilor de etanol în compartimentul **27** la temperatura 150°C (atm);

V_{iv} - volumul compartimentului **27** (m³);

N_{iv} - număr de moli etanol în compartimentul **27**;

N_{ib} - număr de moli etanol gazos în tuburile **28** catalitice;

R_g - constanta universală a gazelor perfecte ($R_g = 8,31$ J/mol·K);

M_e - masa molară etanol (kg/mol);

$W\rho_1$ - densitatea vaporilor de etanol în compartimentul **27**, la temperatura de 150°C(kg/m³);

P_{ib} - presiunea vaporilor de etanol în tuburile **28**, la temperatura de 300°C (atm);

V_{ib} - volumul liber existent în tuburile **28**, ca diferență între volumul geometric total și volumul ocupat de granulele sferice sau cilindrice de catalizator zeolit sintetic macromolecular HZSM-5 (m³);

$\rho_2 = C$ - densitatea vaporilor de etanol în tuburile **28** catalitice, în condițiile variabilelor de proces, egală cu concentrația volumetrică de etanol gazos la suprafața granulelor de catalizator HZSM-5 (kg/m³), și se determină conform expresiei:

$$C = [\rho_1 \cdot (T_{150}/T_{300}) \cdot (P_{ib}/P_{iv})].$$

Raportul între volumul liber din tuburile **28** catalitice și volumul compartimentului **27** se determină conform expresiei:

$$(V_{ib}/V_{iv}) = [(T_{300}/T_{150}) \cdot (N_{ib}/N_{iv}) \cdot (P_{iv}/P_{ib})].$$

RO 123660 B1

1 Presiunea vaporilor de etanol în compartimentul 27 la temperatura 150°C, respectiv, $[P_{iv}]$
se determină conform expresiei logaritmice:

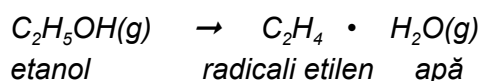
$$3 \quad Lg P_{iv} = 8,045 - [1554,3/(T_{150} + 222,65)];$$

unde: L_g - funcția logaritmică zecimală.

5 Procesele catalitice au loc în granulele sferice sau cilindrice de catalizator zeolit sintetic
macromolecular HZSM-5, dopat cu metale cum ar fi Pd sau Pt (0,35%), de tipul: difuzie etanol
7 gazos - adsorbție pe suprafața interioară a porilor de catalizator - reacție chimică superficială -
desorbție produși de reacție, respectiv, hidrocarburi - difuzie produși de reacție în curentul
9 gazos.

11 Mecanismele reacțiilor chimice superficiale de conversie etanol la hidrocarburi sunt
următoarele:

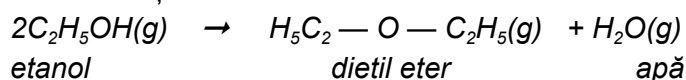
I.1. Deshidratare etanol:



15 (g) - faza gazoasă.

17 Temperatura de echilibru: 160°C. Este o reacție endotermă și spontană, la temperatura
de proces de 320°C. Variația de entalpie standard: $\Delta H^{\circ}_1 = + 8,78$ kcal/mol etanol.

19 La temperaturi de proces mai mici, are loc și formarea dietil-eterului cu viteză aprecia-
bilă, conform ecuației chimice:



23 I.2. Dimerizarea spontană a radicalului etilen ca intermediar activ, conform ecuației
chimice:



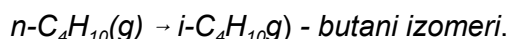
Este o reacție exotermă și spontană, la temperatura de proces 320°C, cu o variație de
entalpie standard: $\Delta H^{\circ}_2 = - 24,712$ kcal/mol butenă.

27 I.3. Hidrogenarea catalitică a butenei, conform ecuației chimice:



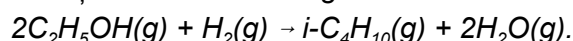
Reacție exotermă și spontană la temperatura de proces de 320°C, cu o variație de
entalpie standard $\Delta H^{\circ}_3 = - 30,092$ kcal/mol butan.

31 I.4. Izomerizarea catalitică a n-butan, conform ecuației chimice:



Reacție exotermă și spontană la temperatura de proces 320°C, cu o variație de entalpie
standard $\Delta H^{\circ}_4 = - 1,64$ kcal/mol butan.

35 Ecuația stoichiometrică globală a mecanismului I:



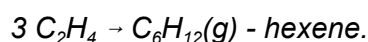
39 Variația de entalpie standard de reacție a mecanismului I:

$$\Delta H^{\circ} = 2 \cdot \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 + \Delta H^{\circ}_3 + \Delta H^{\circ}_4 = - 38,884 \text{ kcal/mol},$$

reprezentând 19% din selectivitate, precum și din variația de entalpie globală a procesului
catalitic.

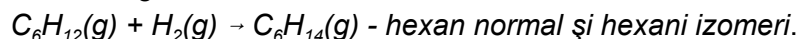
41 II.1. Deshidratare catalitică etanol → radicali etilen + apă; $\Delta H^{\circ}_1 = + 8,78$ kcal/mol.

43 II.2. Trimerizare radicali etilen, conform ecuației chimice:



Reacție exotermă și spontană la temperatura de proces 320°C, cu o variație de entalpie
standard $\Delta H^{\circ}_2 = - 47,448$ kcal/mol hexenă. Temperatura de echilibru: 295°C.

47 II.3. Hidrogenarea catalitică a hexenelor izomere, conform ecuației chimice:



RO 123660 B1

Reacție exotermă și spontană la temperatura de proces 320°C, cu o variație de entalpie standard $\Delta H_3^\circ = -30$ kcal/mol hexani.	1
Ecuția stoichiometrică globală a mecanismului II:	3
$3 C_2H_5OH(g) + H_2(g) \rightarrow C_6H_{14}(g) + 3H_2O(g)$.	
Variația entalpie standard de reacție a mecanismului II:	5
$\Delta H^{II} = 3 \cdot \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = -51,108$ kcal/mol,	
reprezentând 20% din selectivitate și din variația de entalpie globală a procesului catalitic.	7
III.1. Deshidratare catalitică etanol → radicali etilen + apă; $\Delta H_1^\circ = +8,78$ kcal/mol.	
III.2. Tetramerizare radicali etilen, conform ecuației chimice:	9
$4 C_2H_4 \rightarrow C_8H_{16}(g)$ - octene.	
Reacție izotermă și spontană la temperatura de proces 320°C, cu o variație de entalpie standard $\Delta H_2^\circ = -69,8$ kcal/mol octenă.	11
III.3. Hidrogenarea catalitică a octenelor izomere, conform ecuației chimice: $C_8H_{16}(g) + H_2(g) \rightarrow C_8H_{18}(g)$ - octan normal și octani izomeri.	13
Reacție exotermă și spontană la temperatura de proces 320°C, cu o variație de entalpie standard $\Delta H_3^\circ = -30$ kcal/mol octani.	15
Ecuția stoichiometrică globală a mecanismului III:	17
$4 C_2H_5OH(g) + H_2(g) \rightarrow C_{18}H_{18}(g) + 4H_2O(g)$.	
Variația entalpie standard de reacție a mecanismului III:	19
$\Delta H^{III} = 4 \cdot \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = -64,68$ kcal/mol octani,	
reprezentând 11% din selectivitate și din variația de entalpie globală a procesului catalitic.	21
Reacția secundară este hidrocracarea n-octan la butan și izomerizare. Temperatura de echilibru: 300°C.	23
IV.1. Deshidratare catalitică etanol → radicali etilen + apă; $\Delta H_1^\circ = +8,78$ kcal/mol.	
IV.2. Ciclizare radicali etilen, conform ecuației chimice:	25
$3 C_2H_4 \rightarrow C_6H_{12}(g)$ - ciclohexan.	
Reacție exotermă și spontană la temperatura de proces 320°C, cu o variație de entalpie standard $\Delta H_2^\circ = -76,918$ kcal/mol ciclohexan. Temperatura de echilibru: 295°C.	27
IV.3. Dehidrogenarea catalitică a ciclohexanului, conform ecuației chimice: $C_6H_{12}(g) + C_6H_6(g) + 3H_2(g)$.	29
Din reacție se formează benzen (C_6H_6) și hidrogen molecular necesar reacțiilor de hidrogenare catalitică în mecanisme I, II, III. Reacția dehidrogenare este endotermă și spontană la temperatura de proces, cu o variație de entalpie standard $\Delta H_3^\circ = +49,25$ kcal/mol benzen.	31
Ecuția stoichiometrică globală a mecanismului IV:	35
$3C_2H_5OH(g) \rightarrow C_6H_6(g) + 3H_2(g) + 3H_2O(g)$.	
Variația de entalpie standard de reacție a mecanismului IV:	37
$\Delta H^{IV} = 3 \cdot \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ = -1,328$ kcal/mol benzen	
reprezentând 8,5% din selectivitate și din variația de entalpie globală a procesului catalitic.	39
V.1. Deshidratare catalitică etanol → radicali etilen + apă; $\Delta H_1^\circ = +8,78$ kcal/mol	
V.2. Tetramerizarea și ciclizarea radicalilor etilen, conform ecuației chimice:	41
$4C_2H_4 \rightarrow C_6H_{10}(CH_3)_2(g)$ - dimetil-ciclohexan izomerul para.	
Reacție exotermă și spontană la temperatura de proces cu o variație de entalpie standard $\Delta H_2^\circ = -64$ kcal/mol.	43
V.3. Dehidrogenarea catalitică a dimetil-ciclohexanului, conform ecuației chimice:	45
$C_6H_{10}(CH_3)_2(g) \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2(g) + 3H_2(g)$ - dimetil-benzen izomerul para-xilen.	
Temperatura de echilibru: 300°C. Reacția dehidrogenare a dimetil-ciclohexanului este endotermă și spontană la temperatura de proces 320°C, cu o variație de entalpie standard $\Delta H_3^\circ = +91,3$ kcal/mol xilen.	47
	49

RO 123660 B1

- 1 Ecuatia stoichiometrică globală a mecanismului V:
 $4C_2H_5OH(g) \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2(g) + 4H_2O(g) + 3H_2(g)$.
- 3 Variația de entalpie standard de reacție a mecanismului V:
 $\Delta H^\circ V = 4 \cdot \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 = + 62,42 \text{ kcal/mol xilen}$
- 5 reprezentând 13% din selectivitate și din variația de entalpie globală a procesului catalitic.
VI.1. Deshidratare catalitică etanol → radicali etilen + apă; $\Delta H^\circ_1 = + 8,78 \text{ kcal/mol}$.
- 7 VI.2. Pentamerizarea radicalilor etilen, conform ecuației chimice:
 $5C_2H_4 \cdot \rightarrow C_{10}H_{20}(g) - \text{decena}$.
- 9 Reacție exotermă și spontană la temperatura de proces cu o variație de entalpie standard $\Delta H^\circ_2 = - 64 \text{ kcal/mol}$.
- 11 VI.3. Hidrogenarea catalitică a decenelor izomere, conform ecuației chimice: $C_{10}H_{20}(g) + H_2(g) \rightarrow C_{10}H_{22}(g) - \text{decan normal și decani izomeri}$.
- 13 Reacție exotermă și spontană la temperatura de proces cu o variație de entalpie standard $\Delta H^\circ_3 = - 30,4 \text{ kcal/mol decan}$.
- 15 Ecuatia stoichiometrică globală a mecanismului VI:
 $5C_2H_5OH(g) + H_2(g) \rightarrow C_{10}H_{22}(g) + 5H_2O(g)$.
- 17 Variația de entalpie standard de reacție a mecanismului VI:
 $\Delta H^\circ VI = 5 \cdot \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 = - 50,5 \text{ kcal/mol}$,
- 19 reprezentând 22% din selectivitate și din variația de entalpie globală a procesului catalitic.
Reacția secundară este hidrocracarea decanului, conform ecuațiilor chimice:
- 21 - cracarea simetrică: $C_{10}H_{22}(g) \rightarrow 2C_5H_{10} + H_2(g)$; produși: pentene și hidrogen molecular;
- hidrogenarea catalitică a pentenelor:
- 23 $2C_5H_{10}(g) + 2H_2(g) \rightarrow 2C_5H_{12}(g)$, *pentan normal și izomeri*.
- 25 Ecuatia stoichiometrică globală de hidrocracare:
 $C_{10}H_{22}(g) + H_2(g) \rightarrow 2C_5H_{12}(g)$.
- 27 Variația entalpie standard în reacția de hidrocracare $\Delta H^\circ = - 15,12 \text{ kcal/mol}$, reprezentând o reacție exotermă și spontană la temperatura de proces 320°C. Temperatura de echilibru: 300°C.
- 29 VII.1. Deshidratare catalitică etanol → radicali etilen + apă; $\Delta H^\circ_1 = + 8,78 \text{ kcal/mol}$.
- 31 VII.2. Pentamerizarea și ciclizarea radicalilor etilen, conform ecuației chimice:
 $5C_2H_4 \cdot \rightarrow C_6H_8(CH_3)_4(g) - \text{tetrametil-ciclohexan}$
- 33 Reacție exotermă și spontană la temperatura de proces cu o variație de entalpie standard de reacție $\Delta H^\circ_2 = - 80 \text{ kcal/mol}$.
- 35 VII.3. Dehidrogenarea catalitică a tetrametil-ciclohexanului, conform ecuației chimice:
 $C_6H_8(CH_3)_4(g) \rightarrow C_6H_2(CH_3)_4(g) + 3H_2(g)$.
- 37 Produși de reacție: 1,2,4,5 tetrametil-benzen(duren) și hidrogen molecular. Temperatura de echilibru: 300°C. Reacție endotermă și spontană la temperatura de proces cu o variație entalpie standard de reacție $\Delta H^\circ_3 = + 91,3 \text{ kcal/mol duren}$.
- 39 Ecuatia stoichiometrică globală a mecanismului VII:
 $5C_2H_5OH(g) \rightarrow C_6H_2(CH_3)_4(g) + 3H_2(g) + 5H_2O(g)$.
- 41 Variația entalpie standard de reacție în mecanismul VII:
 $\Delta H^\circ VII = 5 \cdot \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 = + 55,2 \text{ kcal/mol duren}$,
- 43 reprezentând 6% din selectivitate și din variația de entalpie globală a procesului catalitic.
În baza selectivității produșilor de reacție hidrocarburi, variația entalpie standard
- 45 $[\Delta H^\circ(\text{kcal/mol})]$ se determină conform expresiei:
 $\Delta H^\circ = [(0,19 \cdot \Delta H^\circ I) + (0,20 \cdot \Delta H^\circ II) + (0,11 \cdot \Delta H^\circ III) + (0,085 \cdot \Delta H^\circ IV) + (0,13 \cdot \Delta H^\circ V) + (0,22$
- 47 $\cdot \Delta H^\circ VI) + (0,06 \cdot \Delta H^\circ VII)] = - 24,5 \text{ kcal/mol produși}$.
- Proces catalitic exoterm și spontan la temperatura de proces 320°C.

RO 123660 B1

În baza selectivității, masa molară medie [M(kg/mol)] a produșilor de reacție hidrocarburi se determină conform expresiei:	1
$M = [(0,19 \cdot M_b) + (0,20 \cdot M_n) + (0,11 \cdot M_o) + (0,085 \cdot M_{be}) + (0,13 \cdot M_x) + (0,22 \cdot M_d) + (0,06 \cdot M_t)] = 0,11 \text{ kg/mol hidrocarburi}$	3
unde:	5
M_b - masa molară a butanilor (kg/mol);	
M_n - masa molară a hexanilor (kg/mol);	7
M_o - masa molară a octanilor (kg/mol);	
M_{be} - masa molară a benzenului (kg/mol);	9
M_x - masa molară a xilenului (kg/mol);	
M_d - masa molară a decanilor izomeri (kg/mol);	11
M_t - masa molară a tetrametil-benzenului (kg/mol).	
Variația entalpie standard a procesului catalitic heterogen de conversie etanol la hidrocarburi [- ΔH° (kcal/kg hidrocarburi C ₄ ...C ₁₀)], se determină conform expresiei:	13
$[- \Delta H^\circ] = (- \Delta H^\circ/M) = 222,7 \text{ kcal/kg hidrocarburi} = 932 \text{ kJ/kg hidrocarburi C}_{4...C_{10}}$	15
Consumul specific stoichiometric de etanol în mecanismul de reacție I:	
$CSI = [(2 \cdot M_e)/M_b] = 1,6 \text{ kg etanol/kg butani};$	17
M_e - masa molară etanol (kg/mol).	
Consumul specific stoichiometric de etanol în mecanismul de reacție II:	19
$CSII = [(3 \cdot M_e)/M_n] = 1,61 \text{ kg etanol/kg hexani};$	
Consumul specific stoichiometric de etanol în mecanismul de reacție III:	21
$CSIII = [(4 \cdot M_e)/M_o] = 1,62 \text{ kg etanol/kg octani};$	
Consumul specific stoichiometric de etanol în mecanismul de reacție IV:	23
$CSIV = [(3 \cdot M_e)/M_{be}] = 1,77 \text{ kg etanol/kg benzen};$	
Consumul specific stoichiometric de etanol în mecanismul de reacție V:	25
$CSV = [(4 \cdot M_e)/M_x] = 1,74 \text{ kg etanol/kg xilen - izomerpara};$	
Consumul specific stoichiometric de etanol în mecanismul de reacție VI:	27
$CSVI = [(5 \cdot M_e)/M_d] = 1,62 \text{ kg etanol/kg decani izomeri};$	
Consumul specific stoichiometric de etanol în mecanismul de reacție VII:	29
$CSVII = [(5 \cdot M_e)/M_t] = 1,72 \text{ kg etanol/kg tetrametil-benzen (duren)}.$	
În baza selectivității produșilor de reacție hidrocarburi, consumul mediu specific stoichiometric de etanol în procesul catalitic heterogen ce are loc în modulul H al instalației modulare [CS(kg etanol/kg hidrocarburi)] se determină conform expresiei:	31
$CS = [(0,19 \cdot CSI) + (0,20 \cdot CSII) + (0,11 \cdot CSIII) + (0,085 \cdot CSIV) + (0,13 \cdot CSV) + (0,22 \cdot CSVI) + (0,06 \cdot CSVII)] = 1,65 \text{ kg etanol/kg hidrocarburi (produși de reacție)}.$	33
Variația entalpie standard a procesului catalitic heterogen în raport cu reactantul etanol [- ΔH°] _e (kcal/kg etanol) se determină conform expresiei:	35
$[- \Delta H^\circ]_e = \{[- \Delta H]/CS\} = 135 \text{ kcal/kg etanol} = 565 \text{ kJ/kg etanol}.$	37
Reacțiile de conversie catalitică evoluează cu constrângere de volum, respectiv, prin creșterea presiunii vaporilor de etanol are loc în mod selectiv formarea hidrocarburilor cu mase moleculare mari în etapele determinante de viteză, difuzia internă și reacția chimică pe suprafața internă a granulelor poroase sferice sau cilindrice de catalizator HZSM-5. Procesul catalitic heterogen de conversie etanol la hidrocarburi C ₄ ...C ₁₀ este un proces chimic izoterm, și are loc conform ecuației cinetice diferențiale pentru granule poroase sferice de catalizator HZSM-5:	39
$[(d^2 C_e/dr^2)] + [(2/r) \cdot (dC_e/dr)] - [(K_v \cdot C_e)/D_e] = 0;$	41
unde:	43
C_e - concentrația variabilă de etanol în interiorul granulelor de catalizator sferic HZSM-5(kg/m ³);(moli/m ³);	45

RO 123660 B1

- 1 r - raza variabilă a granulelor de catalizator sferic HZSM-5(m);
K_v - constanta cinetică de viteză raportată la volumul granulei sferice de catalizator ZSM-
3 5 (m³ etanol gazos/m³ catalizator.secundă);
D_{ef} - coeficientul efectiv de difuzie a etanolului gazos în porii granulelor sferice de
5 catalizator HZSM-5 (m²/s);
d²/dr², d/dr - operatori diferențiali de ordinul 2 respectiv ordinul 1 (m⁻², m⁻¹).
7 Modulul procesului catalitic heterogen de conversie etanol la hidrocarburi C₄...C₁₀ se
determină conform expresiei:
9 $IC = R \cdot (K_v/D_{ef})^{1/2}$;
- unde:
11 IC - modulul Cristescu pentru procesul catalitic heterogen de conversie etanol la
hidrocarburi C₄...C₁₀ (adimensional);
13 R - raza maximă a granulelor sferice de catalizator HZSM-5 (m).
Ecuția cinetică diferențială a procesului catalitic heterogen:
15 $[(d^2C_e/dr^2)] + [(2/r) \cdot (dC_e/dr)] - [(IC^2 \cdot C_e)/R^2] = 0$.
Ecuția cinetică integrală:
17 $C_e = C_s \cdot (R/r) \cdot \sinh[(IC \cdot r)/R]/\sinh(IC)$;
- unde:
19 C_s - concentrația de etanol gazos la suprafața granulelor de catalizator sferic HZSM-
5 (moli/m³);
21 sinh - funcția sinus hiperbolic.
Viteza procesului catalitic pentru întreaga granulă sferică de catalizator [V_p (moli/kg
23 catalizator·secundă)] se determină prin debitul molar de reactant etanol la suprafața acesteia,
respectiv, ce se consumă în granulă trebuie să treacă prin suprafața externă a granulei la
25 gradientul de concentrație existent la suprafață, conform expresiei:
 $V_p = [(4 \cdot \pi \cdot R \cdot D_{ef} \cdot C_s)/m] \cdot \{[IC/\operatorname{tgh}(IC)] - 1\}$;
- 27 unde:
π - constanta 3,14;
29 m - masa granulei sferice de catalizator HZSM-5(kg);
tgh - funcția tangentă hiperbolică.
31 Viteza procesului catalitic heterogen exprimată în raport cu volumul granulei de
catalizator HZSM-5 [V_p(moli/m³catalizator · secundă)] se determină conform expresiei:
33 $V_p = [(4 \cdot \pi \cdot R \cdot D_{ef} \cdot C_s)/v] \cdot \{[IC/\operatorname{tgh}(IC)] - 1\}$;
- unde: v - volumul granulei de catalizator sferic HZSM-5(m³).
35 Viteza procesului catalitic pe suprafața exterioară raportată la masa granulei și în lipsa
difuziei interne [V_{ps}(moli/kg catalizator · secundă)] se determină conform expresiei:
37 $V_{ps} = [(4 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot K_v \cdot C_s)/(3 \cdot m)]$.
- Factorul de eficacitate sau de utilizare [F] a catalizatorului sferic HZSM-5 se determină
39 conform expresiei:
 $F = (V_p/V_{ps}) = (3/IC) \cdot \{[1/\operatorname{tgh}(IC)] - (1/IC)\}$.
41 Viteza procesului catalitic heterogen:
 $V_p = (F \cdot V_{ps}) = V_{ps} \cdot (3/IC) \cdot \{[1/\operatorname{tgh}(IC)] - (1/IC)\}$.
43 Pentru o placă poroasă circulară de catalizator cilindric HZSM-5 de rază [R(m)] și
grosime [L(m)]:
45 Ecuția cinetică diferențială de bilanț molar a procesului catalitic heterogen de conversie
etanol la hidrocarburi C₄...C₁₀:
47 $D_{ef} \cdot [d^2C_e/dx^2] - (K_v \cdot C_e) = 0$.

RO 123660 B1

Modulul Cristescu pentru procesul catalitic heterogen, în cazul catalizatorului cilindric, și când reactantul etanol fluxează prin suprafața axială în cazul catalizatorului cu grosime mică și rază mare - de tipul plăcilor cilindrice: 1
3

$$IC = L \cdot (K_v/D_{ef})^{1/2}.$$

Ecuția cinetică diferențială: 5

$$(d^2C_e/dx^2) - [(IC^2 \cdot C_e)/L^2] = 0$$

unde: 7

x - grosimea variabilă a catalizatorului (m);

L - grosimea maximă a catalizatorului (m); 9

R - raza maximă a catalizatorului placă circulară (m).

Ecuția cinetică integrală: 11

$$C_e = C_s \cdot \cosh\{IC[1 - (x/L)]\}/\cosh(IC);$$

unde cosh - funcția cosinus hiperbolic. 13

Viteza procesului catalitic heterogen, raportată la masă [m(kg)], a plăcii circulare de catalizator HZSM-5 de rază [R(m)] și grosime [L(m)]: 15

$$V_p = [(\pi \cdot R^2 \cdot D_{ef} \cdot C_s)/(m \cdot L)] \cdot IC \cdot \tanh(IC) \text{ (moli/kg catalizator.secundă)}.$$

Viteza procesului catalitic heterogen, raportată la suprafața catalizatorului HZSM-5 placă circulară de masă [m(kg)], în lipsa difuziei interne, respectiv, [V_{ps} (moli/kg catalizator · secundă)], se determină conform expresiei: 17
19

$$V_{ps} = [(\pi \cdot R^2 \cdot L \cdot K_v \cdot C_s)/m]$$

Factorul de utilizare a catalizatorului placă circulară se determină conform expresiei: 21

$$F = (V_p/V_{ps}) = [\tanh(IC)]/IC \rightarrow V_p = (F \cdot V_{ps}) = [V_{ps} \cdot \tanh(IC)]/IC.$$

În cazul catalizatorului cilindric HZSM-5 cu lungimea [L(m)] mai mare ca raza [R(m)], reactantul etanol fluxează preponderent prin suprafața radială [2·π·R·L(m²)] a catalizatorului cilindric, și ecuația cinetică diferențială, de bilanț molar, a procesului catalitic heterogen de conversie etanol la hidrocarburi C₄...C₁₀ devine: 23
25

$$(d^2C_e/dr^2) + [(1/r) \cdot (dC_e/dr)] - [(K_v \cdot C_e)/D_{ef}] = 0.$$

Modulul Cristescu: 27

$$IC = (V/S) \cdot (K_v/D_{ef})^{1/2} = (R/2) \cdot (K_v/D_{ef})^{1/2};$$

unde: 29

V = (π · R² · L) - volumul granulei de catalizator cilindric HZSM-5 (m³); 31

S = (2 · π · R · L) - suprafața radială a granulei de catalizator cilindric HZSM-5(m²).

Ecuția cinetică diferențială: 33

$$(d^2C_e/dr^2) + [(1/r) \cdot (dC_e/dr)] - [(4 \cdot IC^2 \cdot C_e)/R^2] = 0$$

Ecuția cinetică integrală: 35

$C_e = C_s \cdot I[(IC \cdot r)/R] = C_s \cdot \{1 - [(IC^2 \cdot r^2)/(4 \cdot R^2)] + [(IC^4 \cdot r^4)/(64 \cdot R^4)] - [(IC^6 \cdot r^6)/(2304 \cdot R^6)] + \dots\} I[(IC \cdot r)/R = \{1 - [(IC^2 \cdot r^2)/(4 \cdot R^2)] + [(IC^4 \cdot r^4)/(64 \cdot R^4)] - [(IC^6 \cdot r^6)/(2304 \cdot R^6)] + \dots\}$ 37
reprezintă funcționala Ion Cristescu, serie de puteri convergentă (adimensională), în care C_s - concentrația de etanol gazos la suprafața radială a catalizatorului cilindric HZSM-5 (moli/m³). 39

Viteza procesului catalitic heterogen [V_p(moli/kg catalizator.secundă)], raportată la masă [m(kg)], a catalizatorului cilindric, se determină conform expresiei: 41

$$V_p = [(4 \cdot \pi \cdot L \cdot D_{ef} \cdot C_s \cdot IC^2)/m].$$

Viteza procesului catalitic heterogen [V_p(moli/m³ catalizator · secundă)], raportată la volumul granulei de catalizator cilindric [V(m³)], se determină conform expresiei: 43

$$V_p = [(4 \cdot D_{ef} \cdot C_s \cdot IC^2)/R^2].$$

Viteza volumară, reprezentând debitul volumetric de etanol gazos, raportat la volumul catalizatorului HZSM-5, se determină conform expresiei: 47

$$V_v = (D_v/V_g) = [D_e/(C \cdot V_g)];$$

RO 123660 B1

1 unde:

V_v - viteza volumară (m^3 etanol gazos/ m^3 catalizator · oră);

3 D_v - debit volumetric etanol gazos (m^3/h);

V_g - volum catalizator HZSM-5 granule sferice sau cilindrice (m^3);

5 D_e - debit de masă etanol în alimentarea tuburilor **28** catalitice din zona activă a
modulului **H** reactor catalitic heterogen (kg/h);

7 C - concentrația volumetrică de etanol gazos egală cu densitatea la presiunea de proces
8...10 atm (kg/m^3).

9 Timpul spațial este inversul vitezei volumare, și se determină conform expresiei:

$$T_s = (V_g/D_v) = (1/V_v);$$

11 unde: T_s - timpul spațial (ore).

Viteza volumară și timpul spațial sunt variabile de proces, și viteza procesului catalitic
13 heterogen de conversie etanol la hidrocarburi $C_4...C_{10}$ se determină conform expresiei
dimensionale:

$$V_p = (D_e/V_g) = (V_v \cdot C) = (C/T_s);$$

15 unde: V_p - viteza procesului catalitic heterogen (kg etanol/ m^3 catalizator · oră).

17 Debitul de masă etanol [$D_e(kg/h)$] pentru alimentarea continuă a tuburilor **28** catalitice,
din zona activă a modulului **H** reactor catalitic heterogen, se determină conform expresiei
19 dimensionale:

$$D_e = (V_v \cdot C \cdot V_g).$$

21 Debitul caloric generat de reacțiile chimice catalitice de conversie etanol la hidrocarburi
 $C_4...C_{10}$ proces catalitic exoterm se determină conform expresiei dimensionale:

$$Q_g = [-\Delta H]_e \cdot V_p \cdot V_g;$$

23 unde: Q_g - debit caloric generat de procesul catalitic heterogen de conversie etanol la hidro-
25 carburi ($kcal/s$).

Debitul caloric necesar agentului caloportor în circulație, respectiv, recirculație prin blocul
27 termic **A** al modulelor **G** și **H** catalitice se determină conform expresiei dimensionale:

$$Q_n = (Q_h + Q_v + Q_t - Q_g),$$

29 unde:

Q_n - debit caloric necesar agentului caloportor din blocul termic **A** al modulelor **G** și **H**
31 catalitice ($kcal/s$);

Q_h , - debit caloric absorbit în masa reacției de hidroliză a celulozei, hemicelulozei, ca
33 proces endoterm în modulul **G** reactor catalitic heterogen solid-lichid ($kcal/s$);

Q_v - debit caloric de vaporizare apă catalizator acid clorhidric, furfural, ca proces
35 endoterm, în modulul **G** catalitic ($kcal/s$);

Q_t - debit caloric total de încălzire și vaporizare etanol pe intervalul termic 10...300°C
37 proces endoterm în modulul **H** reactor catalitic heterogen gaz-solid ($kcal/s$).

Prin deschiderea siguranței **28d** de presiune, la o valoare a presiunii mai mare față de
39 cea reglată, amestecul gazos de hidrocarburi $C_4...C_{10}$ este evacuat prin variația presiunii,
urmând a fi procesat în continuare, conform procedeelelor și aparatelor cunoscute.

RO 123660 B1

Revendicări

1. Instalație modulară pentru conversia biomasei celulozice la carburanți hidrocarbonați $C_4...C_{10}$, **caracterizată prin aceea că** este formată dintr-un modul (**G**) având un reactor catalitic heterogen de hidroliză, pentru conversia celulozei și hemicelulozei din biomasa lignocelulozică defibrată la glucoză și furfural, în prezența unui catalizator acid, care comunică la presiune ridicată sau depresiune, printr-o conductă (**6d**) cilindrică verticală, ascendentă, cu un modul (**E**) conținând un reactor catalitic omogen enzimatic, pentru conversia catalitică a glucozei la etanol și dioxid de carbon, în prezența enzimelor și în continuare, modul (**E**) ce comunică, prin intermediul unei electropompe (**25**) de înaltă presiune, și al unei conducte (**26**) descendente de presiune hidrodinamică mare, cu un modul (**H**) având un reactor catalitic heterogen, de conversie a azeotropului gazos etanol-apă la carburanți hidrocarbonați $C_4...C_{10}$, în prezența catalizatorului în strat fix, format din zeolit sintetic macromolecular, sub formă de granule sferice sau cilindrice, instalația având un bloc termic (**A**) ca sursă comună de căldură, și care distribuie agent caloportor la temperaturi de proces în oricare dintre celelalte module. 15
2. Instalație modulară pentru conversia biomasei celulozice la carburanți hidrocarbonați $C_4...C_{10}$, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** modulul (**G**) este format dintr-un compartiment (**1**) de absorbție a soluției apoase de catalizator acid în biomasa lignocelulozică defibrată, și de condensare vapori de apă și catalizator, corp cilindric vertical ce posedă o tubulatură (**1a**) cilindrică de alimentare cu biomasă, un schimbător de căldură (**1b**) de formă spirală, pentru menținerea constantă a temperaturii masei de reacție, un dispozitiv electromagnetic (**1c**) de închidere-deschidere, pentru deplasare periodică, sub presiune, a masei de reacție în compartimentul (**2**) de hidroliză în cataliză acidă a celulozei și hemicelulozei la glucoză și furfural, prin tubulatura (**2a**) cilindrică și compartimente (**1**, **2**), având un ax rotativ (**3**) acționat de un electromotor (**8**), pe care este asamblat un rotor (**3a**) cu opt palete turbină înclinate sub unghi de $20...30^\circ$ față de orizontală, pentru recirculație ascendentă-descendentă a masei de reacție, intensificarea absorbției soluției de catalizator acid în biomasă, prin transfer de masă și căldură, opt rotoare (**3b**) cu $12...24$ palete turbină, pentru pompare la presiune hidrodinamică mare a masei de reacție, un rotor (**3c**) cu 8 palete turbină, pentru recirculare intensivă ascendentă-descendentă a masei de reacție, pentru creșterea vitezelor transferului termic, reacției de hidroliză catalitică endotermă la temperaturi ridicate, compartiment (**2**) ce comunică, prin deschiderea periodică a unei vane (**2b**) de presiune, cu compartimentul (**4**) de filtrare a ligninei solide din masa de reacție, care este format din tubul (**4a**) cilindric vertical, perforat de $10000...50000$ orificii circulare de filtrare a fazei lichide formată din apă, glucoza topită, furfural, catalizator acid, cu reținerea ligninei solide pe suprafața interioară, tub (**4a**) în care este asamblat un rotor elicoidal (**5**) de raclare ascendentă a ligninei, acționat în rotație de un electromotor (**8**) prin roțile (**8a**, **5a**) cu curele de transmisie, și posedă un orificiu (**5b**) de evacuare a fazei solide, faza lichidă filtrată curge descendent pe tubulatura cilindrică verticală rotativă (**5c**), pe care sunt asamblate patru palete dreptunghiulare verticale (**5d**), sub unghi de 90° , cu rol de rotație circumferențială a fazei lichide ce intră în compartimentul (**6**) de evaporare sub presiune a apei, furfuralului și catalizatorului acid, tub cilindric vertical ce comunică printr-o vană (**6a**) prin care trec vaporii, și condensează în compartiment (**1**), încălzind masa de reacție la temperatura optimă a absorbției, compartiment (**6**) prevăzut cu conducta (**6b**) cu robinet pentru alimentare de dioxid de carbon gazos, la presiune, pentru deplasarea glucozei lichide topite prin deschiderea periodică a unei vane (**6c**) în conducta (**6d**) verticală vidată, de alimentare a modulului (**E**); lignina este evacuată în colector (**7**) și în exteriorul modulului (**G**), prin deschiderea unei vane (**7a**), iar aceste compartimente (**2**, **6**) posedă un bloc termic comun (**A**), tip manta, prin 47

RO 123660 B1

1 care este recirculat continuu, în plan orizontal, un agent caloportor de către un rotor (9) cu ax
cilindric vertical, cu patru palete dreptunghiulare, asamblate circumferențial sub unghi de 90°,
3 cu rol de intensificare a transferului termic de la agent la masa de reacție prin pereții cilindrici
ai compartimentelor (2 și 6), rotorul (9) fiind acționat în rotație de un electromotor (10) asamblat
5 în capul axului, prin intermediul unui cuplaj.

3. Instalație modulară pentru conversia biomasei celulozice la carburanți hidrocarbonați
7 C₄...C₁₀, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** modulul (E) este format dintr-un
bazin colector trapezoidal (11), cu rol de stocare a glucozei topite, și care comunică apoi cu
9 compartimentul elipsoidal (12) de conversie catalitică enzimatică a glucozei la etanol și dioxid
de carbon, asamblat în interiorul unui bloc termic (B) cu manta, în care mai este asamblat un
11 rotor (13) având un ax rotativ cu patru palete dreptunghiulare verticale, asamblate pe ax sub
unghi de 90°, cu rol de recirculare în plan orizontal a agentului caloportor apa, rotor (13) acționat
13 în rotație de un electromotor (14) asamblat în capul axului, prin intermediul unui cuplaj, agentul
caloportor apa fiind încălzit de o termorezistență electrică (15), și acest bloc (B) posedă con-
15 ducte (16) la partea superioară și inferioară, pentru recirculația apei în compartimentul (1)
modulului (G) printr-un schimbător (1b), iar acest compartiment (12) comunică, prin deschiderea
17 vanelor (12a, 17a), cu compartimentul (17) de aerare a excesului de drojdie generatoare a
enzimelor, ce este compus dintr-un bazin paralelipipedic, format din opt plăci dreptunghiulare
19 orizontale (17b), distanțate și asamblate în bazin, având 18...20 orificii circulare pe fiecare
placă, pentru circulația ascendentă a aerului prin masa de drojdie, și aerare cu aer atmosferic
21 comprimat și injectat prin conducta descendentă (17c), asamblată în bazin, și prin tubulatura
(17d) cilindro-conică, asamblată pe două plăci (17b) perforate; masa de drojdie are circulație
23 ascendentă-descendentă, pentru aerare, compartimentul (17) are, la partea superioară, o
conductă (17e) cu robinet pentru evacuarea excesului de aer, și, la partea inferioară, o conductă
25 (17f) cu robinet pentru evacuarea excesului de drojdie aerată; în continuare, compartimentul
(12) comunică direct, la partea superioară, cu un compartiment (18) de distilare fracționată în
27 vid, pentru obținerea azeotropului etanol-apă, având un corp cilindric vertical, cu o zonă de
concentrare azeotropică ascendentă, de etanol și dioxid de carbon gazos, și este format din
29 8...10 talere perforate fixe (18a), cu formă cilindrică de contactare vapori-lichid; fiecare taler
(18a) conține 50...250 orificii circulare și un deversor cilindric vertical, pentru deversare de lichid
31 de pe un taler pe alt taler inferior, cu închidere hidraulică, acest compartiment (18) având o
manta cilindrică circumferențială de termostatare, pentru menținerea constantă a temperaturii
33 în distilarea azeotropică izotermă, cu ajutorul unei termorezistențe electrice (18b), pentru
încălzirea periodică a agentului caloportor - apa recirculată continuu de către un rotor (19) cu
35 ax rotativ cilindric vertical, asamblat în mantaua compartimentului (18), și format din patru palete
dreptunghiulare verticale, asamblate sub unghi de 90°, acționat în rotație de un electromotor
37 (21) asamblat în capul axului rotor (19), prin intermediul unui cuplaj, și în interiorul compar-
timentelor (12, 18) este asamblat rotor cu talere (20) de recirculație a masei de reacție și fazei
39 lichide descendente, având un ax cilindric vertical rotativ, pe care sunt asamblate 8...12 palete
turbină (20a) înclinate la 30° față de orizontală, pentru pomparea masei de reacție și recirculare
41 ascendentă, prin canalul interior al rotorului, și dispersarea prin patru distribuitoare pătratic
(20b) de debit, poziționate sub unghi de 90° pe tubulatura cilindrică a rotorului; pe axul rotor (20)
43 sunt asamblate șapte talere (20c) formate din plăci rotative circulare, ce realizează un strat
subțire, descendent, de fază lichidă pe perețele cilindric vertical al compartimentului (18), pentru
45 creșterea vitezei transferului termic, rotorul (20) fiind acționat în rotație de un angrenaj de roți
dințate (20d, 19a), un electromotor (21); compartimentul (22) de vidare-condensare vapori
47 etanol azeotrop este format din bazinul de siguranță (22a) cu corp paralelipipedic vertical, cu

RO 123660 B1

rol de evitarea sifonării azeotropului lichid în compartiment (18), bazin ce comunică, printr-un orificiu dreptunghiular (22b), cu ejectorul cilindro-conic vertical (22c), cu rol de ejectare cu viteză mare a vaporilor de etanol azeotrop în faza lichidă de azeotrop, în care este asamblat injectorul cilindric vertical de azeotrop lichid (22d), pentru antrenarea, amestecarea, condensarea vaporilor de azeotrop etanol, ce efectuează vid în compartimente (18, 12, H); conducta (6d) și acest injector (22d) comunică apoi cu o tubulatură cilindrică (22e), ce face corp comun cu un ejector (22c), și prin care se pompează azeotrop etanol-apă lichid rece de către un rotor (22f) cu ax cilindric cu 2...4 trepte de presiune, și 8... 12 palete turbină în fiecare treaptă, ax rotor (22f) asamblat pe un suport cu rulmenți în interiorul tubulaturii (22e), și acționat în rotație de un angrenaj format din roată dințată (22g), ax rotor (23) cu roată dințată, roți (23a, 19b) cu curele de transmisie și un electromotor (21), iar bazinul de stocare-recirculare (24), cu manta de răcire cu apă a azeotropului lichid sub temperatura de inflamabilitate, are, la partea superioară, un orificiu circular, cu capac (24a) pentru alimentare cu soluție apă-etanol ca lichid motor, la partea de mijloc are un robinet de golire (24c), poziționat într-un perete lateral, pentru evacuarea excesului de etanol azeotrop acumulat prin condensare, și, la partea inferioară, o conductă (24b) cu robinet, pentru recircularea soluției în compartiment (12), și concentrarea la azeotrop în compartiment (18), iar bazinul (24) comunică apoi cu modulul (H) prin intermediul unei electropompe (25) de înaltă presiune, care pompează etanol azeotrop.

4. Instalație modulară pentru conversia biomasei celulozice la carburanți hidrocarbonați $C_4...C_{10}$, conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că modulul (H) este format dintr-un compartiment (27) de vaporizare la presiune a etanolului azeotrop, ce are un colector toroidal (27a), asamblat orizontal nedemontabil la partea inferioară, cu rol de stocare a azeotropului lichid pompat la presiune, și colectorul (27a) comunică, prin 8 conducte circulare verticale, de vapori de azeotrop (27b), cu un colector toroidal (27c), asamblat orizontal la partea superioară a modulului (H), cu rol de acumulare a vaporilor azeotropici de etanol sub presiune, colector (27c) ce comunică, printr-o siguranță de presiune reglabilă (27d), cu o zonă de reacție catalitică heterogenă, formată din 8...12 tuburi cilindrice verticale de presiune (28), conținând strat fix de catalizator poros de zeolit sintetic macromolecular în forma acidă HZSM-5, cu compoziție chimică 96...98% SiO_2 , 2...4% Al_2O_3 , 0,35% Pd/Pt, suprafață specifică 0,1...0,2 m^2/kg , volumul specific al porilor 0,0001 m^3/kg , raza porilor $(6...8) \cdot 10^{-10}$ m, utilizat drept catalizator sferic sau ca placă circulară pentru conversia etanolului gazos la carburanți hidrocarbonați gazoși $C_4...C_{10}$, iar hidrocarburile gazoase $C_4...C_{10}$ generate sunt evacuate prin variația presiunii din zona de reacție, respectiv, ultimul tub (28), prin deschiderea siguranței (28d) de presiune reglabilă, fiecare tub (28) asamblat în zona activă având, la părțile superioară și inferioară, capace filetate, de închidere etanșă (28a, 28b), cu rol de încărcare, respectiv, descărcare catalizator, tuburi (28) care comunică între ele prin conducte cilindrice orizontale (28c), cu rol de dirijare a deplasării ascendente-descendente a masei gazoase de hidrocarburi, și modulul (H), având compartimentul (27) și zona activă cu tuburi de catalizator (28) asamblate în blocul termic cu manta (A), în care este recirculat continuu rotațional și orizontal un agent caloportor cu ajutorul unui rotor de recirculație (29), format din ax cilindric vertical, asamblat în centrul modulului (H), și pe ax sunt asamblate patru palete verticale dreptunghiulare, sub unghi de 90°, axul fiind acționat în rotație de un electromotor (30) asamblat în capul axului rotor, prin intermediul unui cuplaj, agentul termic fiind recirculat continuu prin conductele de legătură și divizare de debit (31) cu rotoare (9, 29), și printr-un generator termic, prin conductele de legătură (32) asamblate în blocul (A) ce posedă și conductele cu capace filetate (33a, 33b), pentru încărcarea, respectiv, golirea agentului caloportor.

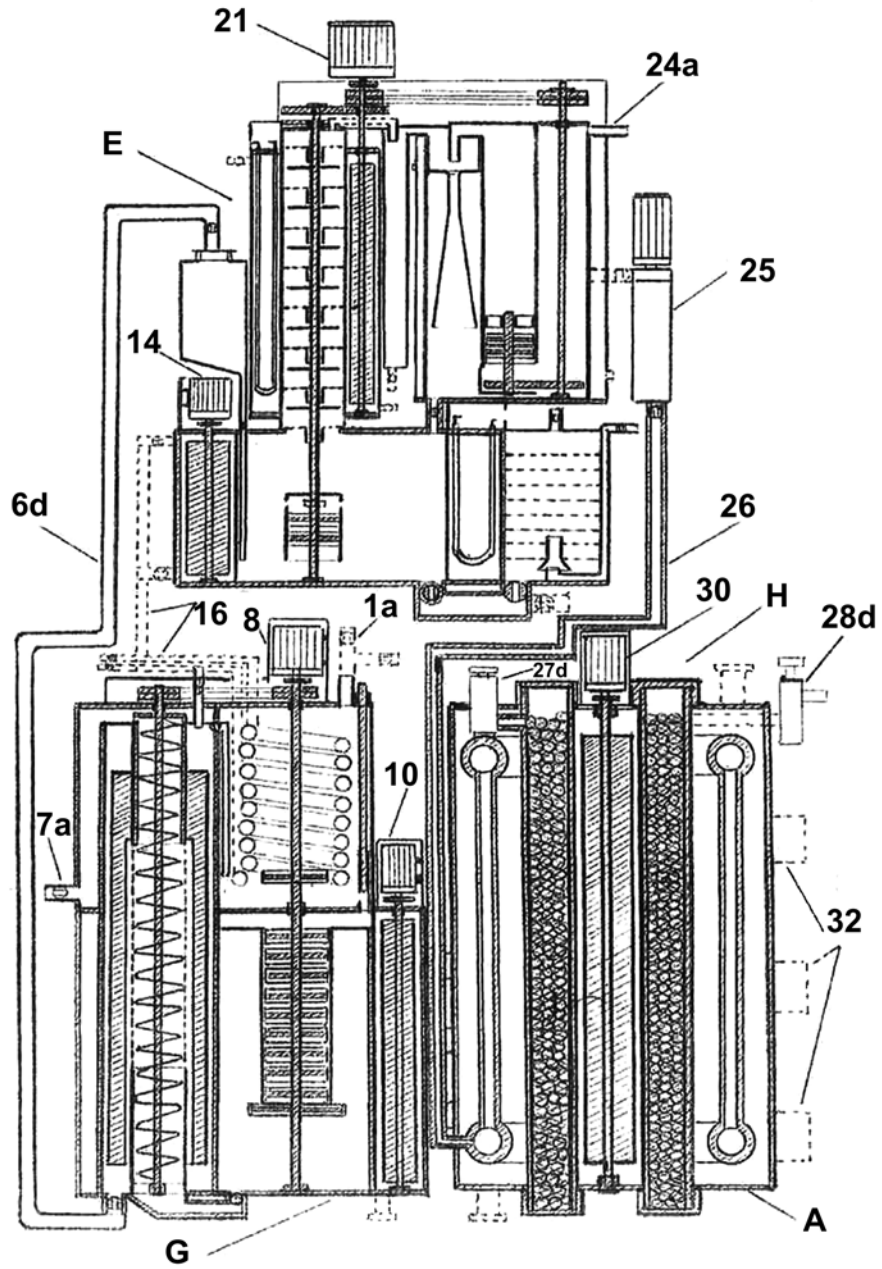


Fig. 1

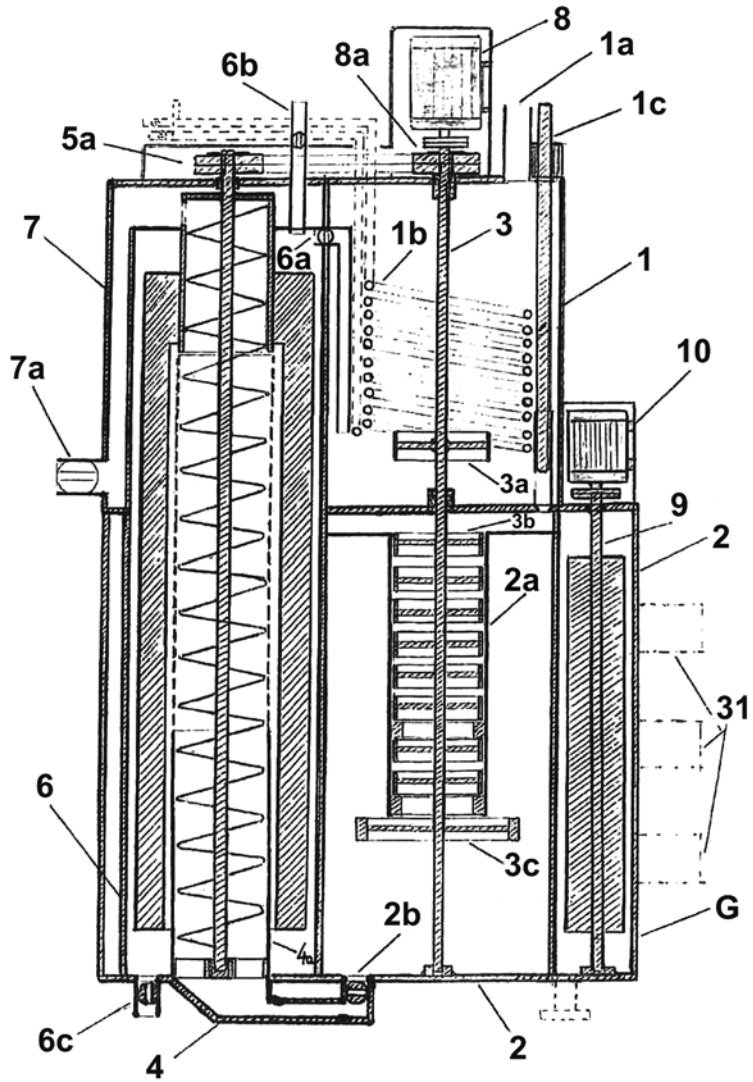


Fig.

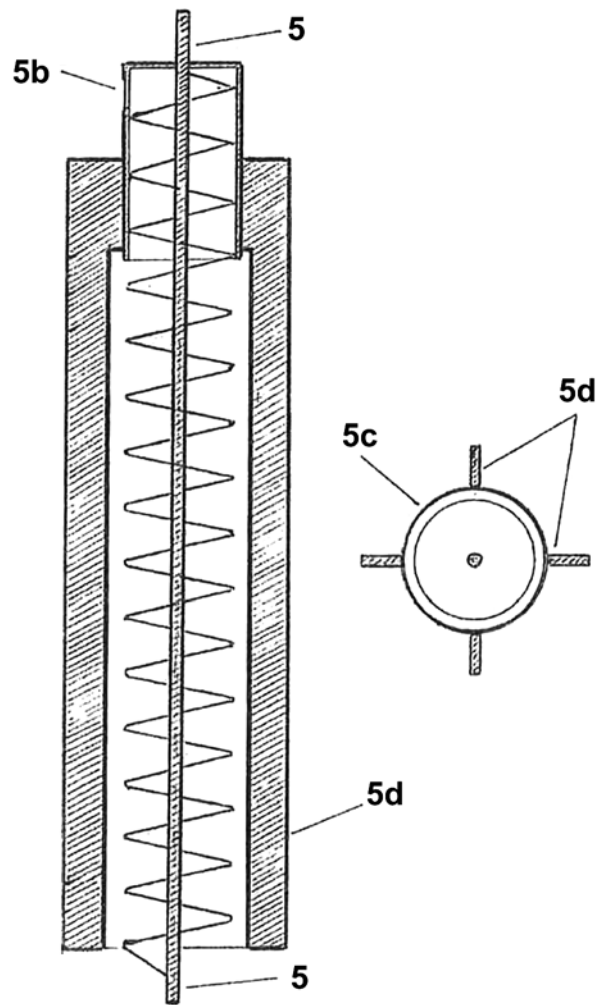


Fig. 3

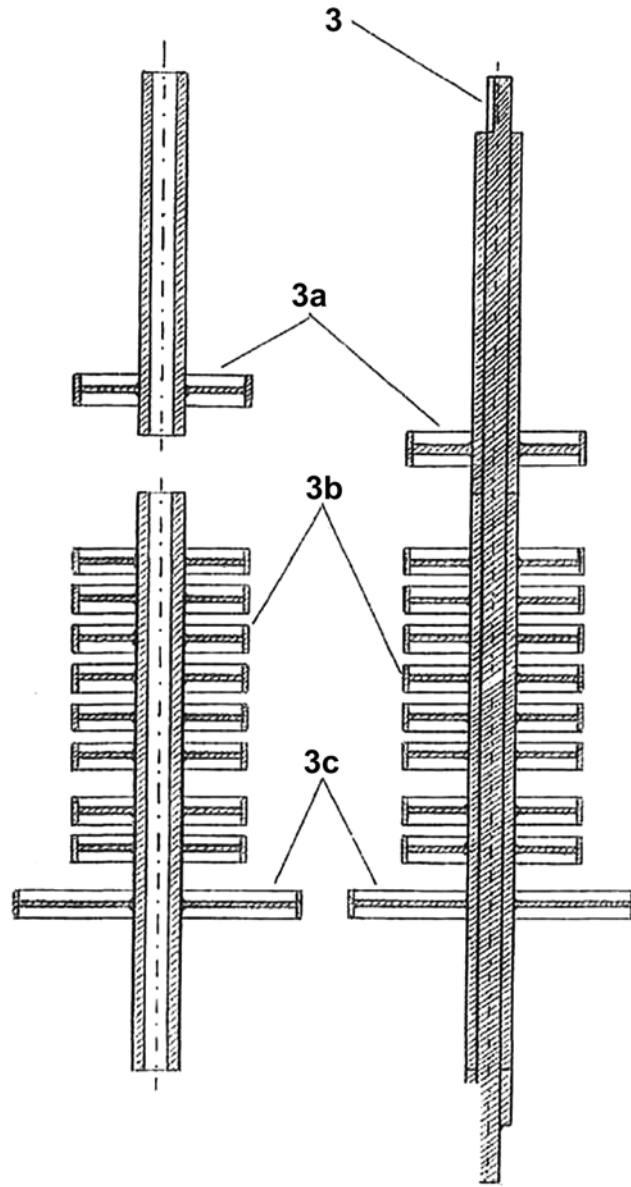


Fig. 4

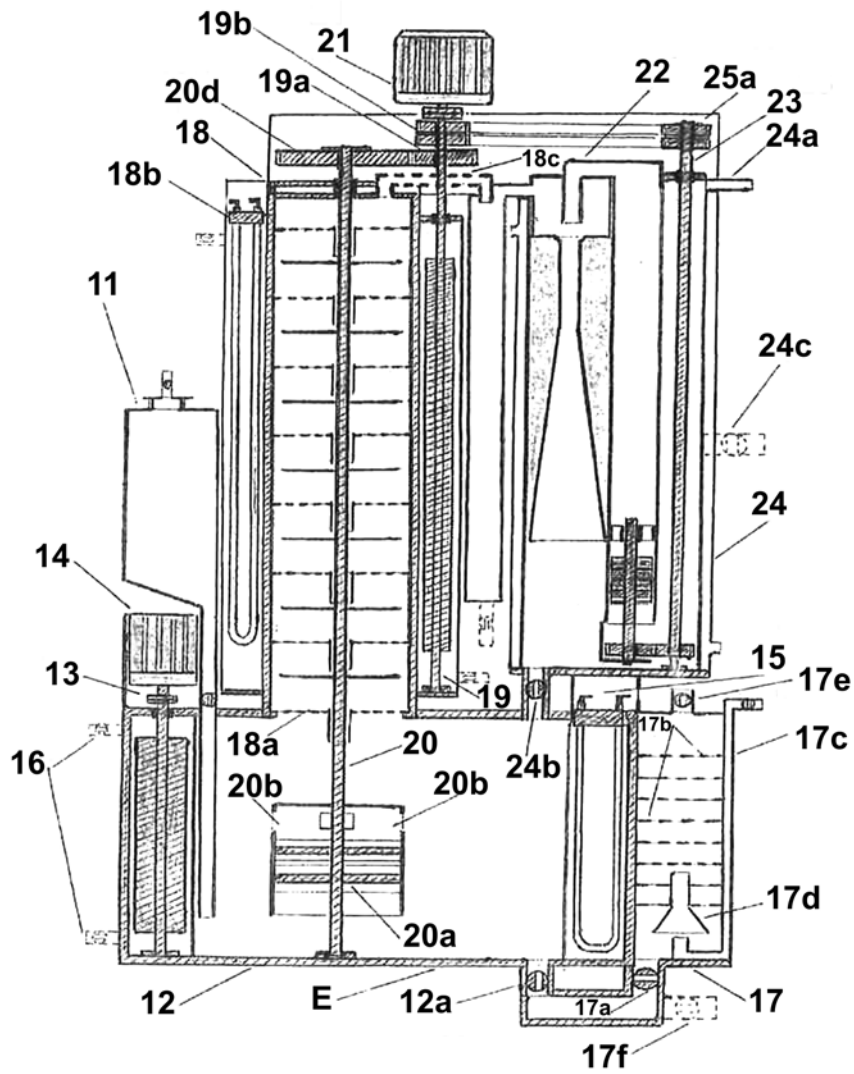


Fig. 5

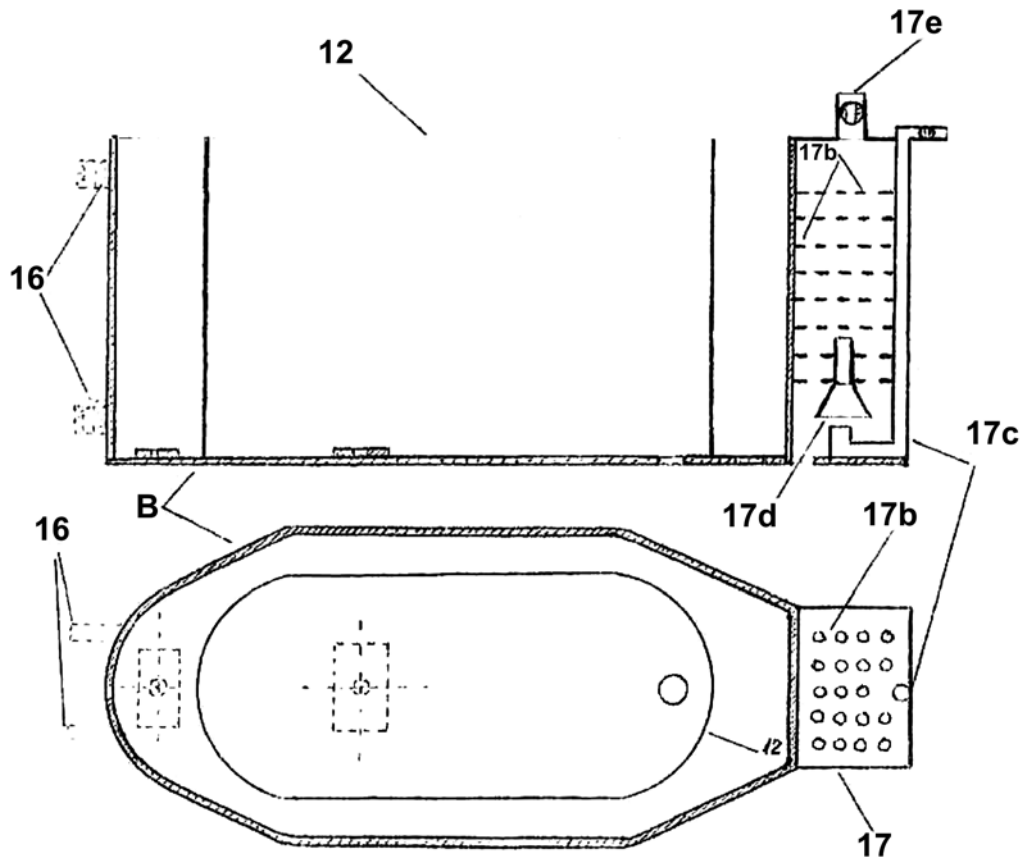


Fig. 6

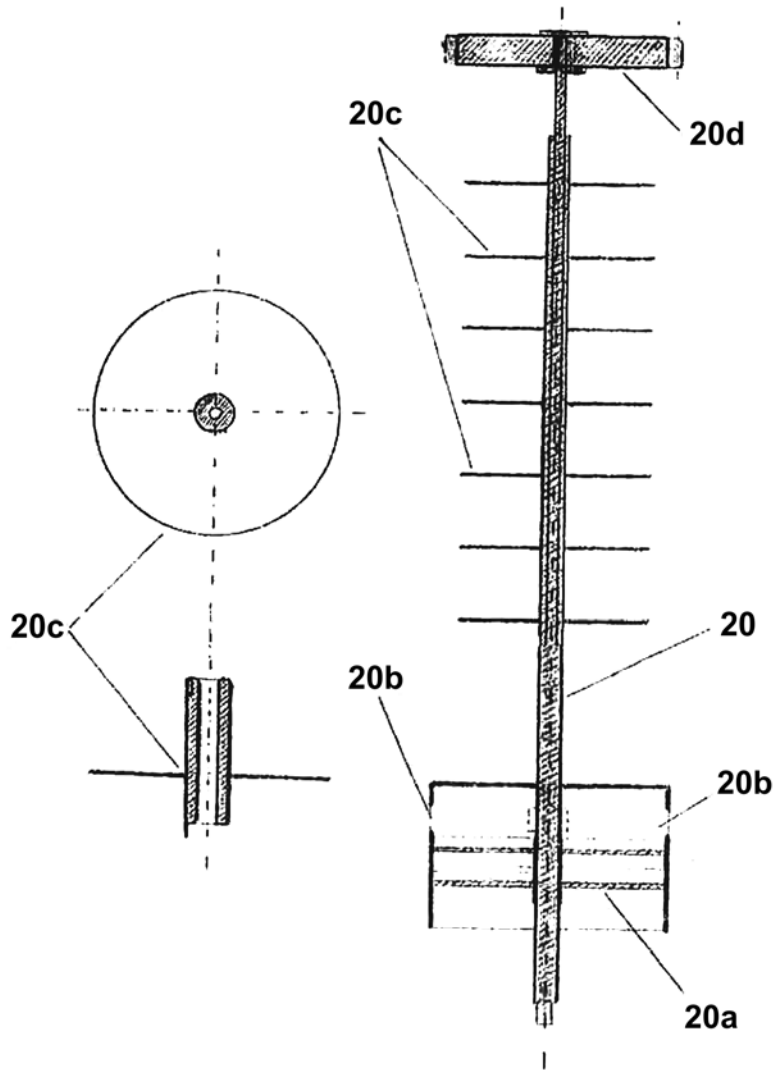


Fig. 7

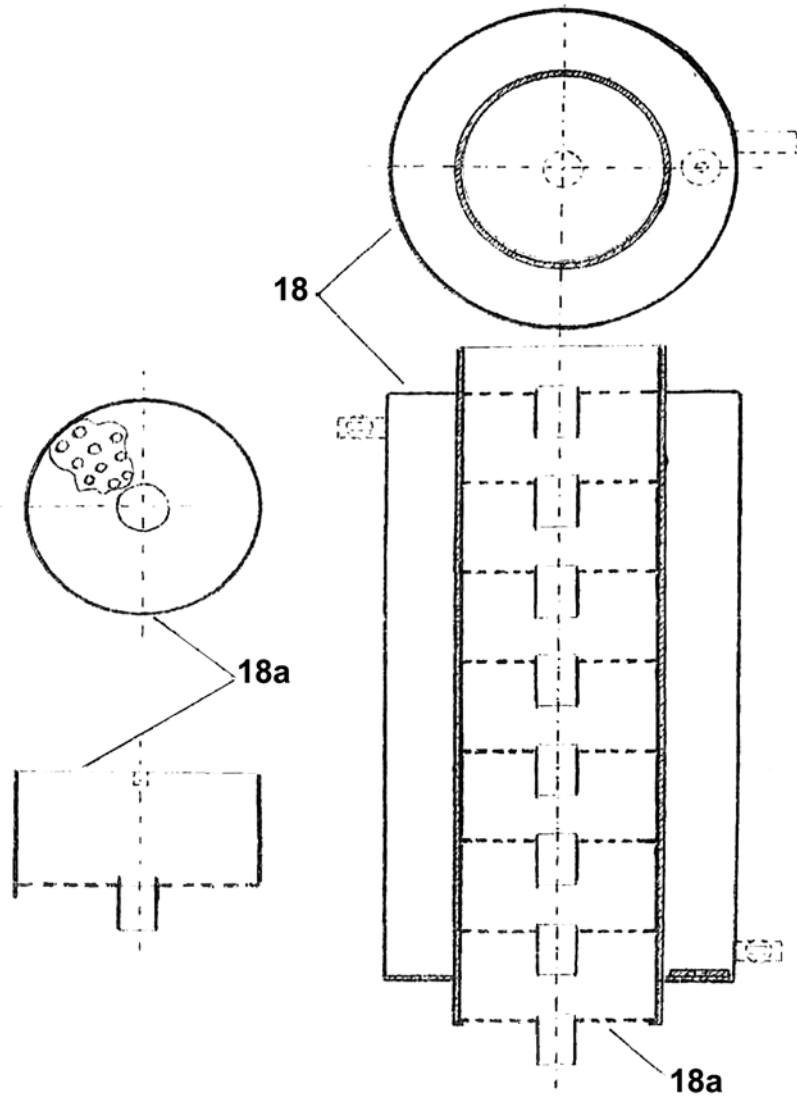


Fig. 8

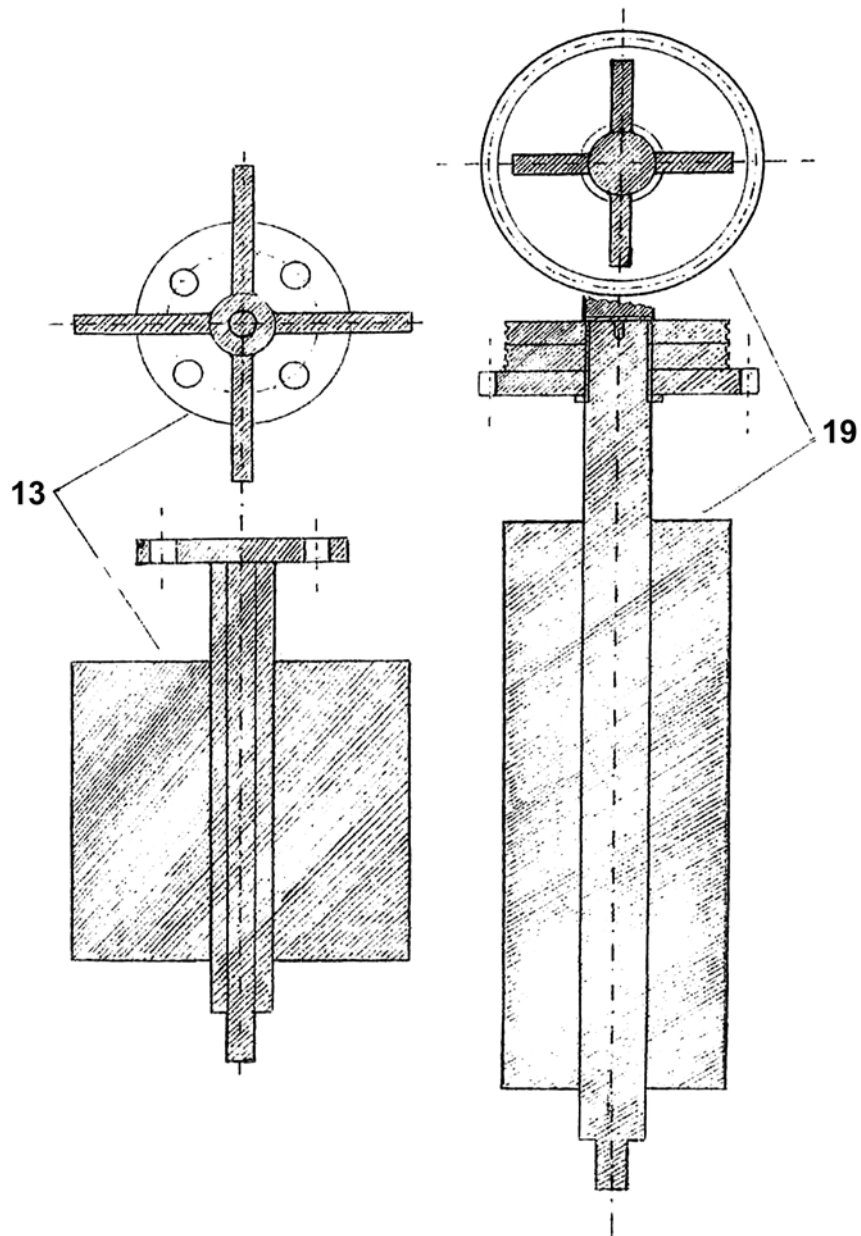


Fig. 9

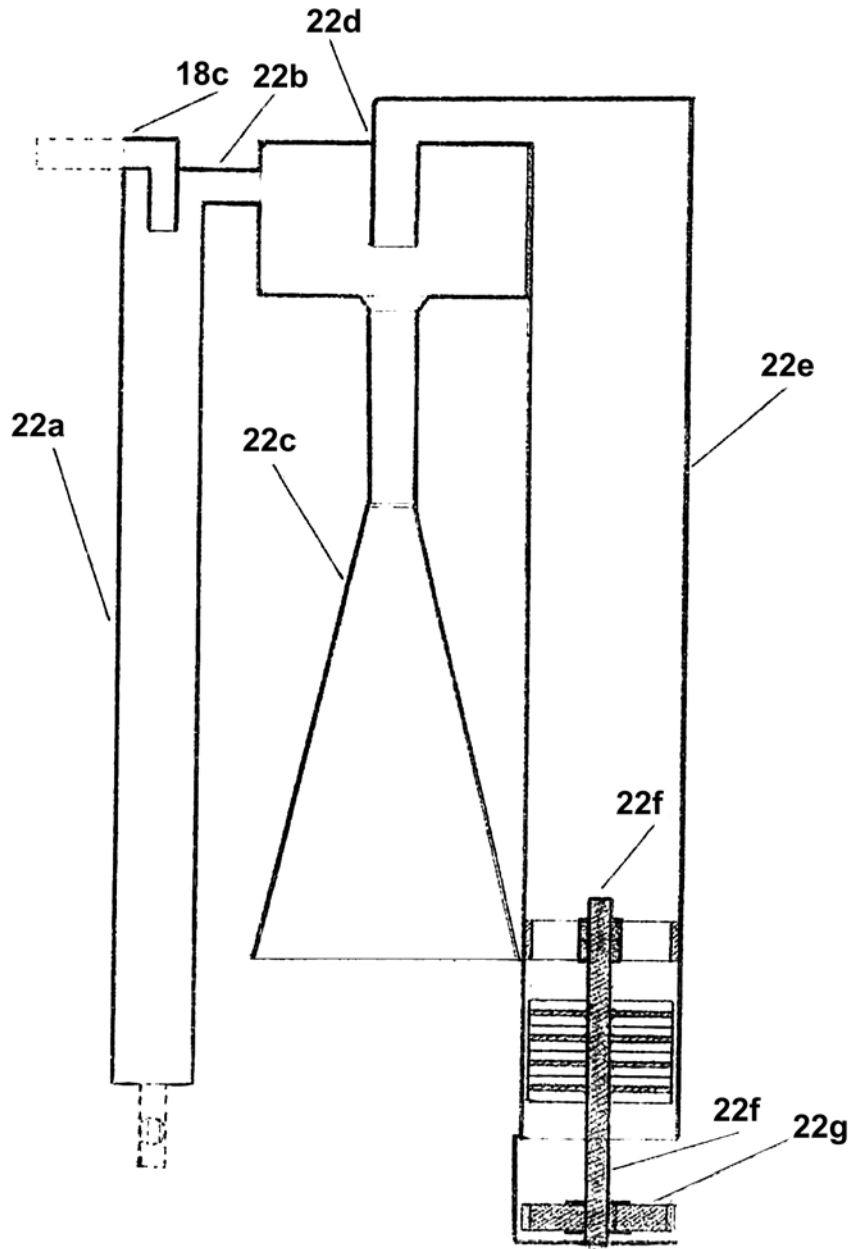


Fig. 10

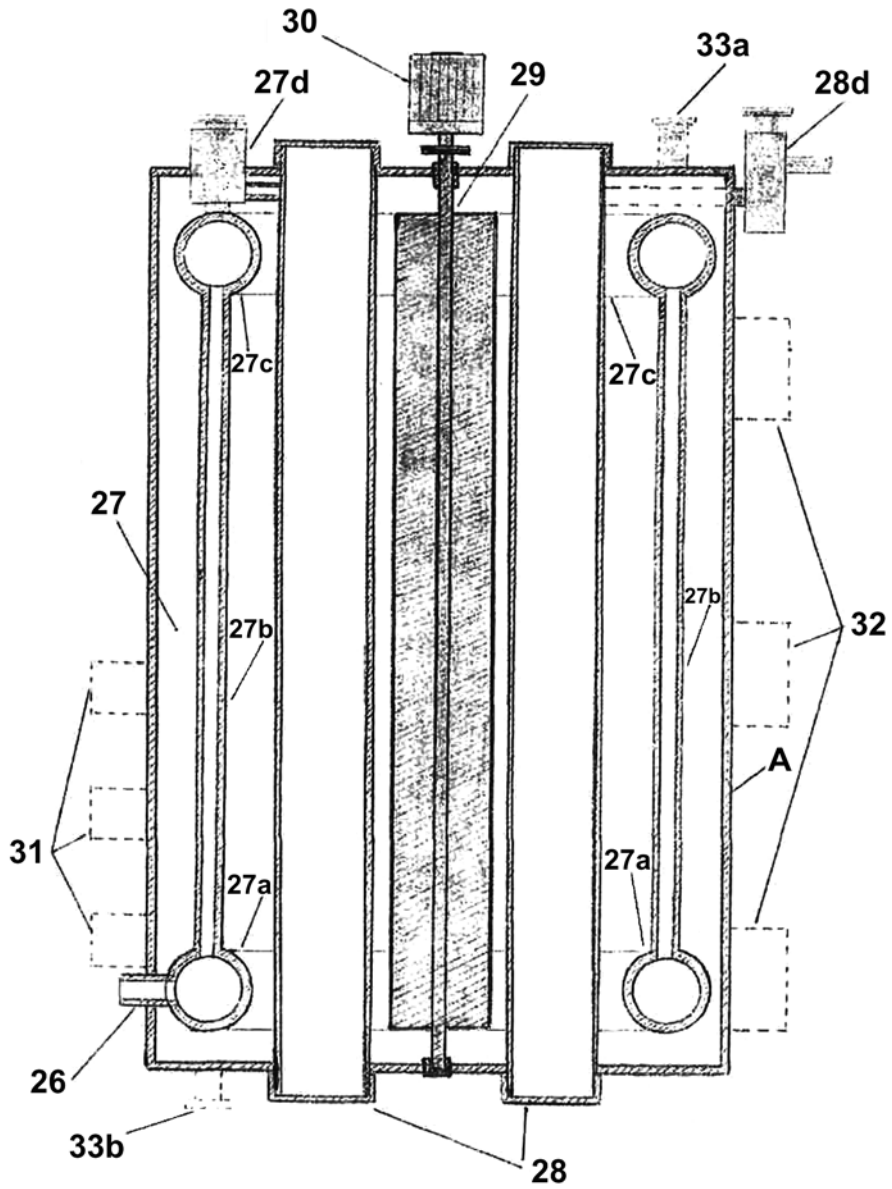


Fig. 11

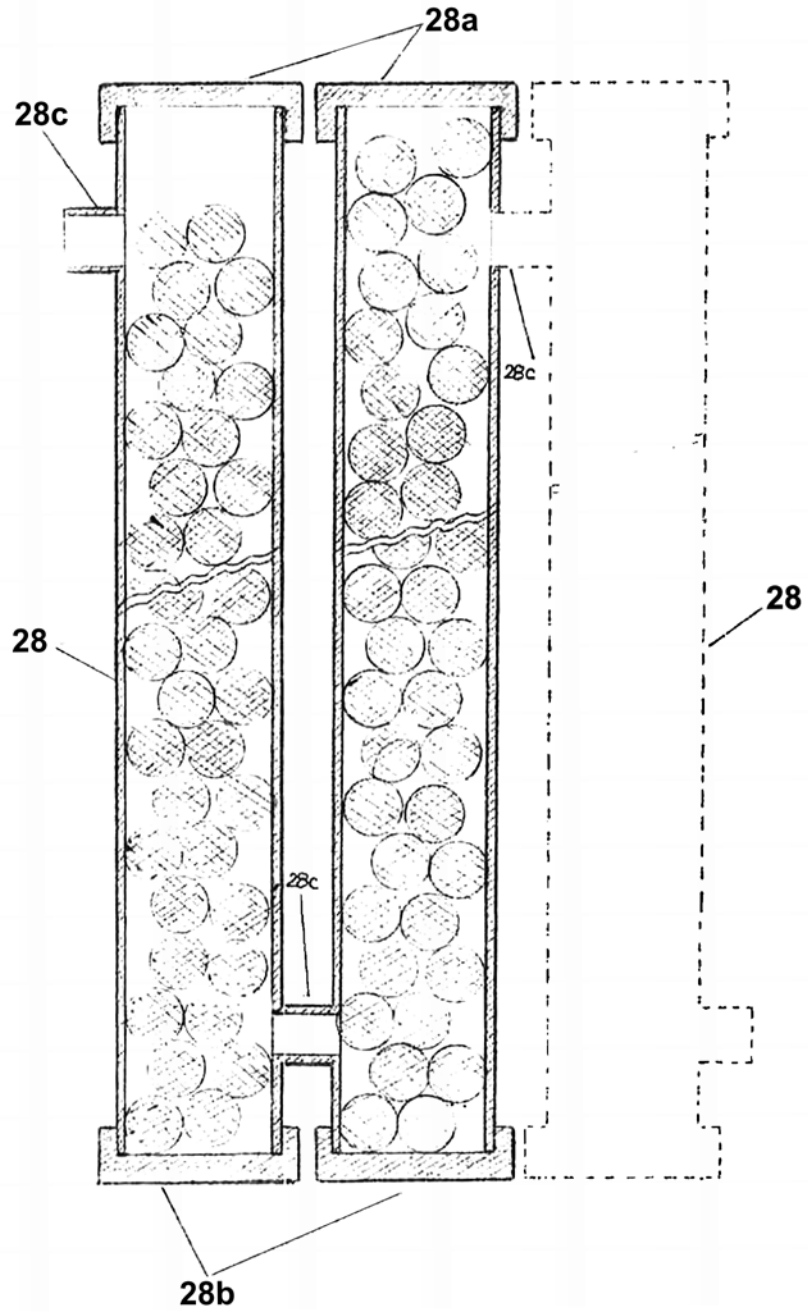


Fig. 12

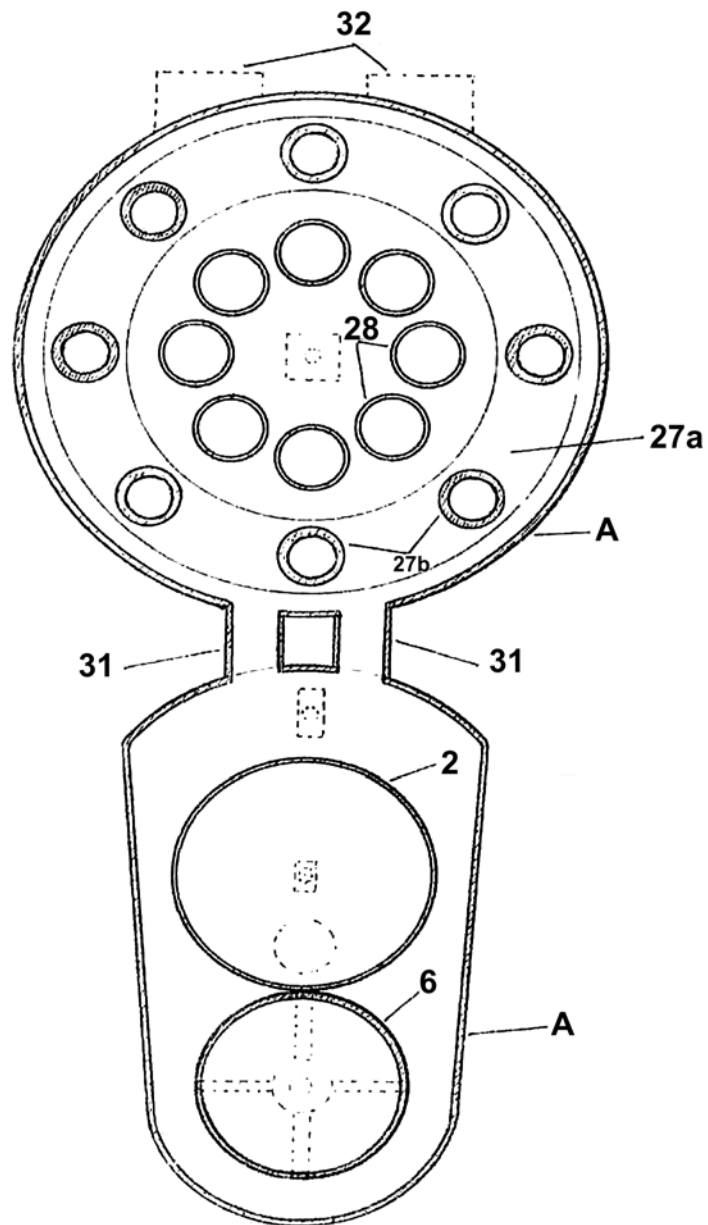


Fig. 13

