



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00214**

(22) Data de depozit: **14.03.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.08.2011 BOPI nr. **8/2011**

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI
IZOTOPICE-ICSI-RM. VÂLCEA,
STR. UZINEI NR.4, RÂMNICU VÂLCEA, VL,
RO

(72) Inventatori:
• DAVID ELENA, STR.I.L.CARAGIALE NR.1,
BL.A 41/I, SC.B, AP.3, RÂMNICU-VÂLCEA,
VL, RO;
• ȘTEFĂNESCU IOAN,
BD. NICOLAE BĂLCESCU NR. 4,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• ARMEANU ION ADRIAN,
STR. HENRI COANDĂ NR. 27, BL. S4,
SC. A, AP. 10, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) **METODĂ DE DESCOMPUNERE CATALITICĂ A
MATERIALELOR ORGANICE DIN DEȘEURI SOLIDE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de descompunere a unor materiale organice din deșeuri solide. Procedeu conform invenției constă din tratarea materialului organic rezidual, în prezența unui catalizator constând dintr-un metal redus, ales dintre Ni, Cu, Zn, Fe, Pd, Ti, depus pe un suport, într-un reactor sub presiune de cel puțin 50 at, la o temperatură de 250...500°C, având loc descompunerea materialului organic cu producere de

metan, dioxid de carbon, hidrogen și hidrocarburi C₂...C₉, din amestecul gazos fiind recuperat hidrogenul, restul amestecului de gaze, care prezintă valoare energetică ridicată, putând fi utilizat drept combustibil.

Revendicări: 1
Figuri: 3



Metodă de descompunere catalitică a materialelor organice din deșeuri solide

Descriere

Este cunoscut faptul că fiecare țară generează milioane de tone de deșeuri municipale solide (MSW) anual [1,2]. Mai mult decât atât, o analiză detaliată a compoziției deșeurilor municipale solide a relevat prezența unui procent ridicat de materiale biodegradabile, în intervalul de 40-65% [3]. Adesea, deșeurile solide sunt pur și simplu aruncate în gropile deschise, și în locuri foarte puțin amenajate pentru depozitare și reciclare. Problemele de mediu asociate cu depozitele deschise sunt bine cunoscute; poluarea aerului la nivel local din cauza arderii necontrolate, emisiile de gaze cu efect de seră, cum ar fi metanul și dioxidul de carbon din cauza descompunerii materiei organice, bolile transmise prin infestare cu microbi, și salubritate / igiena sunt câteva din cele ce se pot menționa. Mecanismul de dezvoltare curată (CDM), stabilit prin Protocolul de la Kyoto în 1997, are ca scop reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră. Prelucrarea și depozitarea deșeurilor este unul dintre sectoarele identificate de către mecanismul de dezvoltare curată (CDM) pentru reducerea emisiilor de gaze cu efect de seră. Managementul deșeurilor municipale solide implică utilizarea de vehicule și compactoare pentru colectare și operațiunile de transfer, mașini de reducere a volumului și segregare, metode de reciclare și reutilizare. În foarte multe cazuri au fost descoperite deșeuri periculoase depozitate în condiții inacceptabile. Sunt necesare metode îmbunătățite de tratare și eliminare a acestor deșeuri periculoase pentru a îndeplini standardele de mediu și pentru tratarea acestor deșeuri într-un mod eficient atât în ceea ce privește costurile și utilizarea produsilor rezultati. Sisteme de tratare și reciclare a deșeurilor solide municipale au fost studiate de multă vreme ca urmare a necesității mereu în creștere de eliminare a factorilor de poluare a mediului și de utilizare funcționată a deșeurilor ca sursă de energie. În acord cu aceste necesități, primul obiectiv al prezentei invenții este să găsească o metodă care să permită tratarea deșeurilor solide cu recuperarea și utilizarea maximă a produsilor rezultati.

Din literatura de specialitate [1-3] și din brevetele existente pe plan internațional [4-8] se cunosc metode de valorificare a deșeurilor solide, dar acestea nu permit o tratare integrală cu randament ridicat și o valorificare energetică a produsilor rezultati, așa cum rezultă conform prezentei invenții.

Eforturile recente au fost crescute în cercetare și vizează îmbunătățirea metodelor utilizate pentru a dezactiva materialele periculoase. Este de dorit să se trateze aceste deșeuri, astfel încât acestea să poată fi reutilizate, transformate în materiale mai puțin periculoase sau să fie eliminate într-un mod care să permită stabilizarea lor pentru a reduce problemele de mediu. Tehnologii în curs de dezvoltare includ oxidare cu aer umed, ozonizarea, arderea, sau topirea, oxidarea electrochimică, neutralizarea, hidrogenarea catalitică, incinerare, etc.

ESM



14-03-2011

Dezvoltarea și îmbunătățirea continuă a costurilor eficiente acestor tehnologii ecologice acceptabile de tratare pentru multe deșeuri periculoase sunt încă necesare. Câteva tehnologii comerciale de tratament există pentru tratarea apei cu conținut redus de compusi organici (<1000 ppm), prin utilizarea de metode convenționale de purificare a apei și pentru tratarea concentrație de mari fluxuri (> 10%), prin diverse metode costisitoare, inclusiv extracție cu solvent și incinerare. Cu toate acestea, există nevoia de a fi în măsură să se trateze nivele de concentrație ce nu pot fi tratate în prezent comercial (1-5%), precum și alte game de concentrare mai largă.

Conversia unor materiale de deșeuri organice, cum ar fi cele conținute în deseuri de biomasă, pentru a a obține gaze cu putere calorică, monoxid de carbon și hidrogen prin piroliza și arderea substoichiometrică este bine cunoscută [5]. Studiile întreprinse pentru a optimiza acest proces au demonstrat temperaturi ridicate, care, cu sau fără catalizatori sunt necesare pentru a minimiza cantitatea de gudron și formarea de carbune în această reacție. Interesele recente în conversia ecologică au avut ca scop producerea unui gaz cu putere calorică medie prin utilizarea de abur și / sau mediu cu oxigen pentru gazeificare. Aceste procese ar produce un amestec monoxid de carbon / hidrogen mai curat care ar putea fi utilizat pentru sinteza de metan, precum și alte produse.

Dezavantajul acestor metode specificate în brevetele menționate mai sus este că urmăresc în principal diminuarea efectului de poluare asupra mediului și mai puțin aspectul legat de valorificarea energetică a produsilor ce rezultă din aceste deseuri prin reciclare. În contrast cu datele din literatură, metoda prezentată în această invenție are avantajul că pe lângă diminuarea efectului de poluare asupra mediului, valorificarea energetică produsii rezultată din proces, angajează în procesul de reciclare atât deseuri solide cât și ape reziduale cu un grad ridicat de poluare cu compusi organici (provenind de exemplu de la fabrici de producere bere, conserve din fructe, legume, etc). Conform acestei invenții, deșeurile organice din fracții solide și apoase pot fi convertite la un produs gazos inofensiv bogat în metan, în prezența unui catalizator de nichel redus într-un reactor de înaltă presiune, cu presiune de peste 50 atm, la o temperatură de la 250 °C la 500°C la rate similare cu cele obținute într-un reactor nepresurizat și la temperaturi mai mari cu cel puțin 200 °C sau 300°C, care evident sunt mult mai costisitoare și mai consumatoare de energie. În plus, conform prezentei invenții, producția de metan este mult mai crescută datorită temperaturilor mai joase și presiunii mai mari din sistem. Deoarece se folosesc temperaturi mai scăzute, metoda conform invenției este deosebit de bine adaptată pentru a fi efectuată cu echipamente de prelucrare transportabile. Aceste echipamente pot fi, de exemplu, ușor de transportat de la o locație la alta a deșeurilor, după cum este necesar.

Prezenta invenție își propune să rezolve problema legată în principal de reciclarea deșeurilor solide municipale dar poate fi extinsă la orice fel de deșeuri care conțin o fracție



14-03-2011

organica. Metoda de reciclare a deșeurilor solide și de utilizare a fracției organice pentru obținerea de produse cu valoare energetică, conform prezentei invenții este descrisă în corelație cu figurile 1, 2 și 3. În acord cu prezenta invenție procedura de recuperare totală a materialelor clasificate ca deșuri solide urbane este obținută în acord cu revendicarea 1. În particular, conform figurii 1, metoda furnizată de prezenta invenție este caracterizată de următoarele etape:

- colectarea și primirea deșeurilor solide;
- sortarea mecanică a fracțiilor: uscată, metalică și umedă;
- reducerea volumului fracției solide uscate și a fracției solide umede și îndepărtarea fracției nedegradabile, formată în principal din resuri de sticlă și pietre;
- amestecarea fracției solide cu apă reziduală cu conținut ridicat în compuși organici, sau apă gazeificată a fracției organice într-un reactor sub presiune în prezența de material catalitic la temperatura de la 250 °C la 500°C;
- obținerea de energie din gazele derivate din proces și / sau producerea de hidrogen;
- valorificarea energetică a fracției solide și lichide rezultate din proces.

Metoda porneste de la primirea reziduurilor solide municipale, sortarea mecanică, concomitent cu reducerea dimensiunii prin maruntire, sortarea mecanică ulterioară în cele trei fracții (uscate, metalică și umedă), fracția uscată constând din materiale cu valoare calorică ridicată (hartie, plastic, lavete, etc), iar fracția umedă constând în principal din substanțe organice grosiere (precum resturi de legume precum cartofi, morcovi, roșii, coji de fructe cum ar fi portocale, banane, de obicei încă amestecate cu sticlă, pietre, etc). Recuperarea metalului format în special din fier și aluminiu (provenind în special din cutii de conserve, dar și din alte surse) se poate realiza prin separare utilizând o metodă electromagnetică, sub acțiunea unui flux de curent indus. Materialele feroase și aluminiu sunt ambalate în baloturi și trimise spre reciclare.

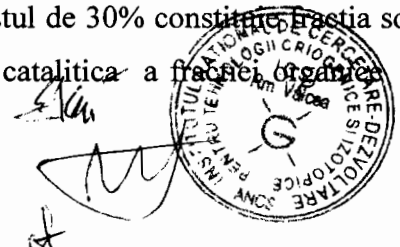
Metodă, conform invenției converteste materialele organice reziduale la temperaturi mai mici (250 °C -500°C) decât pentru procese de conversie convenționale la un gaz inofensiv care conține în principal metan, dioxid și monoxid de carbon precum și hidrogen și este prezentată în corelație cu figura 2 și 3. Este utilizat un sistem sub presiune care include sistemul de alimentare cu fracția organică solidă și apă reziduală (care este un reactant esențial și o sursă de hidrogen și poate proveni de la fabrici de bere, fabrici de conserve sau pur și simplu apă industrială), reactorul chimic, separatoarele pentru fracțiile lichidă și gazoasă, rezultate din proces.

Metoda de descompunere catalitică, conform invenției, prevede utilizarea ca materie primă a fracției organice din deșuri solide și a apei reziduale cu conținut ridicat în compuși organici sau a apei industriale. În reactor se menține presiune ridicată (peste 50 atm) și este generată atât de presiunea de vapori de apă cât și de gazul produs din materiale organice. Procesul poate trata deșuri umede cu o gamă largă de concentrații organice, dar este cel mai potrivit pentru



fluxurile cu conținut de la 0.1 - 80% materiale organice. În interiorul reactorului sub presiune, materialul de deșeuri este menținut în absența oxigenului la o temperatură de la 250 ° C la 500°C și o presiune de cel puțin 50 atm, cu apă suplimentară (în cazul materialelor organice reziduale foarte concentrate) care este introdusă sub presiune cu ajutorul pompei de apă (11) și o cantitate suficientă de catalizator pe baza de Ni (cu cel puțin 27%, conținut de nichel sau alt metal precum Cu, Zn, Fe sau 5% Pd, Ti, etc) pentru a cataliza reacția deșeurilor organice cu vaporii de apă din sistem și pentru a produce un gaz inofensiv, în principal format din metan, dioxid de carbon și hidrogen. Cele mai bune rezultate sunt obținute, cu un raport materii solide organice:apă 1:1 și catalizator pe baza de nichel la un raport fracție solidă:catalizator 2:1, la temperatura de aproximativ 400°C. Catalizatorul este de obicei sub formă de extrudate cu diametrul de 4-5 mm, și este fixat de axul agitatorului (4) al reactorului într-un sistem cu plasa de inox cu ochiuri care nu permit împrăștierea acestuia în reactor, și permite evacuarea acestuia odată cu ridicarea axului agitatorului, așa cum se prezintă în figura (3). Reactorul este inertizat cu azot la temperatura camerei și presiunea de 0.1-0.2 atm, peste presiunea atmosferică pentru a menține catalizatorul în formă redusă.

Pentru a obține un produs gazos cu conținut ridicat în metan și hidrogen, materia primă (1) formată din fracția organică mărunțită este introdusă în reactorul catalitic (2) care este plasat în încălțarea cuptorului sau autoclavei (3) și încălzit electric. Cu ajutorul pompei (11) se introduce apă sub presiune în reactor în raportul fracție organică solidă:apă de 1:1. Are loc încălzirea treptată a reactorului și materialului până la temperatura de 400°C sub agitare, realizată cu ajutorul agitatorului (4). Prin agitare se realizează un contact intim între amestecul format din fracția organică, apă și catalizator. La atingerea temperaturii de reacție se menține această temperatură timp de 60 minute, timp în care materia organică se descompune și se transformă în produși solizi (carbune), lichizi și gazoși. Carbonele se adună în partea de jos a reactorului și este evacuat pe traseul (13) și poate fi utilizat ca și combustibil. Fracția formată din vapori și gaze este separată în separatoarele (5) și (6). Separatorul (6) este sub formă de schimbător de căldură, racit cu apă (la o temperatură de 5-10 °C). Fracția lichidă este eliminată din separatorul (5) pe traseul (14) și poate fi de asemenea utilizată ca și combustibil având putere calorică ridicată. Fracția gazoasă, trece prin uscătoarele (8) și (9) în care se găsește un adsorbant selectiv pentru apă, cum ar fi sita moleculară zeolitică pentru a capta eventualele urme de apă și apoi este stocat în rezervorul (10), de unde după controlul analitic și determinarea compoziției prin metoda gaz-cromatografică poate fi trimis spre utilizare ca și gaz combustibil, sau înainte de utilizare se separă din această fracție de hidrogen. Metoda descrisă prin prezenta invenție asigură transformarea fracției organice în principal în produși gazoși, aceștia reprezentând peste 70% din produși, restul de 30% constituie fracția solidă și lichidă rezultată din proces. Randamentul de descompunere catalitică a fracției organice este



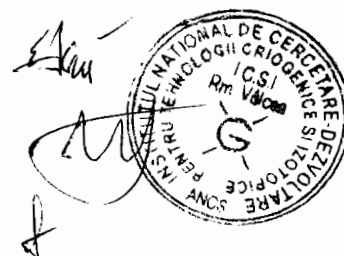
>99%.Sistemul este echipat cu un port de prelevare probe care permite recoltarea de probe pe parcursul experimentului in timp ce reactorul este mentinut la temperatura si presiunea de reactie. Conversia fractiei organice din reziduu a fost determinata prin scaderea greutatii reziduiului organic rezidual inca prezent in produsul din reactor din greutatea materialului organic incarcata initial in reactor. Conversiile de carbon la gaz au fost calculate din cantitatile de gaz produs . Testele au fost completate cu mai multe tipuri de catalizatori pe baza de nichel si diferite raporte fractie organica: apa (1:1;1:2; 1:3; 2:1), raportul fractie organica:catalizator 1:1; 2:1; 3:1. In general temperatura de reactie a fost variata intre 300°C si 460°C si presiunea de reactie > ~50 atm. Din testele efectuate conversia maxima s-a obtinut la temperatura de 400°C, raportul fractie solida:apa 1:1, raport fractie organica:catalizator:2:1. În plus, s-a constatat ca producția de metan creste pe masura ce presiunea in sistem creste.Pentru o presiune mai mare cu 20 atm fata de 50 atm, concentratia de metan determinata a fost de 58%vol. Datele optime obtinute sunt prezentate in Tabelul 1. Scaderea concentratiei metalului activ din catalizator sub 27% determina scaderea gradului de conversie a fractiei organice.

Tabel 1.

Conversia cu diferiti catalizatori la temperatura de 400°C
raport fractie organica:apa(1:1); raport fractie organica:catalizator(2:1); presiune~ 50 atm.

Catalizator	Metal activ	Compozitie gaz (%vol)					Grad de conversie(%)
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	C ₂₋₉	
Ni/Al ₂ O ₃	64% Ni	45-55	30-35	<2	5-7	2-3	99.7
Ni/Al ₂ O ₃	60% Ni	42-54	28-37	<1	6-7	2-3	99.6
Ni/ceramica	27% Ni	40-53	29-35	<2	5-7	1-2.5	99.4
Ni/ceramica	20% Ni	35-44	36-45	<8	1-1.5	1-2	90.4

Asa cum reiese din tabelul 1 cele mai bune conversii (>99.4%) au fost realizate utilizand catalizatori cu un continut de nichel in forma redusa si stabilizata cu un continut de nichel de 27% sau mai mare.Catalizatorii au fost stabilizati prin contact cu dioxid de carbon. Pentru a mentine catalizatorii in forma redusa , o atmosfera neoxidata este mentinuta in reactor prin presurizare cu azot.



Revendicari

1. Metodă de descompunere catalitică a materialelor organice din deșeuri solide și transformarea fracției organice reziduale într-un produs gazos inofensiv, metoda care cuprinde: furnizarea într-un reactor sub presiune în care se găsește un catalizator a unui amestec reactant constând în principal dintr-un material de deșeuri solide organice și apă ; menținerea amestecului reactant în interiorul reactorului în condiții, inclusiv la o temperatură de la 250 ° C la 500°C și o presiune de cel puțin 50 atm., un timp suficient pentru a produce un amestec de gaze inofensiv care conține în principal metan, dioxid de carbon, și hidrogen ; catalizarea procesului de producere a amestecului de gaze prin asigurarea unui catalizator în reactor, care constă în principal dintr-un metal redus (Ni, Cu, Zn, Fe, Pd,, Ti, etc) depus pe un suport sau chiar din metal redus într-o cantitate suficientă pentru a cataliza reacția de producere a amestecului de gaze inofensiv și de conversie a cel puțin 50% din carbonul conținut în materialul deșeurilor organice la un amestec de gaze care conține în principal metan , dioxid de carbon și hidrogen.

Asu



X

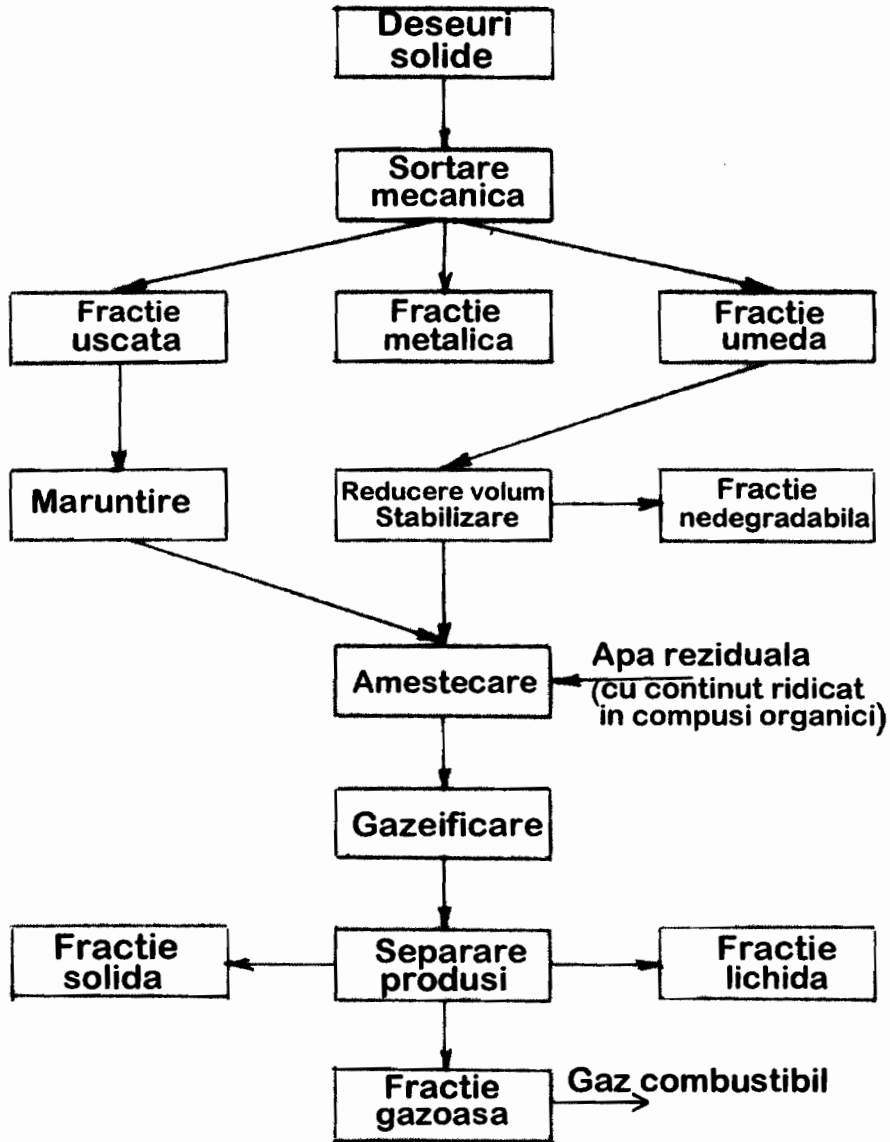


Figura 1. Schema bloc pentru reciclarea deseurilor solide



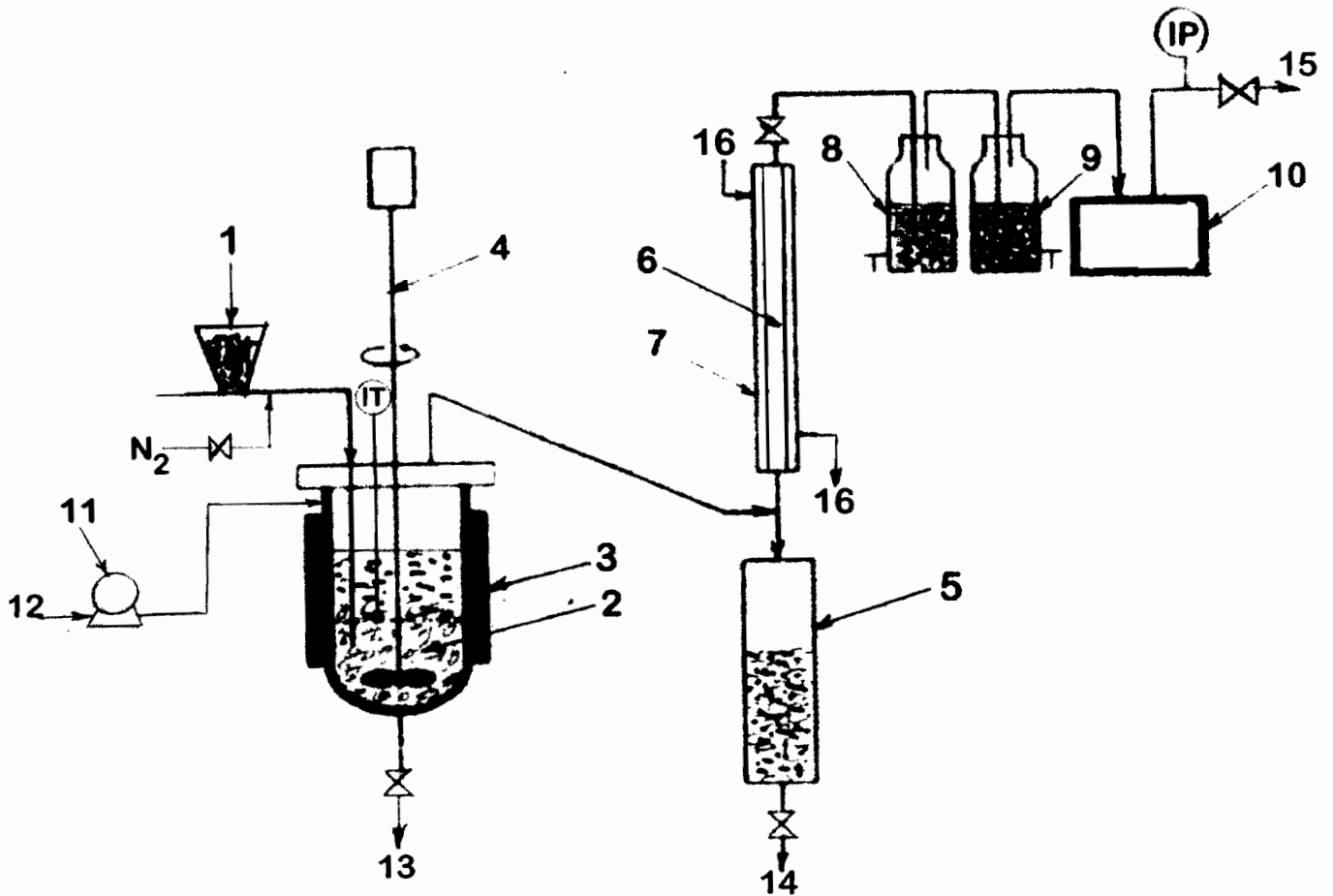


Figura 2. Schema sistemului utilizat la descompunere catalitică a materialelor organice din deseuri solide

- (1)- Stocator material organic solid;
- (2)-Reactor
- (3)-Cuptor electric sau autoclava cu control de temperatura;
- (4)-Agitator;
- (5)-Separator fractie lichida;
- (6-7)-Condensator tip schimbator de caldura;
- (8-9)-Trape retinere umiditate;
- (10)-Rezervor gaz;
- (11)-Pompa apa;
- (12)-Sursa apa;
- (13)-Traseu eliminare fractie solida;
- (14)-Traseu eliminare fractie lichida;
- (15)-Linie gas ;
- IT-Termocuplu;
- IP-Indicator presiune



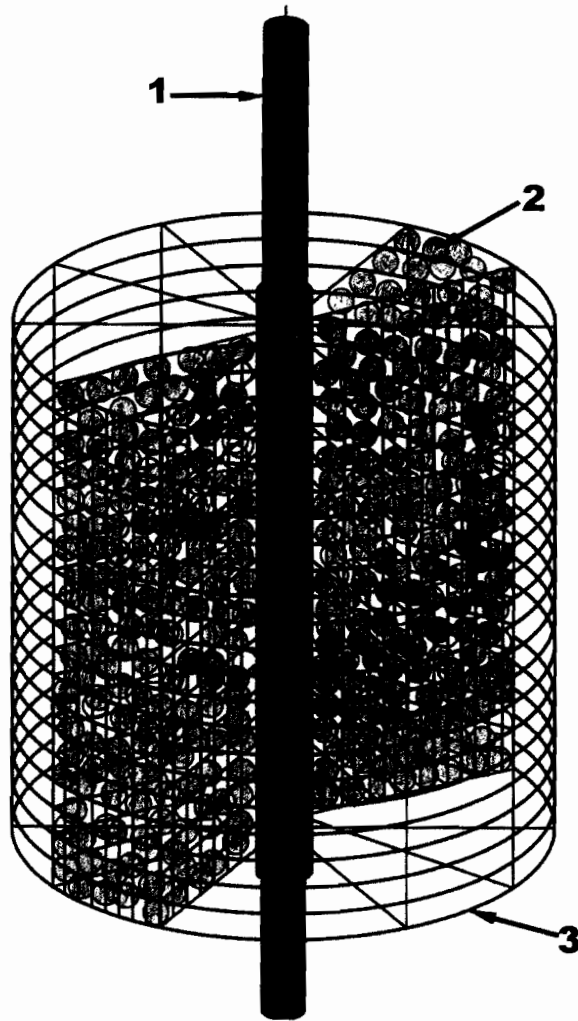


Figura 3. Schema pentru amplasarea catalizatorului in interiorul reactorului catalitic.

- (1)- Tija agitator;
- (2)- Compartiment cu catalizator
- (3)- Suport metalic

