



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00743

(22) Data de depozit: 14/11/2019

(41) Data publicării cererii:
30/10/2020 BOPI nr. 10/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR.UZINEI
NR.4, OP RĂURENI, CP.7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

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

(54) PROCES DE PIROLIZĂ CATALITICĂ A BIOMASEI
PENTRU OBTINEREA DE COMBUSTIBILI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui produs lichid de tip bio-combustibil. Procedeu, conform invenției, constă în piroliza catalitică în două etape a biomasei reziduale constând din șrot de rapiță mărunțită cu mărimea particulelor de 0,1...25 mm și o umiditate de 5...10%, respectiv, a vaporilor produșilor de piroliză, în prezență de catalizator ZnO-Cr₂O₃, în raport Zn:Cr de 10:1, deșus pe oxid de aluminiu, la temperatura de 450...550°C, raport biomasă: catalizator de 1...3:1, la o presiune în reactor de până la 25 bar, separarea solid/vapori a fluxului de produși de piroliză,

din care fracția solidă și vaporii separați sunt prelucrate și utilizate în proces, respectiv, fracția lichidă este separată, rezultând o fracție apoasă și un produs lichid de tip bio-ulei catalitic având un conținut de 48,36% carbon, 6,68% hidrogen, 9,18% oxigen, care se supune ca atare rafinării ulterioare pentru transformarea în bio-combustibil.

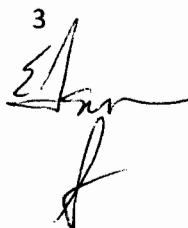
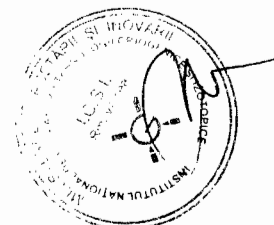
Revendicări: 6
Figuri: 3



exterior în timpul procesului la presiune ridicată (de exemplu peste 30 bari). Ca rezultat, cererea externă de hidrogen poate fi ridicată, de exemplu, calculată ca fiind de ordinul a 41 kg pe tonă de biomasă. Deoarece hidrogenul este adăugat la procedeu cu un cost, un conținut de hidrogen atât de mare face ca HDO să fie un proces neeconomic. HDO poate fi conceptual caracterizată de exemplu prin reacțiile (1,2):



Reacții de cracare în bio-uleiuri pot apărea la presiune atmosferică folosind un catalizator acid. În cracarea catalitică, deoxigenarea poate avea loc ca urmare a uneia sau mai multor reacții precum deshidratare, decarboxilare, decarbonilare. **Decarboxilarea** duce în mod specific la creșterea nivelului raportul hidrogen-carbon (H/C), crescând astfel puterea calorică sau densitatea energetică. **Reacțiile de deshidratare și decarboxilare** pot fi controlate modificând temperatura reacției. În general, temperatura mai scăzută favorizează o reacție de deshidratare, în timp ce temperatura mai ridicată favorizează reacția de decarboxilare. Mai mulți catalizatori au fost exploatați pentru cracarea catalitică a uleiurilor de piroliză inclusiv zeolitul (de exemplu, H-ZSM-5 și Zeolit-Y) [4-7] materiale mezoporoase precum MCM 41 și Al-MCM-41, și materiale heteropoliacide (HPA) [8]. Principalul dezavantaj asociat cu materialele heteropoliacide este că acestea sunt destul de solubile în solvenții polari și își pierd activitatea la temperatura ridicată, prin pierderea integrității structurale. Un alt dezavantaj se referă la faptul că o parte din componentii majoritari din bio-uleiuri (fenoli, aldehide și acizi carboxilici) au reactivitate scăzută pe ZSM-5 și suferă un proces de descompunere termică care produce cocs. De asemenea, catalizatorii zeolitici se dezactivează rapid prin formarea de cocs din descompunerea moleculelor organice mari prezente în bio-ulei. Acest lucru blochează porii și scade numărul de situri catalitice disponibile. Cantitatea mare de vapori de apă din bio-uleii duce, la dealuminizarea zeolitelor determinând pierderea din suprafața activă și conducând la dezactivare ireversibilă. În comparație, cracarea catalitică este considerată calea mai ieftină de transformare a materiilor prime oxigenate în fracții mai ușoare. Totuși, acest proces duce la formarea cocsului în cantitate mai mare (aproximativ 10-25% în greutate). Spre deosebire de procesarea petrolului, îmbunătățirea caracteristicilor bio-uleiului brut cu conținut ridicat de oxigen (aproximativ 35-50% în greutate pe baza uscată - adică, excluzând oxigenul provenind din apa prezentă) și transformarea în bio-combustibil de calitate adecvată folosind catalizatorii tradiționali va avea ca rezultat pierderi semnificative în greutate de hidrogen și carbon și, în consecință, scăderea eficienței de conversie. În timpul acestor procese, doar o parte din carbonul prezent în bio-uleiul brut ajunge să îmbunătățească bio-uleiul. De asemenea pierderi sub formă de oxid de carbon și depuneri de carbon pe catalizator și în sistem reduce substanțial conversia conținutului de carbon din biomasa la produși finali și la îmbunătățirea bio-uleiului de piroliza, ceea ce reprezintă un alt dezavantaj Asemănător proceselor de prelucrare a petrolului, aspecte cheie cum ar fi depunerea cocsului și stabilitatea catalizatorilor rămân și în prelucrarea biomasei sau modernizarea bio-uleiului pe catalizatori convenționali. În unele cazuri, catalizatorii convenționali nu sunt potriviți pentru procesarea bio-uleiului sau biomasei. De exemplu, datorită conținutului scăzut de sulf din biomasa utilizată ca materie primă, catalizatorii convenționali sulfurați CoMo HDS, utilizați pe scară largă pentru hidroprocesarea petrolului nu sunt selectivi pentru hidrotratarea bio-uleiului brut. Nivelul scăzut de sulf poate determina reducerea sulfurii de Co sau Ni la starea de metal urmată de depunerea rapidă a cocsului și dezactivarea catalizatorului. Necesitatea adăugării unui compus donor de sulf pentru a menține activitatea catalitică complică procesul și poate adăuga sulf în combustibilul produs. Cracare peste catalizatori acizi cum sunt zeolitul care au tendința de a suferi o dezactivare rapidă din cauza cocsului, duce la randamente relativ mari de hidrocarburi ușoare. Astfel, un catalizator îmbunătățit sau nou, cu o stabilitate și rezistență mai bună față de formarea cocsului și o selectivitate mai mare față de formarea de bio-ulei este necesar pentru conversia biomasei în bio-ulei. În acest context, aceasta invenție vine să rezolve această problemă tehnică. Folosirea reacției de deshidratare pentru eliminarea oxigenului din bio-uleiul de piroliza (produsul principal al HDO și cracării peste catalizatori acizi) aceasta ar necesita peste 80% hidrogen din bio-ulei dacă nu este furnizat hidrogen

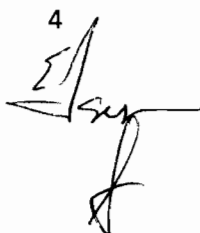



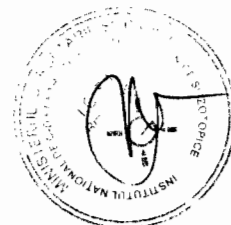
extern. Drept urmare, este necesară o cantitate semnificativă de aport de hidrogen pentru a compensa pierderea de hidrogen ca apă și astfel creșterea raportului H / C la o valoare cuprinsă între 1,9 și 2,4. De exemplu, este necesar aproximativ 20 până la 45 kg hidrogen pentru o tonă de biomasă pentru a obține un randament teoretic de 285 până la 370 de litri de biocombustibil pe tonă de biomasă. O serie de analize arată că modernizarea bio-uleiului brut prin hidrotratare nu este atractivă din punct de vedere economic din cauza cererii mari de hidrogen. Se poate vedea, de asemenea, că probleme similare vor apărea la îmbunătățirea calitatii bio-uleiului brut și prin cracare convențională peste catalizatori acizi. Prin urmare, metodologii convenționale, cum ar fi hidrotratarea și cracarea nu permit să se realizeze eficiențe mai mari în timpul conversiei biomasei și să determine o îmbunătățire a calitatii bio-uleiului. Pentru a obține eficiența de conversie ridicată, un proces de piroliză catalitică a biomasei care să deoxigeneze selectiv compuşii oxigenați din compoziția biomasei, cu pierderi minime de hidrogen și carbon poate fi avantajos.

Astfel, rămâne o necesitate în domeniu dezvoltarea de procese utile pentru transformarea biomasei în cantități ridicate de produși valorosi și / sau intermediari stabili și de calitate. Studii recente au detaliat potențialul de modernizare prin proces catalitic a bio-uleiului condensat în hidrocarburi din gama benzinei. De exemplu, brevetul SUA, Nr. 2009 / 7578927 [9], descrie dezvoltarea unui procedeu de hidrotratare în două etape pentru a transforma bio-uleiul brut în benzină și motorină. Acest brevet s-a concentrat pe separarea fracției de lignină pirolitică din bio-ulei, amestecând această fracție cu uleiuri vegetale și acizi grași liberi pentru a forma o suspensie, și apoi injectarea suspensiei într-un reactor unde are loc un proces de hidrotratare cu catalizatori de nichel. O altă opțiune este procesul de piroliză catalitică pentru a modifica catalitic compoziția bio-uleiului brut și a produsilor intermediari și pentru a îmbunătăți eficiența și calitatea. Brevetul SUA Nr. 2010/0105970 [10] descrie piroliză catalitică utilizând trei tipuri de catalizatori. Procesul a constat mai întâi în amestecarea catalizatorului de bază cu biomasă într-o etapă de pretratare la o temperatură cuprinsă între 200 și 350 ° C. Al doilea pas a constat în reacția de cracare pe un catalizator acid și deoxigenarea la 350 până la 400 ° C unde produșii de la prima etapă au fost direcționați într-un reactor cu un catalizator acid solid. Procesul a utilizat în continuare un regenerat care funcționează la temperatura de până la 800 ° C pentru a arde depunerile de cocs de pe catalizator și care asigură și căldura procesului. Brevetul SUA Nr. 2009/0227823 [11] descrie piroliză catalitică folosind zeoliți care sunt reactivați sau activați cu diferite metale. Piroliză a fost efectuată la o temperatură de la 500 până la 600 ° C și o presiune de la 1 la 4 atm pentru a obține produși aromatici. Brevetul WO 2009/018531 [12] descrie utilizarea pirolizei catalitice pentru a converti selectiv fracțiunile de celuloză și hemiceluloză din biomasă la gaze și a valorifica lignina pirolitică. Metoda utilizează H-ZSM-5 și sulfura de zirconiu ca și catalizatori într-un reactor cu pat fluidizat pentru a obține un randament global de bio-ulei de 18-21%.

Brevetul SUA Nr. 2011/0245489 A1 [13], prezintă o metodă de creștere a randamentului în timpul pirolizei biomasei, și de obținere de diferite fracții din bio-uleiul de piroliză.

Prezenta invenție înlătură dezavantajele menționate și furnizează un proces de piroliză catalitică a biomasei care asigură formarea unui produs lichid (bio-ulei de piroliză) bogat în hidrocarburi și cu un conținut scăzut de oxigen. Conținutul scăzut de oxigen face ca bio-uleiul să fie calitativ superior prin faptul că este mult mai stabil termic decât produsul rezultat din piroliză clasică, ceea ce constituie un avantaj. De asemenea, un alt avantaj se referă la faptul că un conținut redus de oxigen în bio-ulei preparat, conform prezentei invenții, asigură trezirea imediată la rafinare pentru a prepara bio-combustibili, fără a fi nevoie de etape intermediare, cum ar fi deoxigenarea sau stabilizarea prin hidrotratare ușoară. Mai departe, bio-uleiul preparat conform invenției poate fi amestecat cu un flux de petrol comercial și astfel supus rafinării sau altor procese sau utilizări comune petrolului. Mai departe, procesul inventiv este util deoarece acest proces de piroliză catalitică îmbunătățește eficiența conversiei carbonului în comparație cu alte procese de piroliză cunoscute pentru producția de bio-combustibili. În particular, tratamente post-piroliză tipice pentru a îndepărta oxigenul, înlătură și o parte din carbon (de exemplu prin depunere

4


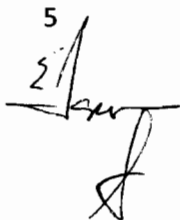


de cocs, formarea de CO și CO₂), și prezenta invenție încearcă să soluționeze această problemă tehnică.

Astfel, produsul de piroliză este într-o formă intermediară care este pregătit pentru rafinare directă și în care se menține un procent ridicat de carbon prezent inițial în materie primă (biomasă). Acest lucru se corelează cu o eficiență mai mare a procesului de piroliză din care se obține o mai mare fracție de bio-ulei în raport cu cantitatea de biomasă utilizată în reacție de piroliză, deoarece o fracție mai mare din vapori și gaze poate fi condensată pentru a forma bio-ulei. De preferat, catalizatorul utilizat să fie un material care promovează deoxigenarea produsilor de piroliza înainte ca produsii de reacție să parasească patul de catalizator. Astfel, catalizatorul poate fi definit ca un agent de îndepărtare a oxigenului. De preferință, catalizatorul este bifuncțional și poate fi un material util pentru a converti orice vapori de apă formați în timpul pirolizei biomasei în hidrogen pentru a furniza mediu reactiv pentru hidrodeoxigenare și de asemenea util pentru îndepărtarea oxigenului din vaporii de piroliză.

Prezenta invenție este descrisă mai jos în corelație cu figurile 1-3. Fig.1(a,b) este o imagine a biomasei reziduale (shrot de rapita) utilizată ca materie primă în procesul de piroliza, dar se poate utiliza orice tip de biomasa sau biomasa reziduală. Fig. 2 este o diagramă bloc a procesului de piroliza catalitică, conform prezentei invenții; Fig. 3 prezintă schema de principiu a sistemului de piroliza catalitică. Prezenta invenție se referă la un proces de conversie a biomasei (biomasa reziduală) în fracție lichidă majoritară (bio-ulei) cu conținut scăzut în oxigen și care poate fi transformată mai departe în combustibili. Procesul se bazează pe piroliza catalitică în care catalizatorul este angajat în reacțiile de deoxigenare care au loc atunci când biomasa este supusă în reactor la condiții specifice pirolizei. Bio-uleiul este cunoscut ca un produs care are în compoziție un număr mare de compuși diferiți. Aproximativ 35-40% din greutatea bio-uleiului (cunoscut și furnizat este derivat din piroliza rapidă) îl reprezintă materialele solubile în apă, care conțin oxigen. Prezenta invenție oferă o îmbunătățire clară și o noutate în domeniu, datorită capacității de a furniza bio-ulei ca produs al reacției de piroliză care are un conținut mai scăzut în oxigen și este mult mai indicat pentru a fi supus la rafinare ulterioară pentru obținerea de bio-combustibili. Materia primă, biomasa folosită, poate cuprinde o varietate de resurse ca de exemplu orice material rezidual de lignină care este separat de alte deșeurii și care nu este considerat periculos de către Agenția pentru Protecția Mediului și orice material celulozic solid, non-periculos, care este derivat din materiale reziduale de lemn, inclusiv deșeurii de paletă, deșeurii solide (gunoi), deșeurii de hârtie, deșeurii agricole, cereale, leguminoase, și alte produse secundare sau reziduuri ale culturilor, deșeurii de animale sau plante care sunt cultivate exclusiv pentru a fi utilizate ca un combustibil (de ex. sorg, salcii, plop, eucalipt, etc.). În mod ideal, dimensiunea biomasei introdusă în reactor poate fi astfel încât ratele de transfer de căldură sunt suficient de mari pentru a maximiza producția de bio-ulei. De preferință costurile legate de reducerea dimensiunii și randamentul de bio-ulei trebuie să se compenseze. În anumite realizări ale procesului, particulele de biomasă pot avea o dimensiune în intervalul 25 mm - 0.1, aceasta marime fiind selectată în funcție de tipul de biomasa procesată. Conținutul de umiditate al biomasei de preferință trebuie să fie scăzut, de obicei în intervalul 10% - 5% sau mai puțin (procente în greutate). Prezenta invenție prezintă un proces îmbunătățit pentru piroliza biomasei care utilizează catalizatori specifici și condiții de reacție critice pentru a forma produse de reacție având un conținut mai scăzut de oxigen în comparație cu procesul de piroliza rapidă tradițională. În realizările specifice, conținutul de oxigen al produsului de reacție poate fi aproximativ în intervalul 20% - 5% sau mai puțin în greutate pe baza uscată. Eficiența conversiei carbonului poate fi descrisă ca și cantitatea de carbon continuată în bio-uleiul rezultat în comparație cu cantitatea de carbon din materialul inițial supus procesului de piroliza, definit cu formula:

Eficiența conversiei carbonului (η_c) = (Masa de carbon în bio-ulei / Masa de carbon în biomasa) x 100

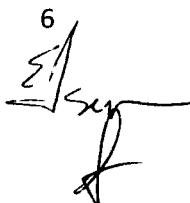
5


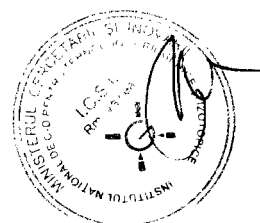


Conținutul redus de carbon duce la o reducere a cantitatii totale de biocombustibil care poate fi format din produsele de piroliză. Procesul de piroliză catalitică descris în prezenta invenție poate fi definit printr-o eficiență a conversiei de carbon cuprinsă în domeniul aproximativ 40% -60% sau mai mare. Așa cum s-a precizat anterior procesul de piroliză catalitică al prezentei invenții realizează eliminarea oxigenului în timpul reacției de piroliză și produsele de reacție au în general un conținut redus de oxigen și în această situație procesul de piroliză catalitică poate prezenta o eficiență de conversie a carbonului sub această valoare, asigurând însă în același timp un bio-ulei rezultat definit prin proprietăți îmbunătățite (conținut mai scăzut de oxigen, aciditate mai mică, stabilitate termică îmbunătățită și conținut mai scăzut de apă).

Fig. 2 prezintă diagrama fluxului procesului de piroliză catalitică a biomasei. Biomasa este alimentată în unitatea (1) pentru pregătirea biomasei brute pentru procesul de piroliză, inclusiv reducerea dimensiunii și uscarea biomasei. Biomasa pregătită este apoi livrată la unitatea de piroliză catalitică (2) în care are loc reacția de piroliză. Produsele de piroliză sunt trecute în unitatea de separare solid / vapori (3) unde vaporii sunt separați și trimiși la o unitate de condensare / colectare a vaporilor și solidului (4). Fracția solidă incluzând catalizatorul și carbunele rezultat sunt trimise către o unitate de regenerare a catalizatorului (5). În unitatea de regenerare, solidele din biomasă (de exemplu, cenușă, carbune) sunt îndepărtate iar catalizatorul este trimis către o unitate de reducere (6) pentru activare și preparare pentru reintroducerea în unitatea de piroliză catalitică a biomasei (2) sub formă de catalizator regenerat. De asemenea, fluxul de evacuare (7) poate fi extras și poate cuprinde în principal CO_2 . Din unitatea de condensare a vaporilor (4) se colectează fracția lichidă (bio-ulei) care este trimisă la un separator de lichid (8) pentru separarea bio-uleiului produs (9) de fracția formată din apă și alte componente lichide (10). Fracția gazoasă rezultată din condensarea vaporilor (11) conține în mare parte CO_2 , CO , N_2 , H_2 , CH_4 , C_{2-7} este evacuată, sau poate fi adugată la gazul purtător (12) și utilizată ca agent reductor pentru regenerarea și activarea catalizatorului în unitatea (6). Pentru realizarea procesului de piroliză poate fi utilizat orice tip de reactor, de preferință, reactorul trebuie să fie unul adaptabil la utilizarea unui catalizator.

Fig. 3 prezintă schema pentru piroliză catalitică, care poate fi utilizată pentru a efectua procesul descris mai sus. După cum este prezentat, biomasa pregătită (1) este livrată către reactor (2) și este combinată cu un gaz purtător, de exemplu azot (12). Fluxul de biomasa intră în zona de piroliză (I) unde are loc procesul de piroliză în condiții stabilite, cum ar fi temperatura, timpul de ședere, fluxul de gaz purtător, vaporii rezultati trec mai departe în zona (II) de piroliză și vin în contact cu catalizatorul în aceleași condiții de piroliză și la un raport catalizator/biomasa stabilită. Temperatura de piroliză poate fi cuprinsă între 200°C până la aproximativ 700°C . În plus, intervale mai scăzute de temperatură pot fi benefice pentru reducerea efectelor termice nedorite, cum ar fi cracarea și deteriorarea catalizatorilor. De exemplu, reacția biomasei în prezența catalizatorului poate fi efectuată la o temperatură de cca 600°C sau mai puțin, aproximativ 550°C sau mai puțin, sau aproximativ 500°C sau mai puțin. Timpul de ședere în reactor a vaporilor poate fi de aproximativ 1 la 5 secunde, iar reacția de piroliză poate se efectua la presiune normală sau la presiune ridicată (10-25 bari). Produsul solid rămas este îndepărtat din reactor pe traseul (13). Catalizatorii folosiți pot fi orice catalizatori activi pentru extragerea selectivă a oxigenului în timpul pirolizei biomasei și trebuie să prezinte activitate suficient de ridicată pentru promovarea pirolizei la temperaturi scăzute, care poate minimiza cracarea termică a produsului de reacție. Catalizatorul este evacuat pe traseul (14) și introdus pentru regenerare în unitatea de regenerare (5) și în unitatea (6) de activare, așa cum se arată în **Fig. 2** și **Fig. 3**. Catalizatorii folosiți în conformitate cu prezenta invenție sunt metale sau oxizi metalici (de exemplu Fe, Zn, Cr sau oxizii acestor metale) depuși pe un suport (de exemplu Al_2O_3) și pot îndepărta selectiv oxigenul prin două etape simultane: 1) deoxigenare directă peste un catalizator metalic depus pe un suport sau a unui oxid metalic redus cu stări de valență variabilă; și 2) deoxigenare indirectă care utilizează producerea de hidrogen catalitic pentru hidrodeoxigenare in situ. Aceste materiale pot acționa ca și catalizatori bifuncționali pentru a converti vaporii de apă formați în

6




timpul pirolizei biomasei în hidrogen care generează un mediu reactiv pentru reacția de hidroxigenare și poate elimina oxigenul din vaporii de piroliză a biomasei fără eliminarea carbonului. Cantitatea de material catalitic implicat în procesul de piroliză a biomasei este în corelație cu cantitatea de biomasă introdusă în reactor și variază în raportul biomasă/catalizator de la 1:1 până la 3:1. În timpul procesului de piroliză din cauza depunerii de carbon pe suprafața catalizatorului acesta se poate dezactiva. Așa cum se arată în **Fig.3** produsii de reacție din reactorul (2) constând în solide antrenate, vapori și gaze, sunt direcționați pe traseul (15) în unitatea de separare (3) care are rolul să separe partea solidă (praf de catalizator și carbune) de vapori și gaze. După separare, solidele din separatorul (3) se colectează și sunt direcționate în unitatea de regenerare (5) și apoi în unitatea de reducere (6). Aer, abur sau un amestec al acestora este introdus în regeneratorul (5) pentru a oxida orice carbune de biomasă și cocs care se depun pe suprafața catalizatorului. Produsul primar de regenerare, CO₂ se evacuează ca flux (7) și acesta poate fi colectat pentru utilizare sau captare. Catalizatorul ferbinte este trecut în unitatea de reducere (6) localizată în amonte față de reactorul de piroliză (2). În zona de reducere, catalizatorul este redus cu recircularea fluxului de gaze care parasesc condensatorul (4) care poate fi completat cu un gaz purtător suplimentar (de exemplu, CO și H₂). Din separatorul (3) amestecul vaporilor de piroliză (în faza gazoasă) și a gazelor care au fost separate de fracțiunea solidă este direcționat pe traseul (16) în sistemul de condensare (4) unde vaporii sunt condensați într-un lichid care conține, de obicei, o fază apoasă și una organică. Faza apoasă poate fi predominant apă (de exemplu, aproximativ 40% până la aproximativ 99% apă) continuând și compuși organici solubili în apă precum acizi (de exemplu, acid acetic), fenoli și zaharuri netransformate în alți componente. Faza organică are de obicei un conținut de oxigen mult mai mic decât faza apoasă și proprietăți fizice diferite, cum ar fi densitatea, polaritatea, sau alte proprietăți. Cele două faze sunt trecute pe traseul (17) în unitatea (8) unde sunt fizic separate, prin procedee de separare cunoscute, de aici se colectează bio-uleiul bogat în hidrocarburi (fluxul (9)), iar fracția apoasă prin fluxul (10). Bio-uleiul produs prin procedeul de piroliză a biomasei conform invenției, poate fi utilizat direct ca materie primă pentru rafinare sau poate fi amestecat în orice proporție cu petrol brut și acest amestec folosit ca materie primă pentru rafinare sau combustibil.

Exemple de realizare a invenției

Elementele de noutate semnificative pentru această invenție, față de ceea ce se cunoaște, se referă la :

- Modalitatea de așezare a stratului de catalizator în reactor, catalizator care asigură piroliza catalitică a vaporilor rezultati din procesul de piroliză a biomasei, și nu intervine în procesul de piroliză inițială a biomasei utilizată ca materie primă;
- Catalizatorul utilizat format din ZnO-Cr₂O₃ (în raportul Zn:Cr de 10:1) depus pe un oxid, în particular oxid de aluminiu (Al₂O₃);
- Materia primă utilizată formată din șrot de rapita, un deșeu cu un conținut ridicat în compuși organici oxigenați din care rezultă un bio-ulei deasemenea cu conținut ridicat în oxigen, conținut care prin piroliză catalitică a lui în stare de vapori este redus considerabil, îmbunătățind caracteristicile bio-uleiului rezultat.

Deoxigenarea vaporilor de piroliză rezultati din piroliză șrotului de rapita la diferite temperaturi.

Așa cum se prezintă în **figura 3** pentru deoxigenarea vaporilor de piroliză s-a utilizat un reactor de piroliză cu pat fix. Stratul superior din reactor (I) este format din biomasă (șrot de rapita), iar stratul inferior (II) este format din catalizator constând din ZnO-Cr₂O₃ depus pe Al₂O₃. Înainte de fiecare experiment, reactorul a fost spălat cu N₂ (gas) pentru a asigura atmosfera inertă în timpul procesului. Datorită modului în care sunt amplasate cele două straturi (de biomasă și catalizator), mai întâi are loc procesul de piroliză al biomasei și apoi vaporii rezultati sunt trecuți peste patul catalitic unde au loc reacții de deoxigenare și cracare. Produsii în stare de vapori rezultati sunt direcționați spre unitatea de separare (3) (Fig.2 și 3) și apoi prin următoarele unități până la separarea finală a produsilor. Catalizatorul ZnO-Cr₂O₃/Al₂O₃, înainte de utilizare a fost redus la temperatura de 550°C, timp de 90 minute, cu un amestec de 10%H₂ în argon. Procesul de piroliză s-a realizat în intervalul de temperatură 450-550°C.

7
E. I. I. I.
A



Atmosfera inertă în reactor a fost asigurată de gazul purtător (N_2), cu un debit de 150 mL/min. În vaporii rezultati după piroliza biomasei s-a identificat 2-metoxi-fenolul.

(a). În acest context, primele experimente s-au realizat prin trecerea de 2-metoxi-fenol peste patul catalitic la diferite temperaturi. Aceștia au suferit o reacție de deoxigenare. Componentii majoritari identificați după reacția de deoxigenare a 2-metoxi-fenolului sunt prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1.

Temp. (°C)	Conversie (%)	Produsi de piroliza (%)									
		Benzen	Toluen	Fenol	Crezoli	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	H ₂ O	Carbune
450	73.11	0.62	1.12	12.26	3.28	5.58	9.48	0.16	1.05	14.72	24.84
500	87.46	1.72	0.6	20.18	3.68	5.63	12.95	0.26	2.12	15.46	24.86
550	98.05	1.81	0.68	25.34	4.68	6.05	14.25	0.28	2.31	16.03	26.62

Prezența crezoliilor în produsele de reacție sunt rezultatul alchilării fenolului de către radicalii metil și alte grupe alchilice rezultate în timpul îndepărtării grupării metoxi din structura 2-metoxi-fenolului și constituie o dovadă că reacția de deoxigenare are loc la trecerea vaporilor peste patul catalitic.

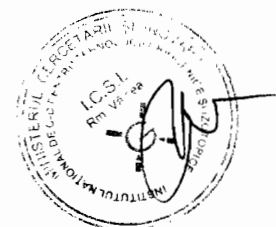
(b). În experimentele următoare s-a evaluat reacția de deoxigenare a vaporilor rezultati din piroliza shrotului de rapita în absența catalizatorului. Reactorul prezentat în figura 3 a fost dimensionat pentru introducerea a maximum 500 gr de biomasa mărunțită la particule cu dimensiunea ≤ 1 mm (asa cum se prezintă în Figura 1). În reactor au fost introduse 200 gr shrot de rapita la particule cu dimensiunea ≤ 1 mm. Temperatura de piroliza a fost de 550°C. Debitul gazului purtător poate fi în domeniul 100 -200 ml/min (s-a lucrat cu 150 ml/min). Gazul purtător, vaporii de piroliza și particulele de carbune antrenate parasesc reactorul prin partea de jos și intra în unitatea de separare (3) pentru îndepărtarea particulelor solide cu o eficiență de cel puțin 90%. Vaporii de piroliza și gazul purtător sunt direcționați în unitatea de răcire și condensare (4). Fracția lichidă este colectată în unitatea de separare (8). Fracția de necondensabilă (11) este colectată sau introdusă în unitatea (6) pentru activarea catalizatorului. Tabelul 2 prezintă datele rezultate din analiza de compoziție și elementală a shrotului de rapita, bio-uleiului și carbonului, produse rezultate din procesul de piroliza.

Tabelul 2.

	Shrot rapita	Bio-ulei	Carbune
	Compoziție (%)		
Compuși volatili	77.83	89.22	25.47
Carbon fix	17.96	10.45	67.87
Cenușă	0.39	0.04	4.38
HHV(MJ/kg)	25.41	26.76	24.32
	Analiza elementală		
Carbon	47.78	41.21	75.34
Hidrogen	6.38	7.18	3.31
Oxigen(prin diferență)	45.43	49.56	16.97
Azot	0.08	0.09	0.28
Sulf	0.01	0.01	0.02
Cenușă	0.32	1.94	4.07

Conținutul ridicat de carbon fix și conținutul scăzut de oxigen pentru carbunele rezultat indică faptul că piroliza a fost aproape completă. Analiza elementală pentru shrotul de rapita și bio-ulei arată date similare

8

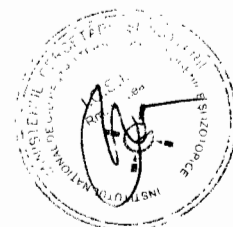
(c). In experimentele urmatoare s-a evaluat reactia de deoxigenare a vaporilor rezultati din piroliza shrotului de rapita in prezenta catalizatorului constand din (10:1)ZnO-Cr₂O₃/Al₂O₃. Inainte de utilizare catalizatorul a fost redus cu hidrogen, timp de 90 min , la temperatura de 550°C, utilizand pentru aceasta operatie un amestec de 10% H₂ in argon. Parametri de proces au fost identici cu cei utilizati in experimentele realizate fara utilizarea catalizatorului. In reactor au fost introduse 200 gr shrot de rapita la particule cu dimensiunea ≤ 1 mm. Temperatura de piroliza a fost de 550°C. Timpul de piroliza a fost de 30 minute. Debitul gazului purtator poate fi in domeniul 100 -200 ml/min (s-a lucrat cu 150 ml/min). Dupa piroliza au rezultat 50.76 gr bio-ulei si 20.31 gr carbune. Randamentul de gaz rezultat din procesul de piroliza a fost de 3 ori mai mare fata de randamentul de bio-ulei. In fractia gazoasa a rezultat o cantitate de hidrogen de 10 ori mai mare din procesul catalitic, comparativ cu cantitatea rezultata in fractia gazoasa din procesul non-catalitic, in timp ce cantitatea de CO a ramas neschimbata. Analiza bio-uleiului produs prin piroliza catalitica este prezentata in Tabelul 3.

Tabelul 3.

Analiza elementala(%)	Bio-ulei catalitic
Carbon	48.36
Hidrogen	6.68
Oxigen(prin diferenta)	9.18
Azot	0.10
Sulf	0.08
Cenusa	35.59

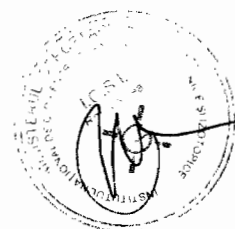
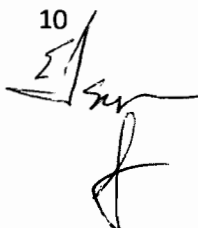
O reducere semnificativa in continutul de oxygen s-a determinat pentru bio-uleiul obtinut prin piroliza catalitica (Tabelul 3 , respectiv 9.18%), comparativ cu continutul de oxygen determinat pentru bio-uleiul obtinut prin piroliza non-catalitica (Tabelul 2, respectiv 49.56%). Aceste rezultate arata ca procentul de oxigen din bio-ulei poate fi substantial redus utilizand catalizatorul (10:1)ZnO-Cr₂O₃/Al₂O₃.

9
[Signature]



Revendicari

1. Proces catalitic de piroliză a biomasei constand in descompunerea materiei prime în condiții de piroliză, si in continuare piroliza vaporilor rezultati în prezența unui catalizator pentru a forma un flux de produși de piroliza (gaz, lichid, solid).
2. Procesul conform revendicării 1, în care materia prima, biomasa reziduala, cuprinde material ligninocelulozic;
3. Proces conform revendicării 1, în care materia prima utilizata este particularizata la shrot de rapita cu o dimensiune medie a particulelor de aproximativ 1 mm sau mai puțin;
4. Proces conform revendicării 1, în care catalizatorul este un agent de eliminare a oxigenului, regenerabil , rezistent la cenusa rezultata din procesul de piroliza si consta dintr-un amestec de oxid de zinc si oxid de crom in raportul Zn:Cr de 10:1, depus pe un suport, in particular Al_2O_3 si notat ca: $(10:1)ZnO-Cr_2O_3/Al_2O_3$.
5. Proces conform revendicării 1 in care temperatura de piroliza este in intervalul 450-550°C, debitul gazului purtator (azot) este in domeniul 100-200 ml/min, raportul biomasa/catalizator este in domeniul de la 1:1 pana la 3:1, iar reactorul este adaptat sa functioneze la o presiune de pana la 25 bar.
6. Proces conform revendicării 1 care include unitatea (1) pentru pregătirea biomasei brute pentru procesul de piroliză, inclusiv reducerea dimensiunii și uscarea biomasei , de unde biomasa pregătită este introdusa in unitatea de piroliză catalitică (2) în care are loc reacția de piroliză in doua etape, mai intai a biomasei si apoi a vaporilor rezultati, produsii de piroliză obtinuti sunt trecuti apoi in unitatea de o separare solid / vaporii (3) unde vaporii sunt separati și trimisi la o unitatea de condensare / colectare a vaporilor și solidului (4) in timp ce fractia solida incluzand catalizatorul și carbunele sunt directionati către o unitate de regenerare a catalizatorului (5), unde solidele din biomasă (de exemplu, cenușă, carbune) sunt indepartate iar catalizatorul este trimis către o unitate de reducere (6) pentru activare si preparare pentru reintroducerea în unitatea de piroliză catalitica a biomasei (2) sub formă de catalizator regenerat , in timp ce din unitatea de condensare a vaporilor (4) se colecteaza fractia lichida (17) care este trimisa la un separator de lichid (8) pentru separarea bio-uleiului (9) de fractia formata din apă și alte componente lichide (10), in timp ce produsul gazos rezultat din condensarea vaporilor(11) contine in mare parte CO_2 , CO , N_2 , H_2 , CH_4 , C_{2-7} este evacuat si poate fi adugata la gazul purtator (12) pentru a fi utilizat ca agent reductor pentru regenerarea si activarea catalizatorului in unitatea (6).



FIGURI



Figura 1. Shrot rapita-materia prima utilizata in procesul de piroliza: (a)-extrudate;
(b)-particole cu dimensiunea $\leq 1\text{mm}$;

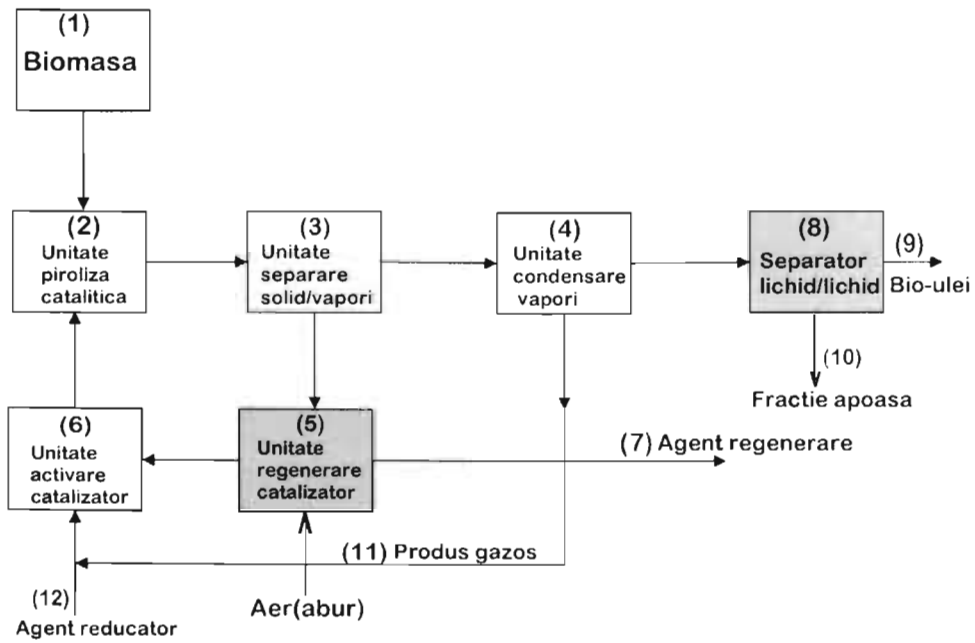


Figura 2. Diagrama bloc a procesului de piroliza catalitica, conform prezentei inventii

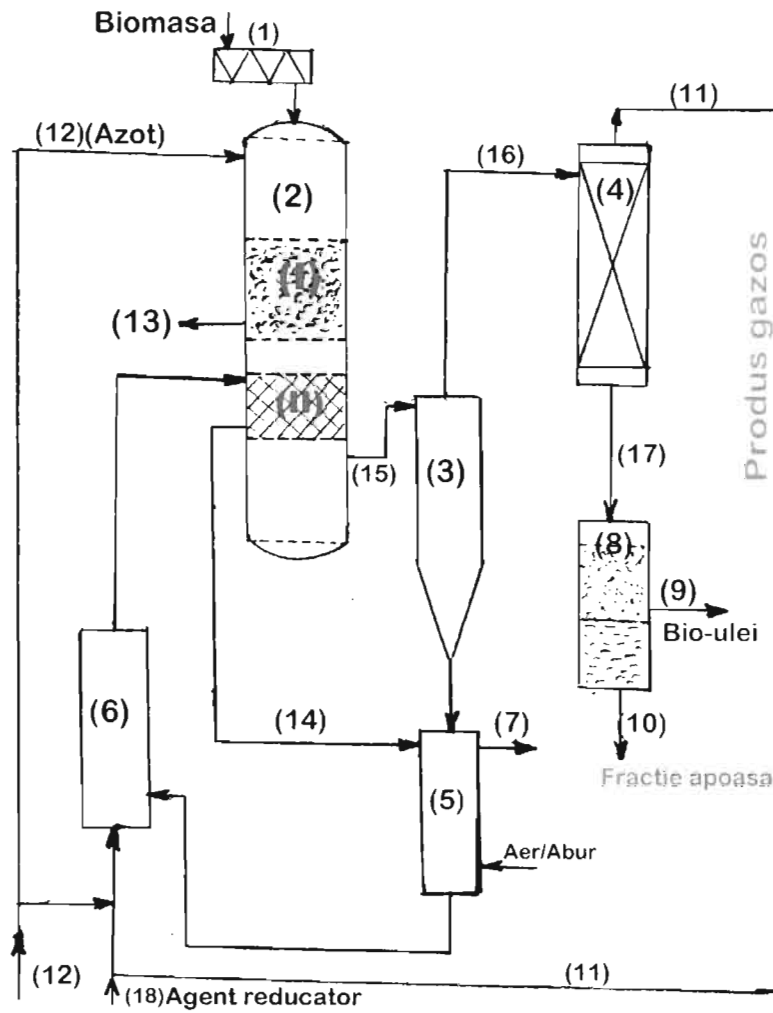


Figura 3. Schema de principiu a sistemului de piroliza catalitica a biomasei, conform prezentei inventii