



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00743**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2021** BOPI nr. **6/2021**

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

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE  
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR.UZINEI  
NR.4, OP RÂURENI, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**WO 2013134391 A1; WO 2014089131 A1**

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



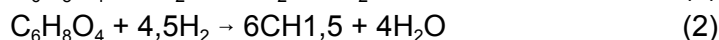
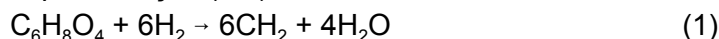
# RO 134504 B1

1            Prezenta invenție se referă la procesarea biomasei prin metode termochimice, în  
2 special la procesul de piroliză catalitică a biomasei pentru transformarea acesteia în bio-ulei  
3 brut cu un conținut scăzut de oxigen și care poate fi prelucrat în continuare și transformat în  
4 produși utili, cum ar fi, biocombustibil lichid și gaz bogat în hidrogen.

5            Pentru completarea sau chiar înlocuirea combustibililor convenționali, necesitate  
6 rezultată din scăderea rezervelor de petrol, combustibilii obținuți din surse regenerabile  
7 („biocombustibili”), sunt căutate și dezvoltate noi surse de materii prime și procese de  
8 prelucrare. Una din aceste surse este biomasa vegetală neexploată sub formă de material  
9 lignocelulozic. Această sursă neexploată este estimată în întreaga lume la miliarde de tone  
10 pe an [Prins Wolter ș.a. “*Progress in fast pyrolysis technology*”, *Topsoe Catalysis*  
11 *Forum 2010, Munkerupgaard, Denmark (Aug. 19-20, 2010)*; Antonakou E. ș.a.  
12 “*Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis*  
13 *for the production of bio-fuels and chemicals*,” *Fuel*, **85 (2006), 2202-2212**]. Deși  
14 procese cu tradiție sunt disponibile pentru transformarea conținutului de amidon din cereale  
15 în zahăr, care mai departe poate fi transformat în etanol, conversia materialului lignocelulozic  
16 la biocombustibil este mult mai dificilă. Piroliza este o opțiune de prelucrare termochimică  
17 pentru producerea de combustibili de transport lichizi din biomasă. Procesele de piroliză  
18 rapidă de biomasă au demonstrat că au un randament în produs lichid de aproximativ 70%,  
19 totuși, acest ulei de piroliză are o utilizare limitată dacă proprietățile lui nu sunt îmbunătățite  
20 [Antonakou E. ș.a. “*Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts*  
21 *in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals*,” *Fuel*, **85 (2006),**  
22 **2202-2212**; Bielansky P. ș.a. “*Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous*  
23 *FCC pilot plant*”, *Fuel Processing Technology*, **92 (2011), 2305-2311**]. Procesele actuale,  
24 comerciale de piroliză a biomasei sunt utilizate în principal pentru obținerea de produși  
25 chimici cu utilizare în special în industria alimentară. Utilizarea ca și combustibil a uleiului  
26 brut de piroliză este redusă și limitată. Piroliza biomasei este depolimerizarea termică a  
27 biomasei la temperaturi moderate, în absența adăugării de oxigen, proces care produce un  
28 amestec de produși (solid, lichid și gazos) în funcție de temperatura pirolizei și timpul de  
29 rezidență. Se pot obține producții de cărbune de până la 35% prin piroliza lentă, la  
30 temperatură scăzută, presiune ridicată și timp de rezidență mare. Piroliza rapidă este utilizată  
31 pentru a optimiza lichidul produs sub formă de ulei, cunoscut sub numele bio-ulei. Rata de  
32 încălzire ridicată și perioadele scurte de ședere permit piroliza rapidă a biomasei și  
33 minimizează cracarea vaporilor, optimizând randamentul produsului lichid cu o eficiență de  
34 aproximativ 70% în greutate. Bio-uleiul poate fi modernizat fie la sursă înainte de producție  
35 sau după formarea produsului lichid. În prezent, două metode de modernizarea sunt  
36 adaptate pornind de la procesul tradițional de prelucrare hidrocarburi. Aceste procese sunt  
37 cracarea bio-uleiului peste un catalizator acid solid și hidratare în prezență de hidrogen la  
38 presiune înaltă și un catalizator de hidrodesulfurare (HDS). Deși ambele procese au  
39 potențialul de a reduce conținutul de oxigen la un nivel dorit, un dezavantaj trebuie să fie  
40 precizat și anume că atât cracarea, cât și hidrotreatarea sunt însoțite de pierderea de hidrogen  
41 (sub formă de H<sub>2</sub>O) și carbon (sub formă de CO<sub>2</sub> sau CO) din bio-ulei. Hidrodeoxigenarea  
42 (HDO) se realizează la temperatura cuprinsă în intervalul (200 până la 450°C) și în prezența  
43 unui catalizator tipic de HDO, cel mai frecvent pe bază de CoMo sau NiMo. Pierderea de  
44 hidrogen ca apă în timpul hidrotatării scade considerabil conținutul de hidrogen din bio-ulei.  
45 Pentru a compensa acest lucru, hidrogenul este de obicei adăugat din exterior în timpul  
46 procesului la presiune ridicată (de exemplu peste 30 bari). Ca rezultat, cererea externă de  
47 hidrogen poate fi ridicată, de exemplu, calculată ca fiind de ordinul a 41 kg pe tonă de

# RO 134504 B1

biomasă. Deoarece hidrogenul este adăugat la procedeu cu un cost, un conținut de hidrogen atît 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 zeoliții (de exemplu, H-ZSM-5 și Zeolit-Y) [4-7] materiale mezoporoase precum MCM 41 și Al-MCM-41, și materiale heteropoliacide (HPA) [Bielansky P. ș.a. "*Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant*", *Fuel Processing Technology*, **92** (2011), 2305-2311].

Principalul dezavantaj asociat cu materialele heteropoliacide este că acestea sunt destul de solubile în solvenții polari și își pierd activitatea la temperatură ridicată, prin pierderea integrității structurale.

Un alt dezavantaj se referă la faptul că o parte din componenții 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-ulei duce, la dealuminizarea zeoliților 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 bază 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 biomă la produși finali și la îmbunătățirea bio-uleiului de piroliză, 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

# RO 134504 B1

1 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 zeoliții  
3 care au tendința de a suferi o dezactivare rapidă din cauza cocsului, duce la randamente  
relativ mari de hidrocarburi ușoare.

5 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  
7 pentru conversia biomasei în bio-ulei. În acest context, această invenție vine să rezolve  
această problemă tehnică.

9 Folosirea reacției de deshidratare pentru eliminarea oxigenului din bio-uleiul de  
piroliza (produsul principal al HDO și cracării peste catalizatori acizi) aceasta ar necesita  
11 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  
13 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  
15 pentru a obține un randament teoretic de 285 până la 370 L de biocombustibil pe tona de  
biomasă. O serie de analize arată că modernizarea bio-uleiului brut prin hidrotratare nu este  
17 atractivă din punct de vedere economic din cauza cererii mari de hidrogen. Se poate vedea,  
de asemenea, că probleme similare vor apărea la îmbunătățirea calității bio-uleiului brut și  
19 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  
21 conversiei biomasei și să determine o îmbunătățire a calității bio-uleiului.

Pentru a obține eficiența de conversie ridicată, un proces de piroliză catalitică a bio-  
23 masei care să deoxigeneze selectiv compușii oxigenați din compoziția biomasei, cu pierderi  
minime de hidrogen și carbon poate fi avantajos. Astfel, rămâne o necesitate în domeniu  
25 dezvoltarea de procese utile pentru transformarea biomasei în cantități ridicate de produși  
valoroși și/sau intermediari stabili și de calitate. Studii recente au detaliat potențialul de  
27 modernizare prin proces catalitic a bio-uleiului condensat în hidrocarburi din gama benzinei.

De exemplu, brevetul **US 2009/7578927**, descrie dezvoltarea unui procedeu de  
29 hidrotratare în două etape pentru a transforma bio-uleiul brut în benzină și motorină. Această  
brevet s-a concentrat pe separarea fracției de lignină pirolitică din bio-ulei, amestecând  
31 această fracție cu uleiuri vegetale și acizi grași liberi pentru a forma o suspensie, și apoi injec-  
tarea suspensiei într-un reactor unde are loc un proces de hidrotratare cu catalizatori de  
33 nichel. O altă opțiune este procesul de piroliză catalitică pentru a modifica catalitic compo-  
ziția bio-uleiului brut și a produșilor intermediari și pentru a îmbunătăți eficiența și calitatea.

35 Brevetul **US 2010/0105970** descrie piroliza catalitică utilizând trei tipuri de catalizatori.  
Procesul a constat mai întâi în amestecarea catalizatorului de bază cu biomasă într-o etapă  
37 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  
39 la prima etapă au fost direcționați într-un reactor cu un catalizator acid solid. Procesul a utili-  
zat în continuare un regenerat care funcționează la temperatura de până la 800°C pentru  
41 a arde depunerile de cocs de pe catalizator și care asigură și căldura procesului.

Brevetul **US 2009/0227823** descrie piroliza catalitică folosind zeoliți care sunt  
43 neactivați sau activați cu diferite metale. Piroliza 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.

45 Brevetul **WO 2009/018531** descrie utilizarea pirolizei catalitice pentru a converti  
selectiv fracțiunile de celuloză și hemiceluloză din biomasă la gaze și a valorifica lignina  
47 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%.

# RO 134504 B1

Brevetul <b>US 2011/0245489 A1</b> , prezintă o metodă de creștere a randamentului în timpul pirolizei biomasei, și de obținere de diferite fracții din bio-uleiul de piroliză.	1
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 piroliza clasică, ceea ce constituie un avantaj.	3 5 7
De asemenea, un alt avantaj se referă la faptul că un conținut redus de oxigen în bio-ulei preparat, conform prezentei invenții, asigură trecerea 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 de cocs, formarea de CO și CO <sub>2</sub> ), și prezenta invenție încearcă să soluționeze această problemă tehnică.	9 11 13 15 17
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 produșilor de piroliză înainte ca produșii de reacție să părăsească 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 hidredeoxigenare și de asemenea util pentru îndepărtarea oxigenului din vaporii de piroliză.	19 21 23 25 27 29
Prezenta invenție este descrisă mai jos în corelație cu fig. 1...3:	31
- fig. 1(a, b), este o imagine a biomasei reziduale (șrot de rapiță) utilizată ca materie primă în procesul de piroliză, dar se poate utiliza orice tip de biomasă sau biomasă reziduală;	33
- fig. 2, este o diagramă bloc a procesului de piroliză catalitică, conform prezentei invenții;	35
- fig. 3, prezintă schema de principiu a sistemului de piroliză catalitică.	
Prezenta invenție se referă la un proces de conversie a biomasei (biomasă 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 piroliză 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 piroliză rapidă) îl reprezintă materiale solubile în apă, care conțin oxigen.	37 39 41 43
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.	45 47

# RO 134504 B1

1           Materia primă, biomasa folosită, poate cuprinde o varietate de resurse ca de exemplu  
3 orice material rezidual de lignină care este separat de alte deșeuri și care nu este considerat  
5 periculos de către Agenția pentru Protecția Mediului și orice material celulozic solid, non-  
7 periculos, care este derivat din materiale reziduale de lemn, inclusiv deșeuri de paleți,  
9 deșeuri solide (gunoi), deșeuri de hârtie, deșeuri agricole, cereale, leguminoase, și alte pro-  
11 duse secundare sau reziduuri ale culturilor, deșeuri de animale sau plante care sunt cultivate  
13 exclusiv pentru a fi utilizate ca un combustibil (de exemplu: sorg, sălcii, plop, eucalipt, etc).  
15 În mod ideal, dimensiunea biomasei introdusă în reactor poate fi astfel încât ratele de  
17 transfer de căldură sunt suficient de mari pentru a maximiza producția de bio-ulei. De  
19 preferință costurile legate de reducerea dimensiunii și randamentul de bio-ulei trebuie să se  
21 compenseze. În anumite realizări ale procesului, particulele de biomasă pot avea o dimen-  
siune în intervalul 25-0,1mm, această mărime fiind selectată în funcție de tipul de biomasă  
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 produși de reacție având un conținut mai scăzut de oxigen în com-  
parație cu procesul de piroliză 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  
bază uscată. Eficiența conversiei carbonului poate fi descrisă ca și cantitatea de carbon  
conținută în bio-uleiul rezultat în comparație cu cantitatea de carbon din materialul inițial  
supus procesului de piroliză, definit cu formula:

23           Eficiența conversiei carbonului ( $\eta_c$ ) = (Masa de carbon în bio-ulei/Masa de carbon  
în biomasă) x 100

25           Conținutul redus de carbon duce la o reducere a cantității totale de biocombustibil  
27 care poate fi format din produșii de piroliză. Procesul de piroliză catalitică descris în prezenta  
invenție poate fi definit printr-o eficiență a conversie de carbon cuprinsă în domeniul aproxi-  
29 mativ 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 produșii de  
31 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, asi-  
gurând însă în același timp un bio-ulei rezultat definit prin proprietăți îmbunătățite ( conținut  
33 mai scăzut de oxigen, aciditate mai mică, stabilitate termică îmbunătățită și conținut mai  
scăzut de apă).

35           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  
37 unitatea de piroliză catalitică **2** în care are loc reacția de piroliză . Produșii de piroliză sunt  
trecuți în unitatea de separare solid/vapori **3** unde vaporii sunt separați și trimiși la o unitatea  
39 de condensare/colectare a vaporilor și solidului **4**. Frația solidă incluzând catalizatorul și  
cărbunele rezultat sunt trimise către o unitate de regenerare a catalizatorului **5**. În unitatea  
41 de regenerare, solidele din biomasă (de exemplu: cenușă, cărbune) sunt îndepartate iar  
catalizatorul este trimis către o unitate de reducere **6** pentru activare și preparare pentru  
43 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  
45 CO<sub>2</sub>. 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  
47 formată din apă și alte componente lichide **10**. Frația gazoasă rezultată din condensarea

# RO 134504 B1

vaporilor **11** conține în mare parte CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2-7</sub> este evacuată, sau poate fi adăugată la gazul purtător **12** și utilizată ca agent reducător 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 biomasă intră în zonă de de piroliză **1** unde are loc procesul de piroliză în condiții stabilite, cum ar fi temperatura, timpul de ședere, fluxul de gaz purtător, vaporii rezultați trec mai departe în zona **11** de piroliză și vin în contact cu catalizatorul în aceleași condiții de piroliză și la un raport catalizator/biomasă stabilit. 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 circa 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 sec, iar reacția de piroliză poate se efectuează 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 timpul pirolizei biomasei în hidrogen care generează un mediu reactiv pentru reacția de hidrodeoxigenare 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, produșii 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 cărbune) 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 cărbune de biomasă și cocs care se depun pe suprafața catalizatorului. Produsul primar de regenerare, CO<sub>2</sub> 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 părăsesc condensatorul **4** care poate fi completat cu un gaz purtător

# RO 134504 B1

1 suplimentar (de exemplu, CO și H<sub>2</sub>). Din separatorul **3** amestecul vaporilor de piroliză (în fază  
gazoasă) și a gazelor care au fost separate de fracțiunea solidă este direcționat pe traseul  
3 **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,  
5 aproximativ 40% până la aproximativ 99% apă) conținând și compuși organici solubili în apă  
precum acizi (de exemplu, acid acetic), fenoli și zaharuri netransformate în alți componenți.  
7 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  
9 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  
11 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  
13 petrol brut și acest amestec folosit ca materie primă pentru rafinare sau combustibil.

## *Exemple de realizare a invenției*

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

- 17 - modalitatea de așezare a stratului de catalizator în reactor, catalizator care asigură  
piroliză catalitică a vaporilor rezultați din procesul de piroliză a biomasei, și nu intervine în  
19 procesul de piroliză inițială a biomasei utilizată ca materie primă;
- catalizatorul utilizat format din ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (în raportul Zn:Cr de 10:1) depus pe un  
21 oxid, în particular oxid de aluminiu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- materia primă utilizată formată din șrot de rapiță, un deșeu cu un conținut ridicat în  
23 compuși organici oxigenați din care rezultă un bio-ulei, de asemenea cu conținut ridicat în  
oxigen, conținut care prin piroliză catalitică a lui în stare de vapori este redus considerabil,  
25 îmbunătățind caracteristicile bio-uleiului rezultat.

## *Deoxigenarea vaporilor de piroliză rezultați din piroliza șrotului de rapiță la diferite temperaturi*

27 Așa cum se prezintă în fig. 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  
29 rapiță), iar stratul inferior (II) este format din catalizator constând din ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depus pe  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Înainte de fiecare experiment, reactorul a fost spălat cu N<sub>2</sub> (gas) pentru a asigura  
31 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  
33 vaporii rezultați sunt trecuți peste patul catalitic unde au loc reacții de deoxigenare și cracare.  
35 Producții în stare de vapori rezultați sunt direcționați spre unitatea de separare **3** (fig. 2 și 3)  
și apoi prin următoarele unități până la separarea finală a produșilor. Catalizatorul ZnO-  
37 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, înainte de utilizare a fost redus la temperatura de 550°C, timp de 90 min, cu un  
amestec de 10% H<sub>2</sub> în argon. Procesul de piroliză s-a realizat în intervalul de temperatură  
39 450-550°C.

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

43 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.  
Componenții majoritari identificați după reacția de deoxigenare a 2-metoxi-fenolului sunt  
45 prezentați în tabelul 1.



*Tabelul 1*

Temp. (°C)	Conver sie (%)	Produși de piroliză (%)									
		Benzen	Toluen	Fenol	Crezoli	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	Cărbune
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 produșii 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 rezultați din piroliza șrotului de rapiță în absența catalizatorului. Reactorul prezentat în fig. 3 a fost dimensionat pentru introducerea a maximum 500 g de biomasă mărunțită la particule cu dimensiunea < 1 mm (așa cum se prezintă în fig. 1). În reactor au fost introduse 200 g șrot de rapiță la particule cu dimensiunea ≤ 1 mm. Temperatura de piroliză 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 piroliză și particule de cărbune antrenate părăsesc reactorul prin partea de jos și intră în unitatea de separare 3 pentru îndepărtarea particulelor solide cu o eficiență de cel puțin 90%. Vaporii de piroliză și gazul purtător sunt direcționați în unitatea de răcire și condensare 4. Frația lichidă este colectată în unitatea de separare 8. Frația de necondensabile 11 este colectată sau introdusă în unitatea 6 pentru activarea catalizatorului. Tabelul 2 prezintă datele rezultate din analiza de compoziție și elementală a șrotului de rapiță, bio-uleiului și cărbunelui, produși rezultați din procesul de piroliză.

*Tabelul 2*

	Șrot rapiță	Bio-ulei	Cărbune
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 diferența)	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

# RO 134504 B1

1 Conținutul ridicat de carbon fix și conținutul scăzut de oxigen pentru cărbunele  
rezultat indică faptul că piroliza a fost aproape completă. Analiza elementală pentru șrotul  
3 de rapiță și bio-ulei arată date similare.

5 c). În experimentele următoare s-a evaluat reacția de deoxigenare a vaporilor rezultați  
din piroliza șrotului de rapiță în prezența catalizatorului constând din (10:1) ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Înainte de utilizare catalizatorul a fost redus cu hidrogen, timp de 90 min, la temperatura de  
7 550°C, utilizând pentru această operație un amestec de 10% H<sub>2</sub> în argon. Parametrii de  
proces au fost identici cu cei utilizați în experimentele realizate fără utilizarea catalizatorului.  
9 În reactor au fost introduse 200 g șrot de rapiță la particule cu dimensiunea ≤ 1 mm.  
Temperatura de piroliză a fost de 550°C. Timpul de piroliză a fost de 30 min. Debitul gazului  
11 purtător poate fi în domeniul 100-200 ml/min (s-a lucrat cu 150 ml/min). După piroliză au  
rezultat 50,76 g bio-ulei și 20,31 g cărbune. Randamentul de gaz rezultat din procesul de  
13 piroliză a fost de 3 ori mai mare față de randamentul de bio-ulei. În fracția gazoasă a rezultat  
o cantitate de hidrogen de 10 ori mai mare din procesul catalitic, comparativ cu cantitatea  
15 rezultată în fracția gazoasă din procesul non-catalitic, în timp ce cantitatea de CO a rămas  
neschimbată. Analiza bio-uleiului produs prin piroliza catalitică este prezentată în tabelul 3.  
17

Tabelul 3

Analiza elementală (%)	Bio-ulei catalitic
Carbon	48,36
Hidrogen	6,68
Oxigen (prin diferență)	9,18
Azot	0,10
Sulf	0,08
Cenușă	35,59

27 O reducere semnificativă în conținutul de oxigen s-a determinat pentru bio-uleiul  
obținut prin piroliza catalitică (tabelul 3, respectiv 9,18%), comparativ cu conținutul de oxigen  
29 determinat pentru bio-uleiul obținut prin piroliza non-catalitică (tabelul 2, respectiv 49,56%).  
Aceste rezultate arată că procentul de oxigen din bio-ulei poate fi substanțial redus utilizând  
31 catalizatorul (10:1) ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# RO 134504 B1

## Revendicări

1. Procedeu de piroliză catalitică a biomasei pentru obținerea combustibililor care cuprinde etapele de mărunțire și uscare a biomasei, piroliza catalitică a acesteia în prezența unor catalizatori de oxizi metalici, separarea produșilor rezultați din reacția de piroliză pentru obținerea bio-uleiului și recuperarea catalizatorului care este regenerat și recirculat în proces, **caracterizat prin aceea că**, piroliza catalitică a biomasei are loc într-o primă etapă în absența catalizatorului urmată de o a doua etapă de piroliză a vaporilor rezultați din etapa precedentă în prezența unui catalizator pe bază de ameste de oxid de zinc și crom depus pe un suport de oxid de aluminiu. 1
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, materia primă, biomasa reziduală, cuprinde material ligninocelulozic; 3
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, materia primă utilizată este particularizată la șrot de rapiță cu o dimensiune medie a particulelor de aproximativ 1 mm sau mai mică; 5
4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, catalizatorul: ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este un agent de eliminare a oxigenului, regenerabil, rezistent la cenușa rezultată din procesul de piroliză și constă dintr-un amestec de oxid de zinc și oxid de crom în raportul Zn:Cr de 10:1, depus pe un suport, în particular Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 7
5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, temperatura de piroliză este în intervalul 450-550°C, debitul gazului purtător, azot, este în domeniul 100-200 ml/min, raportul biomasă/catalizator este în domeniul de la 1:1 până la 3:1, iar reactorul este adaptat să funcționeze la o presiune de până la 25 bar. 9
6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în unitatea (1) pentru pregătirea biomasei brute pentru procesul de piroliză, are loc reducerea dimensiunii și uscarea biomasei, de unde biomasa pregătită este introdusă în unitatea de piroliză catalitică (2) în care are loc reacția de piroliză în două etape, mai întâi a biomasei și apoi a vaporilor rezultați, produșii de piroliză obținuți sunt trecuți apoi în unitate de o separare solid/vapori (3) unde vaporii sunt separați și trimiși la o unitate de condensare/colectare a vaporilor și solidului (4) în timp ce fracția solidă incluzând catalizatorul și cărbunele sunt direcționați către o unitate de regenerare a catalizatorului (5), unde solidele din biomasa (de exemplu, cenușă, cărbune) 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, în timp ce din unitatea de condensare a vaporilor (4) se colectează fracția lichidă (17) care este trimisă la un separator de lichid (8) pentru separarea bio-uleiului (9) de fracția formată din apă și alte componente lichide (10), în timp ce produsul gazos rezultat din condensarea vaporilor (11) conține în mare parte CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2-7</sub> este evacuat și poate fi adugată la gazul purtător (12) pentru a fi utilizat ca agent reducător pentru regenerarea și activarea catalizatorului în unitatea (6). 11

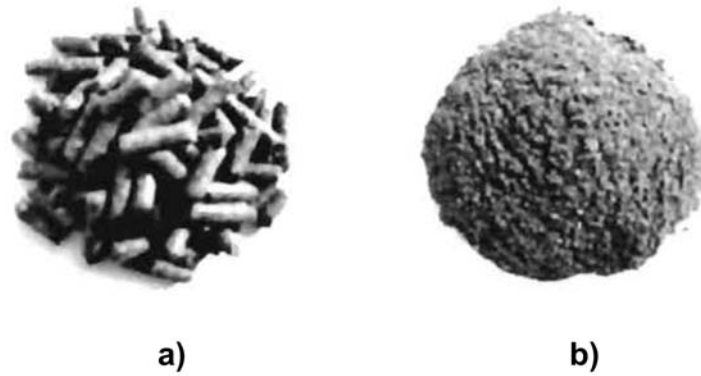


Fig. 1

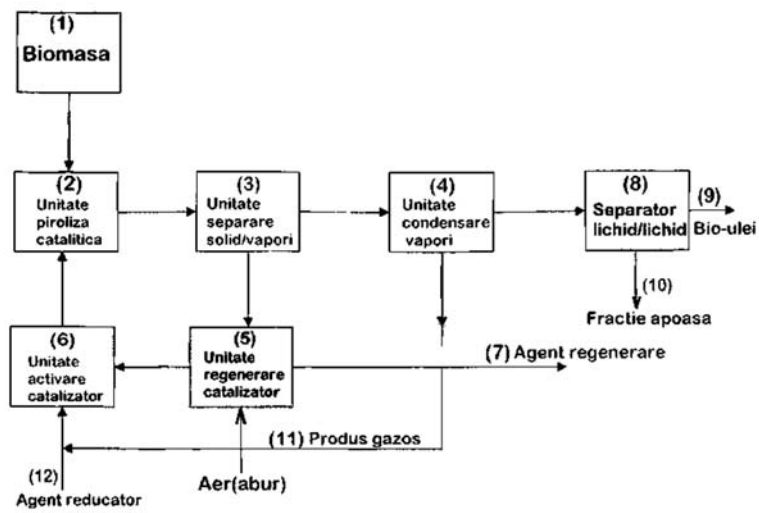


Fig. 2

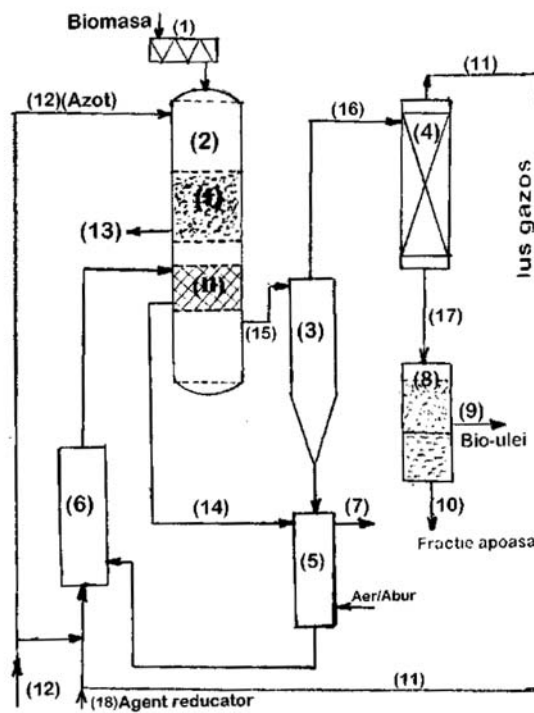


Fig. 3

