



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00819

(22) Data de depozit: 29/11/2019

(41) Data publicării cererii:  
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN  
PLOIEȘTI, BD. BUCUREȘTI NR. 39,  
PLOIEȘTI, PH, RO

(72) Inventatori:  
• VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,  
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,  
B, RO;

• BOMBOȘ MARIANA MIHAELA,  
CALEA CRÂNGAȘI NR.9, BL.5, ET.5, SC.I,  
AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• DOUKEH RAMI, STR.VICTORAȘ, NR.6,  
BL.18G, AP.1, PLOIEȘTI, PH, RO;  
• VASILIEVICI GABRIEL, STR.AZURULUI  
NR.3, BL.114 A, SC.A, ET.8, AP.158,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BOMBOȘ DORIN, CALEA CRÂNGAȘI  
NR.9, BL.5, ET.5, AP.30, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• OPRESCU ELENA EMILIA,  
ALEEA PROFESORILOR NR.6, BL.37 C,  
SC.C, AP.46, PLOIEȘTI, PH, RO;  
• CĂLIN CĂTĂLINA,  
STR.EROU CĂLIN CĂTĂLIN, NR.11, BL.C,  
SC.B, AP.37, PLOIEȘTI, PH, RO

(54) CATALIZATOR PE BAZĂ DE Mo ȘI PROCEDEU  
DE PIROLIZĂ LENTĂ A BIOMASEI PE ACEST CATALIZATOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator pe bază de Mo și la un procedeu de piroliză lentă a biomasei utilizând acest catalizator, valorificarea biomasei având ca scop obținerea de bio - ulei și gaze combustibile. Catalizatorul conform invenției este de tip Mo sulfurizat depus pe un suport zeolitic și se obține prin precipitarea heptamolibdatului de amoniu dintr-o soluție apoasă cu acid sulfuric diluat, în prezența unui zeolit natural în stare pulverulentă, la un raport masic heptamolibdat de amoniu: zeolit de 1: 1...20, urmată de un tratament hidrotermal cu un tiol alifatic la un raport molar heptamolibdat de amoniu: tiol de 1: 1...10, la o temperatură de

150...400°C și o presiune a hidrogenului cuprinsă între 5...200 atm. Procedeu de obținere a bio - uleiului conform invenției se realizează prin piroliza lentă a biomasei la temperaturi cuprinse între 250...550°C, la o presiune cuprinsă între 1...200 atm și o durată a procesului de 10...600 min, în prezența unei cantități de catalizator de Mo cuprinsă între 0,1...5,0% procente în greutate față de cantitatea de biomasă.

Revendicări: 2  
Figuri: 2



## CATALIZATOR PE BAZA DE Mo SI PROCEDEU DE PIROLIZA LENTA A BIOMASEI PE ACEST CATALIZATOR

Inventia se refera la un catalizator pe baza de Mo si un procedeu de piroliza lenta a biomasei realizat pe acest catalizator. Se cunosc numeroase procedee de valorificare a biomasei prin procese de cracare in scopul obtinerii de bio-ulei si gaze combustibile. Piroliza biomasei s-a realizat cu scopul producerii de bio-ulei care apoi este de regula conditionat / hidrotratat pentru obtinerea de combustibili sau componente de combustibili.

US Patent **10,155,908** descrie un catalizator care este utilizat pentru piroliza catalitică a biomasei. Catalizatorul contine o matrice pe baza unui suport și a unui oxid de metal selectat dintre tungsten, crom, cobalt, molibden, nichel și combinații ale acestora. Procesul de piroliză catalitică, favorizeaza obtinerea de compusi lichizi, stabili cu un conținut scăzut de oxigen, care pot fi rafinați pentru a produce combustibili lichizi.

In US Patent **8,853,477** este prezentat un procedeu de piroliza catalitică a biomasei la hidrocarburi cu un continut redus de compusi oxigenati folosind un zeolit de aluminosilicat de tip UZM-39 care contine metale din grupa 1, grupa 2, grupa 3 sau din seria lantanidelor. Catalizatorul propus favorizează o reacție de deoxigenare transformând compusii oxigenati în hidrocarburi și eliminând oxigenul sub formă de oxizi de carbon și apă.

In US Patent **8,969,599** este propus un catalizator zeolitic și un procedeu de reducere a continutului de cocs rezultat la piroliza catalitică a biomasei. Invenția propune un catalizator pentru piroliza rapidă catalitică cuprinzând un zeolit HZSM-5 in care este încorporat ceriu. Invenția propune, de asemenea, un procedeu pentru reducerea formării de cocs în timpul pirolizei catalitice rapide a biomasei folosind HZSM-5, în care este încorporat ceriu.

US Patent **9,944,857** descrie un procedeu pentru transformarea biomasei într-un lichid oxigenat care poate fi rafinat pentru a produce amestecuri de hidrocarburi. Acesta este un procedeu de piroliză catalitică a biomasei în care este utilizat un catalizator de deoxigenare în condiții de piroliză. Produsul obtinut este un bio-ulei având un conținut scăzut de oxigen care poate fi supus unor etape ulterioare, cum ar fi separarea și / sau condensarea pentru a purifica bio-uleiul.

US Patent **10,173,207** descrie un procedeu prin care un catalizator care este utilizat în piroliza catalitică, rapida a biomasei este regenerat prin oxidare și spălare cu un lichid pentru a îndepărta mineralele și a restabili activitatea și selectivitatea acestui catalizator la hidrocarburi aromatice.





Catalizatorii pentru piroliza biomasei propusi in brevetele mentionate, prezinta dezavantaje generate de valoarea ridicata a temperaturii de realizare a procesului de piroliza care favorizeaza formarea preferentiala a gazelor cracate, de formare a cocsului care dezactiveaza catalizatorul si respectiv de toxicitatea ridicata a unor compusi identificati in compozitia bio-uleiului obtinut prin acest proces, precum hidrocarburile aromatice. De asemenea procedeele de cracare a biomasei propuse in brevetele mentionate decurg de regula prin piroliza rapida, proces care favorizeaza formarea preponderenta a cocsului si a gazelor de cracare in detrimentul fractiei lichide.

**Problema tehnica pe care o rezolva inventia** consta in retetarea unui catalizator care sa favorizeze realizarea procesului de cracare a biomasei prin piroliza lenta a biomasei la temperaturi mai reduse si la un timp de reactie mai mare. Catalizatorul propus este de tip Mo sulfurizat depus pe un suport catalitic cu caracter acid, in forma pulverulenta, precum zeoliti naturali cu un continut ridicat de clinoptilolit.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca:

- propune un catalizator cu activitate ridicata in procesul de piroliza a biomasei care permite realizarea procesului de piroliza la o temperatura mai scazuta, diminuand formarea cocsului si a gazelor de cracare;
- utilizeaza un catalizator de piroliza a biomasei in forma pulverulenta care favorizeaza obtinerea unui randament ridicat in fractia lichida de bio-ulei cu o aromaticitate scazuta si cu un continut redus de compusi oxigenati.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

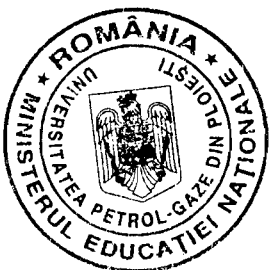
- propune un suport catalitic ieftin care contribuie la imbunatatirea aciditatii catalizatorului folosit la piroliza biomasei;
- propune un catalizator de Mo sulfurizat depus pe un suport catalitic pulverulent pentru piroliza lenta a biomasei;
- propune o metoda optima de preparare a catalizatorului de Mo sulfurizat depus pe un suport catalitic pulverulent;
- propune realizarea procesului de cracare a biomasei prin piroliza catalitica lenta care favorizeaza obtinerea unui randament superior in fractie lichida de bio-ulei;
- propune realizarea procesului de cracare a biomasei prin piroliza in prezenta unui catalizator care reduce continutul in compusi oxigenati in fractia de bio-ulei;
- propune un catalizator de Mo sulfurizat care permite valorificarea diferitelor tipuri de biomasa care prezinta un raport masic larg intre celuloza si lignina;



- fractia de bio-ulei obtinuta conform procedului propus nu contine compusi toxici;
- produsii secundari rezultati in procesul de piroliza, cocsul si gazele de cracare se obtin cu randamente scazute si nu polueaza mediul;
- catalizatorul uzat va fi recuperat din faza apoasa si prezinta un continut ridicat in fertilizanti valorosi precum Mo (molibdenul este un oligoelement esential pentru enzimele care fixeaza azotul in culturile leguminoase) si zeolitul natural, ceea ce il recomanda a fi utilizat in procesul de fertilizare;
- procedeul de piroliza este viabil din punct de vedere economic, prin eliminarea etapelor de deoxigenare a bio-uleiului;

Agricultura produce cantitati mari de deseuri sub forma de gunoi de animale, ramuri, tulpini, tulpini si paie. Aceste deseuri au fost, de regula, returnate in mediul inconjurator. Schimbarea tehnologiilor de productie au facut ca aceste deseuri sa nu mai fie folosite la fabricarea de ingrasamant si astfel, datorita volumului enorm al acestor deseuri, prin depozitarea acestor deseuri s-au agravat problemele de poluare. Procedecele clasice de procesare a acestor deseuri precum hidroliza si digestia anaeroba prezinta mai multe inconveniente: randament scazut in produse valoroase, un continut ridicat in compusi oxigenati, obtinerea unor produse secundare care polueaza mediul, etc.

Preocuparea pentru diminuarea poluarii mediului precum si cresterea accelerata a pretului resurselor energetice clasice s-a concretizat in aplicarea unor tehnologii noi de prelucrare a acestor bioresurse. Astfel procedee clasice aplicate pana recent la prelucrarea produselor petroliere precum cracarea termica, piroliza sau hidrocracarea reprezinta o varianta atractiva de prelucrare a biomasei. Realizarea proceselor de cracare termica a biomasei prezinta dezavantajul obtinerii unui bio-ulei cu un continut ridicat in compusi oxigenati, compusi cu o putere calorica scazuta, cu o volatilitate mai redusa si cu o solubilitate ridicata in apa. Cheltuielile ridicate de purificare precum si caracteristicile neconforme pentru prepararea de combustibili lichizi fac neatractiva aceasta varianta de procesare a biomasei. Eliminarea acestor dezavantaje s-a realizat prin aplicarea unor procedeele de piroliza catalitica rapida, procedee care decurg la valori relativ mari ale temperaturii de operare si timpi de reactie redusi, favorizand obtinerea unui bio-ulei cu un continut mai scazut in oxigen. Dezavantajul acestor procedee consta in cresterea randamentului in gaze cracate in detrimentul fractiei lichide. De asemenea, depunerile de cocs sunt mai insemnate si inrautatesc transferul termic, contribuind la cresterea cheltuielilor energetice.



Adoni

Procedeul de prelucrare a biomasei propus in aceasta cerere de brevet decurge printr-un proces de piroliza catalitica lenta, la valori mai scazute ale temperaturii de reactie si la un timp de contact mai ridicat. Prin utilizarea unui catalizator cu o aciditate optima, precum catalizatorul de tip Mo sulfurizat, procesul de piroliza nu va mai decurge prin mecanism radicalic ci se va realiza preferential printr-un mecanism carbocationic. Astfel concentratia speciilor active in procesul de cracare creste, contribuind la imbunatatirea eficientei procesului. In consecinta randamentul in fractia lichida de bio-ulei va creste, in timp ce randamentul in gaze cracate se va diminua. De asemenea formarea cocsului va fi inhibata de prezenta apei la concentratii mai mari. Formarea apei in urma acestui proces de piroliza catalitica este determinata de eficienta ridicata a catalizatorului de Mo sulfurizat, aciditatea optima a acestuia favorizand reactiile de deoxigenare a compusilor oxigenati formati in urma procesului de cracare a biomasei. Astfel, prin deoxigenarea compusilor oxigenati formati in procesul de piroliza a biomasei se formeaza hidrocarburi si apa. Aceasta apa formata in proces nu va afecta activitatea catalizatorului de Mo sulfurizat pentru ca aciditatea acestuia nu se diminueaza in prezenta apei, inasa va contribui in mare masura la optimizarea raportului intre aciditatea Bronsted si aciditatea Lewis a retelei polimerice a Mo sulfurizat.

Prin aplicarea acestui procedeu se diminueaza si cheltuielile de prelucrare a bio-uleiului obtinut. Astfel, un continut redus in compusi oxigenati al bio-uleiului va diminua solubilitatea acestuia in apa si va favoriza indepartarea apei din fractia lichida rezultata in urma pirolizei prin decantare.

Catalizatorul de Mo sulfurizat s-a obtinut prin precipitarea heptamolibdatului de amoniu din solutia apoasa cu o solutie apoasa de acid sulfuric, in prezenta zeolitului natural pe baza de clinoptilolit in stare pulverulenta, urmata de hidrotatarea cu un tiol alifatic cu 2-15 atomi de carbon in molecula, in prezenta de hidrogen la o temperatura de 150-400 °C si la o presiune a hidrogenului de 5-200 atm.

Procedeul propus in cererea de brevet se poate aplica la orice tip de biomasa, dupa ce aceasta a fost conditionata. Conditionarea consta in macinarea uscata sau umeda a biomasei la dimensiuni mai mici de 1 mm, urmata de stabilizarea suspensiei in vederea omogenizarii acesteia. In acest scop se adauga lipide si substante tensioactive la concentratii de 0.5-5%, precum alcooli etoxilati, ulei de ricin etoxilat, esteri ai acizilor grasi cu sorbitol, etoxilati, etc., de regula in amestec.

Piroliza biomasei in prezenta catalizatorului pe baza de Mo sulfurizat s-a realizat in sistem discontinuu intr-o autoclava prevazuta cu sistem de agitare, la o temperatura de 250 °C si o presiune de 1...200 atm. si o durata a procesului de 10-600 minute sub o perna de



Adoni

inert. Concentratia catalizatorului in amestecul reactant a fost de 0.1-10 % fata de amestecul reactant. Prezenta catalizatorului pe baza de Mo sulfurizat a favorizat cracarea biomasei si a diminuat formarea de precursori ai cocsului in timpul procesului de piroliza. Conversia biomasei este totala, astfel nu mai este necesara o etapa de indepartare a materiei prime nereactionata. Continutul bio-uleiului in compusi oxigenati este scazut ceea ce favorizeaza separarea usoara a fazei apoase, astfel incat cheltuielile de productie sunt diminuate. Indepartarea fazei apoase rezultate din procesul de piroliza se realizeaza prin decantare in vasul de stocare.

Se dau in continuare 3 exemple de realizare a inventiei:

### EXEMPLUL 1

Intr-o autoclava de 600 mL, prevazut cu agitator tip ancora, supapa de siguranta reglata la 200 bar si sistem automat de reglare a temperaturii, se introduc 95 g zeolit natural pe baza de clinoptilolit (tuf vulcanic de la *Mirșid*), 25 g heptamolibdat de amoniu tetrahidrat si 70 g apa. Se dozeaza sub agitare o solutie apoasa 1N de acid sulfuric pana la o valoare a pH-ului de 4 si apoi se adauga 35 g 1-dodecantiol. Se adauga hidrogen la o presiune de 65 atm iar apoi amestecul se incalzeste pana la temperatura de 300 °C, apoi acesta se mentine la temperatura constanta sub agitare la o turatie de 500 rot/min., timp de 6 ore, dupa care se raceste, apoi se descarca gazele prin barbotare intr-o solutie apoasa de hidroxid de sodiu. Catalizatorul de Mo sulfurizat depus pe zeolit natural s-a recuperat prin filtrarea fazei apoase.

### EXEMPLUL 2

Intr-o autoclava de 500 mL, prevazut cu agitator tip ancora, supapa de siguranta reglata la 200 bar si sistem automat de reglare a temperaturii, se introduc sub perna de azot 300 g suspensie de digestat de la fabricarea biogazului, conditionat prin macinare uscata si redispersat in suspensie apoasa in prezenta de lipide si a uleiului de ricin etoxilat la o concentratie de 5% fata de suspensie, si 3 g catalizator de Mo sulfurizat, preparat in exemplul 1. Amestecul de reactie se incalzeste pana la temperatura de 400 °C, apoi acesta se mentine la temperatura constanta sub agitare la o turatie de 500 rot/min., timp de 8 ore, dupa care se raceste iar faza lichida se introduce intr-un vas separator. Se recupereaza faza organica si se cantitativaza. Au obtinut 33 g bio-ulei a carui cromatograma este prezentata in figura 1.



Adoni

**EXEMPLUL 3**

Intr-o autoclava de 500 mL, prevazut cu agitator tip ancora, supapa de siguranta reglata la 200 bar si sistem automat de reglare a temperaturii, se introduc sub perna de azot 300 g suspensie de digestat de la fabricarea biogazului, conditionat prin macinare uscata si redispersat in suspensie apoasa in prezenta de lipide si a esterilor sorbitolului cu acizi grasi etoxilat, Tween 80, la o concentratie de 5% fata de suspensie, si 5 g catalizator de Mo sulfurizat, preparat in exemplul 1. Amestecul de reactie se incalzeste pana la temperatura de 430 °C, apoi acesta se mentine la temperatura constanta sub agitare la o turatie de 500 rot/min., timp de 5 ore, dupa care se raceste iar faza lichida se introduce intr-un vas separator. Se recupereaza faza organica si se cantareste. S-au obtinut 28 g bio-ulei a carui cromatograma este prezentata in figura 2.



CATALIZATOR PE BAZA DE MOLIBDEN SI PROCEDEU DE PIROLIZĂ LENTA A BIOMASEI  
PE ACEST CATALIZATOR

REVENDICARI

1. Catalizator de tip Mo sulfurizat depus pe un suport zeolitic, **caracterizat prin aceea ca** se obtine prin precipitarea heptamolibdatului de amoniu dintr-o solutie apoasa cu acid sulfuric diluat, in prezenta unui zeolit natural in stare pulverulenta, la un raport masic heptamolibdat de amoniu : zeolit de 1:1...20, urmata de un tratament hidrotermal cu un tiol alifatic la un raport molar heptamolibdat de amoniu : tiol de 1 : 1...10, la o temperatura de 150...400°C si o presiune a hidrogenului de 5...200 atm.
2. Procedeu de obtinere a bio-uleiului prin piroliza lenta a biomasei, **caracterizat prin aceea ca** decurge la temperaturi de 250 ...550 °C, presiune de 1...200 atm. si o durata a procesului de 10-600 min, in prezenta catalizatorului de Mo definit la revendicarea 1, la o concentratie de 0,1...5,0 % gr. fata de biomasa.





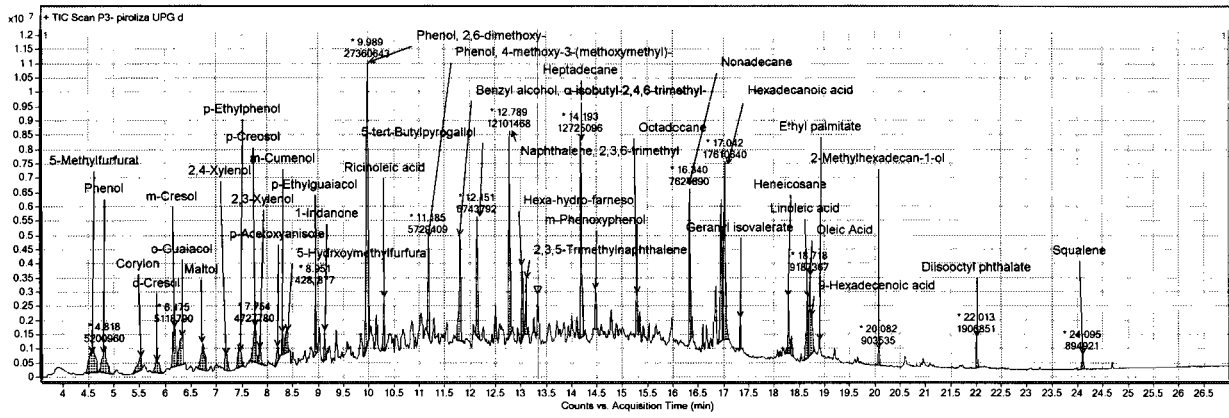


Fig. 1. Cromatograma uleiului pirolitic rezultat la piroliza unei suspensii de biomasa la temperatura de 400 °C

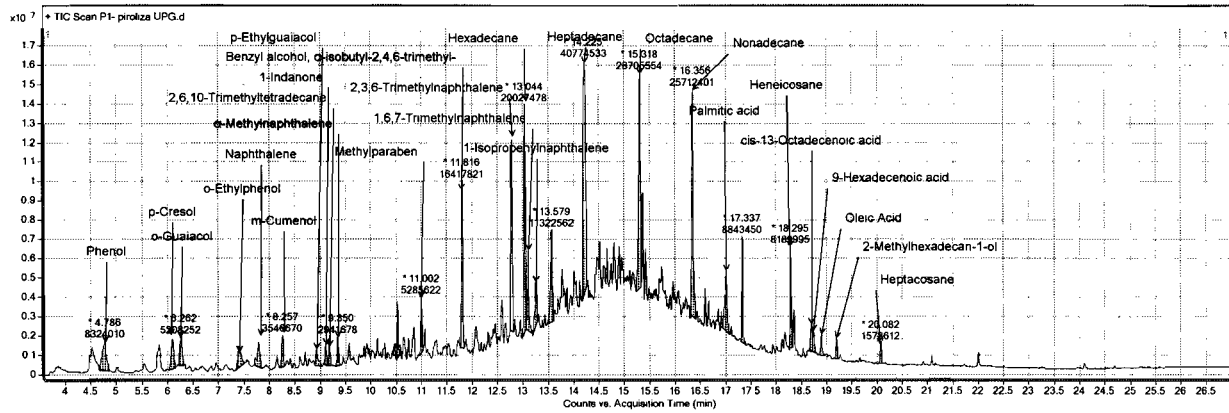
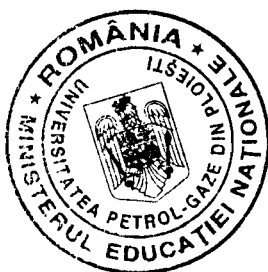


Fig. 2. Cromatograma uleiului pirolitic rezultat la piroliza unei suspensii de biomasa la temperatura de 430 °C



*Adoh*