



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00819**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2021** BOPI nr. **11/2021**

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

(73) Titular:

- **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- US 10155908; US 8969599; US 8853477;**
- US 9944857**

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



RO 134949 B1

1 Invenția se referă la un catalizator pe bază de Mo și un procedeu de piroliză lentă a
2 biomasei realizat pe acest catalizator. Se cunosc numeroase procedee de valorificare a
3 biomasei prin procese de cracare în scopul obținerii de bio-ulei și gaze combustibile. Piroliza
4 biomasei s-a realizat cu scopul producerii de bio-ulei care apoi este de regulă
5 condiționat/hidrotratat pentru obținerea de combustibili sau componente de combustibili.

6 Este cunoscut din brevetul **US 10155908 (B2)** un catalizator care este utilizat pentru
7 piroliza catalitică a biomasei care conține o matrice pe baza unui suport și a unui oxid de
8 metal selectat dintre tungsten, crom, cobalt, molibden, nichel și combinații ale acestora,
9 procesul de piroliză catalitică, favorizează obținerea de compuși lichizi, stabili cu un conținut
10 scăzut de oxigen, care pot fi rafinați pentru a produce combustibili lichizi.

11 De asemenea, sunt cunoscute din brevetul **US 8969599 (B2)** un catalizator zeolitic
12 și un procedeu de reducere a conținutului de cocs rezultat la piroliza catalitică a biomasei,
13 catalizatorul pentru piroliza rapidă catalitică cuprinzând un zeolit HZSM-5 în care este
14 încorporat ceriu. De asemenea, un procedeu pentru reducerea formării de cocs în timpul
15 pirolizei catalitice rapide a biomasei folosind HZSM-5, în care este încorporat ceriu.

16 Este cunoscut din brevetul **US 8609910 (B1)** un procedeu de piroliză catalitică a
17 biomasei la hidrocarburi cu un conținut redus de compuși oxigenați folosind un zeolit de
18 aluminosilicat de tip UZM-39 care conține metale din grupa 1, grupa 2, grupa 3 sau din seria
19 lantanidelor. Catalizatorul propus favorizează o reacție de deoxigenare transformând
20 compușii oxigenați în hidrocarburi și eliminând oxigenul sub formă de oxizi de carbon și apă.

21 Este cunoscut din brevetul **US 9944857 (B2)** un procedeu pentru transformarea
22 biomasei într-un lichid oxigenat care poate fi rafinat pentru a produce amestecuri de hidro-
23 carburi, în care este utilizat un catalizator de deoxigenare în condiții de piroliză. Produsul
24 obținut este un bio-ulei având un conținut scăzut de oxigen care poate fi supus unor etape
25 ulterioare, cum ar fi separarea și/sau condensarea pentru a purifica bio-uleiul.

26 Catalizatorii pentru piroliza biomasei menționați prezintă dezavantaje generate de
27 valoarea ridicată a temperaturii de realizare a procesului de piroliză care favorizează
28 formarea preferențială a cocsului care dezactivează catalizatorul și respectiv de toxicitatea
29 ridicată a unor compuși identificați în compoziția bio-uleiului obținut prin acest proces,
30 precum hidrocarburile aromatice. De asemenea procedeele de cracare a biomasei propuse
31 decurg de regulă prin piroliza rapidă, proces care favorizează formarea preponderentă a
32 cocsului și a gazelor de cracare în detrimentul fracției lichide.

33 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unui catalizator care
34 sa favorizeze realizarea procesului de cracare a biomasei prin piroliza lentă a biomasei la
35 temperaturi mai reduse și la un timp de reacție mai mare.

36 Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că:

37 - propune un catalizator cu activitate ridicată în procesul de piroliză a biomasei care
38 permite realizarea procesului de piroliză la o temperatură mai scăzută, diminuând formarea
39 cocsului și a gazelor de cracare;

40 - utilizează un catalizator de piroliză a biomasei în formă pulverulentă care
41 favorizează obținerea unui randament ridicat în fracția lichidă de bio-ulei cu o aromaticitate
42 scăzută și cu un conținut redus de compuși oxigenați.

43 Invenția prezintă următoarele avantaje:

44 - propune un suport catalitic ieftin care contribuie la îmbunătățirea acidității
45 catalizatorului folosit la piroliza biomasei;

46 - propune un catalizator de Mo sulfurizat depus pe un suport catalitic pulverulent
47 pentru piroliza lentă a biomasei;

RO 134949 B1

- propune o metodă optimă de preparare a catalizatorului de Mo sulfurizat depus pe un suport catalitic pulverulent;	1
- propune realizarea procesului de cracare a biomasei prin piroliza catalitică lentă care favorizează obținerea unui randament superior în fracție lichida de - bio-ulei;	3
- propune realizarea procesului de cracare a biomasei prin piroliză în prezența unui catalizator care reduce conținutul în compuși oxigenați în fracția de bio-ulei;	5
- propune un catalizator de Mo sulfurizat care permite valorificarea diferitelor tipuri de biomasa care prezintă un raport masic larg între celuloza și lignina;	7
- fracția de bio-ulei obținută conform procedurii propusă nu conține compuși toxici;	9
- produșii secundari rezultați în procesul de piroliză, cocsul și gazele de cracare se obțin cu randamente scăzute și nu poluează mediul;	11
- catalizatorul uzat va fi recuperat din faza apoasă și prezintă un conținut ridicat în fertilizanți valoroși precum Mo (molibdenul este un oligoelement esențial pentru enzimele care fixează azotul în culturile leguminoase) și zeolitul natural, ceea ce îl recomandă a fi utilizat în procesul de fertilizare;	13
- procedeul de piroliză este viabil din punct de vedere economic, prin eliminarea etapelor de deoxigenare a bio-uleiului;	15
Agricultura produce cantități mari de deșeuri sub formă de gunoi de animale, ramuri, tulpini și paie. Aceste deșeuri au fost, de regulă, returnate în mediul înconjurător. Schimbarea tehnologiilor de producție au făcut ca aceste deșeuri să nu mai fie folosite la fabricarea de îngrășământ, datorită volumului enorm al acestor deșeuri, prin depozitare s-au agravat problemele de poluare. Procedeul clasic de procesare a acestor deșeuri precum hidroliza și digestia anaerobă prezintă mai multe inconveniente: randament scăzut în produse valoroase, un conținut ridicat în compuși oxigenați, obținerea unor produse secundare care poluează mediul etc.	17
Preocuparea pentru diminuarea poluării mediului precum și creșterea accelerată a prețului resurselor energetice clasice s-a concretizat în aplicarea unor tehnologii noi de prelucrare a acestor bioresurse. Astfel procedee clasice aplicate până recent la prelucrarea produselor petroliere precum cracarea termică, piroliza sau hidrocracarea reprezintă o variantă atractivă de prelucrare a biomasei. Realizarea proceselor de cracare termică a biomasei prezintă dezavantajul obținerii unui bio-ulei cu un conținut ridicat în compuși oxigenați, compuși cu o putere calorică scăzută, cu o volatilitate mai redusă și cu o solubilitate ridicată în apă. Cheltuielile ridicate de purificare precum și caracteristicile neconforme pentru prepararea de combustibili lichizi fac neatractivă această variantă de procesare a biomasei. Eliminarea acestor dezavantaje s-a realizat prin aplicarea unor procedee de piroliză catalitică rapidă, procedee care decurg la valori relativ mari ale temperaturii de operare și timpi de reacție reduși, favorizând obținerea unui bio-ulei cu un conținut mai scăzut în oxigen. Dezavantajul acestor procedee constă în creșterea randamentului în gaze cracate în detrimentul fracției lichide. De asemenea, depunerile de cocs sunt mai însemnate și înrăutățesc transferul termic, contribuind la creșterea cheltuielilor energetice.	19
Procedeul de prelucrare a biomasei conform invenției decurge printr-un proces de piroliză catalitică lentă, la valori mai scăzute ale temperaturii de reacție și la un timp de contact mai ridicat. Prin utilizarea unui catalizator cu o aciditate optimă, precum catalizatorul de tip Mo sulfurizat, procesul de piroliză nu va mai decurge prin mecanism radicalic ci se va realiza preferențial printr-un mecanism carbocationic. Astfel concentrația speciilor active în procesul de cracare crește, contribuind la îmbunătățirea eficienței procesului. În consecință randamentul în fracția lichidă de bio-ulei va crește, în timp ce randamentul în gaze cracate se va diminua. De asemenea formarea cocsului va fi inhibată de prezența apei la concentrații	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 134949 B1

1 mai mari. Formarea apei în urma acestui proces de piroliză catalitică este determinată de
2 eficiența ridicată a catalizatorului de Mo sulfurizat, aciditatea optimă a acestuia favorizând
3 reacțiile de deoxigenare a compușilor oxigenați formați în urma procesului de cracare a
4 biomasei. Astfel, prin deoxigenarea compușilor oxigenați formați în procesul de piroliză a
5 biomasei se formează hidrocarburi și apă. Această apă formată în proces nu va afecta
6 activitatea catalizatorului de Mo sulfurizat pentru că aciditatea acestuia nu se diminuează în
7 prezența apei, însă va contribui în mare măsură la optimizarea raportului între aciditatea
8 Bronsted și aciditatea Lewis a rețelei polimerice a Mo sulfurizat.

9 Prin aplicarea acestui procedeu se diminuează și cheltuielile de prelucrare a bio-
10 uleiului obținut. Astfel, un conținut redus în compuși oxigenați al bio-uleiului va diminua
11 solubilitatea acestuia în apă și va favoriza îndepărtarea apei din fracția lichidă rezultată în
12 urma pirolizei prin decantare.

13 Catalizatorul de Mo sulfurizat conform invenției s-a obținut prin precipitarea
14 heptamolibdatului de amoniu din soluția apoasă cu o soluție apoasă de acid sulfuric, în pre-
15 zența zeolitului natural pe bază de clinoptilolit în stare pulverulentă, urmată de hidrotatarea
16 cu un tiol alifatic cu 2-15 atomi de carbon în moleculă, în prezență de hidrogen la o tempe-
17 ratură de 150-400°C și la o presiune a hidrogenului de 5-200 atm.

18 Procedul conform invenției se poate aplica la orice tip de biomasă, după ce aceasta
19 a fost condiționată. Condiționarea constă în măcinarea uscată sau umedă a biomasei la
20 dimensiuni mai mici de 1 mm, urmată de stabilizarea suspensiei în vederea omogenizării
21 acesteia. În acest scop se adaugă lipide și substanțe tensioactive la concentrații de 0,5-5%,
22 precum alcoolii etoxilați, ulei de ricin etoxilat, esteri ai acizilor grași cu sorbitol, etoxilați etc,
23 de regulă în amestec.

24 Piroliza biomasei în prezența catalizatorului pe bază de Mo sulfurizat s-a realizat în
25 sistem discontinuu într-o autoclavă prevăzută cu sistem de agitare, la temperaturi de
26 250...550C, presiune de 1...200 atm și o durată a procesului de 10-600 min, sub o pernă de
27 inert. Concentrația catalizatorului în amestecul reactant a fost de 0,1-10% față de amestecul
28 reactant. Prezența catalizatorului pe bază de Mo sulfurizat a favorizat cracarea biomasei și
29 a diminuat formarea de precursori ai cocsului în timpul procesului de piroliză. Conversia
30 biomasei este totală, astfel nu mai este necesară o etapă de îndepărtare a materiei prime
31 nereacționată. Conținutul bio-uleiului în compuși oxigenați este scăzut ceea ce favorizează
32 separarea ușoară a fazei apoase, astfel încât cheltuielile de producție sunt diminuate,
33 îndepărtarea fazei apoase rezultate din procesul de piroliză se realizează prin decantare în
34 vasul de stocare.

35 Se dau în continuare 3 exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

37 Într-o autoclava de 600 mL, prevăzută cu agitator tip ancoră, supapa de siguranță
38 reglată la 200 bar și sistem automat de reglare a temperaturii, se introduc 95 g zeolit natural
39 pe bază de clinoptilolit (tuf vulcanic de la Mirșid), 25 g heptamolibdat de amoniu tetrahidrat
40 și 70 g apă. Se dozează sub agitare o soluție apoasă 1N de acid sulfuric până la o valoare
41 a pH-ului de 4 și apoi se adaugă 35 g 1-dodecantiol. Se adaugă hidrogen la o presiune de
42 65 atm iar apoi amestecul se încălzește până la temperatura de 300°C, apoi acesta se
43 menține la temperatura constantă sub agitare la o turație de 500 rot/min, timp de 6 h, după
44 care se răcește, apoi se descarcă gazele prin barbotare într-o soluție apoasă de hidroxid de
45 sodiu. Catalizatorul de Mo sulfurizat depus pe zeolit natural s-a recuperat prin filtrarea fazei
46 apoase.

RO 134949 B1

Exemplul 2

Într-o autoclavă de 500 mL, prevăzută cu agitator tip ancoră, supapa de siguranță reglată la 200 bar și sistem automat de reglare a temperaturii, se introduc sub perna de azot 300 g suspensie de digestat de la fabricarea biogazului, condiționat prin măcinare uscată și redispersat în suspensie apoasă în prezența de lipide și a uleiului de ricin etoxilat la o concentrație de 5% față de suspensie, și 3 g catalizator de Mo sulfurizat, preparat în exemplul 1. Amestecul de reacție se încălzește până la temperatura de 400°C, apoi acesta se menține la temperatura constantă sub agitare la o turație de 500 rot/min, timp de 8 h, după care se răcește iar faza lichidă se introduce într-un vas separator. Se recuperează faza organică și se cântărește. S-au obținut 33 g bio-ulei a cărui cromatogramă este prezentată în fig. 1.

Exemplul 3

Într-o autoclavă de 500 mL, prevăzută cu agitator tip ancoră, supapa de siguranță reglată la 200 bar și sistem automat de reglare a temperaturii, se introduc sub pernă de azot 300 g suspensie de digestat de la fabricarea biogazului, condiționat prin măcinare uscată și redispersat în suspensie apoasă în prezența de lipide și a esterilor sorbitolului cu acizi grași etoxilat, Tween 80, la o concentrație de 5% față de suspensie, și 5 g catalizator de Mo sulfurizat, preparat în exemplul 1. Amestecul de reacție se încălzește până la temperatura de 430°C, apoi acesta se menține la temperatură constantă sub agitare la o turație de 500 rot/min, timp de 5 h, după care se răcește iar faza lichidă se introduce într-un vas separator. Se recuperează faza organică și se cântărește. S-au obținut 28 g bio-ulei a cărui cromatograma este prezentată în fig. 2.

RO 134949 B1

Revendicări

1

3

1. Catalizator de tip Mo sulfurizat depus pe un suport zeolitic, **caracterizat prin aceea că**, se obține prin precipitarea heptamolibdatului de amoniu dintr-o soluție apoasă cu acid sulfuric diluat, în prezența unui zeolit natural pe bază de clinoptilolit 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 de 5...200 atm.

5

7

9

2. Procedeu de obținere a bio-uleiului prin piroliza lentă a biomasei realizat pe catalizatorul definit conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, se realizează în sistem discontinuu într-o autoclavă prevăzută cu sistem de agitare, la temperaturi de 250...550C, presiune de 1...200 atm și o durată a procesului de 10...600 min, sub o pernă de gaz inert la o concentrație de catalizator în amestecul reactant de 0,1-10% față de amestecul reactant, urmată de răcirea amestecului de reacție și separarea produsului finit.

11

13

(51) Int.Cl.

B01J 23/16 (2006.01);

B01J 23/70 (2006.01)

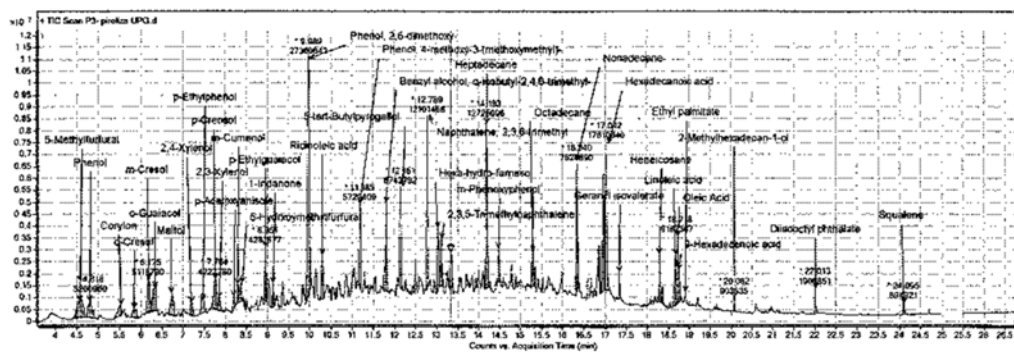


Fig. 1

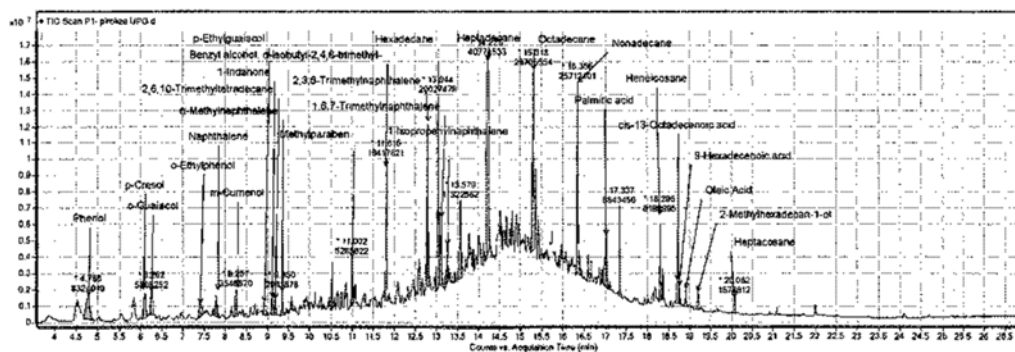


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 519/2021