

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00082

(22) Data de depozit: 01/03/2021

(41) Data publicării cererii:  
30/07/2021 BOPI nr. 7/2021

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI  
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• PĂTRAȘCU MARIANA,  
STR.POET ION MINULESCU, NR.39, ET.1,  
AP.8, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• MĂRCULESCU COSMIN, STR.TURDA,  
NR.122, BL.39, ET.3, AP.100, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• BOLDOR DORIN, 1560 STEPHENS AVE,  
BATON ROUGE, LOUISIANA, US

(74) Mandatar:  
MIHAELA TEODORESCU &  
PARTNERS-INTELLECTUAL PROPERTY  
OFFICE S.R.L., STR.VIORELE, NR.51,  
BL.37, SC.2, AP.63, P.O. BOX 53-202,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A STRUCTURILOR POROASE  
DE BIOCĂRBUNE ÎMBUNĂTĂȚITE PRIN TRATAMENT  
CATALITIC ASISTAT DE MICROUNDRE AL BIOCĂRBUNELUI  
ȘI INSTALAȚIE PENTRU APLICAREA ACESTUI PROCEDEU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a structurilor poroase de biocărbune îmbunătățite prin tratament catalitic asistat de microundre și la o instalație pentru aplicarea procedeeului, structurile poroase de biocărbune fiind utilizate pentru obținerea de catalizatori, pentru reducerea particulelor poluante, pentru tratarea apelor uzate, la remedierea solului, și în alte aplicații asemenea. Procedeu conform invenției cuprinde următoarele etape: aplicarea microundrelor unui amestec de reacție care cuprinde biocărbune și un catalizator zeolitic de tip HZSM - 5M<sup>nt</sup>, unde M reprezintă un metal tranzițional ales dintre Co, Ni, Fe, Ag, Au, Pt și Ti, la un raport greutate cărbune/catalizator cuprins între 10: 1 și 15: 1, într-un reactor plasat într-o cavitate de microundre monomod sau multimod, la presiune normală sub o atmosferă de gaz inert de N<sub>2</sub>, Ar, CO sau CO<sub>2</sub>, până la atingerea unei temperaturi cuprinse între 200...500°C, transferul de energie de la sursa de microundre la amestecul de reacție fiind optimizat astfel încât puterea reflectată să atingă o valoare minimă de 1W, urmată de răcirea amestecului de reacție urmată de separarea biocărbunelui tratat de catalizator. Instalația conform invenției este constituită dintr-o cavitate de microundre prevăzută cu un sistem de reglare și acordare, manual

sau automat, precum și de un sistem de acordare fină, cavitatea fiind conectată la un generator de microundre solid state cu frecvența de 2,45 GHz sau 915 MHz, prevăzută cu sistem izolator, asistat de un software COMSOL Multiphysics pentru stabilirea condițiilor de frontieră optime.

Revendicări: 5

Figuri: 18

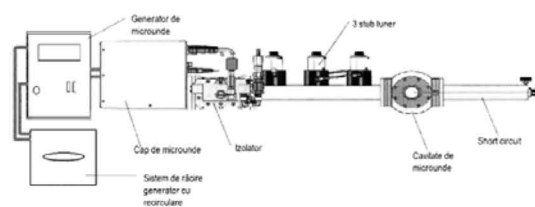


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**Procedeu de obținere a structurilor poroase de biocărbune, îmbunătățite prin tratament catalitic asistat de microunde al biocărbunelui și instalație pentru aplicarea acestui procedeu**

Invenția se referă la un procedeu de obținere a structurilor poroase de biocărbune, îmbunătățite, prin prelucrarea biocărbunelui, printr – un tratament termic de încălzire asistat de microunde, la diferite frecvențe, în prezența catalizatorilor zeolitici, de tip HZSM – 5  $M^{n+}$ , unde  $M^{n+}$  reprezintă componenta metalică și o instalație pentru aplicarea acestui procedeu în care biocărbunele provine din piroliza diferitelor tipuri de biomasă de natură vegetală, obținută prin diferite metode de prelucrare a acesteia.

Invenția este utilă în mod particular pentru obținerea unor microstructuri particulare, controlate, de biocărbune, cu porozitate și suprafață specifică mare și o distribuție uniformă a volumului porilor, utilizate pentru obținerea de catalizatori, pentru reducerea particulelor poluante  $MP_{2.5-10}$ , pentru captarea produselor utilizate la tratamentul semințelor și alte aplicații precum tratarea apelor uzate, remedierea solului și alte aplicații ce presupun un control riguros al produselor finite.

Biocărbunele este un material poros bogat în carbon obținut prin tratament termic și/sau termochimic al biomasei. Suprafața specifică și porozitatea sunt proprietăți fizice importante ale biocărbunelui, jucând un rol crucial în multe aplicații, cum ar fi tratarea apelor uzate, remedierea solului și multe altele. Pe de altă parte, transformarea și utilizarea biomasei prezintă un interes energetic și ecologic fundamental. Compoziția materiei prime a biomasei și temperatura de piroliză sunt principalii factori care influențează proprietățile produsului final. Se sugerează că biomasa lignocelulozică este un candidat remarcabil, pentru acest tip de aplicații. Mai mult, în procesele clasice, temperaturile moderate cuprinse între 400-700°C sunt potrivite pentru dezvoltarea structurii porilor. Îmbunătățiri suplimentare se pot realiza prin tratamente suplimentare. Activarea chimică este cel mai utilizat și mai eficient mod de a modifica suprafața și porozitatea biocărbunelui. Îmbunătățirea poate fi realizată și prin utilizarea altor metode de tratament, cum ar fi: acoperirea cu materiale carbonice, frezarea cu bile și funcționalizarea (L. Leng, Q.Xiong, L. Yang, Science of the total environment, Vol. 763, 144204, 2021).

Biocărbunele poate fi folosit ca suport, pentru catalizatorii pe bază de nanoparticule, cum ar fi cele ale metalelor tranziționale: Fe, Ag, Ni, Pd, etc., compoziții bimetalice

precum Ru /Re, Fe/Ni etc. și oxizi metalici precum  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc., crescând reactivitatea sistemului, minimizând consumarea rapidă a catalizatorilor și permițând refolosirea acestora. Aceste materiale pot fi utilizate în procese de degradare a contaminanților din sistemele apoase, sol și sedimente, reacții de reformare a gudronului și sinteza substanțelor chimice fine (R.P. Lopes, D. Astruc, *Coordination Chemistry Review*, Vol. 426, 213585, 2021).

Încălzirea cu microunde a fost considerată un candidat excelent pentru grafitizarea eficientă din punct de vedere energetic a cărbunelui. Mai multe studii au descris încălzirea materialelor pe bază de carbon folosind microunde, de exemplu, pentru regenerarea cărbunelui activ (C. O. Ania, J. A. Menendez, J. B. Parra and J. J. Pis, *Carbon*, 2004, 42, 1383–1387) sudură de nanotuburi de carbon/compozite polimerice (R. Xie, J. Wang, Y. Yang, K. Jiang, Q. Li and S. Fan, *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 72, 85–90) și exfoliate de grafit (Y. Geng, Q. B. Zheng and J. K. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011, 11, 1084–1091). Cu toate acestea grafitizarea completă prin simpla încălzire cu microunde, încă nu a fost realizată. În plus, mecanismul de încălzire cu microunde a cărbunelui nu a fost pe deplin elucidat. Mecanismul de încălzire cu microunde poate varia, în funcție de proprietățile materialului absorbant de energie. Deși relaxarea dielectrică este responsabilă pentru încălzirea moleculelor polare, de exemplu apa, un mecanism de încălzire foarte diferit funcționează în solide bogate în electroni, precum metale, datorită electronilor liberi, sau materiale carbonice solide, datorită electronilor  $\pi$ . S-a propus ca polarizarea interfacială, adică polarizarea Maxwell – Wagner – Sillars (MWS), să fie considerat principalul mecanism în timpul încălzirii cu microunde a materialelor solide din carbon (T. Kim, J. Lee and K. H. Lee, *Carbon letters*, 2014, 15, 15–24).

Deși încălzirea cu microunde a fost raportată anterior în termeni de transformare a pulberilor de carbon amorfe, metoda completă de grafitizare/modificare a structurii amorfe și cristaline a acestora se realizează prin adăugarea de catalizatori.

Structura poroasă, morfologia porilor și proprietățile porilor biocărbunelui pot fi influențate de tratamente termice și/sau chimice pentru obținerea unor caracteristici finale ce afectează natura acestora în funcție de aplicația finală vizată. De exemplu, s – a acordat o atenție deosebită controlului proprietăților materialelor carbonice poroase, cum este biocărbunele, în conjuncție cu controlul și regulatorii de creștere ai plantelor și vegetației în agricultură. Lehmann (Lehmann, Cap. 12, p.207, 2006), un

pionier al cercetărilor legate de biocărbune, nota că, variabilitatea și inconsistența proprietăților biocărbunelui generează proprietăți impredictibile acestor materiale, iar beneficiile anticipate pot fi greu de controlat (US 10,023,503 B2).

Pentru conversia biocărbunelui rezultat din procesele de piroliză a biomasei în reactivi biogenici cu conținut ridicat de carbon au fost dezvoltate procese, sisteme și aparate pentru obținerea acestor materiale în scopul reducerii emisiilor de CO<sub>2</sub>. Utilizarea carbonului biogenic pentru îmbunătățirea carburanților poate contribui și la reducerea SO<sub>2</sub> și a vaporilor de Hg, în comparație cu carburanții clasici utilizați pentru producerea energiei. Procesele pentru obținerea acestor materiale sunt complete în absența agenților de oxidare (aer și O<sub>2</sub>), pot avea loc în prezența aditivilor. În funcție de condițiile de operare, de exemplu temperatură de proces scăzută și timp de rezidență crescut al vaporilor, crește randamentul de producție al carbonului. Gazul inert pentru crearea unei atmosfere controlate, poate fi N<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Procesul poate avea loc în regim continuu, semicontinuu sau staționar. Aditivii selectați pot fi din categoria acizilor, bazelor, matale sau oxizi metalici, hidroxizi metalici sau săruri, de exemplu NaOH, KOH, MgO, HBr, HCl, silicat de sodiu, permanganat de potasiu, Mg, Al, Ni, Cr, Si, Ce, Mo, P, W, V, clorură de fier, bromură de fier și/sau combinații ale acestora (US 10,889,775 B2).

Pentru dezvoltarea instalației de tratamente catalitice asistate de microunde ale biocărbunelui rezultat din piroliza biomasei am investigat mecanismul de încălzire cu microunde a pulberilor de biocărbune pe baza fenomenelor de polarizare MWS și încălzire ohmică "*joule heating*". În conformitate cu datele din literatura de specialitate, în timpul încălzirii la microunde, biocărbunele își modifică factorul de pierdere dielectrică ( $\epsilon''$ ) datorită fenomenelor de polarizare guvernate de teoria MWS. Acest fenomen este monitorizat experimental prin puterea medie absorbită de materialul expus în câmpul electromagnetic, care este direct proporțională cu factorul efectiv de pierdere dielectrică al materialului - acesta constă din diverse fenomene de polarizare și componentele de conducție specifice încălzirii în câmp de microunde. Prin urmare, dacă polarizarea MWS este responsabilă pentru încălzirea cu microunde a pulberilor de biocărbune, factorul de pierdere dielectric calculat pe baza polarizării MWS ar trebui să aibă o valoare similară sau mai mare decât factorul de pierdere dielectrică al materialelor susceptibile la microunde, deoarece carbonul prezintă fenomene extreme de încălzire sub acțiunea acestui tip de radiații. Modelul matematic și numeric pentru

proiectarea designului cavității de microunde au fost realizate cu ajutorul platformei software de simulare COMSOL Multiphysics.

Procedeele cunoscute care vizează obținerea de structuri grafitizate în câmp de microunde, constau în amestecarea cărbunelui amorf cu săruri metalice – catalizator, într – un reactor de cuarț, în atmosferă inertă și cu control al temperaturii și expunerea la o putere de microunde cuprinsă între 1000 W și 1400 W, în condiții normale de presiune. Temperatura de proces este de 1000°C, iar timpul de iradiere este cuprins între 30 și 60 minute.

Dezavantajele procedeelelor cunoscute constau în faptul că sunt necesare temperaturi înalte și o durată mare de tratament.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea unor structuri poroase de biocărbune cu distribuții uniforme ale volumului porilor și a suprafeței specifice, în timp redus de reacție și la temperaturi mai scăzute de reacție precum și realizarea unei instalații pentru aplicarea procedurii de obținere a acestor structuri poroase de biocărbune.

S-a descoperit că, catalizatorii zeolitici conținând metal ales dintre metalele tranziționale de tipul Co, Ni, Fe, Ag, Au, Pt, Ti, prezintă proprietăți deosebite față de alți catalizatori, având o selectivitate specifică pentru producția de piroliză.

În mod surprinzător s-a găsit că utilizarea unui catalizator zeolitic de tip HZSM 5- $M^{n+}$  în procedeul prezentei invenții conduce la rezultate neașteptate privind obținerea structurilor poroase de biocărbune cu proprietăți morfologice și distribuție controlată a porilor.

Prezenta invenție are ca obiect un procedeu nou și instalația de obținere a structurilor poroase de biocărbune, printr-un tratament termic în câmp de microunde, în prezența unui catalizator zeolitic de tip HZSM 5 –  $M^{n+}$ , cu performanțe ridicate din punct de vedere al structurii, distribuției, morfologiei și proprietăților porilor biocărbunelui astfel tratat, prin reducerea substanțială a temperaturii și a duratei procedurii, la cele două frecvențe industriale admise de 2.45 GHz și 915 MHz.

Procedeul de obținere a structurilor poroase de biocărbune îmbunătățite prin tratament catalitic asistat de microunde al biocărbunelui conform invenției, cuprinde următoarele etape:

- aplicarea de microunde unui amestec de reacție care cuprinde biocărbune și un catalizator zeolitic de tip HZSM-5M<sup>n+</sup>, unde M reprezintă un metal tranzițional ales dintre Co, Ni, Fe, Ag, Au, Pt, Ti, la un raport în greutate biocărbune:catalizator de la 10:1 până la 15 : 1 într-un reactor plasat într-o cavitate de microunde monomod sau o cavitate multimod, la presiune normală, sub atmosferă de gaz inert ales dintre N<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>, până la atingerea unei temperaturii cuprinse în intervalul 200...500°C, transferul de energie de la sursa de microunde la amestecul de reacție fiind optimizat astfel încât puterea reflectată să atingă o valoare minimă de 1 W, urmată de
- răcirea amestecului de reacție și separarea biocărbunelui tratat rezultat, de catalizator.

Procedeul se poate desfășura în regim continuu, semicontinuu sau discontinuu și poate fi calibrat pentru fiecare dintre frecvențele industriale admise de microunde, respectiv 2.45 GHz și 915 MHz.

Timpul de reacție este de maxim 30 minute.

Biocărbunele utilizat conform invenției poate proveni din procesele de piroliză a biomasei de natură vegetală cum ar fi fag, plop, salcie, plante tehnice, floră spontană, deșeuri celulozice, dar nu se limitează numai la acestea, unde piroliza este realizată la temperaturi cuprinse în intervalul 500...950°C.

Instalație pentru aplicarea procedurii de obținere a structurilor poroase de biocărbune îmbunătățite prin tratament catalitic asistat de microunde al biocărbunelui conform invenției cuprinde o cavitate de microunde, prevăzută cu un sistem de reglare și acordare, manual sau automat precum și un sistem de acordare fină, conectată la un generator de microunde solid state de frecvență 2.45 GHz sau 915 MHz prevăzută cu un sistem izolator, asistat de un software COMSOL Multiphysics pentru stabilirea condițiilor de frontieră optime.

Procedeul și instalația pentru aplicarea procedurii de tratare catalitică asistată de microunde ale biocărbunelui rezultat din piroliza biomasei, conform invenției, prezintă o serie de avantaje întrucât că este un procedeu selectiv, eficient energetic, ecologic și extrem de rapid iar instalația este modulară și versatilă.

De asemenea, procedeul și instalația pentru aplicarea procedeului are avantajul că poate fi dimensionat și aplicat industrial prin utilizarea celor două tipuri de frecvențe industriale de microunde de 2.45 GHz și 915 MHz, și poate fi adaptată pentru procedee în regim continuu, semicontinuu sau discontinuu. Totodată, separarea catalizatorului de masa de biocărbune este o operațiune simplă, iar catalizatorul poate fi reutilizat pentru tratamente succesive.

Prezenta invenție este în continuare ilustrată cu referire la următoarele figuri:

**Fig. 1** Reprezentarea schematică a instalației pentru tratarea catalitică asistată de microunde a biocărbunelui rezultat din piroliza biomasei

**Fig.2** Pierderea de masă a probelor de biocărbune de fag în timpul tratamentelor termice la microunde pentru cele trei probe obținute la diferite temperaturi de piroliză: 500<sup>0</sup>C, 600<sup>0</sup>C, 700<sup>0</sup>C

**Fig.3** Comportamentul termic al probelor de biocărbune de fag în câmp de microunde în funcție de temperatura de piroliză la care au fost obținute

**Fig.4** Analiza FT – IR a probelor de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 500<sup>0</sup>C, (a) – proba expusă la microunde, (b) – proba netratată la microunde

**Fig.5** Analiza FT – IR a probelor de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 600<sup>0</sup>C, (a) – proba expusă la microunde, (b) – proba netratată la microunde

**Fig.6** Analiza FT – IR a probelor de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 700<sup>0</sup>C, (a) – proba expusă la microunde, (b) – proba netratată la microunde

**Fig.7** Izoterma lineară a probei de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 500<sup>0</sup>C, tratat ulterior în câmp de microunde ( "+" adsorbție, " o " desorbție)

**Fig. 8** Dimensiunea porilor și analiza volumului porilor prin metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a probei de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 500<sup>0</sup>C, tratat ulterior în câmp de microunde

**Fig. 9** Diagrama diferențială dintre dimensiunea și volumul porilor a probei de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 500<sup>0</sup>C, tratat ulterior în câmp de microunde

**Fig.10** zoterma lineară a probei de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 600<sup>0</sup>C, tratat ulterior în câmp de microunde ( "+" adsorbție, " o " desorbție)

**Fig. 11** Dimensiunea porilor și analiza volumului porilor prin metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a probei de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 600°C, tratat ulterior în câmp de microunde

**Fig. 12** Diagrama diferențială dintre dimensiunea și volumul porilor a probei de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 600°C, tratat ulterior în câmp de microunde

**Fig.13** Izoterma lineară a probei de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 700°C, tratat ulterior în câmp de microunde ( "+" adsorbție, " o " desorbție)

**Fig.14** Dimensiunea porilor și analiza volumului porilor prin metoda Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a probei de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 700°C, tratat ulterior în câmp de microunde

**Fig.15** Diagrama diferențială dintre dimensiunea și volumul porilor a probei de biocărbune de fag obținut prin piroliză la 700°C, tratat ulterior în câmp de microunde

**Fig.16** Analiza TEM – EDX pentru proba de biocărbune tratată la microunde la frecvența de 915 MHz

**Fig.17** Analiza FT – IR pentru proba de biocărbune tratată la microunde la frecvența de 915 MHz

**Fig.18** Simulări ale procesului de încălzire în câmp de microunde cu software – ul COMSOL Multiphysics, pentru cavitatea TE 10, ghid de undă WR 975 de 500 mm

Fig.18 a Profilul de temperatură al unei probe de biocărbune de fag de 5 g, obținut prin piroliză la 500°C, la o distanță de 250 cm de sursa de microunde

Fig.18 b Profilul de temperatură al unei probe de biocărbune de fag de 5 g, obținut prin piroliză la 500°C, la o distanță de 365 cm de sursa de microunde

Fig.18 c Profilul de temperatură al unei probe de biocărbune de fag de 5 g, obținut prin piroliză la 500°C, la o distanță de 155 cm de sursa de microunde

Fig.18 d Profilul de temperatură al unei probe de biocărbune de fag de 5 g, obținut prin piroliză la 500°C, la o distanță de 15 cm de sursa de microunde

Fig.18e Profilul de temperatură al unei probe de biocărbune de fag de 5 g, obținut prin piroliză la 500°C, la o distanță de 490 cm de sursa de microunde



Procedeul de obținere a structurilor poroase de biocărbune, îmbunătățite, prin tratament catalitic asistat de microunde al biocărbunelui rezultat din piroliza biomasei, conform invenției, cuprinde următoarele etape:

- Se introduce biocărbunele rezultat din tratamentele de piroliză a biomasei în incinta reactorului din cavitatea de microunde monomod tip TE<sub>10</sub> sau o cavitate multimod, împreună cu un catalizator zeolitic de tip HZSM – 5 M<sup>n+</sup> – catalizatorul fiind sub formă de pastilă, la un raport în greutate biocărbune:catalizator de la 10:1 până la 15:1. unde M un metal tranzițional ales dintre Co, Ni, Fe, Ag, Au, Pt, Ti;
- Se montează sistemul de conectori pentru introducerea gazului inert la reactor;
- Se închide incinta de microunde cu sistemul de securizare, astfel încât să nu apară scăpări accidentale de radiații;
- Se pornește sursa de apă pentru răcirea generatorului de microunde;
- Se pornește sursa de microunde și se verifică scurgerile de microunde ale instalației cu ajutorul unui aparat mobil calibrat la o valoare maximă de 5 mW/cm<sup>2</sup>, calibrat pentru ambele frecvențe de microunde de 2.45 GHz și 915 MHz;
- Se acordează cavitatea de microunde cu ajutorul unui sistem manual sau automat pentru optimizarea transferului de energie de la sursa de microunde la probă;
- Se măsoară temperatura probei cu ajutorul unui senzor în infraroșu, montat direct în cavitatea de microunde;
- După finalizarea tratamentului se așteaptă răcirea probei sub temperatura de 60°C, se scoate din reactor, se separă catalizatorul de masa de biocărbune tratat;
- Biocărbunele tratat se depozitează în recipient închis ermetic, în loc ferit de umiditate.
- Biocărbunele astfel tratat poate fi utilizat pentru diferite tipuri de aplicații, care includ impregnarea filtrelor HEPA, impregnarea cu pectine pentru tratamentul semințelor și multe alte aplicații.

Instalația pentru aplicarea procedurii de obținere a structurilor poroase de biocărbune, îmbunătățite, prin tratament catalitic asistat de microunde a biocărbunelui

rezultat din piroliza biomasei, conform invenției, este reprezentată în Fig. 1 și este formată din următoarele componente:

- Generator de microunde solid state de frecvență 2.45 GHz sau 915 MHz, cu izolator;
- Sistem de reglare și acordare, manual sau automat, a cavității de microunde;
- Cavitataea de microunde;
- Sistem de acordare fină a cavității de microunde.

Luând în considerare caracteristicile atribuite celor două benzi de frecvență, și anume pentru frecvența de 2.45 GHz, lungimea de undă asociată fiind de 12.25 cm și pentru frecvența de 915 MHz, lungimea de undă de 33.3 cm și pe baza unui calcul complex realizat cu ajutorul software -ului COMSOL Multiphysics pentru cuplarea și integrarea ecuațiilor câmpului electromagnetic în regim sinusoidal și în formă complexă și termic, se definesc condițiile de frontieră optime, din interiorul aplicatorului de microunde și prin urmare stabilirea și realizarea echipamentului de tratament termic al biocărbunelui, conform reprezentării din Fig. 18 a ÷ e.

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

#### Exemplul 1

S-a cântărit pe balanța tehnică o probă 5 g de biocărbune de fag obținut prin piroliză clasică la temperatura de 500<sup>0</sup> C, care apoi a fost introdusă într – un reactor de sticlă borosilicată de formă conică de 25 ml, în cavitataea de microunde TE<sub>10</sub> ghid de undă WR 360. Umiditatea relativă a probei de biocărbune a fost cuprinsă între 30 – 40% RH. În reactor s-au introdus 0.5 g de catalizator HZSM – 5 Co, sub formă de pastilă, care a fost poziționat în centrul masei de biocărbune. S-a atașat un sistem de conectori pentru crearea atmosferei inerte și s-a pornit introducerea N<sub>2</sub> în incinta reactorului, la un debit de 0.2 l/min. S-a atașat sistemul de etanșare al cavității de microunde, s-a pornit baia de recirculare cu apă pentru răcirea generatorului de microunde, reglată la o temperatură de 18<sup>0</sup>C, după care s-a pornit generatorul de microunde și s-a reglat la o putere de 50 W și o frecvență de 2.45 GHz. S-a ajustat puterea reflectată cu ajutorul sistemului manual de acordare al cavității, până când aceasta a atins o valoare minimă de 1 W. Proba de biocărbune a fost astfel expusă în câmp de microunde până s-a atins temperatura de 250<sup>0</sup>C.

După finalizarea tratamentului, proba a fost menținută în cavitatea de microunde timp de 10 minute, până ce temperatura probei a coboară la 55°C. După ce proba a fost răcită, s-a desfăcut sistemul de securitate al cavității de microunde, s-a scos reactorul de sticlă și s-a separat mecanic proba de biocărbune tratată, de catalizator. Biocărbunele tratat s-a sitat și a fost depozitat în recipient închis ermetic, în loc ferit de umiditate.

### Exemplul 2

S-a repetat exemplul 1 în aceleași condiții, cu mențiunea că biocărbunele de fag care s-a supus tratamentului a fost obținut prin piroliză clasică la 600° C.

### Exemplul 3

Se repetă exemplul 1 în aceleași condiții, cu mențiunea că biocărbunele de fag care s-a supus tratamentului a fost obținut prin piroliză clasică la 700° C.

Probele de biocărbune obținute conform exemplelor 1 – 3 au fost analizate din punct de vedere structural și al capacității de absorbție prin analiză FT – IR și analiza Brunauer-Emmett-Teller (BET) a suprafeței specifice cumulată cu analiza dimensiunii și volumului porilor Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Rezultatele obținute pentru cele trei probe de biocărbune sunt prezentate în Fig. 4 ÷ 15 și în tabelul 1 .

Tabelul 1- Rezultatele analizei BET

	<b>Exemplu 1</b>	<b>Exemplu 2</b>	<b>Exemplu 3</b>
<b>suprafata specifica</b>			
suprafata specifica intr-un punct la p/p°	0.057342407: 230.8414 m <sup>2</sup> /g	0.057170896: 238.6418 m <sup>2</sup> /g	0.057612204: 98.7836 m <sup>2</sup> /g
suprafata specifica BET	232.1414 m <sup>2</sup> /g	240.1280 m <sup>2</sup> /g	99.6151 m <sup>2</sup> /g
suprafata specifica t-plot a microporilor	185.4351 m <sup>2</sup> /g	200.7335 m <sup>2</sup> /g	72.6911 m <sup>2</sup> /g
suprafata specifica exterioara t-plot	46.7063 m <sup>2</sup> /g	39.3945 m <sup>2</sup> /g	26.9240 m <sup>2</sup> /g

suprafata specifica cumulata a porilor cu latime intre 1.7000 nm and 300.0000 nm prin adsorbție BJH	29.019 m <sup>2</sup> /g	19.546 m <sup>2</sup> /g	16.452 m <sup>2</sup> /g
<b>volumul porilor</b>			
volumul total al porilor prin adsorbție într-un punct al porilor			
cu latime mai mica de 473.9211 nm la p/p°	0.995921428: 0.114092 cm <sup>3</sup> /g	0.997055229: 0.110483 cm <sup>3</sup> /g	0.994881943: 0.070965 cm <sup>3</sup> /g
volumul t-plot al microporilor	0.072551 cm <sup>3</sup> /g	0.077999 cm <sup>3</sup> /g	0.028483 cm <sup>3</sup> /g
volumul cumulată al porilor cu latime între 1.7000 nm and 300.0000 nm prin adsorbție BJH	0.034167 cm <sup>3</sup> /g	0.024045 cm <sup>3</sup> /g	0.038239 cm <sup>3</sup> /g
<b>dimensiunea porilor</b>			
latimea medie a porilor prin adsorbție BJH	4.7097 nm	4.9206 nm	9.2971 nm
dimensiunea porilor DFT	317.978 nm	400.309 nm	252.570 nm
volum in pori < 1.269 nm	0.07083 cm <sup>3</sup> /g	0.06118 cm <sup>3</sup> /g	0.02781 cm <sup>3</sup> /g
volum total in pori	<= 317.978 nm : 0.09135 cm <sup>3</sup> /g	<= 400.309 nm : 0.09131 cm <sup>3</sup> /g	<= 252.570 nm : 0.05833 cm <sup>3</sup> /g
aria in pori	> 317.978 nm : 1.334 m <sup>2</sup> /g	> 400.309 nm : 0.09131 m <sup>2</sup> /g	> 252.570 nm : 1.302 m <sup>2</sup> /g
aria totala in pori >= 1.269 nm	10.477 m <sup>2</sup> /g	22.515 m <sup>2</sup> /g	8.097 m <sup>2</sup> /g

Cu cât temperatura de piroliză a biomasei a fost mai mare cu atât pierderea de masă în timpul tratamentului catalitic asistat de microunde a biocărbunelui rezultat din piroliza biomasei este mai mare (Fig.2).

În funcție de temperatura de piroliză la care a fost obținut biocărbunelul, acesta a început să absoarbă energia microundelor în mod diferit, astfel probele obținute la temperaturi mai mici au absorbit mai greu energia microundelor. Acest lucru se explică printr – un conținut mai ridicat de compuși volatili care au rămas în sistem, și deci care au afectat în mod vizibil constantele dielectrice ale biocărbunelui care a fost tratat (Fig. 3).

Din analiza BET și BJH realizată probelor de biocărbune de fag obținute la diferite temperaturi de piroliză și tratate ulterior în câmp de microunde la o putere incidentă maximă de 50 W la frecvența de 2.45 GHz, se poate constata că :

- a) se obține o distribuție uniformă a volumului porilor în domeniul 10 – 500 nm, așa cum reiese din graficele prezentate în Figurile 9, 12 și 15. De asemenea, distribuția volumului porilor în domeniul 10-500 nm este cu atât mai uniformă cu cât temperatura de piroliză a biomasei de fag supusă tratamentului termic în câmp de microunde este mai mare
- b) probele astfel tratate sunt microporoase. De asemenea, durata procedurii este cu atât mai redusă pe măsură ce temperatura de piroliză este mai mare. Acest aspect este evidențiat de curbele de histerezis din Figurile 7, 10 și 13 conform cărora cu cât temperatura de piroliză este mai scăzută, cu atât procesul de degazare a microporilor durează mai mult. La proba de biocărbune obținută prin piroliză la 700°C, procesul de degazare este redus la jumătate din timp în comparație cu probele obținute sub această temperatură;
- c) se obțin distribuții uniforme ale volumului porilor și suprafeței specifice într – un interval de dimensiuni mult mai strâns.
- d) procedeul de încălzire în câmp de microunde este eficientizat datorită prezenței atmosferei inerte de N<sub>2</sub> și cea a catalizatorilor

#### Exemplul 4

S-a cântărit o probă de 20 g de biocărbune obținut din biomasă de salcie la temperatura de piroliză de 700°C, pe balanța tehnică și s-a introdus într-un reactor de sticlă borosilicată de 250 ml. Reactorul de sticlă a fost apoi introdus într-o cavitate de microunde monomod TE 10 – ghid de undă WR 975 ce lucrează la o frecvență de 915 MHz. S-a cântărit tot pe balanța tehnică 2 g de catalizator zeolitic HZSM – 5 Ni, sub formă de pastilă și s-a introdus în reactor, fiind poziționat în centrul masei de biocărbune. Umiditatea relativă a probei de biocărbune a fost cuprinsă între 30 – 40% RH. S-a atașat sistemul de conectori pentru crearea atmosferei inerte și s-a pornit introducerea N<sub>2</sub> în incinta reactorului la un debit de 0.5 l/min. S-a atașat sistemul de etanșare al cavității de microunde, s-a pornit baia de recirculare, reglată la o temperatură de 18°C, după care s-a pornit generatorul de microunde și s-a reglat la o putere de 80 W și o frecvență de 915 MHz. S-a ajustat puterea reflectată cu ajutorul sistemului manual de acordare al cavității, până când aceasta a atins o valoare minimă de 1 W. Proba de biocărbune a fost astfel expusă în câmp de microunde până s-a atins temperatura de 350°C.

După finalizarea tratamentului, proba a fost menținută în cavitatea de microunde timp de 10 minute, până ce temperatura probei a coborât la 55°C. După ce proba a fost răcită, s-a desfăcut sistemul de securitate al cavității de microunde, s-a scos reactorul de sticlă, s-a separat mecanic proba de biocărbune tratată, de catalizator. Biocărbunele tratate s-au sitat și s-au depozitat într-un recipient închis ermetic în loc ferit de umiditate.

Proba de biocărbune astfel obținută a fost analizată din punct de vedere structural și al capacității de absorbție prin analiză FT – IR și TEM ale căror rezultate sunt prezentate în figurile 16 și 17.

Pentru proba de biocărbune expusă la o frecvență de 915 MHz, apar atât vibrații specifice grupărilor O – H, C – H alifatic, dar și cele specifice C = C, C – H, C – O, în comparație cu probele tratate la frecvența de 2.45 GHz unde pic – uri intense apar doar pentru grupările C = C, C – H, C – O. Din analiza TEM se observă o distribuție controlată a porilor pe suprafață.

## Revendicări

1. Procedeu de obținere a structurilor poroase de biocărbune îmbunătățite prin tratament catalitic asistat de microunde al biocărbunelui **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:
  - aplicarea de microunde unui amestec de reacție care cuprinde biocărbune și un catalizator zeolitic de tip HZSM-5M<sup>n+</sup>, unde M reprezintă un metal tranzițional ales dintre Co, Ni, Fe, Ag, Au, Pt, Ti, la un raport în greutate biocărbune:catalizator de la 10:1 până la 15 : 1 într-un reactor plasat într-o cavitate de microunde monomod sau o cavitate multimod, la presiune normală, sub atmosferă de gaz inert ales dintre N<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>, până la atingerea unei temperaturii cuprinse în intervalul 200...500°C, transferul de energie de la sursa de microunde la amestecul de reacție fiind optimizat astfel încât puterea reflectată să atingă o valoare minimă de 1 W, urmată de
  - răcirea amestecului de reacție și separarea biocărbunelui tratat rezultat, de catalizator.
2. Procedeu conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** biocărbunele provine din piroliza biomasei de natură vegetală cum ar fi fag, plop, salcie, plante tehnice, flora spontană, deșeuri celulozice.
3. Procedeu conform revendicării 1 și 2 **caracterizat prin aceea că** biocărbunele provine din piroliza realizată la temperaturi cuprinse în intervalul 500...950°C.
4. Procedeu conform revendicărilor 1 la 3 **caracterizat prin aceea că** biocărbunele rezultat prezintă o distribuție uniformă a volumului porilor în intervalul 10...500 nm.
5. Instalație pentru aplicarea unui procedeu de obținere a structurilor poroase de biocărbune îmbunătățite prin tratament catalitic asistat de microunde al biocărbunelui conform revendicării 1 **caracterizată prin aceea că** cuprinde o cavitate de microunde, prevăzută cu un sistem de reglare și acordare, manual sau automat precum și un sistem de acordare fină, conectată la un generator de microunde solid state de frecvență 2.45 GHz sau 915 MHz prevăzută cu un sistem izolator, asistat de un software COMSOL Multiphysics pentru stabilirea condițiilor de frontieră optime.

16

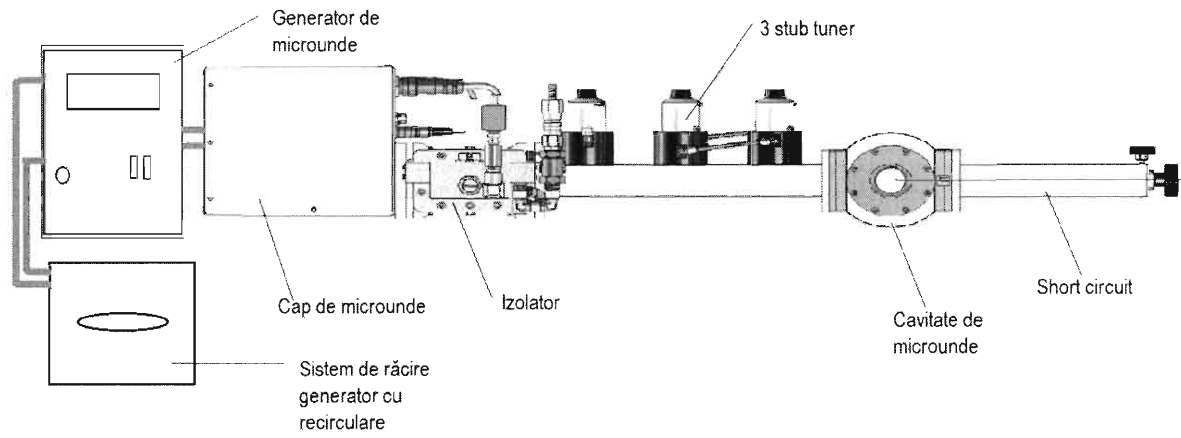


Fig.1

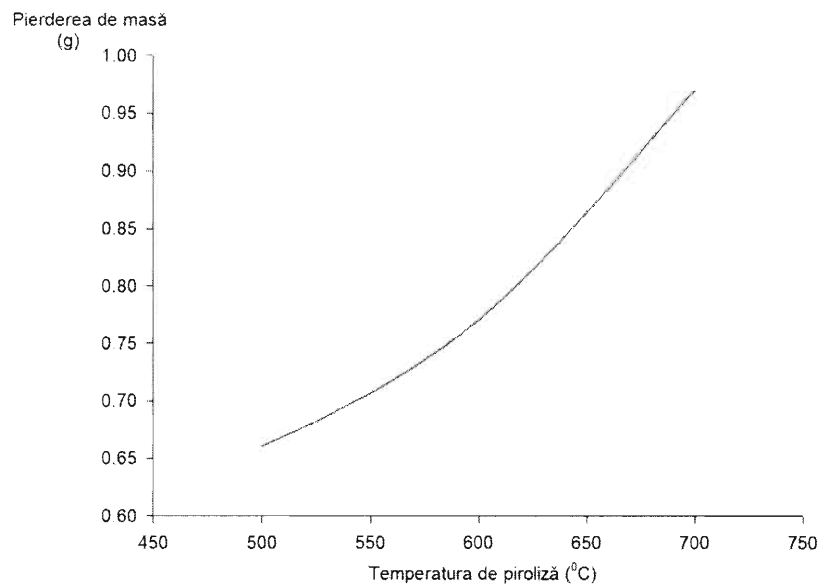


Fig. 2



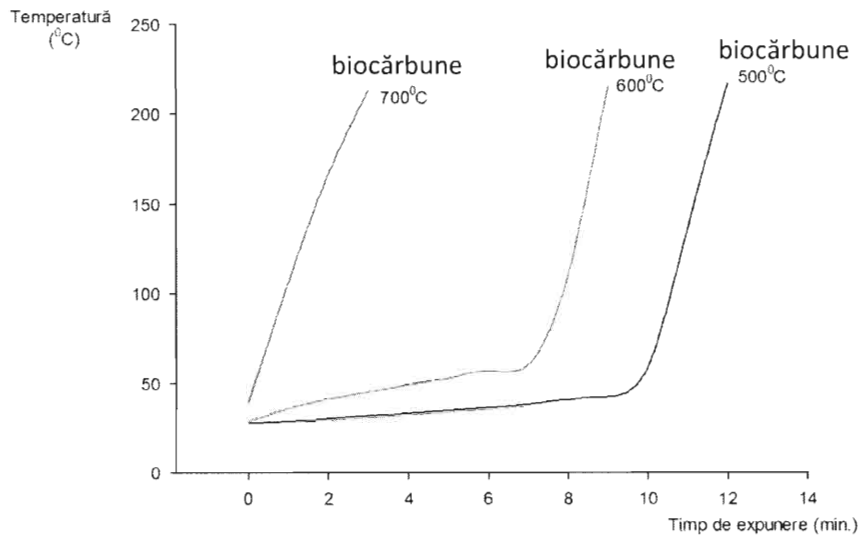


Fig. 3

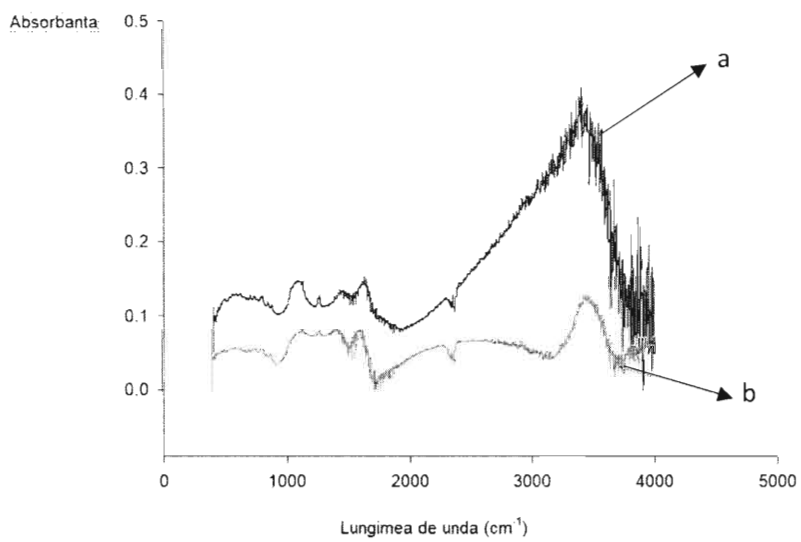


Fig. 4

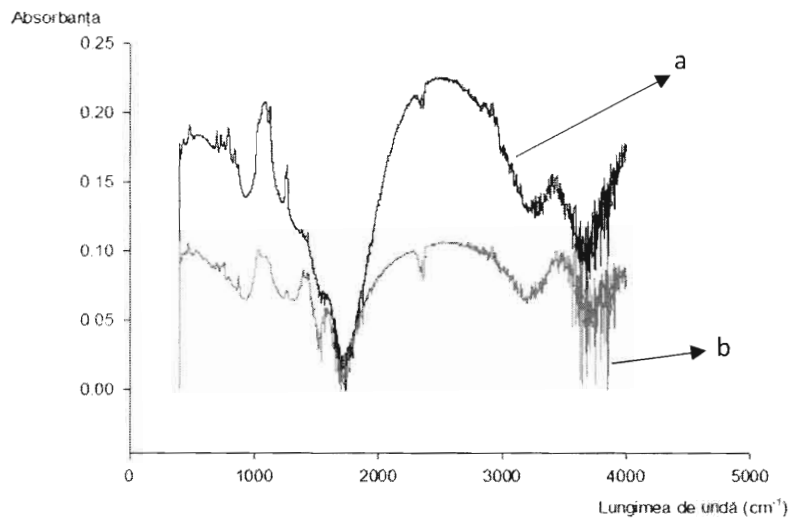


Fig. 5

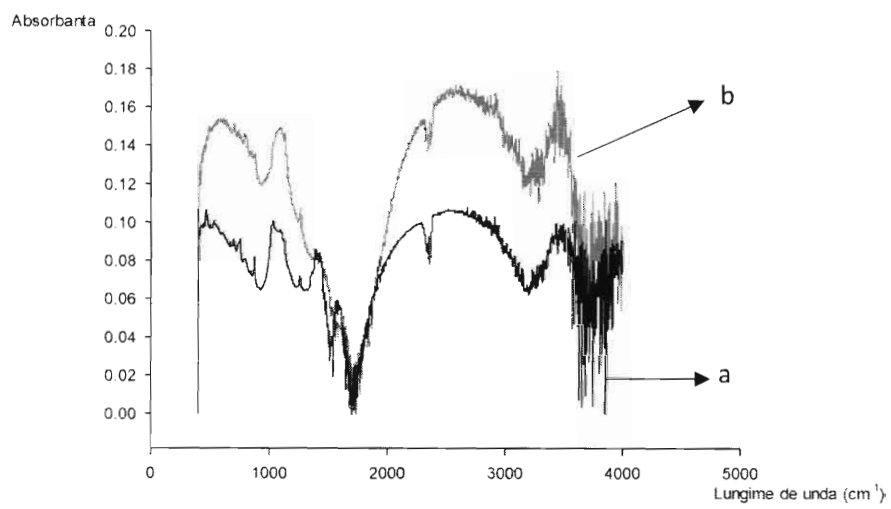


Fig. 6

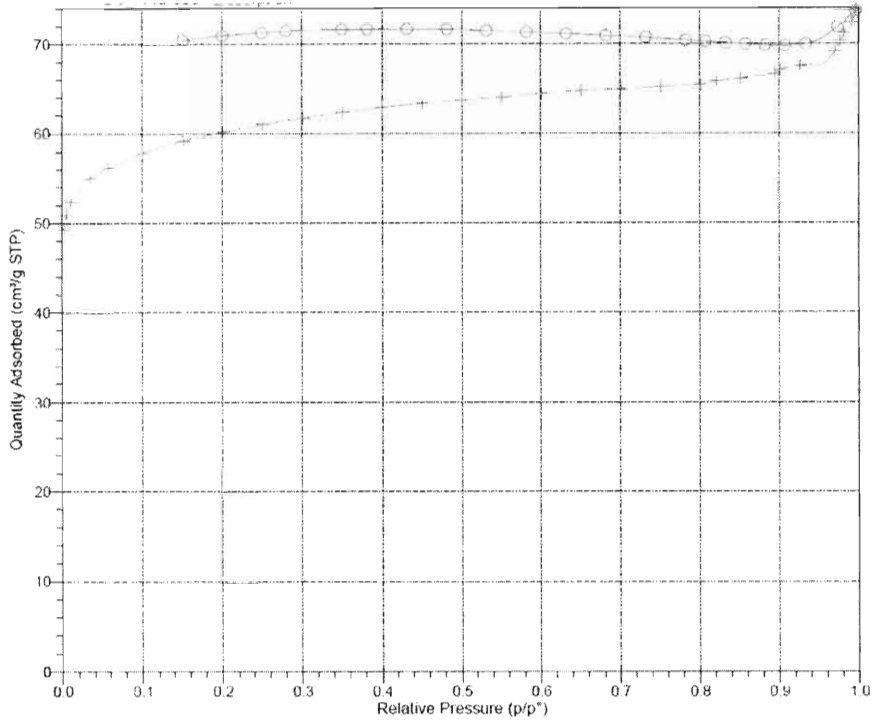


Fig. 7

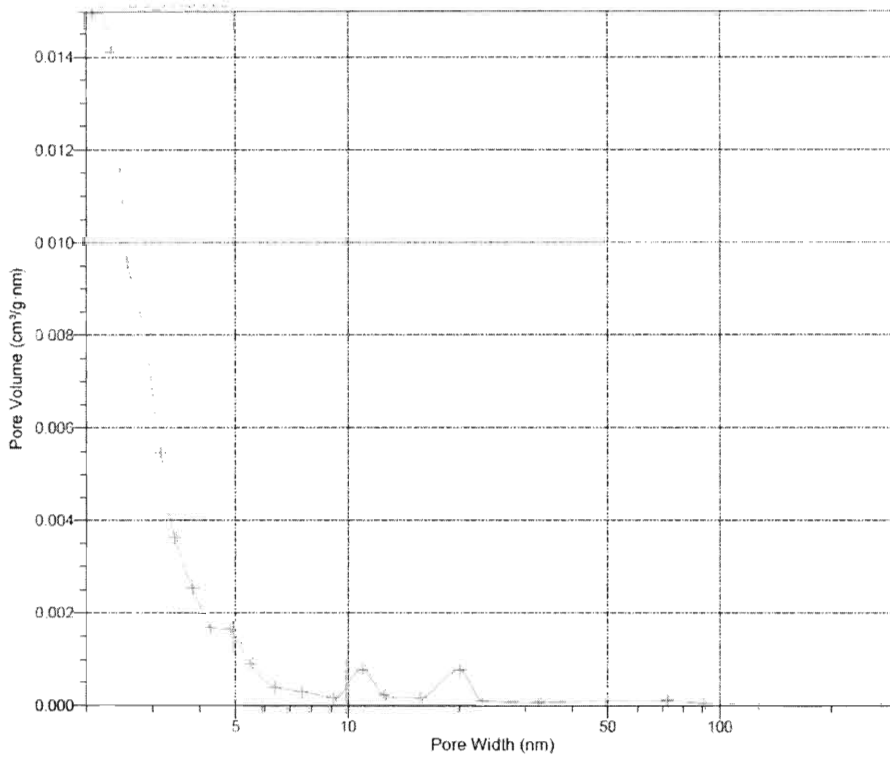


Fig. 8

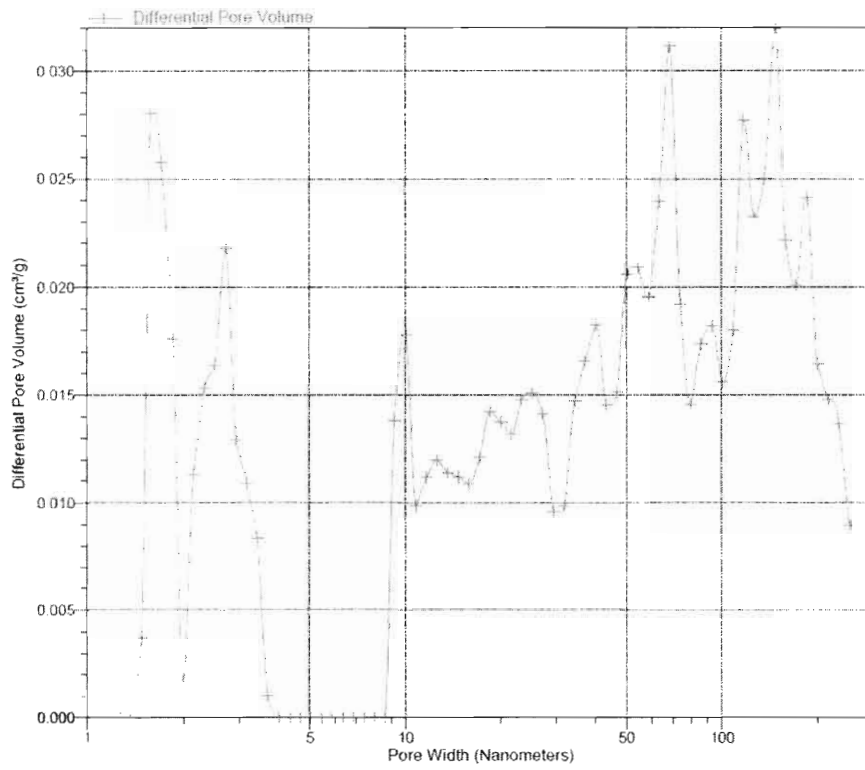


Fig. 9

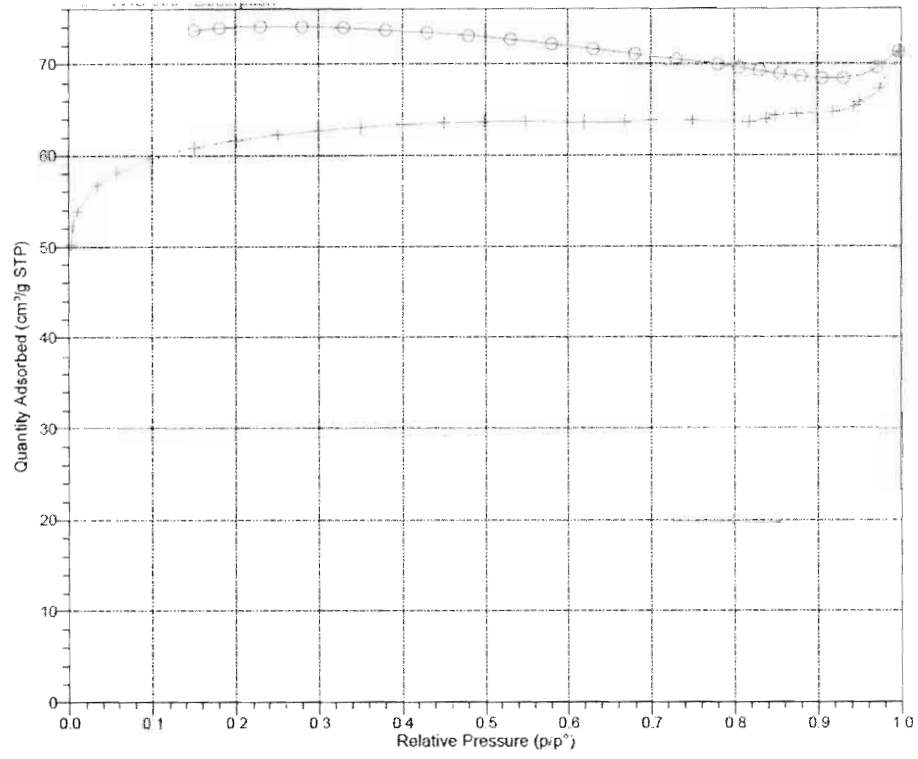


Fig. 10

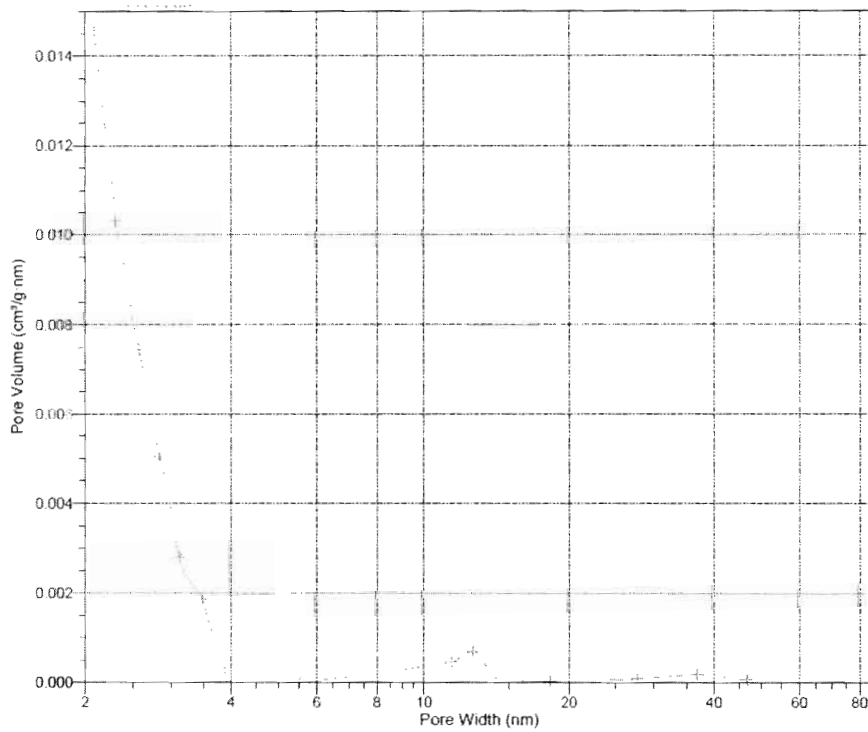


Fig. 11

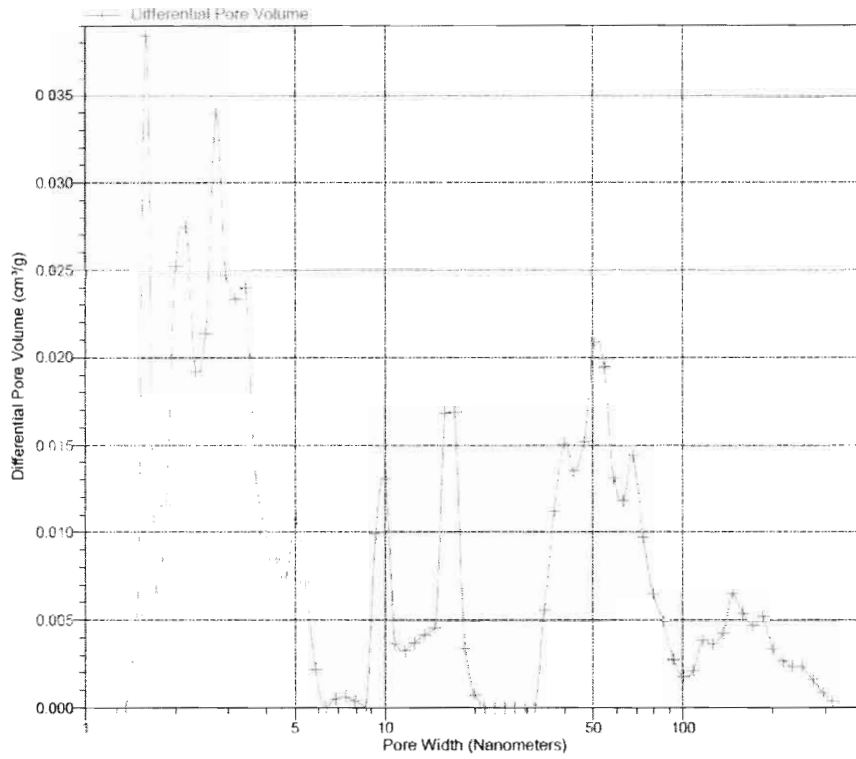


Fig. 12

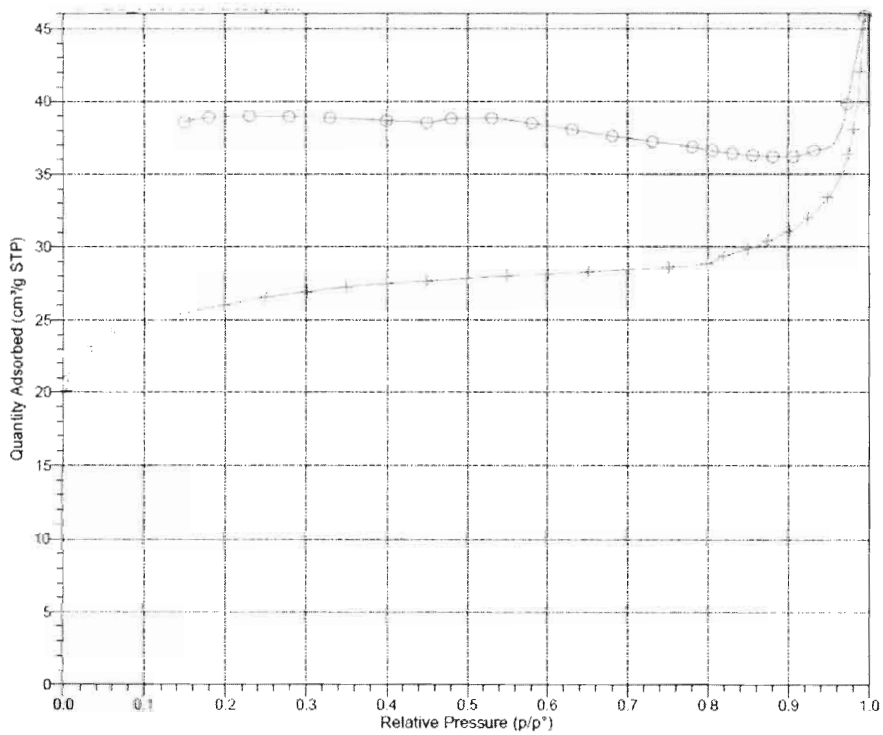


Fig. 13

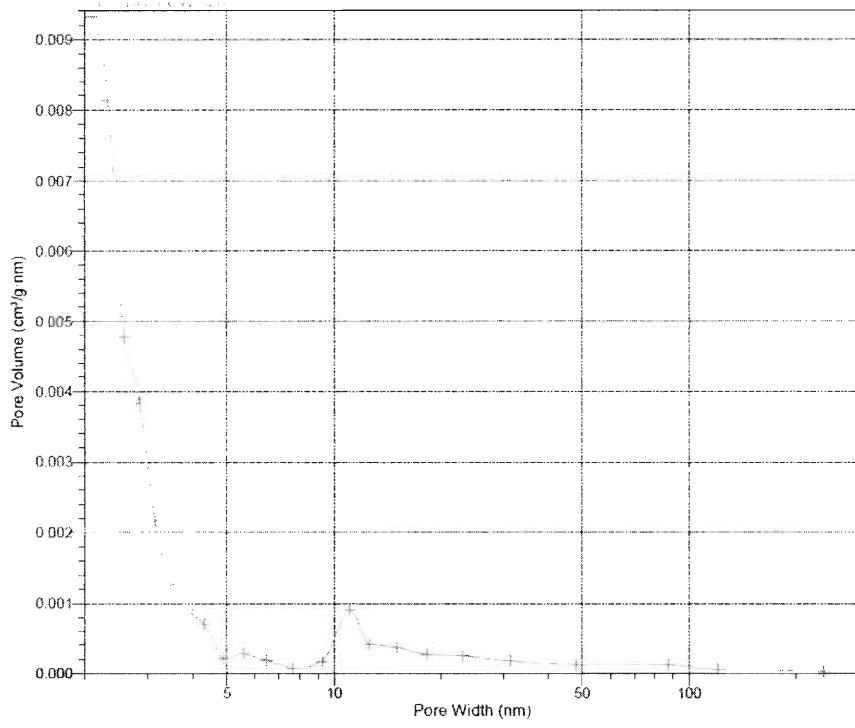


Fig. 14

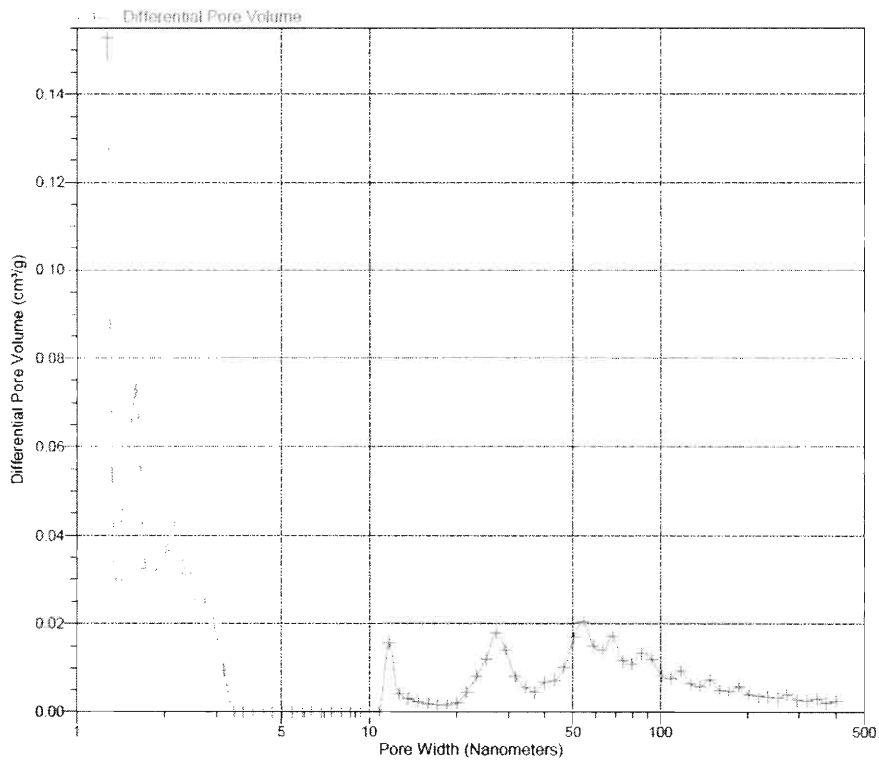


Fig. 15

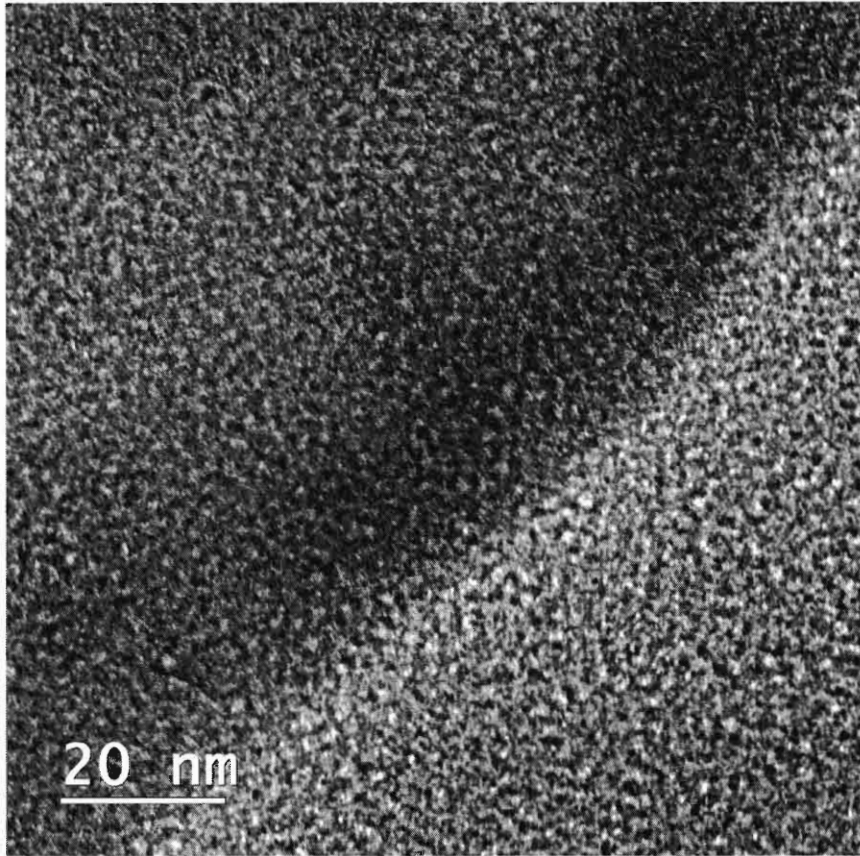


Fig. 16

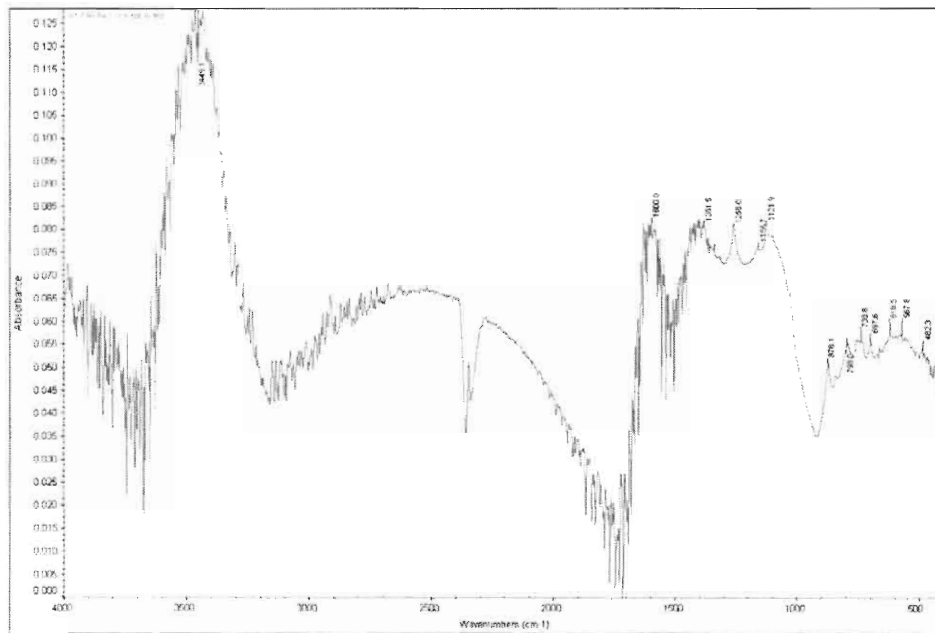


Fig. 17



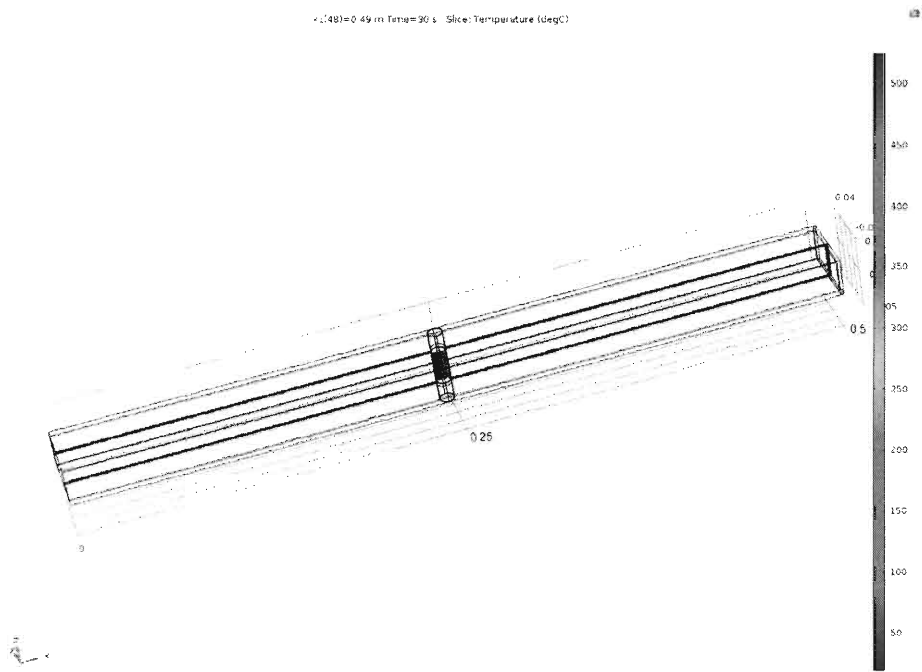


Fig. 18\_a

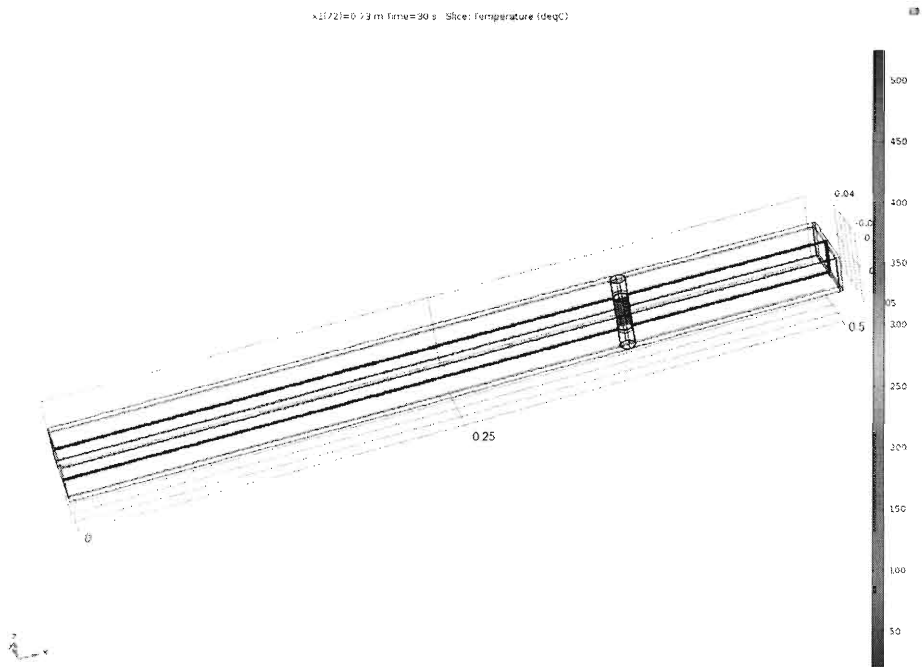


Fig 18\_b

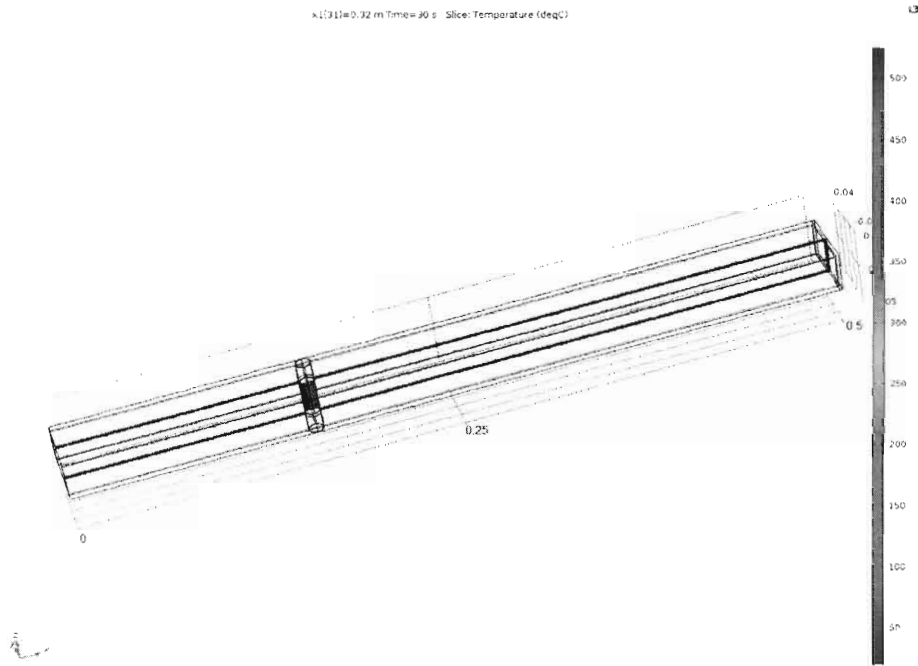


Fig. 18\_c

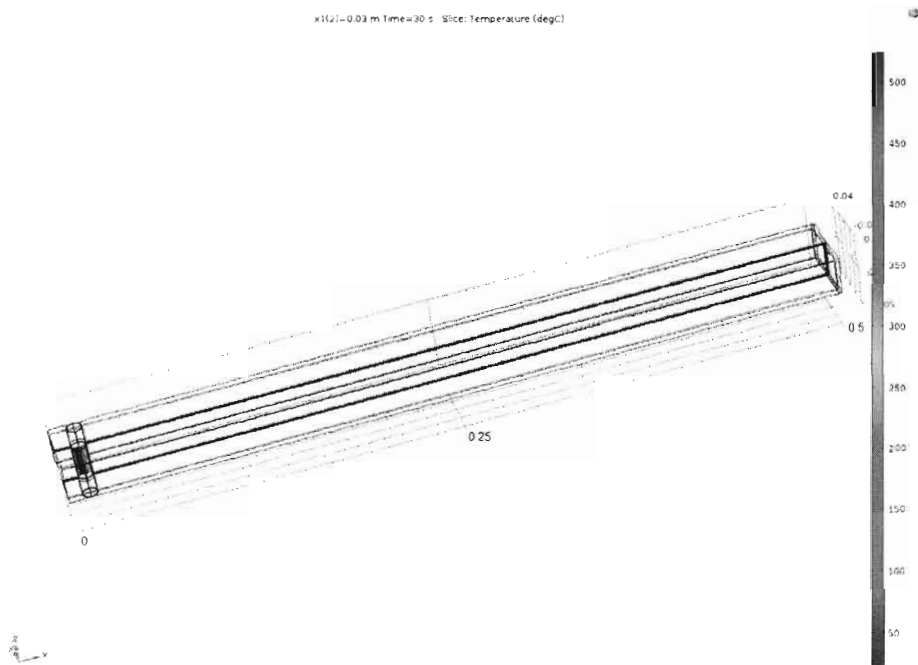


Fig. 18\_d

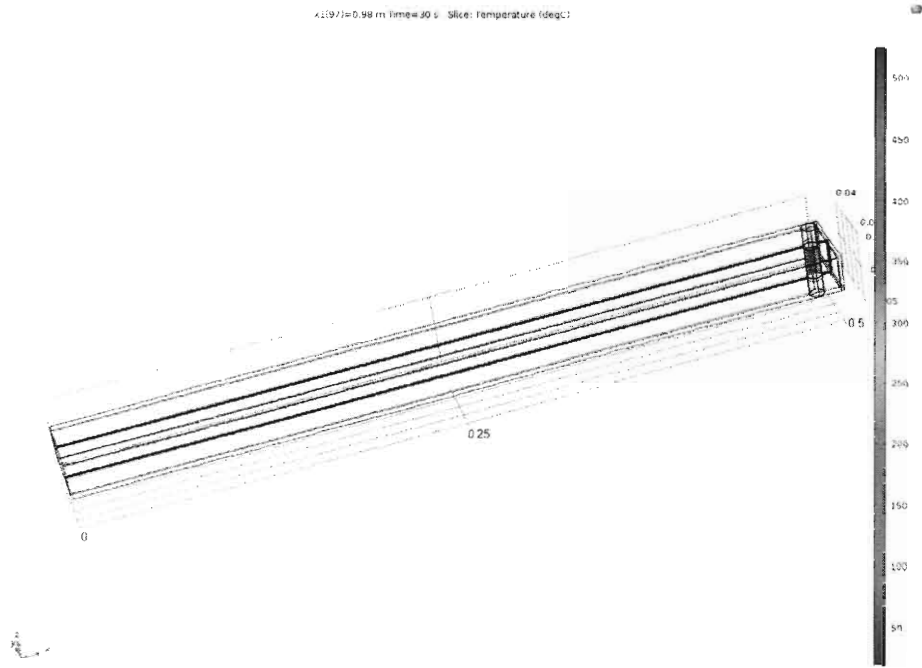


Fig. 18\_e