



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00229

(22) Data de depozit: 06/05/2021

(41) Data publicării cererii:
29/10/2021 BOPI nr. 10/2021

(71) Solicitant:
• 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 41/1, 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;
• NICULESCU VIOLETA-CAROLINA,
STR.DACIA NR.10, BL. UJCM, SC.B, ET.1,
AP.8, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) CATALIZATORI SUB FORMĂ DE COMPOZIT OXID
METALIC/CĂRBUNE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator obținut prin amestecarea mecanică a materialului catalitic cu particule de cărbune și la un procedeu de obținere a acestuia, catalizatorul putând fi utilizat în diverse procese de conversie, inclusiv în reformarea gudronului prezent în gazul generat prin conversia biomasei. Catalizatorul conform invenției este constituit dintr-un amestec mecanic în diferite rapoarte cuprinse între 5...20% de material catalitic constând din particule de oxid de fier Fe_2O_3 cu dimensiunea particulelor $\leq 45...50 \mu m$ și particule de cărbune cu dimensiunea $\leq 1...2 mm$, obținute prin piroliza biomasei de șrot de rapiță/coji de nuci, catalizatorul având o densitate cuprinsă între $0,521...0,732 g/cm^3$ iar suprafața specifică BET este cuprinsă între $706...864 m^2/g$. Procedeu conform invenției constă în piroliza biomasei reziduale formată din șrot de rapiță/coji de nuci timp de 30 minute la o temperatură de $700^\circ C$ în atmosferă de azot gaz 99,9 vol %, răcirea sub curent de azot și extragerea din reactor a cărbunelui rezultat, mărunțirea cărbunelui prin măcinare și sitarea materialului carbonic la particule $\leq 1...5 mm$, amestecarea mecanică timp de 5...10 minute a particulelor de Fe_2O_3 cu cărbunele în diferite rapoarte cuprinse între 5...20%, obținerea catalizatorilor și stocarea lor.

Revendicări: 4
Figuri: 6

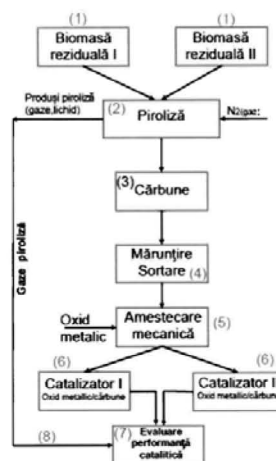


Fig. 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2021 00229
Data depozit 06 -05- 2021	

Descrierea invenției

Această invenție se referă la catalizatori constând din amestecuri fizice de particule de material catalitic și carbune. Catalizatori sunt obținuți printr-o amestecare mecanică de material catalitic și particule de carbune, ceea ce duce la economii semnificative de materii prime și energie față de metodele cunoscute de preparare de catalizatori, care implică de obicei mai multe etape cum ar fi impregnarea unui material suport și apoi calcinarea material catalitic rezultat. Catalizatori astfel obținuți pot fi utilizați în diverse procese de conversie, inclusiv în reformarea gudronului prezent în gazul generat prin conversia biomasei pentru purificarea acestuia.

Domeniul invenției.

Prezenta invenție este direcționată către catalizatori care sunt deosebit de utili în reformarea gudronului prezent în syngazul generat prin piroliza/gazeificarea biomasei. Catalizatorii constă dintr-un amestec fizic de particule dintr-un material catalitic, cum ar fi Fe_2O_3 și particule de carbune. Carbonele acționează ca suport pentru materialul catalitic, dar poate participa și la procesul de reformare prin furnizarea unei surse de carbon.

Stadiul actual al tehnicii.

Conversia biomasei (piroliza/gazificare) este considerată o tehnologie promițătoare pentru producerea de combustibili și de înlocuire a combustibililor fosili. Gazificarea biomasei este un proces în care biomasa suferă o ardere incompletă pentru a produce un produs gazos numit syngaz, care conține în principal de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , și N_2 , dacă se folosește aer la combustie în diferite proporții. Gazificarea biomasei are multe avantaje față de combustia directă cum ar fi: convertește materia primă cu valoare redusă, care nu poate fi utilizată direct pentru producerea de energie electrică, în gaze combustibile cu putere calorică ridicată, dar și în combustibili lichizi de transport. Cu toate acestea, gudronul este produs împreună cu syngazul în timpul gazificării biomasei. „Gudron” este un termen generic care descrie toți compușii organici prezenți în syngaz, cu excepția hidrocarburii gazoase mai ușoare, cum ar fi metanul. Gudronul poate condensa, formând structuri mult mai complexe în țevile, filtrele sau schimbătoarele de căldură din procesele și echipamentele din aval, care pot cauza defecțiuni mecanice întregului sistem. Gudronul poate dezactiva, de asemenea catalizatorii în procesul de conversie. Conținutul de gudron variază de la aproximativ 0,5 până la 100 g/m^3 în gazele rezultate prin gazeificarea biomasei, în funcție de tipul gazeificatorului, materiei prime utilizate și condițiilor de operare. Majoritatea aplicațiilor syngazului necesită un conținut de gudron sub 50 mg/m^3 , prin urmare, este esențial să se reducă nivelul gudronului pentru a permite utilizarea pe scară largă a syngazului. Mai multe abordări pentru eliminarea gudronului, cum ar fi tratamentul fizic, cracare termică, cracare asistată de plasmă și reformarea catalitică, au fost raportate în tehnica relevantă din literatură. Dintre acestea, reformarea catalitică este considerată cea mai promițătoare în aplicații la scară largă datorită ratei de reacție ridicate, fiabilității și capacității de a crește cantitatea de gaze, cum ar fi CO și H_2 în syngaz. Diferite tipuri de catalizatori, inclusiv roci calcinate, zeoliti, minereuri de metale, metale alcaline, catalizatori pe bază de metale tranzitionale și prețioase au fost studiate pentru utilitatea lor în îndepărtarea gudronului în procesul de gazeificare a biomasei. Pentru reactivitate catalitică și eficiență, catalizatorii pe bază de Ni, Co, Mn, W, Zr, Ce au fost cei mai studiați în literatura [1-4], dar din motive economice, catalizatorii pe bază de Fe, Cu, Cr, Zn sunt considerați cei mai promițători pentru eliminarea gudronului și reformarea syngaz-ului. Catalizatorii pe baza de metale pot să fie susținuți de obicei de oxizi metalici (de exemplu, Al_2O_3 , MgO , TiO) sau materiale naturale, de exemplu, dolomită [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] și olivină [$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$]. Unele dintre aceste suporturi sunt scumpe și pregătirea catalizatorului implică etape precum impregnarea și calcinarea compusilor metalici pe suport, ambele etape consumatoare de reactivi chimici, timp și energie. Acești factori limitează aplicarea extinsă a catalizatorilor pe bază de metale pentru îndepărtarea gudronului.

Conform acestei invenții, este furnizat un catalizator pe baza de compozit oxid metalic/carbune și procedeul de obținere a unui astfel de catalizator. Procedeul cuprinde etapa de



amestecare mecanică a particulelor unui material catalitic (oxid metalic) cu particule de carbune, procedeul incluzând o operație de amestecare uscată și nu implică impregnarea carbonului cu materialul catalitic și nici o etapă de calcinare ulterioară. Catalizatorul conform prezentei invenții constă dintr-un amestec fizic obținut din particule dintr-un material catalitic, cum ar fi oxidul de fier (Fe_2O_3) și particule de carbune obținut prin piroliza biomasei reziduale, cum ar fi de exemplu shrotul de rapita/coji de nuci. Carbonele acționează ca suport pentru materialul catalitic, dar poate participa și la procesul catalitic de reformare prin furnizarea unei surse de carbon. Conform prezentei invenții, un astfel de catalizator poate fi utilizat cu eficiența ridicată la îndepărtarea gudronului din gazul rezultat prin conversia biomasei.

Prezenta invenție este descrisă în corelație cu următoarele figuri:

FIG. 1. Imagini pentru: shrot de rapita (a), coji de nuci (b), carbune din shrot de rapita (C_{SR}) (c); carbune din coji de nuci (C_{CN}) (d); oxid de fier (e); catalizatori Fe_2O_3 /carbune (f)

FIG. 2. Reprezentarea schematică a sistemului de piroliză;

FIG. 3. Schema de principiu cu etapele pentru prepararea catalizatorului oxid metalic/carbune

FIG. 4. Schema sistemului utilizat pentru testarea eliminării gudronului dintr-un flux de gaz;

FIG. 5. Imagini SEM (a,b) care arată suprafața carbonului C_{SR} și C_{CN} precum și imagini EDX care arată distribuția particulelor de Fe_2O_3 pe suprafața carbonilor; ($\text{Fe}_2\text{O}_3 / C_{SR}$) și ($\text{Fe}_2\text{O}_3 / C_{CN}$) cu o încărcare Fe_2O_3 de 15% (c,d)

FIG. 6. Gradul de îndepărtare a toluenului în funcție de încărcarea cu Fe_2O_3 a carbonului la temperatura de 800°C , timp de rezidență a gazului de 0,3 s.

Gazul de sinteză, sau syngaz, așa cum este denumit în mod obișnuit, este un amestec de gaze derivate din procese de conversie termocatalitică și conține în compoziție cel puțin monoxid de carbon și hidrogen și destul de posibil o serie de alți componente în funcție de ce mecanism este utilizat pentru a genera syngaz. Syngazul poate fi utilizat la fabricarea unui număr mare de compuși chimici cum ar fi amoniacul, metanolul și diferite hidrocarburi. După cum s-a discutat mai sus, un proces care este eficient și util pentru a produce syngaz este gazeificarea biomasei. Cu toate acestea, pe lângă componentele dorite în syngaz (monoxid de carbon și hidrogen), gazeificarea biomasei poate produce, de asemenea, o gamă largă de alți compuși organici mai grei, cum ar fi hidrocarburi aromatice (naftalina, fenoli), hidrocarburi aromatice policiclice și compuși heterociclici, care sunt denumiți în mod colectiv gudroane. Dacă sunt lăsați în syngaz, gudronele pot să fie dăunătoare echipamentelor și să provoace murdărirea catalizatorilor angajați în reacții ulterioare de sinteză. În plus față de gudroane, syngazul poate conține și alte impurități precum H_2S , NH_3 și CH_4 . Este important să fie îndepărtați și acești compuși pentru a evita orice efecte adverse asupra echipamentelor și materialelor din aval. O soluție a prezentei invenții este direcționată spre un catalizator care cuprinde un material catalitic solid amestecat fizic cu carbune care să fie utilizat la curățarea gazului de sinteză de gudron.

Catalizatori realizați în conformitate cu prezenta invenție conțin carbune ca material suport care este amestecat mecanic cu materialul catalitic. În general, carbunele este materialul solid care rămâne după ce gazele și fracția lichidă au fost eliberate și separate dintr-un proces de carbonizare, devolatilizare sau piroliză a unui material organic, precum biomasa, carbune fosil, lemn, etc. Exemplele includ cărbunele derivat din cărbune de mină, carbune din piroliză de biomasă, carbune din gazeificarea biomasei și conversia hidrotermală a biomasei, sau alte surse. Compoziția chimică a carbonului depinde de sursa din care acesta a provenit, dar în toate cazurile conține carbon ca principalul component într-o proporție variind între aproximativ 65 până la aproximativ 99% sau între aproximativ 70 până la aproximativ 95% sau între aproximativ 75 până la aproximativ 90% pe bază atomică. În general, oxigenul este al doilea cel mai predominant element în carbune, continuând între aproximativ 1 până la aproximativ 30%, sau între aproximativ 3 până la aproximativ 25% sau între aproximativ 5 până la aproximativ 20% din masa de carbune pe bază atomică. Carbonele mai include, de asemenea, urme (în general mai mici de 1% pe un bază atomică) a altor elemente precum sodiu, siliciu, potasiu și calciu. Există mai multe avantaje în utilizarea carbonului ca suport catalitic. În primul rând, carbunele este mai puțin costisitor decât oxidul de metale utilizate ca suport cum ar fi de exemplu alumina, silica. În al doilea rând, este un material catalitic se utilizează la prepararea unui catalizator pe suport carbonic. Suprafețele exterioare ale

catalizatorilor de acest tip tind să cuprindă siturile active ale catalizatorilor, spre deosebire de suprafețele interioare care sunt mult mai puțin active. În catalizatorii formați conform prezentei invenții, materialul catalitic tinde să rămână în primul rând pe suprafața exterioară a suportului carbonic, locul demonstrat a fi cel mai eficient catalitic. În cazul catalizatorilor tradiționali depusi pe un suport oxidic (de ex. alumina, silicea), materialul catalitic este depus și în interiorul suportului prin metodele de impregnare și calcinare. Astfel, o fracțiune din materialul catalitic nu este eficient în catalizatorul depus prin astfel de metode pe un suport oxidic. Prezenta invenție inlatura acest dezavantaj, rezolvand aceasta problema tehnica si face ca intregul material catalitic sa fie mult mai eficient in procesul in care se utilizeaza. În al treilea rând, amestecarea mecanică a materialului catalitic și carbonului economisește reactivi, energie și timp în prepararea catalizatorului. Carbonele utilizat ca suport în prepararea catalizatorilor de obicei are o dimensiune medie a particulelor cuprinsă între aproximativ 1 μm până la aproximativ 25 mm sau între aproximativ 50 μm până la aproximativ 10 mm sau între aproximativ 100 μm până la aproximativ 5 mm, sau o dimensiunea medie a particulelor mai mică de aproximativ 25 mm sau mai mică de aproximativ 10 mm, sau mai puțin de aproximativ 5 mm. Materialul catalitic utilizat la formarea catalizatorului este selectat în funcție de aplicația la care se utilizează. Acesta poate cuprinde roci calcinate, zeoliți, minereuri de metale, metale alcaline și tranzitionale, în special metale prețioase.

Materialul catalitic poate fi selectat din grupul oxizilor alcalini și metalelor tranzitionale, se pot folosi și mai multe materiale catalitice pentru acele aplicații în care funcționalitatea multiplă a catalizatorului este necesară (de exemplu procesele de conversie a biomasei, a gudronului). Într-o variantă particulară a acestei invenții în care catalizatorul urmează a fi utilizat pentru îndepărtarea gudronului din syngaz, materialul catalitic cuprinde oxid de fier Fe_2O_3 . În general, materialul catalitic este prezent în catalizator ca particule discrete care sunt amestecate fizic cu particule din suportul carbonic. *Particulele de material catalitic sunt, în general, de o dimensiune mult mai mică decât particulele de carbune, astfel permițând materialului catalitic să fie „încărcat” pe suportul carbonic.* În anumite variante de realizare, materialul catalitic are o dimensiune medie a particulelor mai mică de 1 mm sau mai mică de 500 μm sau mai puțin de 100 μm. În cazuri particulare, materialul catalitic are dimensiuni nanometrice și prezintă un diametru mediu al particulelor cuprins între aproximativ 1 nm și aproximativ 500 nm sau între aproximativ 5 nm și aproximativ 100 nm, sau între aproximativ 20 nm și 50 nm. În aceste situații, materialul catalitic de dimensiunii mult mai mici decât suportul este stabilizat fizic pe suprafața exterioară a suportului carbonic și rămâne în contact cu acesta. Materialul catalitic în general este prezent în catalizator în cantități mai mici decât suportul carbonic, reprezentând un procent cuprins între aproximativ 0,01 și aproximativ 30% în greutate sau între aproximativ 0,1 până la aproximativ 25% în greutate sau între aproximativ 1 până la aproximativ 20% din greutate. În alte cazuri acest procent poate fi mai mic de 20% sau chiar sub 10% în greutate catalizator. După cum s-a menționat mai sus, un avantaj al catalizatorilor preparați conform prezentei invenții este ușurința lor de fabricare, consumul redus de energie și reactivi, în comparație cu catalizatorii tradiționali care sunt fabricați prin impregnare și calcinare [5-7].

Asfel în brevetul US 7,381,678 B2/03 iunie 2008 [5], se descrie o metoda de preparare a unui catalizator în care metalul sau oxidul metalic este depozitat pe suprafața unui zeolit printr-o metoda în mai multe etape precum dizolvarea unui complex organometalic cu dimensiunea moleculară mai mare decât porii suportului într-un solvent, impregnarea suportului zeolitic cu soluția complexului organometalic, uscarea și calcinarea catalizatorului rezultat. Catalizatorul obținut conform invenției poate îmbunătăți considerabil randamentul de producție al olefinelor și al compușilor aromatici precum BTX.

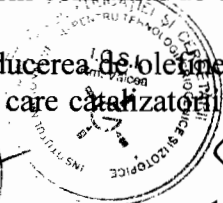
Într-un alt brevet, WO 2015/184143, (03.12.2015)[6] este descrisă o metoda de dezvoltare de catalizatori care s-au utilizat la reducerea nivelului de gudron din gazul de sinteză prin reformare. Hidrazina a fost utilizată să reducă Ni^{2+} la Ni^0 și să asigure dispersia metalului pe suprafața suportului. Aceasta este de asemenea o metoda mai costisitoare prin consumul de energie, reactivi și durata de preparare.

Brevetul US 2011/0039688 [7] descrie un catalizator utilizat în producerea de olefine ușoare prin cracarea naftalinei în condiții de temperatură și umiditate ridicate, în care catalizatorii au fost

E/Su

OH

int



preparati prin pulverizarea solutiei continand materialul catalitic pe suprafata suportului , uscarea si apoi calcinarea materialului,(o metoda mai complexa si mai costisitoare decat cea propusa in acest brevet.

Conform solutiei propusa in acest brevet, pentru a efectua amestecarea particulelor de material catalitic cu carbune poate fi utilizat orice tip de dispozitiv de amestecare mecanica, de obicei, amestecul înglobând particulele discrete de material catalitic și carbune se obtine printr-o operație de amestecare uscată. După etapa de amestecare, catalizatorul rezultat poate fi utilizat imediat în proces sau catalizatorul poate fi procesat în continuare pentru a-i îmbunătăți caracteristicile de manipulare si pastrare pentru o anumită aplicație. De exemplu, catalizatorul poate fi transformat în extrudate , având o auto-susținere sau structură fizică care păstrează forma. Extrudatele de catalizator pot avea o dimensiune între aproximativ 5 mm până la aproximativ 5 cm, sau între aproximativ 10 mm până la aproximativ 2,5 cm, sau între aproximativ 15 mm și aproximativ 1,5 cm. Catalizatorii realizați în conformitate cu prezenta invenție pot fi utilizat într-o varietate de aplicații, cum ar fi curățarea si condiționarea (reformare) syngazului; conversia catalitica a biomasei in bio-ulei; sinteza catalitică de combustibili lichizi din bio-ulei, etc. Catalizatorii pot fi utilizati pentru a elimina în mod eficient gudronul din syngaz și, de asemenea, pentru a crește concentrația de CO și H₂ în syngaz. Eficienta de indepartare a gudronului din syngaz s-a dovedit a fi de cel puțin 99% ..

Elementele de noutate ale inventiei se refera la :

În catalizatori formați conform prezentei invenții, materialul catalitic rămâne în primul rând pe suprafața exterioară a suportului carbonic, locul demonstrat a fi cel mai eficient catalitic. Materialul catalitic este prezent în catalizator ca particule discrete care sunt amestecate fizic cu particule de suport carbonic. Particulele de material catalitic sunt, în general, de o dimensiune mult mai mică decât particulele de suport (carbune), astfel permițând materialului catalitic să fie „încărcat” pe suprafața exterioară a suportului carbonic.

Utilizarea ca material carbonic suport a carbunelui de piroliza din shrot de rapita si coji de nuci, acesta prezinta o structura poroasa uniforma, diferita de structura carbunelui de zacamant care are in general o structura neuniforma, o densitate mai mare si in plus contine cantitati variabile de sulf, care dezactiveaza materialul catalitic. Carbunele de piroliza din shrot de rapita si coji de nuci contine carbon ca principal component intr-o proportie $\geq 95\%$ si oxigen $\leq 20\%$ din masa de carbune pe bază atomică, fara continut de alte elemente care pot contribui la dezactivarea catalizatorului. Materialul carbonic, pe langa rolul de suport are si rolul de reducere a metalului din oxid si de mentinere a activitatii catalitice. Utilizarea ca material catalitic a oxidului de metal cu dimensiunea particolelor $\leq 45-50 \mu\text{m}$. Diferenta de dimensiune intre materialul suport carbonic ($\leq 1-2\text{mm}$) si materialul catalitic cu dimensiunea particolelor $\leq 45-50 \mu\text{m}$ sau $\leq 500 \text{nm}$, asigura depunerea particolelor de material catalitic pe suprafața exterioară a particolelor de carbune si formarea unui catalizator cu o activitate catalitica mai ridicata. In aceste conditii, materialul catalitic de dimensiunii mult mai mici decat suportul prin amestecare mecanica uscata este stabilizat fizic pe suprafața exterioară a suportului carbonic , rămâne în contact cu acesta si creste acativitatea catalizatorului.

Exemple de realizare a inventiei

Invenția va fi în continuare descrisa în conformitate cu exemplele de realizare si care sunt prezentate in corelatie cu figurile 1, 2,3,4, 5,6.

Material utilizate

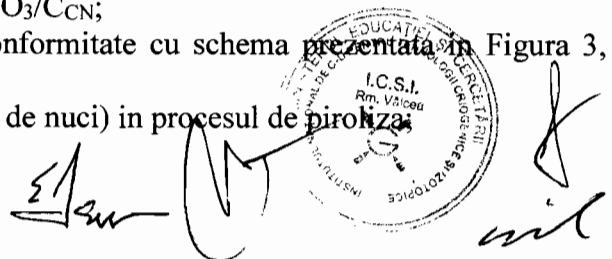
Suport catalitic : Carbune obtinut prin piroliza shrotului de rapita (CSR) –Figura 1a,c si cojilor de nuci (CCN) –Figura 1b,d; utilizand un sistem de piroliza a carui schema este prezentata in figura 2.

Material catalitic : Oxid de fier (Fe₂O₃)-Figura 1e.

Produsi obtinuti: Catalizatori: Fe₂O₃/CSR; Fe₂O₃/CCN;

Procedeele de obtinere a catalizatorilor in conformitate cu schema prezentata in Figura 3, consta din urmatoarele etape:

(1) Utilizarea biomasei reziduale (shrot de rapita, coji de nuci) in procesul de piroliza;



- (2) Piroliza biomasei reziduale (shrot de rapita, coji de nuci) timp de 30 minute, in sistemul de piroliza prezentat in figura 2 , la temperatura de 700 °C , in atmosfera de azot gaz (99.9 vol%);
- (3) Racirea sub curent de azot si extragerea carbunelui rezultat din reactorul de piroliza;
- (4) Maruntirea printr-o operatie de macinare si sitarea materialului carbonic la particule cu dimensiunea $\leq 1-2$ mm;
- (5) Amestecarea mecanica timp de 5-10 minute a materialului catalitic cu carbunele in diferite rapoarte;
- (6) Obtinerea catalizatorilor si stocarea in flacoane;
- (7) Evaluarea performantelor catalitice in procesul de reformare a toluenului utilizat ca model de gudron sau utilizand gaz rezultat din procese de piroliza/gazeificare, impurificat cu gudron (pentru evaluare utilizandu-se sistemul prezentat in figura 4).

Conform procedurii au fost preparate probe de catalizatori in diferite rapoarte de amestecare asa cum sunt prezentate in Tabelul 1.

Utilizarea catalizatorilor Fe_2O_3 / carbune pentru curatarea syngazului într-un gazificator de biomasă. În acest exemplu, catalizatorii pe bază de Fe_2O_3 au fost realizați prin amestecare mecanica, amestecarea particulelor de Fe_2O_3 și carbune (carbune din shrot de rapita si carbune din coji de nuci) în diferite rapoarte (5% pana la 20% cu pasi de 5%) și performanța catalitică a acestora a fost studiată și comparată cu performanța carbunelui din shrot de rapita si a cărbunelui din coji de nuci, precum si a unui catalizator comercial Fe_2O_3 depus pe Al_2O_3 . S-a analizat curățarea gazelor eliberate din reactorul de piroliza/gazeificare la scara de laborator (in prima faza prin utilizarea unui model de gudron , precum toluenul). Parametrii de reformare investigați au fost temperatura de reacție (700 ° C până la 900 ° C), încărcarea cu Fe_2O_3 (5% până la 20% din greutatea suportului de carbune) și timpul de ședere a gazului (de la 0,1 la 1,2s). Au fost preparate și studiate patru tipuri de catalizatori: cărbune din shrot de rapita (C_{SR}), cărbune din coji de nuca (C_{CN}), cărbune din shrot rapita incarcat cu Fe_2O_3 (Fe_2O_3 / C_{SR}) și cărbune din coji de nuci incarcat cu Fe_2O_3 (Fe_2O_3/C_{CN}). Cărbunii au fost obtinuti prin piroliza materiei prime (shrot de rapita si coji de nuca-fig.1a,b) la temperatura de 700 °C , conform procedurii descrise in referinta [8], acestia au fos apoi macinati și sitati pentru a obține particule în gama de dimensiuni de $\leq 1-2$ mm. Oxidul de fier a fost achiziționat de la Merk sub forma de pudra (Figura 1c). Catalizatorii Fe_2O_3/C_{SR} sau Fe_2O_3/C_{CN} (Figura 1f) au fost preparati prin amestecarea mecanică a particulelor de carbune cu particule de oxid metalic într-un pahar din sticlă transparent la raporturile dorite de Fe_2O_3 /carbune in greutate (5% până la 20% cu pași de 5%). Toți catalizatorii au fost caracterizati. Adsorbția azotului la (-196°C) pentru determinarea suprafeței specifice si a volumului de pori, Microscopie electronică (SEM) si X-Ray Dispersive Energy (EDX) au fost efectuate pentru a arata morfologia suportului carbonic și distribuția materialului catalitic in probele de catalizator. In figura 5 sunt prezentate imagini SEM pentru C_{SR} si C_{CN} (Figura 5a,b) si imagini EDX pentru catalizatorii (Fe_2O_3 / C_{SR}) si (Fe_2O_3/C_{CN}) cu o incarcare Fe_2O_3 de 15% (Fig.5c,d). In tabelul 1 sunt prezentate cele patru tipuri de catalizatori preparati. După cum se poate vedea în Fig.5 c,d, particulele de Fe_2O_3 (15% încărcare) au acoperit aproximativ 85% din suprafața suportului carbonic și au fost distribuite uniform.

Tabelul 1. Catalizatorii preparati conform prezentei inventii.

Materialul catalitic	Raport amestecare(%)		Timp amestecare (min)	Densitate ρ (g/cm ³)	Suprafata specifica, S_{BET} (m ² /g)	Vol.pori (cm ³ /g)
	Carbune	Oxid metalic Fe_2O_3				
Cărbune din shrot de rapita (C_{SR})	100%	-	-	0.324	872	0.47
Cărbune din coji de nuci (C_{CN}),	100%	-	-	0.382	901	0.41
Fe_2O_3 / C_{SR}	95%	5%	10	0.521	832	0.43
	90%	10%	10	0.583	789	0.41
	85%	15%	10	0.658	748	0.37
	80%	20%	10	0.705	706	0.35
Fe_2O_3/ C_{CN}	95%	5%	10	0.556	864	0.39
	90%	10%	10	0.617	819	0.36
	85%	15%	10	0.674	778	0.34
	80%	20%	10	0.732	728	0.31

[Signature]

[Signature]



[Signature]

Așa cum se arată în Fig. 4, sistemul experimental de testare a performanțelor catalitice este format dintr-un recipient cu azot gaz sub presiune (1), un model de generare a gudronului (unitatea 2), care a asigurat un flux constant de toluen ca model de gudron la un debit stabilit către reactorul de reformare a toluenului/gudronului (5); un pirolizor/gazificator de biomasă (3) care a generat gazul de sinteza impurificat cu gudron; o unitate de colectare toluen/gudron formata din baia de racire cu gheata (11) și separatoarele de faza gaz/lichid (12); și recipientul (13) de colectare a gazului purificat de toluen/gudron. Toluenu a fost ales ca model de gudron datorită stabilității chimice și condensabilității ușoare. De asemenea toluenu este unul dintre cele mai importante specii de gudron formate în timpul conversiei biomasei cu temperatură înaltă (~ 800-900°C) [9,10] și este încadrat în clasa 3 prin protocolul de stabilire a tipului de gudron [11]. Pe de altă parte, toluenu este un compus ușor volatil cu temperatura de fierbere aproape de apă [12] și trece mult mai ușor în fracțiunea gazoasă. Toluenu a fost folosit și ca compus model, deoarece conține atât grupări aromatice (fenil) cât și alifatică (metil) și reprezintă aproximativ 24% din gudronul total care este prezent în syngas. [13]. De asemenea, solubilitatea toluenului în faza lichidă apoasă (apă, acizi) este mult mai mică decât cea pentru fenol și naftalină, ceea ce face ca acesta să nu treacă în această fracțiune și rămân în fracțiunea gazoasă [14].

În fiecare experiment 1.2 g toluen a fost plasat în balonul (2) cu un volum de 100 ml. Azotul de înaltă puritate (99.9 vol%) din recipientul sub presiune (1) a fost trecut în balonul (2) la o presiune de ieșire de 1 atm, și un debit de 80 mL / min, reglate cu regulatorul de presiune. Balonul (2) a fost încălzit la 90 ± 1 ° C într-o baie de apă și linia de alimentare (4) a fost înfășurată cu un material termoizolant pentru a preveni condensarea toluenului înainte de a intra în reactorul de reformare (5).

Reactorul de reformare a gudronului (toluenului) (5) a fost format dintr-un tub de quartz, 2.54 cm diametru, 70 cm lungime. Reactorul a fost introdus în cuptorul tubular (7) încălzit electric, echipat cu regulator de temperatură, cu temperatura maximă de lucru de 1100° C. Patul de catalizator (6) a fost plasat în centrul tubului (5) și la capetele patului catalitic s-au plasat tamponi din vata de sticlă. Într-un experiment tipic, modelul de gudron(toluenu) sau syngazul curge în tubul (5), de la un capăt, trece peste catalizator (6), și iese pe la celălalt capăt. Gudronul rezidual a fost colectat de către unitatea de colectare a gudronului (11,12). Tabelul 2 prezintă parametrii experimentali de reformare a toluenului, utilizat ca model de gudron și a gudronului prezent în syngaz.

Tabelul 2. Parametrii experimentali de reformare a toluenului/ gudron

Parametru	Reformare model gudron(toluenu)	Reformare gudron în syngaz
Presiune (atm)	1	1.012
Temperatura(°C)	700-900	800
Concentrația inițială a gudronului în gaz(g/m ³)	20	2.4
Timpu de rezidență a gazului (s)	0.1-1.2	0.3
Debitul de gaz (l/min)	3	5
Lungimea patului de catalizator(cm)	3	5
Volumul patului de catalizator (cm ³)	15.23	25.62
Gradul de încărcare cu Fe ₂ O ₃ în catalizator	0-20%	15
Debitul de toluen (g/min)	0.066	-

În reformarea toluenului, temperaturile au fost în gama de la 700 ° C la 900 ° C la trepte de 100 ° C și încărcarea cu Fe a variat de la 0% la 20% în pași de 5%. Timpi de ședere a gazului (azot+vapori toluenu) au fost stabiliți la 0.1, 0.2, 0.3, 0.6, 0.9 și 1.2 s. Rezultatele din cracarea toluenului au fost utilizate pentru a determina condițiile optime de reformare a gudronului în gazificarea biomasei. Conform rezultatelor obținute, temperatura de reacție a fost de 800°C, încărcarea cu Fe₂O₃ de 15% și timpu de rezidență a gazului 0,3 sec. Patul de catalizator a fost 5 cm și pentru a obține timpu de ședere a gazului de 0,3 sec., debitul syngazului/ (azot + toluenu) a fost ajustat în sistemul de

reformare la 5 L/min. Pentru colectarea toluenului/gudronului s-a utilizat metoda de captare la rece. Unitatea a fost compusă din trei baloane de 250 ml (10) scufundate într-o baie izolată (11) umplută cu gheață. Azotul gaz/gazul de sinteză a transportat gudronul (toluen/gudron) prin cele trei baloane (10) în serie unde toluenul/gudronul a fost condensat și colectat. Cantitatea de toluen/gudron colectată a fost măsurată cu o balanță analitică de înaltă precizie (până la 0,1 mg). Câțiva experimente au fost efectuate în acest studiu utilizând o cantitate cunoscută de toluen (1,2 g) care a fost trecut prin unitatea de reformare fără pat de catalizator, timp de 15 minute. Această procedură a relevat că 99,9% toluen a fost colectat de către unitatea de colectare. Testele cu singazul au fost realizate utilizând gazul rezultat din piroliza șrotului de rapita (fig. 1a,b). Unitatea de colectare a gudronului a mai inclus un debitmetru (12) și un recipient de recuperare a gudronului rezidual (13). Concentrațiile molare de H₂, N₂, CO, CO₂ și CH₄ au fost analizate cu un gaz cromatograf tip Varian CP-3800 echipat cu detector de conductivitate termică și ionizare în flacăra (TCD, FID). Fig. 6 arată rata de îndepărtare a toluenului în funcție de încărcarea cu Fe₂O₃ la temperatura de 800°C, timp de rezidență a gazului de 0,3 s. Rata de eliminare a toluenului a crescut odată cu creșterea încărcării cu Fe₂O₃ la toate temperaturile testate pentru ambii catalizatori, (Fig. 6 fiind un exemplu pentru temperatura de 800°C). Când încărcarea cu Fe₂O₃ a fost peste 15%, rata de eliminare a toluenului a încetinit, ceea ce sugerează că 15% ar putea fi un optim pentru încărcarea cu Fe₂O₃. În alta serie de experimente, amestecul toluen/azot a fost înlocuit cu gaz rezultat din piroliza/gazeificarea șrotului de rapita. Performanța în acest caz, de îndepărtare a gudronului pentru catalizatorii cu 15% Fe₂O₃ încărcare, la 800 ° C, și timpul de ședere a gazului de 0,3 s este arată în Tabelul 3. Așa cum se arată în Tabelul 3, mai mult de 99% din gudroane au fost îndepărtate efectiv cu ambii catalizatori și datele sunt similare cu cele obținute pentru catalizatorul comercial Fe₂O₃/Al₂O₃.

Tabelul 3. Performanțele catalizatorilor Fe₂O₃/C_{SR} (15%) și Fe₂O₃/C_{CN} (15%) la îndepărtarea gudronului din fracția de gaz rezultată prin piroliza șrotului de rapita la 800°C.

Catalizator	H ₂ (% vol.)	CO ₂ (% vol.)	CO(% vol.)	CH ₄ (%vol)	Gudron (g/m ³)
Fara catalizator	20.41	2.01	14.19	0.87	2.21
Fe ₂ O ₃ /C _{SR} (15%)	51.87	0.32	18.34	0.18	0.0123
Fara catalizator	19.95	1.22	16.23	0.86	2.24
Fe ₂ O ₃ /C _{CN} (15%)	51.76	0.18	21.08	0.13	0.0126
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (15%)	50.91	0.24	19.74	0.16	0.0119

Pe lângă eliminarea gudronului, gazele combustibile (H₂ și CO) în syngaz au crescut, de asemenea atât pentru Fe₂O₃/C_{SR} (15%) cât și pentru Fe₂O₃/C_{CN} (15%), comparativ cu situația când nu s-a utilizat catalizator. Concentrația de H₂ în syngaz a crescut de asemenea în ambele cazuri cu 15,9% (de la 19,96% la 51,78%) și 15,4% (de la 20,43% la 51,90%) față de cazul în care nu s-a utilizat catalizator, la fel și conținutul de CO în syngaz a crescut, de asemenea, cu 29% la 30% în ambele cazuri. Rezultatele indică faptul că atât catalizatorii Fe₂O₃/C_{SR}, cât și Fe₂O₃/C_{CN} au îmbunătățit în mod eficient reacția de cracare a gudronelor și rezultatele sunt similare cu cele obținute cu un catalizator comercial, mult mai scump datorită metodei de preparare utilizate (impregnare, uscare, calcinare) care a consumat reactivi, timp și energie.

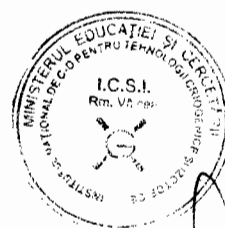


[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

Bibliografie

- [1] V.S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M.Z. Memon, et al., An overview of advances in biomass gasification, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2939-2977, <https://doi.org/10.1039/C6EE00935B>.
- [2] J. Park, Y. Lee, C. Ryu, Reduction of primary tar vapor from biomass by hot char particles in fixed bed gasification, *Biomass Bioenergy* 90 (2016) 114-121, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.04.001>.
- [3] F. Nestler, L. Burhenne, M.J. Amtenbrink, T. Aicher, Catalytic decomposition of biomass tars: the impact of wood char surface characteristics on the catalytic performance for naphthalene removal, *Fuel Process. Technol.* 145 (2016) 31-41, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.020>.
- [4] P.J. Woolcock, R.C. Brown, A review of cleaning technologies for biomass derived syngas, *Biomass Bioenergy* 52 (2013) 54e84, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.036>.
- [5] Igor N. Filimonov, Daejeon (KR); et al., US 7,381,678 B2, jun. 3, 2008,
- [6] Kumar, Ajay; WO 2015/184143 al, 3 December 2015
- [7] Sun Choi, Daejeon (KR), US 2011/0039688 A1
- [8] E. David, J. Kopac, Pyrolysis of rapeseed oil cake in a fixed bed reactor to produce bio-oil, *J Anal Appl Pyrolysis*, 134(2018)495-502; <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.07.016>
- [9] D. Li, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Metal catalysts for steam reforming of tar derived from the gasification of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 178 (2015) 53-64, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.010>.
- [10] G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, A. Abudula, Catalytic steam reforming of biomass tar: prospects and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 450-461, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.316>.
- [11] K. Maniatis, A.A.C.M. Beenackers, Tar protocols. IEA bioenergy gasification task, *Biomass Bioenergy* 18 (1) (2000) 1-4.
- [12] R. Coll, J. Salvado, X. Farriol, D. Montane, Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation, *Fuel Process. Technol.* 74 (2001) 19-31, [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00214-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00214-4).
- [13] F. Nestler, L. Burhenne, M.J. Amtenbrink, T. Aicher, Catalytic decomposition of biomass tars: the impact of wood char surface characteristics on the catalytic performance for naphthalene removal, *Fuel Process. Technol.* 145 (2016) 31-41, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.020>.
- [14] T. Furusawa, K. Saito, Y. Kori, Y. Miura, M. Sato, N. Suzuki, Steam reforming of naphthalene/benzene with various types of Pt- and Ni-based catalysts for hydrogen production, *Fuel* 103 (2013) 111-121, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.026>.




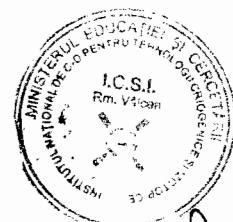
Revendicari:

1. Catalizator constand dintr-un amestec fizic uscat format din particule discrete dintr-un material catalitic pe baza de oxid metalic și carbune, amestec în care suportul carbonic nu este impregnat cu respectivul material catalitic si nu este calcinat;

2. Catalizator conform revendicarii (1) caracterizat prin aceea ca are o densitate in domeniul 0.521-0.732 g/cm³, suprafata specifica BET in domeniul 706-864m²/g, este sub forma de compozit oxid metalic/carbune, in care materialul catalitic constand din particule de oxid de fier (Fe₂O₃) cu dimensiunea particolelor ≤ 45-50 μm, a fost amestecat mecanic in diferite rapoarte (5-20%) cu particule de carbune cu dimensiunea ≤ 1-2mm, obtinut prin piroliza de biomasa (shrot de rapita/coji de nuci) si in care carbunele actioneaza ca suport pentru materialul catalitic dar care poate participa și la procesul de reformare prin furnizarea unei surse de carbon;

3. Procedeu de obtinere a catalizatorului conform revendicarii (2) cuprinzand etapele : (1) Utilizarea biomasei reziduale (shrot de rapita/coji de nuci) in procesul de piroliza; (2) Piroliza biomasei reziduale (shrot de rapita/coji de nuci) timp de 30 minute, in sistemul de piroliza, la temperatura de 700 °C, in atmosfera de azot gaz (99.9 vol%); (3) Racirea sub curent de azot si extragerea carbonului rezultat din reactorul de piroliza; (4) Maruntirea printr-o operatie de macinare si sitarea materialului carbonic la particule cu dimensiunea ≤ 1-2mm; (5) Amestecarea mecanica timp de 5-10 minute a materialului catalitic cu carbunele in diferite rapoarte (5-20%); (6) Obtinerea catalizatorilor si stocarea lor;

4. Procedeu conform revendicarii 3, caracterizat prin aceea ca materialul catalitic utilizat consta din particule de oxid de fier (Fe₂O₃) cu dimensiunea particolelor ≤ 45-50 μm este amestecat mecanic timp de 5-10 min intr-un dispozitiv de amestecare cu carbune (rezultat din piroliza shrotului de rapita/coji de nuci) cu dimensiunea particolelor ≤ 1-2 mm, diferenta de dimensiune intre materialul suport carbonic si materialul catalitic asigurand depunerea particolelor de material catalitic pe suprafata exterioara a particolelor de carbune si obtinerea catalizatorului.



Figuri

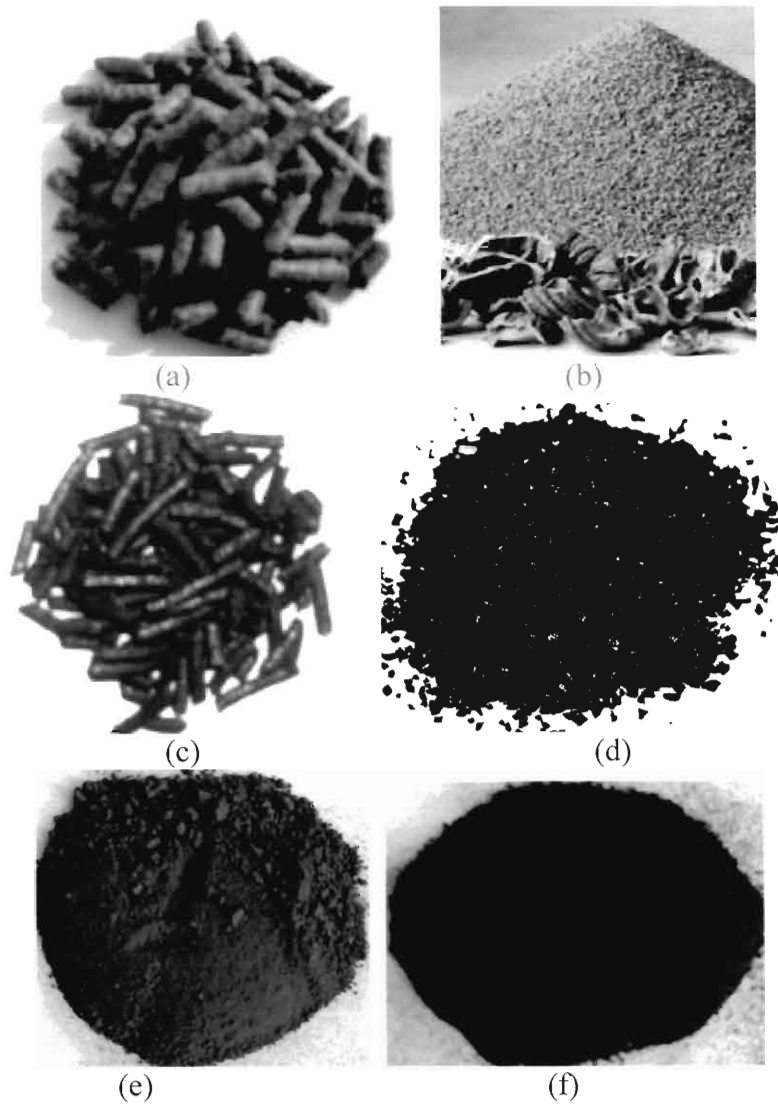


Figura 1. Imagini pentru : (a) shrot de rapita; (b) coji de nuci; (c) carbune din shrot de rapita (C_{SR}); (d) carbune din coji de nuci (C_{CN}); (e) oxid de fier (Fe_2O_3); (f) catalizator Fe_2O_3 /carbune (C_{SR}/C_{CN})

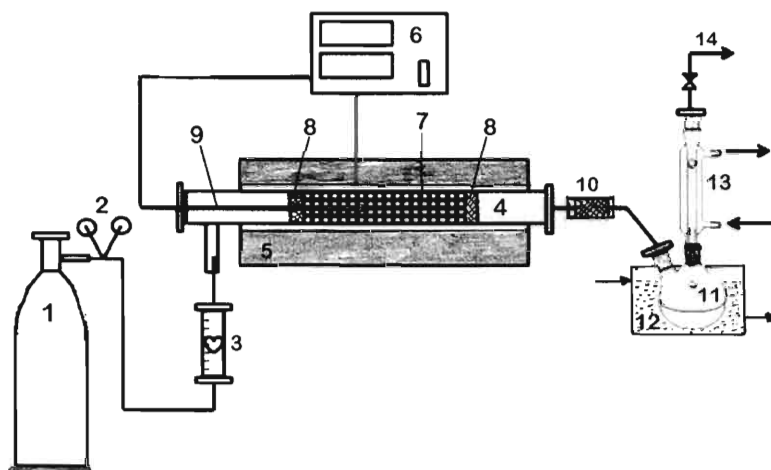


Figura 2. Schema sistemului experimental utilizat pentru piroliza biomasei (1) rezervor cu azot gazos sub presiune; (2) - regulator de presiune și debit; (3) - debitmetru; (5) cuptor electric; (6) - controlul temperaturii; (7) - biomasă; (8) - sită metalică; (9) - termocuplu; (10) - filtru ceramic; (11) separator gaz-lichid; (12) baie cu gheata; (13) schimbator de caldura cu apa rece ($5^{\circ}C$); (14) - produs gazos.

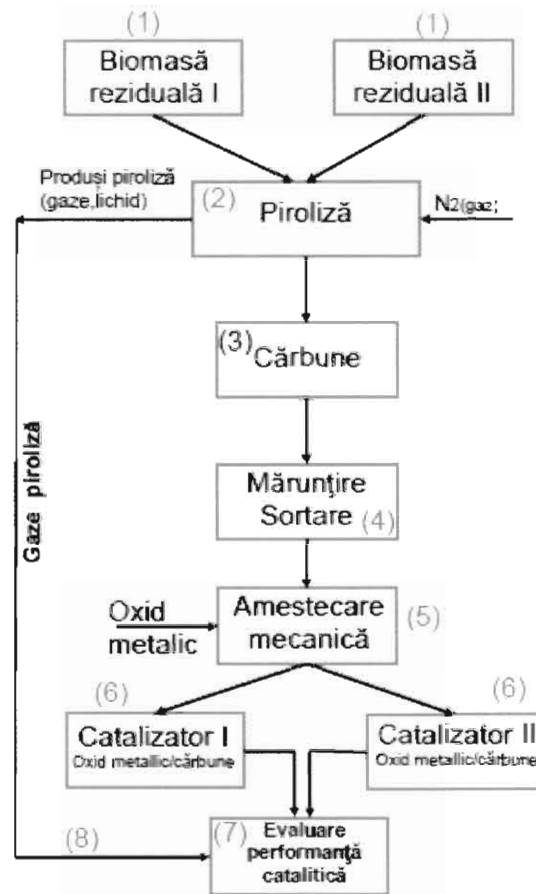


Figura 3. Schema de principiu pentru prepararea catalizatorilor oxid metalic/carbune

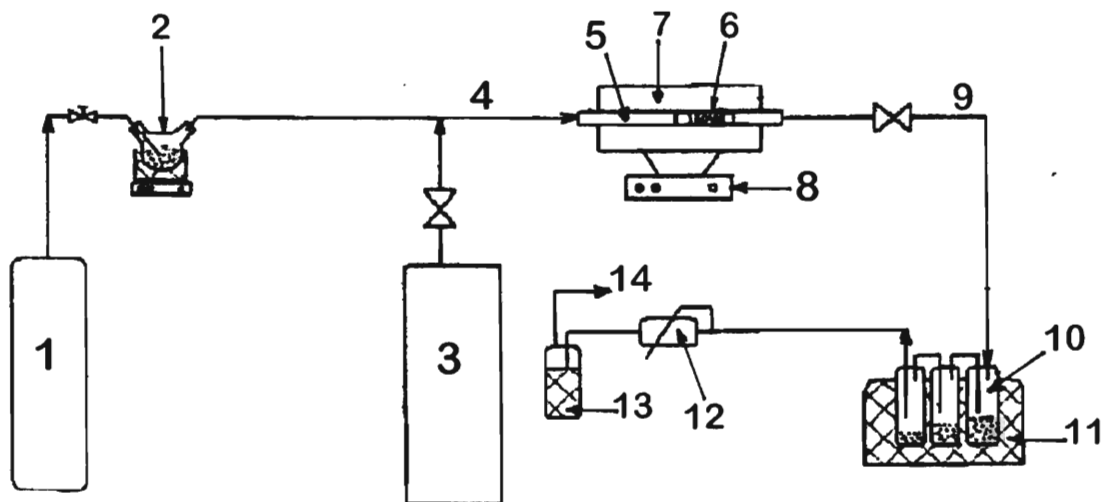




Figura 4. Schema sistemului utilizat pentru testarea eliminării gudronului dintr-un flux de gaz. 1-recipient cu N_2 gaz sub presiune; 2-toluen utilizat ca model de gudron; 3-Pirolizor/gazeificator pentru furnizarea de gaz de sinteză impurificat cu gudron; 4-traseu alimentare reactor reformare toluen/gudron; 5-reactor de reformare catalitică; 6-pat de catalizator; 7-cuptor incalzit electric; 8-regulator de temperatura; 9-traseu evacuare gaz din reactor; 10-colector toluen/gudron; 11-baie de racire cu gheata; 12-regulator debit; 13-recipient colectare gaz; 14- evacuare gaz purificat spre utilizare.

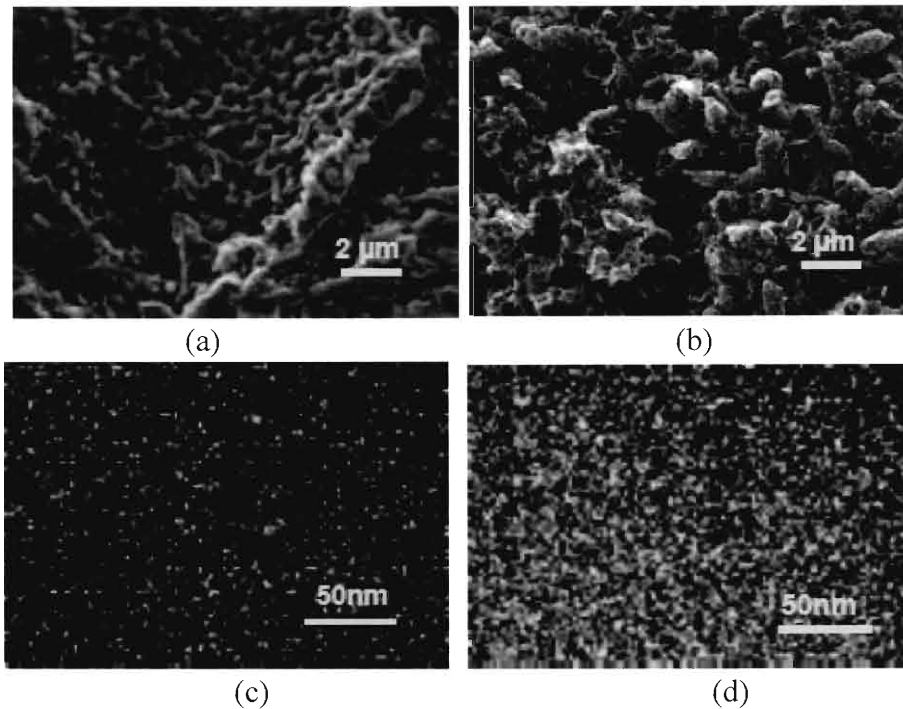


Figura 5. Imagini SEM (a,b) care arata suprafata carbunelui C_{SR} si C_{CN} precum si imagini EDX care arata distribuția particulelor de Fe_2O_3 pe suprafata carbunilor (Fe_2O_3/C_{SR}) si (Fe_2O_3/C_{CN}) cu o incarcare Fe_2O_3 de 15% (Fig.5 c,d)

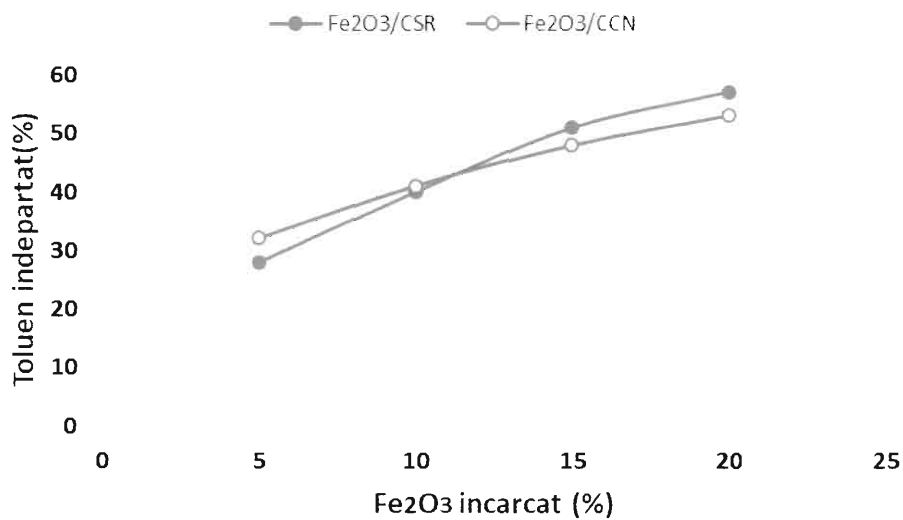


Figura 6. Gradul de îndepărtare a toluenului în funcție de încărcarea cu Fe_2O_3 a carbunilor (C_{SR} si C_{CN}) la temperatura de $800^{\circ}C$, timp de rezidență a gazului de 0,3 s.