



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00229**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2023** BOPI nr. **11/2023**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE**
- **ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI
NR. 4, OP RÂURENI, CP 7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(72) Inventatori:
• **DAVID ELENA, STR.I.L.CARAGIALE NR.1,
BL.A 41/I, SC.B, ET.1, AP.3,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **ARMEANU ION-ADRIAN,
STR. HENRI COANDĂ NR. 27,BL. S4,
SC. A, AP. 10, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**
• **NICULESCU VIOLETA-CAROLINA,
STR.DACIA NR.10, BL. UJCM, SC.B, ET.1,
AP.8, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 7595275 (B2); US 2017/0189891

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



RO 135258 B1

1 Invenția se referă la catalizatori constând din amestecuri fizice de particule de
material catalitic și cărbune. Catalizatorii sunt obținuți printr-o amestecare mecanică de
3 material catalitic și particule de cărbune, ceea ce duce la economii semnificative de materii
prime și energie față de metodele cunoscute de preparare de catalizatori, care implică de
5 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,
7 inclusiv în reformarea gudronului prezent în gazul generat prin conversia biomasei pentru
purificarea acestuia, iar acești calizatori sunt deosebit de utili în reformarea gudronului
9 prezent în syngazul generat prin piroliza/gazeificarea biomasei. Catalizatorii sunt dintr-un
amestec fizic de particule dintr-un material catalitic, cum ar fi Fe_2O_3 și particule de cărbune.
11 Cărbunele acționează ca suport pentru materialul catalitic, dar poate participa și la procesul
de reformare prin furnizarea unei surse de carbon.

13 Este cunoscută din brevetul **US 7595275 B2** o compoziție de catalizator cu oxid
metalic depus pe suprafața exterioară a particulelor de sită moleculară, iar oxidul metalic
15 poate fi depus prin punerea în contact a particulelor de sită moleculară cu o soluție dintr-o
sare care conține metal și un solvent, metalul având o dimensiune anionică mai mare decât
17 dimensiunea porilor particulelor de sită moleculară.

19 De asemenea este cunoscută din cererea de brevet **WO 20151184143** o metodă de
obținere a unui catalizator de nichel suportat de carbon, pentru condiționarea gazului de
sinteză. Carbonul derivat din biomasă este un produs secundar al procesului de termocon-
21 versie a biomasei, iar hidrazina a fost utilizată să reducă Ni^{2+} la NiO și să asigure dispersia
metalului pe suprafață.

23 Sunt cunoscuți din cererea de brevet **US 201110039688 (A)** catalizatori care cuprind
un zeolit care cuprinde cel puțin un metal sau ion al acestuia, în care cel puțin un metal sau
25 ion al acestuia cuprinde bariu, stronțiu, titan, wolfram sau un amestec al acestora și în care
zeolitul nu conține molibden, sau fosfor și metode legate de acestea. Conversia biomasei
27 (piroliza/gazificare) este considerată o tehnologie promițătoare pentru producerea de
combustibili și de înlocuire a combustibililor fosili. Gazificarea biomasei este un proces în
29 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
31 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
33 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
35 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
37 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
39 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
41 100 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
43 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
45 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,
47 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, zeoliți, minereuri de	1
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.	3
Pentru reactivitate catalitică și eficiență, catalizatorii pe bază de Ni, Co, Mn, W, Zr, Ce au fost	
cei mai studiați în literatură [V.S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M.Z.	5
Memon, et al., An overview of advances in biomass gasification, Energy Environ. Sci.	
9 (2016) pag. 2939-2977; J. Park, Y. Lee, C. Ryu, Reduction of primary tar vapor from	7
biomass by hot char particles in fixed bed gasification, Biomass Bioenergy 90 (2016)	
pag.114-121; F. Nestler, L. Burhenne, M.J. Amtenbrink, T. Aicher, Catalytic	9
decomposition of biomass tars: the impact of wood char surface characteristics on	
the catalytic performance for naphthalene removal, Fuel Process. Technol. 145 (2016)	11
pag.31-41; P.J. Woolcock, R.C. Brown, A review of cleaning technologies for biomass	
derived syngas], dar din motive economice, catalizatorii pe bază de Fe, Cu, Cr, Zn sunt	13
considerați cei mai promițători pentru eliminarea gudronului și reformarea syngaz-ului.	
Problema tehnică constă în obținerea unui material catalitic cu o dimensiune mult mai	15
mică decât particulele de cărbune, permițând astfel materialului catalitic să fie încărcat pe	
suprafața exterioară a suportului carbonic.	17
Catalizatorii pe bază de metaleconform invenției pot să fie susținuți de obicei de oxizi	
metalici (de exemplu, Al ₂ O ₃ , MgO, TiO) sau materiale naturale, de exemplu, dolomită	19
[CaMg(CO ₃) ₂] și olivină [(MgFe) ₂ SiO ₄]. Unele dintre aceste suporturi sunt scumpe și	
pregătirea catalizatorului implică etape precum impregnarea și calcinarea compușilor metalici	21
pe suport, ambele etape consumatoare de reactivi chimici, timp și energie. Acești factori limi-	
tează aplicarea extinsă a catalizatorilor pe bază de metale pentru îndepărtarea gudronului.	23
Catalizatorul conform prezentei invenției constă dintr-un amestec fizic obținut din	
particule dintr-un material catalitic, cum ar fi oxidul de fier (Fe ₂ O ₃) și particule de cărbune	25
obținut prin piroliza biomasei reziduale, cum ar fi de exemplu șrotul de rapiță/coji de nuci.	
Cărbunele acționează ca suport pentru materialul catalitic, dar poate participa și la procesul	27
catalitic de reformare prin furnizarea unei surse de carbon. Conform prezentei invenției, un	
astfel de catalizator poate fi utilizat cu eficiență ridicată la îndepărtarea gudronului din gazul	29
rezultat prin conversia biomasei.	
Procedeul conform invenției cuprinde etapa de amestecare mecanică a particulelor	31
unui material catalitic (oxid metalic) cu particule de cărbune, procedeul incluzând o operație	
de amestecare uscată și nu implică impregnarea carbonului cu materialul catalitic și nici o	33
etapă de calcinare ulterioară.	
Invenția este descrisă în corelație cu următoarele figuri:	35
- fig. 1, imagini pentru: șrot de rapiță (a), coji de nuci (b), cărbune din șrot de rapiță	
(C _{SR})(c); cărbune din coji de nuci (C _{CN})(d); oxid de fier (e); catalizatori Fe ₂ O ₃ /cărbune (f);	37
- fig. 2, reprezentarea schematică a sistemului de piroliză;	
- fig. 3, schema de principiu cu etapele pentru prepararea catalizatorului oxid	39
metalic/cărbune;	
- fig. 4, schema sistemului utilizat pentru testarea eliminării gudronului dintr-un flux	41
de gaz;	
- fig. 5, imagini SEM (a, b) care arată suprafața cărbunelui C _{SR} și C _{CN} precum și	43
imagini EDX care arată distribuția particulelor de Fe ₂ O ₃ pe suprafața cărbunilor; (Fe ₂ O ₃ /C _{SR})	
și (Fe ₂ O ₃ /C _{CN}) cu o încărcare Fe ₂ O ₃ de 15% (c, d);	45
- fig. 6, gradul de îndepărtare a toluenului în funcție de încărcarea cu Fe ₂ O ₃ a	
cărbunelui la temperatura de 800°C, timp de rezidență a gazului de 0,3 s.	47

RO 135258 B1

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

18 Catalizatorii conform invenției conțin cărbune ca material suport care este amestecat
19 mecanic cu materialul catalitic. În general, cărbunele este materialul solid care rămâne după
20 ce gazele și fracția lichidă au fost eliberate și separate dintr-un proces de carbonizare,
21 devolatilizare sau piroliză a unui material organic, precum biomasa, cărbune fosil, lemn etc.
22 Exemplele includ cărbunele derivat din cărbune de mină, cărbune din piroliza de biomasă,
23 cărbune din gazeificarea biomasei și conversia hidrotermală a biomasei, sau alte surse.
24 Compoziția chimică a cărbunelui depinde de sursa din care acesta a provenit, dar în toate
25 cazurile conține carbon ca principalul component într-o proporție variind între aproximativ 65
26 până la aproximativ 99% sau între aproximativ 70 până la aproximativ 95% sau între
27 aproximativ 75 până la aproximativ 90% pe bază atomică. În general, oxigenul este al doilea
28 cel mai predominant element în cărbune, conținând între aproximativ 1 până la aproximativ
29 30%, sau între aproximativ 3 până la aproximativ 25% sau între aproximativ 5 până la
30 aproximativ 20% din masa de cărbune pe bază atomică. Cărbunele mai include, de
31 asemenea, urme (în general mai mici de 1% pe un bază atomică) a altor elemente precum
32 sodiu, siliciu, potasiu și calciu. Există mai multe avantaje în utilizarea cărbunelui ca suport
33 catalitic. În primul rând, cărbunele este mai puțin costisitor decât oxizii de metale utilizate ca
34 suport cum ar fi de exemplu alumina, silicea. În al doilea rând, mai puțin material catalitic se
35 utilizează la prepararea unui catalizator pe suport carbonic. Suprafețele exterioare ale
36 catalizatorilor de acest tip tind să cuprindă siturile active ale catalizatorilor, spre deosebire
37 de suprafețele interioare care sunt mult mai puțin active. În catalizatorii formați conform
38 prezentei invenții, materialul catalitic tinde, să rămână în primul rând pe suprafața exterioară
39 a suportului carbonic, locul demonstrat a fi cel mai eficient catalitic. În cazul catalizatorilor
40 tradiționali depuși pe un suport oxidic (de exemplu: alumina, silicea), materialul catalitic este
41 depus și în interiorul suportului prin metodele de impregnare și calcinare. Astfel, o fracțiune
42 din materialul catalitic nu este eficient în catalizatorul depus prin astfel de metode pe un
43 suport oxidic. Prezenta invenție înlătură acest dezavantaj, rezolvând această problemă
44 tehnică și face ca întregul material catalitic să fie mult mai eficient în procesul în care se
45 utilizează. În al treilea rând, amestecarea mecanică a materialului catalitic și cărbunelui
46 economisește reactivi, energie și timp în prepararea catalizatorului. Cărbunele utilizat ca
47 suport în prepararea catalizatorilor de obicei are o dimensiune medie a particulelor cuprinsă
între aproximativ 1 μm până la aproximativ 25 μm sau între aproximativ 50 μm până la

RO 135258 B1

aproximativ 10 mm sau între aproximativ 100 μm până la aproximativ 5 mm, sau o dimensiune 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 tranziționale, în special metale prețioase. 1
3
5

Materialul catalitic poate fi selectat din grupul oxizilor alcalini și metalelor tranziționale, 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 cărbune, 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 dimensiuni 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. 7
9
11
13
15
17
19
21
23
25
27
29

Pentru a efectua amestecarea particulelor de material catalitic cu cărbune poate fi utilizat orice tip de dispozitiv de amestecare mecanică, de obicei, amestecul înglobând particulele discrete de material catalitic și cărbune se obține 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 și păstrare 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 utilizați într-o varietate de aplicații, cum ar fi curățarea și condiționarea (reformare) syngazului; conversia catalitică a biomasei în bio-ulei; sinteza catalitică de combustibili lichizi din bio-ulei etc. Catalizatorii pot fi utilizați pentru a elimina în mod eficient gudronul din syngaz și, de asemenea, pentru a crește concentrația de CO și H_2 în syngaz. Eficiența de îndepărtare a gudronului din syngaz s-a dovedit a fi de cel puțin 99%. 31
33
35
37
39
41
43

În catalizatorii formați conform invenției, 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 (cărbune), astfel permițând materialului catalitic să fie „încărcat” pe suprafața exterioară a suportului carbonic. 45
47
49

RO 135258 B1

1 Utilizarea ca material carbonic suport a cărbunelui de piroliză din șrot de rapiță și
coji de nuci, acesta prezintă o structură poroasă uniformă, diferită de structura cărbunelui de
3 zăcământ care are în general o structură neuniformă, o densitate mai mare și în plus conține
cantități variabile de sulf, care dezactivează materialul catalitic. Cărbunele de piroliză din
5 șrot de rapiță și coji de nuci conține carbon ca principal component într-o proporție $\geq 95\%$
și oxigen $\leq 20\%$ din masa de cărbune pe bază atomică, fără conținut de alte elemente care
7 pot contribui la dezactivarea catalizatorului. Materialul carbonic, pe lângă rolul de suport are
și rolul de reducere a metalului din oxid și de menținere a activității catalitice. Utilizarea ca
9 material catalitic a oxidului de metal cu dimensiunea particulelor $\leq 45\text{-}50\ \mu\text{m}$. Diferența de
dimensiune între materialul suport carbonic ($\leq 1\text{-}2\ \text{mm}$) și materialul catalitic cu dimensiunea
11 particulelor $\leq 45\text{-}50\ \mu\text{m}$ sau $\leq 500\ \text{nm}$, asigură depunerea particulelor de material catalitic
pe suprafața exterioară a particulelor de cărbune și formarea unui catalizator cu o activitate
13 catalitică mai ridicată. În aceste condiții, materialul catalitic de dimensiunii mult mai mici
decât suportul prin amestecare mecanică uscată este stabilizat fizic pe suprafața exterioară
15 a suportului carbonic, rămâne în contact cu acesta și crește activitatea catalizatorului.

Exemple de realizare a invenției

17 Invenția va fi în continuare descrisă în conformitate cu exemplele de realizare și care
sunt prezentate în corelație cu fig. 1...6.

Materiale utilizate

19 Suport catalitic: Cărbune obținut prin piroliza șrot ulul de rapiță (C_{SR}) - fig. 1a,c și
21 cojilor de nuci (C_{CN}) - fig. 1b, d; utilizând un sistem de piroliză a cărui schemă este prezentată
în fig. 2.

23 Material catalitic: Oxid de fier (Fe_2O_3) - fig. 1e.

Prođuși obținuți: Catalizatori: Fe_2O_3/C_{SR} ; Fe_2O_3/C_{CN} ;

25 Procedul de obținere a catalizatorilor în conformitate cu schema prezentată în fig.
3, constă din următoarele etape:

- 27 - Utilizarea biomasei reziduale (șrot de rapiță, coji de nuci) în procesul de piroliză;
- Piroliza biomasei reziduale (șrot de rapiță, coji de nuci) timp de 30 min, în sistemul
29 de piroliză prezentat în fig. 2, la temperatura de 700°C , în atmosferă de azot gaz ($99,9\ \text{vol}\%$);
- Răcirea sub curent de azot și extragerea cărbunelui rezultat din reactorul de piroliză;
- 31 - Mărunțirea printr-o operație de măcinare și sitarea materialului carbonic la particule
cu dimensiunea $\leq 1\text{-}2\ \text{mm}$;
- 33 - Amestecarea mecanică timp de 5-10 min a materialului catalitic cu cărbunele în
diferite rapoarte;
- 35 - Obținerea catalizatorilor și stocarea în flacoane;
- Evaluarea performanțelor catalitice în procesul de reformare a toluenului utilizat ca
37 model de gudron sau utilizând gaz rezultat din procese de piroliză/gazeificare, impurificat cu
gudron (pentru evaluare utilizându-se sistemul prezentat în fig. 4).

39 Conform procedului au fost preparate probe de catalizatori în diferite rapoarte de
amestecare așa cum sunt prezentate în tabelul 1.

41 Utilizarea catalizatorilor Fe_2O_3 /cărbune pentru curățarea syngazului într-un gazificator
de biomasă. În acest exemplu, catalizatorii pe bază de Fe_2O_3 au fost realizați prin ameste-
43 care mecanică, amestecarea particulelor de Fe_2O_3 și cărbune (cărbune din șrot de rapiță
și cărbune din coji de nuci) în diferite rapoarte (5% până la 20% cu pași de 5%) și perfor-
45 manța catalitică a acestora a fost studiată și comparată cu performanța cărbunelui din șrot
de rapiță și a cărbunelui din coji de nuci, precum și a unui catalizator comercial Fe_2O_3 depus
47 pe Al_2O_3 . S-a analizat curățarea gazelor eliberate din reactorul de piroliză/gazeificare la
scară de laborator (în prima fază prin utilizarea unui model de gudron, precum toluenul).

RO 135258 B1

Parametrii de reformare investigați au fost temperatura de reacție (700°C până la 900°C), încărcarea cu Fe₂O₃ (5% până la 20% din greutatea suportului de cărbune) și timpul de ședere a gazului (de la 0,1 la 1,2 s). Au fost preparate și studiate patru tipuri de catalizatori: cărbune din șrot de rapiță (C_{SR}), cărbune din coji de nucă (C_{CN}), cărbune din șrot rapiță încărcat cu Fe₂O₃ (Fe₂O₃/C_{SR}) și cărbune din coji de nuci încărcat cu Fe₂O₃ (Fe₂O₃/C_{CN}). Cărbunii au fost obținuți prin piroliza materiei prime (șrot de rapiță și coji de nucă - fig. 1a, b) la temperatura de 700°C, conform procedurii descrise în referință [8], aceștia au fost apoi măcinați și sistați pentru a obține particule în gama de dimensiuni de ≤ 1-2 mm. Oxidul de fier a fost achiziționat de la Merk sub formă de pudră (fig. 1c). Catalizatorii Fe₂O₃/C_{SR} sau Fe₂O₃/C_{CN} (fig. 1f) au fost preparați prin amestecarea mecanică a particulelor de cărbune cu particule de oxid metalic într-un pahar din sticlă transparent la raporturile dorite de Fe₂O₃/cărbune în greutate (5% până la 20% cu pași de 5%). Toți catalizatorii au fost caracterizați. Adsorbția azotului la (-196°C) pentru determinarea suprafeței specifice și a volumului de pori, microscopie electronică (SEM) și X-Ray Dispersive Energy (EDX) au fost efectuate pentru a arăta morfologia suportului carbonic și distribuția materialului catalitic în probele de catalizator. În fig. 5 sunt prezentate imagini SEM pentru C_{SR} și C_{CN} (fig. 5a, b) și imagini EDX pentru catalizatorii (Fe₂O₃/C_{SR}) și (Fe₂O₃/C_{CN}) cu o încărcare Fe₂O₃ de 15% (fig. 5c, d). În tabelul 1 sunt prezentate cele patru tipuri de catalizatori preparați. După cum se poate vedea în fig. 5c,d, particulele de Fe₂O₃ (15% încărcare) au acoperit aproximativ 85% din suprafața suportului carbonic și au fost distribuite uniform.

Catalizatorii preparați conform prezentei invenții

Tabelul 1

Materialul catalitic	Raport amestecare (%)		Timp amestecare (min)	Densitate ρ(g/cm ³)	Suprafața specifică, SBET (m ² /g)	Vol. pori (cm ³ /Vg)
	Cărbune	Oxid metalic Fe ₂ O ₃				
Cărbune din șrot de rapiță (C _{SR})	100%	-	-	0,324	872	0,47
Cărbune din coji de nuci (C _{CN}),	100%	-	-	0,382	901	0,41
Fe ₂ O 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 ₂ O ₃ /C _{CN}	95%	5%	10	0,556	864	0,39
	90%	10%	10	0,617	819	0,36
	85%	15%	10	0,647	773	0,34
	80%	20%	10	0,732	728	0,31

RO 135258 B1

1 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
3 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/ gazi-
5 ficator de biomasă (3) care a generat gazul de sinteză impurificat cu gudron; o unitate de
colectare toluen/gudron formată din baia de răcire cu gheață (11) și separatoarele de fază
7 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
9 asemenea toluenu este unul dintre cele mai importante specii de gudron formate în timpul
conversiei biomasei cu temperatură înaltă (~ 800-900°C) și este încadrat în clasa 3 prin
11 protocolul de stabilire a tipului de gudron. Pe de altă parte, toluenu este un compus ușor
volatil cu temperatura de fierbere aproape de apă și trece mult mai ușor în fracțiunea
13 gazoasă. Toluenu a fost folosit și ca compus model, deoarece conține atât grupări aromatice
(fenil) cât și alifatice (metil) și reprezintă aproximativ 24% din gudronul total care este prezent
15 în syngas.. 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
17 fracțiune și rămân în fracțiunea gazoasă.

În fiecare experiment 1,2 g toluen a fost plasat în balonul (2) cu un volum de 100 ml.
19 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
21 presiune. Balonul (2) a fost încălzit la $90 \pm 1^\circ\text{C}$ într-o baie de apă și linia de alimentare (4)
a fost înfășurată cu un material termoizolant pentru a preveni condensarea toluenului înainte
23 de a intra în reactorul de reformare (5).

Reactorul de reformare a gudronului (toluenului) (5) a fost format dintr-un tub de
25 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
27 1100°C . Patul de catalizator (6) a fost plasat în centrul tubului (5) și la capetele patului
catalitic s-au plasat tamponi din vată de sticlă. Într-un experiment tipic, modelul de gudron
29 (toluenul) 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
31 gudronului (11, 12). Tabelul 2 prezintă parametrii experimentali de reformare a toluenului,
utilizat ca model de gudron și a gudronului prezent în singaz.

Parametrii experimentali de reformare a toluenului/gudron

Tabelul 2

Parametru	Reformare model gudron (toluen)	Reformare gudron în singaz
Presiune (atm)	1	1,012
Temperatura(°C)	700-900	800
Concentrația inițială a gudronului în gaz (g/m^3)	20	2,4
Timpul de rezidențăa 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_2O_3 în catalizator	0-20%	15
Debitul de toluen (g/min)	0,066	-

RO 135258 B1

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%. Timpul de ședere a gazului (azot + vapori toluen) 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 timpul de staționare a gazului 0,3 s. Patul de catalizator a fost 5 cm și pentru a obține timp de ședere a gazului de 0,3 s, debitul syngazului (azot + toluen) 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 min. 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 rapiță (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 flacără (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 altă serie de experimente, amestecul toluen/azot a fost înlocuit cu gaz rezultat din piroliza/gazeificarea șrotului de rapiță. 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 arătată 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.

Performanțele catalizatorilor Fe₂O₃/C_{SR} (15%) și Fe₂O₃/C_{CN} (15%)

la îndepărtarea gudronului din fracția de gaz rezultată

prin piroliza șrotului de rapiță la 800 °C

Tabelul 3

Catalizator	H ₂ (% vol.)	CO ₂ (% vol.)	CO (% vol.)	CH ₄ (%vol)	Gudron (g/m ³)
Fără catalizator	20,41	2,01	14,19	0,87	2,21
Fe ₂ O ₃ /CSR(15%)	51,87	0,32	18,34	0,18	0,0123
Fără 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

RO 135258 B1

1 Pe lângă eliminarea gudronului, gazele combustibile (H_2 și CO) în syngaz au crescut,
de asemenea atât pentru Fe_2O_3/C_{SR} (15%) cât și pentru Fe_2O_3/C_{CN} (15%), comparativ cu
3 situația când nu s-a utilizat catalizator. Concentrația de H_2 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
5 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
7 Fe_2O_3/C_{SR} , cât și Fe_2O_3/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
9 datorită metodei de preparare utilizate (impregnare, uscare, calcinare) care a consumat
reactivi, timp și energie.

RO 135258 B1

Revendicări

1. Catalizator sub formă de amestec fizic uscat format din particule discrete de oxid metalic și cărbune, **caracterizat prin aceea că**, este sub forma unui compozit oxid de fier/cărbune într-un raport 5...20%, în care dimensiunea particulelor de oxid de fier este $\leq 45...50 \mu\text{m}$, iar dimensiunea particulelor de cărbune $\leq 1...2 \text{ mm}$, catalizatorul obținut are o densitate cuprinsă între $0,521...0,732 \text{ g/cm}^3$ și o suprafață specifică BET în domeniul $706...864 \text{ m}^2/\text{g}$. 3 5 7
2. Catalizator conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, particulele de cărbune sunt obținute prin piroliza biomasei din șrot de rapiță sau coji de nuci. 9
3. Procedeu de obținere a catalizatorului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etapele: piroliza biomasei reziduale formată din șrot de rapiță/coji de nuci, timp de 30 min, la temperatura de 700°C , în atmosferă de azot gaz, răcirea sub curent de azot, extragerea cărbunelui rezultat din reactor, mărunțirea cărbunelui prin măcinare și sitarea materialului carbonic la particule cu dimensiunea $\leq 1...2 \text{ mm}$, amestecarea mecanică timp de 5...10 min a particulelor de oxid de fier cu cărbunele, obținerea catalizatorilor și stocarea lor. 11 13 15 17
4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, materialul catalitic utilizat constă din particule de oxid de fier este amestecat mecanic cu cărbunele rezultat din piroliza șrotului de rapiță/coji de nuci, diferența de dimensiune între materialul suport carbonic și materialul catalitic asigurând depunerea particulelor de material catalitic pe suprafața exterioară a particulelor de cărbune și obținerea catalizatorului. 19 21

(51) Int.Cl.

B01J 29/03 (2006.01);

B01J 29/072 (2006.01)

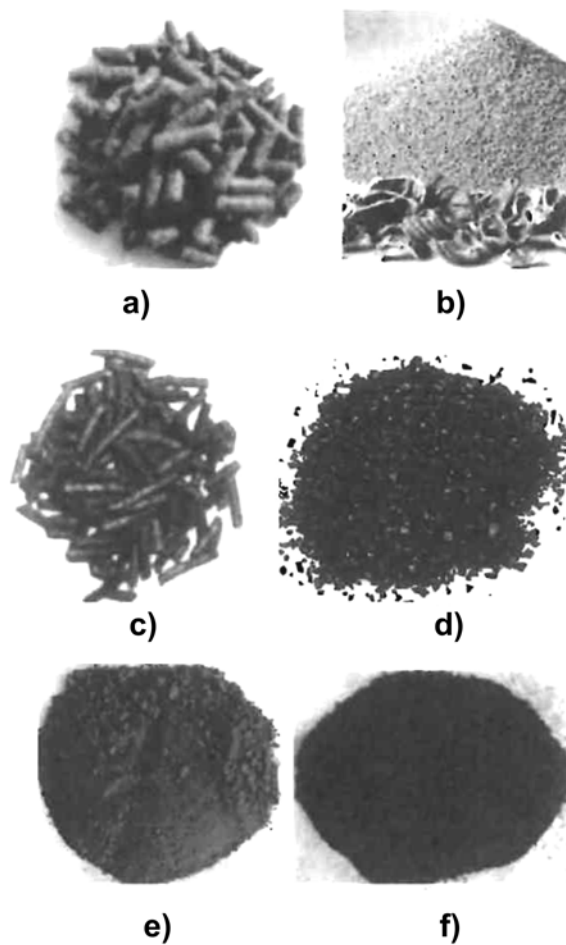


Fig. 1

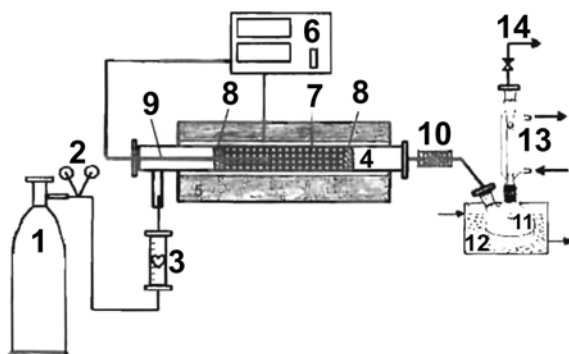


Fig. 2

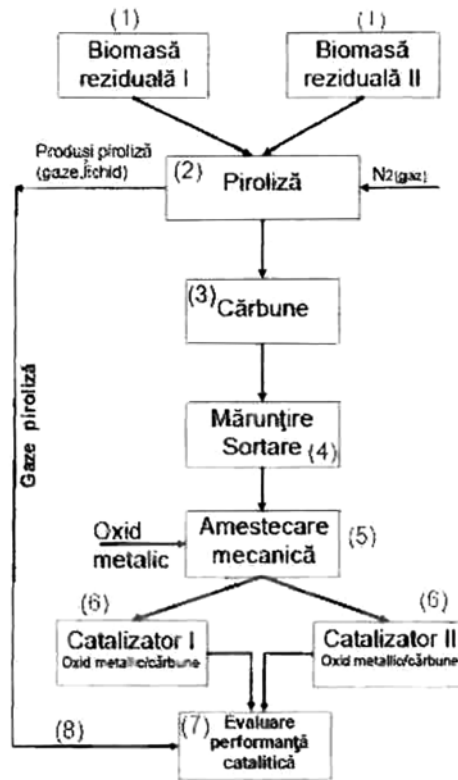


Fig. 3

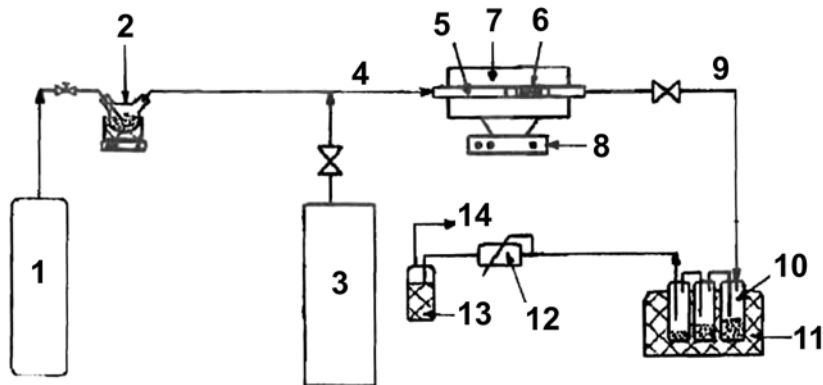


Fig. 4

(51) Int.Cl.

B01J 29/03 (2006.01);

B01J 29/072 (2006.01)

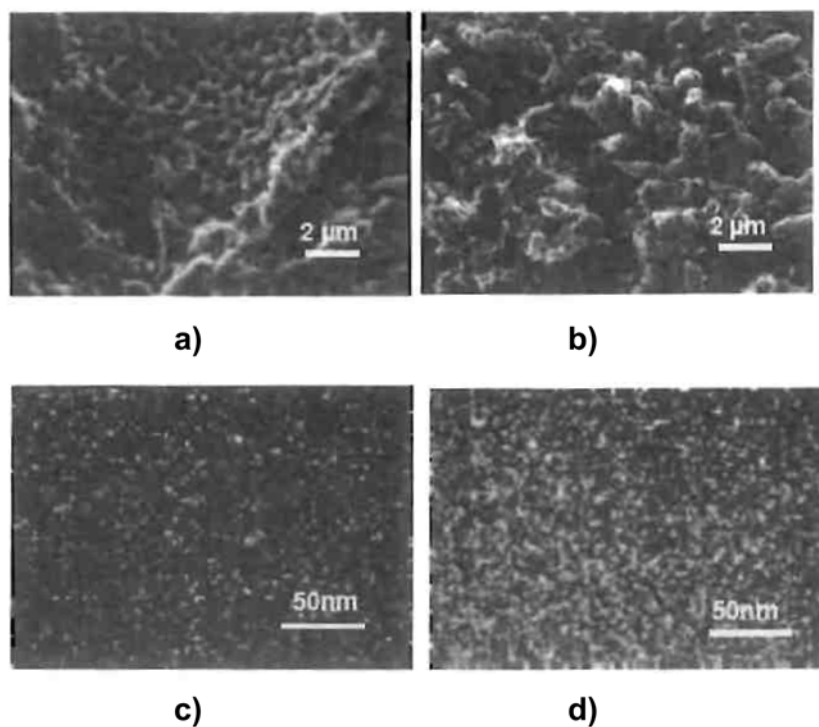


Fig. 5

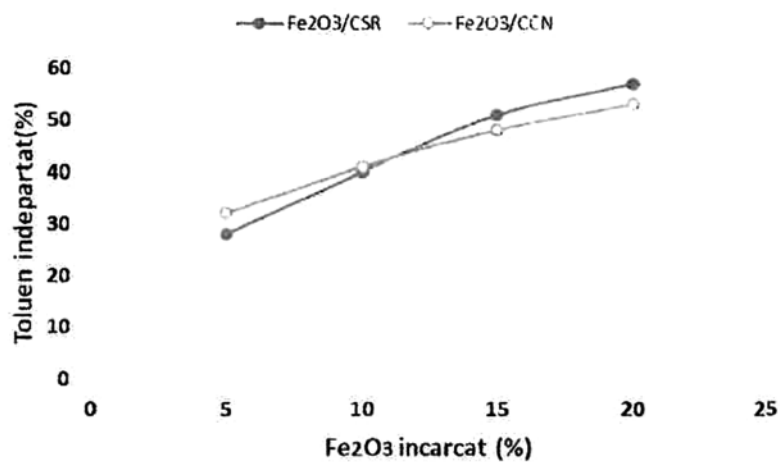


Fig. 6



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 468/2023