

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00701

(22) Data de depozit: 01/11/2022

(41) Data publicării cererii:
28/04/2023 BOPI nr. 4/2023

(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

(54) METODĂ DE REGENERARE A CATALIZATORILOR
DEZACTIVAȚI ÎN PROCESUL DE CONVERSIE A BIOMASEI
LA BIOCOMBUSTIBILI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de regenerare a catalizatorilor dezactivați în procesul de conversie a biomasei în biocombustibili. Metoda, conform invenției, cuprinde etapele de furnizare a catalizatorilor utilizați în procesul de piroliză a biomasei și care au fost dezactivați, combustia într-o atmosferă oxidantă la temperatură moderată, 450°-650°C, a catalizatorilor pentru îndepărtarea cocsului depus în masa catalizatorilor în timpul pirolizei, spălarea catalizatorilor regenerați prin oxidare, cu o soluție acidă/ alcalină, pentru îndepărtarea mineralelor și cenușii și pentru restabilirea activității și selectivității catalizatorilor față de reacții specifice producerii de hidrocarburi alifatiche și aromatice, și reutilizarea catalizatorilor în procesul de piroliză.

Revendicări: 8
Figuri: 6

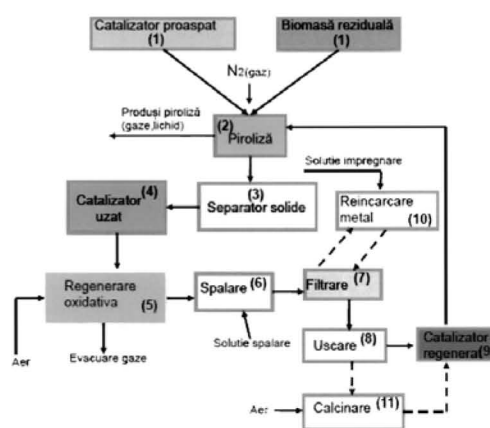


Fig. 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	2022 00704
Data depozit	01.11.2022

Descrierea invențieiDomeniul Invenției

Prezenta invenție este direcționată către procesul de regenerare a catalizatorilor care sunt deosebit de utili în conversia biomasei în biocombustibili și substanțe chimice și care după utilizare se dezactivează, iar pentru reutilizare este necesară reactivarea lor printr-un proces de regenerare.

Stadiul actual al tehnicii

Îmbunătățirea procesului de piroliza a biomasei necesită conversia unei varietăți de componente polimerice organice cum ar fi lignina, celuloza și hemiceluloza, în prezenta de catalizatori, de obicei catalizatori acizi, micro sau mezoporosi pe baza de zeoliti [1-4]. Zeolitul este activ pentru îmbunătățirea compoziției produsilor de piroliza primari de descompunere a biomasei și conversia lor în produși lichizi olefinici și aromatici, precum și în gaze și carbune [5-9].

Mijloace convenționale de regenerare a catalizatorului provenind de la piroliza catalitică a biomasei implică îndepărtarea materialelor carbonice care se depun pe suprafața ori în porii catalizatorului astfel încât catalizatorul să poată fi reutilizat. Regenerarea catalizatorilor care au fost utilizați pentru cataliza procesului de piroliza a biomasei prezintă noi provocări din cauza compoziției și condițiilor unice în care sunt utilizați în piroliza catalitică a biomasei [10-14]. Oameni de știință și inginerii care lucrează în alte domenii ale catalizei au experimentat o mare varietate de condiții pentru regenerarea catalizatorilor. De exemplu, în patentele US nr. 5212127 și 6395664, autorii au raportat că utilizarea de catalizatori zeolitici în reacții catalitice de dehidrociclodimerizare au putut fi regenerați prin scoaterea lor din reactor și punerea în contact apoi cu o soluție apoasă slab acidă. Patentul US 4043938 descrie un proces de reactivare a zeolitelor tip 5A care a fost utilizat pentru a separa parafinele normale din amestec de hidrocarburi prin proces de adsorbție-desorbție, etapa de desorbție fiind realizată cu soluție apoasă amoniacală în stare de vapori. S-a arătat că acești catalizatori au putut fi reactivați cu o soluție apoasă conținând cel puțin o sare a unui metal bivalent. În patentul US nr. 3533959 se arată că un catalizator de aluminosilicat dezactivat datorită expunerii la căldură și abur a putut fi regenerat prin punerea în contact cu o soluție conținând un agent de aluminiu chelatizant la un pH între 7 și 9. Patentul US nr. 4935121 descrie un proces pentru regenerare a unui catalizator dezactivat într-un proces de piroliza catalitică rapidă datorită acumulării de metale ca impurități și care a fost regenerat cu un compus conținând fluor și un metal alcalin sau ioni de stibiu. În patentul US nr. 5191391 se prezintă un proces de regenerare a unui catalizator dezactivat utilizat în piroliza catalitică rapidă prin contactarea cu o soluție acidă de H_2SO_4 , HNO_3 , HCl și apoi cu un compus al stibiului. Niciunul din aceste brevete sau alte studii nu prezintă o soluție tehnică pentru problemele cauzate de piroliza biomasei asupra catalizatorilor cum sunt acumularea de coacă și impurități metalice care îi dezactivează și le reduce activitatea. În timpul pirolizei catalizatorii se deteriorează prin depunerea de coacă pe suprafața și



41

in interiorul porilor , deasemenea se amesteca cu cenusa si mineralele din biomasa care nu se pirolizeaza si o parte din aceste minerale se depoziteaza pe catalizatori , blocand starile active sau umpland porii si reducand astfel activitatea si selectivitatea catalitica. Din aceste motive este nevoie sa se rezolve acasta problema tehnica prin dezvoltarea de procese de regenerare care sa asigure atat indepartarea concomitenta a cocsului si mineralelor din masa catalizatorilor, sa se restabileasca activitatea si selectivitatea lor in vederea reutilizarii, ceea ce isi propune aceasta inventie.

Descrierea inventiei

Prezenta inventie descrie un proces pentru regenerarea catalizatorilor utilizati si dezactivati in procesul de piroliza catalitica prin indepartarea concomitenta a cocsului/carbonului prin oxidare in atmosfera oxidanta, indepartarea excesului de minerale prin spalare cu o solutie apoasa acida/alcalina si optional completarea in masa catalizatorului a fractiei pierdute din metalul activ. Intr-o prima etapa catalizatorul uzat care a fost cocsat si are cocs si minerale depozitate pe suprafata si in interiorul porilor este supus unui proces de stripare inainte de etapa de oxidare. In etapa de stripare (purjare) un debit de gaz inert (azot) sau aer este trecut la temperatura camerei peste catalizatorul epuizat timp de 15-20 min la un debit care sa asigure o viteza ≤ 0.09 m/sec. In urmatoarea etapa, cea de oxidare, catalizatorul este expus la un gaz oxidant , de obicei aer , la o temperatura suficienta sa produca combustia cocsului (450-650 °C). Catalizatorul este incalzit progresiv cu o viteza de 2-5 °C/min pana la atingerea temperaturii de combustie si apoi mentinut la aceasta temperatura pentru 60 min pentru combustia cocsului. Combustia cocsului poate fi facuta direct in reactorul de piroliza sau intr-un alt reactor care sa asigure evacuarea gazelor rezultate din combustie. Fluxul de aerisire de la regenerare poate fi trecut printr-un sistem de curatare a gazelor de ardere pentru a reduce concentratiile de CO/CO₂ din gazele evacuate in atmosfera. O parte din gazele de ardere rezultate pot fi reutilizate ca gaz de regenerare pentru a reduce consumul de energie necesara incalzirii si a diminua consumul de gaz de oxidare (aer).

O importanta trasatura a etapei de regenerare oxidativa este aceea ca nu este necesar o indepartare riguroasa a intregii cantitati de cocs din masa catalizatorului deoarece cantitati reduse de cocs nu contribuie semnificativ la reducerea activitatii sau selectivitatii catalizatorilor. Deasemenea din punct de vedere economic nu este recomandat deoarece indepartarea urmelor de cocs prin combustie poate fi un proces de lunga durata care necesita timp de rezidenta lung si volume mari de gaz de regenerare . Tinand cont de aceste considerente , o cantitate de cocs ≤ 0.02 % determinata prin impartirea masei de cocs ramasa la masa totala a catalizatorului (masa catalizator + masa cocs) unde masa de cocs poate fi determinata prin analiza elementala sau prin ardere totala a cocsului pana la obtinerea unei mase constante a catalizatorului si unde masa initiala a catalizatorului uzat este determinata dupa cateva etape de degazare, dar inainte de realizarea procesului de regenerare.



in

oxidativa. Timpul de rezidență a catalizatorului în regenerator poate fi controlat prin măsurarea debitului și raportarea acestuia la diametrul regeneratorului și la înălțimea patului catalitic din reactorul de regenerare. Contaminanții din interiorul porilor catalizatorilor sunt mult mai dificil de îndepărtat și necesită un timp mai lung. După regenerare catalizatorul poate fi reintrodus în procesul de piroliză a biomasei. Un sistem preferat de regenerare oxidativă pentru îndepărtarea cocsului/carbunelui depozitat pe și în masa catalizatorului include un reactor de combustie cu încălzire electrică până la o temperatură de minim 700°C , în reactor se introduce sub formă de pat catalizatorul cocsat și acesta este pus în contact cu un gaz de regenerare (de preferat aer, sau un amestec de oxigen cu un gaz inert, pentru considerente economice se preferă de obicei azotul). Gazul de regenerare se introduce prin partea de jos a patului de catalizator, iar în partea superioară reactorul este prevăzut cu traseu de eliminare a gazelor de ardere.

Regenerarea este completată cu etapa de spălare a catalizatorului cu o soluție acidă/bazică pentru îndepărtarea cenușii și mineralelor depozitate pe catalizator cum sunt K, Ca, Mg, S și altele sau combinații ale lor. Printre metalele care se acumulează pe catalizator, s-a descoperit că potasiul este distribuit și în particulele de catalizator, spre deosebire de calciu și magneziu care se acumulează pe suprafața particulelor. Potasiul poate otrăvi locurile acide ale unui catalizator zeolitic, conducând la o scădere semnificativă a activității catalitice. De obicei, regenerarea acestor materiale catalitice necesită îndepărtarea contaminanților metalici prin demetalizare cu substanțe chimice. În plus, acest proces este efectuat ex-situ din sistemul de reacție și necesită oprirea reactorului, descărcarea catalizatorului uzat și apoi transportarea catalizatorului uzat la o instalație de regenerare. *Este necesar un proces alternativ pentru eliminarea potasiului dintr-un catalizator contaminat cu acest metal într-un proces de conversie pentru reactivarea catalizatorului, această operație ar fi de dorit să fie condusă în condiții mai blânde decât cele oferite în prezent și care să restaureze proprietățile fizico-chimice ale catalizatorului, soluție de nouă invenție.*

Un proces de reactivare a unui catalizator uzat sau contaminat cu metal se referă și la o spălare cu o soluție chimică pentru îndepărtarea de minerale și diferite alte metale care dezactivează catalizatorii. Prin îndepărtarea potasiului din catalizatorul uzat sau degradat se reactivează starile acide blocate de acest metal și catalizatorul este reactivat. Soluția de spălare poate fi acidă, bazică, apă cu agenți de spumare, apă cu liganzi cum ar fi soluție de etilendiaminetetraacetic (EDTA), acid oxalic, citric, acetic, sau altă soluție care îndepărtează elementele minerale, fără a deteriora structura catalizatorului sau a îndepărta cantități suficiente din elemente active catalitice ori promotori sau a deteriora liantul. Printre soluțiile preferate se numără sărurile de amoniu. Etapa de spălare poate fi unică sau repetată de mai multe ori, cel puțin de la 1 la 10 cicluri sau chiar 50 cicluri de spălare. Etapa de spălare poate fi realizată de la temperatura camerei până în jur de 200°C , depinzând de



89

natura mineralelor e trebuie indepartate, de solutia de spalare utilizata si de tipul de catalizator ce trebuie regenerat. Dupa ce etapa de spalare e completa, catalizatorul este separat de solutia de spalare prin filtrare , urmata de etapa de uscare la temperatura de cel putin de 105 °C pentru evaporarea apei. Un avantaj important al acestei inventii se refera la faptul ca procesul de indepartare nu trebuie sa inlature in totalitate mineralele, deoarece cantitati mici din aceste materiale de exemplu intre 50 ppm si 5% , raportate la masa totala a catalizatorului, pot fi utile sa imbunatateasca durata de viata si stabilitatea catalizatorului sau nu interfera semnificativ cu activitatea si selectivitatea catalizatorului. Deasemenea o indepartare totala este neeconomica , necesitand timp indelungat si consumand cantitati mari de solvent pentru spalare. De exemplu , inainte de etapa de spalare, catalizatorul care a fost utilizat in procesul de piroliza a biomasei poate contine peste 2% K , depinzand de conditiile de reactie, timpul de piroliza, tipul de catalizator. Dupa etapa de spalare , cantitatea de potasiu ramasa pe catalizator poate fi $\leq 0.5\%$. Alte elemente, cum ar fi Ca, Mg poti fi deasemenea $\leq 0.5\%$, in timp ce S poate fi $\leq 0.1\%$. Spalarea catalizatorului se poate realiza intr-un extractor Soxhlet, o baie de spalare cu agitare, un amestecator cu agitare, etc.

Procesul de regenerare descris in prezenta inventie are ca noutate faptul ca regenereaza in principal starile acide Brønsted de pe suprafata si din masa catalizatorului si restabileste activitatea si selectivitatea catalizatorului pentru producerea de hidrocarburi alifaticice si aromatice, compusi care imbunatatesc calitatea bio-uleiului separat din fractia lichida. Procesul regenereaza cel putin 80% din numarul de stari acide Brønsted prezente in catalizatorul proaspat si determinate prin metoda IPA-TPD. Alt element de noutate este legat de faptul ca metalul activ redus cantitativ in catalizator dupa regenerare poate fi reintrodus pentru a reface integral activitatea catalitica, aceasta etapa poate fi facuta prin re-impregnare cu o solutie continand o sare a metalului ,sau prin alta tehnica utilizata in prepararea catalizatorilor. Un alt alt element de noutate al acestei inventii se refera la regenerarea de catalizatori al caror suport este zeolitul 13X , astfel de catalizatori fiind foarte putin evaluati in procese de conversie a biomasei.

Procesul descris in aceasta inventie este prezentat schematic in Figura 1. Asa cum se prezinta in schema din Fig.1, catalizatorul proaspat (1) este utilizat in procesul de piroliza catalitica (2) , dupa dezactivare din motivele aratate (depunerea de cocs si substante minerale pe suprafata si in porii catalizatorului) catalizatorul este trecut in separatorul (3) si separat de particolele fine si de alte materiale solide (carbune) si apoi depozitat in rezervorul (4) ca si catalizator epuizat . Din rezervorul (4) catalizatorul cocsat este trecut in regeneratorul oxidativ (5) unde este regenerat prin oxidare la temperatura de 450-650 °C prin introducerea unui gaz oxidant (aer sau amestec oxigen+gaz inert). Catalizatorul regenerat prin oxidarea cocsului dupa racire la temperatura camerei este trecut in unitatea de spalare (6) unde este spalat cu solutia de spalare , apoi catalizatorul spalat este filtrat in unitatea (7) pentru separare de solutia de spalare, iar dupa filtrare catalizatorul este



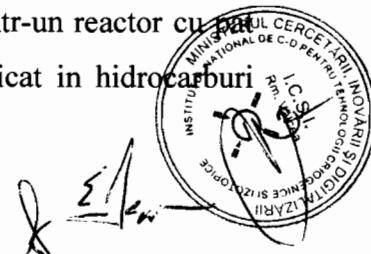
38

trecut in unitatea de uscare (8) si uscat la 105-115°C timp de 3-4 ore si apoi lasat in uscator sa se raceasca pana la temperatura camerei. Din uscatorul (8) catalizatorul racit este depozitat in rezervorul (9) de unde poate fi reintrodus in procesul de piroliza catalitica (2). In timpul procesului de piroliza precum si in procesul de regenerare aproximativ 10% din metalul catalitic activ se pierde. Acest procent de metal catalitic activ poate fi optional reintrodus in catalizator pentru a se asigura o activitate catalitica identica cu cea a catalizatorului proaspat. Pentru aceasta operatie se foloseste metoda de impregnare(10) cu o solutie ce contine o sare a metalului catalitic activ cu o concentratie in ioni metalici cel putin egala cu procentul initial de metal din catalizatorul proaspat. Dupa impregnarea catalizatorului se continua procedura cu etapa (7) de filtrare, (8) uscare, dupa care urmeaza o etapa de calcinare (11), etapa care asigura reducerea ionilor metalici la metal. Dupa etapa de calcinare catalizatorul poate fi refolosit in procesul de piroliza. Ca metale active pot fi utilizate metale tranzitionale precum Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, V, Ti, etc., sau combinatii ale acestor metale iar suportul catalitic un material zeolitic. Inventia este in general aplicabila pentru orice tip de proces de piroliza catalitica a biomasei (piroliza lenta, piroliza rapida, piroliza in pat fix sau fluidizat, etc) pentru regenerarea catalizatorilor utilizati si dezactivati. Gradul de regenerare al catalizatorilor dezactivati este determinat prin adsorbtiia-desorbtiia izopropil aminei la temperatura programata in domeniul 200-600°C. In experimentul de desorbtiie la temperatura programata a izopropil aminei (IPA-TPD) forma curbei de desorbtiie la temperatura in intervalul 265-395 °C este atribuita descompunerii IPA in propilena si aparitia NH₃ pe *starile acide Brønsted*. Aria picului formata sub picul de desorbtiie in intervalul de temperatura 265-395 °C este utilizata pentru cuantificarea numarului de *stari acide Brønsted*. Curba de desorbtiie masurata in intervalul 130-270 °C este atribuita starilor acide slabe. S-a observat că starile acide *Brønsted* de pe catalizator sunt puternic active pentru conversia biomasei in principal în hidrocarburi aromatice si alifactice, în timp ce starile acide slabe nu sunt la fel de importante. Gradul de regenerare a starilor acide Brønsted, conform prezentei inventii este de cel putin 80%.

Exemple de realizare a inventiei

1. Catalizatorul A (Zn/13X)

Constand din 2.5% Zn depus pe zeolit 13X , catalizatorul a fost preparat prin impregnare umeda dupa urmatoarea procedura: Zeolitul 13X comercial a fost calcinat la 550 °C in azot timp de 4 ore pentru a indeparta impuritatile si umiditatea si dupa racire la temperatura camerei o cantitate de 240 g a fost impregnata cu o solutie apoasa de Zn(NO₃)₂ (11%) pentru a incarca 2.5% Zn pe suportul zeolitic (zeolit 13X). Proba impregnata a fost uscata la 115 °C timp de 3 ore si apoi incalzita pana la 550 °C la o rata de incalzire de 10 °C/min si calcinata in aer la 550 °C timp de 4 ore. Catalizatorul astfel obtinut cu o incarcare nominala de 2.5% Zn a fost testat intr-un reactor cu ~~pat~~ fix pentru conversia biomasei reziduale de rapita in bio-ulei cu continut ridicat in hidrocarburi



38

alifatică și aromatică. Pentru experiment s-au utilizat 10 g catalizator care au fost introduse într-un reactor și fixat între două straturi de vată de sticlă, după patul de 10 g biomasa de rapita fixat de asemenea între două straturi de vată de sticlă. Un debit de 400 ml/min de N_2 gaz a fost trecut peste paturile de biomasa și catalizator și reactorul a fost încălzit electric la $550^\circ C$. Timpul de rezidență în zona catalizatorului a vaporilor de piroliza a fost de 0.05 secunde. Timpul de piroliza a fost de 30 min. Produsul lichid rezultat a fost colectat și răcit apoi analizat prin gaz și lichid cromatografie (LC/GC) la diferiți timpi în timpul experimentului așa cum se prezintă în tabelul 1. După finalizarea testului de piroliza, catalizatorul a fost tratat timp de 2 ore sub un debit de aer de 100ml/min la temperatura de $600^\circ C$, pentru arderea cocsului/ carbonului și apoi catalizatorul a fost îndepărtat din reactor pentru procesul de spălare.

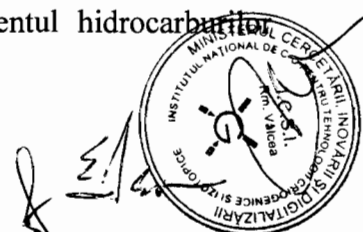
2. Catalizatorul B (K-Zn/13X)

Conținând în K și Zn deșus pe zeolit 13X, catalizatorul a fost obținut prin impregnarea a 50 g de catalizator A (Zn/13X) cu o soluție de KNO_3 de concentrație 9% și s-a obținut o încărcare cu K de 2.0%. Catalizatorul impregnat cu K a fost uscat la $115^\circ C$ timp de 2 ore și apoi încălzit până la $550^\circ C$ la o rată de încălzire de $10^\circ C/min$ și calcinat în aer la $550^\circ C$ timp de 4 ore. Catalizatorul Zn-K/13X a fost testat în același mod ca și catalizatorul Zn/13X, într-un reactor cu pat fix pentru conversia biomasei reziduale de rapita în bio-ulei cu conținut ridicat în hidrocarburi alifatică și aromatică. Timpul de piroliza a fost de 30 min. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 1. După finalizarea testului de piroliza, catalizatorul a fost tratat timp de 2 ore sub un debit de aer de 100ml/min la temperatura de $600^\circ C$, pentru arderea cocsului/ carbonului și apoi catalizatorul a fost îndepărtat din reactor pentru procesul de spălare.

3. Catalizatorul C

A fost obținut prin spălarea catalizatorului B (K-Zn/13X) utilizat în procesul de piroliza cu soluție de clorură de amoniu de minim 1M și maxim 1.5M (NH_4Cl), catalizatorul a fost menținut în soluția de spălare timp de 30 -60 minute după care soluția de spălare a fost îndepărtată prin filtrare. Raportul dintre volumul de soluție de spălare și volumul în vrac al catalizatorului a fost de minim 3:1 și maxim 4:1. Catalizatorul spălat a fost apoi uscat la $115^\circ C$ timp de 2 ore. Catalizatorul uscat a fost apoi testat în același mod ca și catalizatorul A și B, într-un reactor cu pat fix pentru conversia biomasei reziduale de rapita în bio-ulei cu conținut ridicat în hidrocarburi alifatică și aromatică. Timpul de piroliza a fost de 30 min. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 1 și Figurile 2 și 3.

Așa cum se poate observa în figurile 2 și 3, prezenta potasiului pe suprafața catalizatorului a produs o descreștere semnificativă în gradul de conversie și în randamentul hidrocarburilor.



aromatice. Etapa de spalare a imbunatatit conversia si a crescut randamentul de aromatice la valoare apropiata cu cel obtinut cu catalizatorul A , fara continut de potasiu.

Tabelul 1.

Proba	Timp (min)	Grad conversie(%)	Randament hidrocarburi aromatice (%)
Cat A	3	98	19.3
	5	96	18.5
	8	89	17.2
	10	76	15.3
	15	65	13.1
	20	54	9.4
	25	43	7.1
	30	41	5.6
Cat B	3	75	10.2
	5	68	9.3
	8	57	7.8
	10	51	7.2
	15	42	6.3
	20	33	5.8
	25	31	5.1
	30	29	4.7
Cat C	3	91	18.7
	5	81	17.6
	8	69	15.2
	10	63	13.5
	15	54	10.7
	20	43	8.3
	25	38	5.6
	30	37	4.2

Indepartarea cocsului.

4.Catalizatorul D (Cu/13X)

Constand in 2.5% Cu depus pe zeolit 13X , catalizatorul a fost preparat prin impregnare umeda dupa urmatoarea procedura: Zeolitul 13X comercial a fost calcinat la 550 °C in azot timp de 4 ore pentru a indeparta impuritatile si umiditatea si dupa racire la temperatura camerei o cantitate de 250 g a fost impregnata cu o solutie apoasa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (11%) pentru a incarca 2.5% Cu pe suportul zeolitic (zeolit 13X). Proba impregnata a fost uscata la 115 °C timp de 3 ore si apoi incalzita pana la 550 °C la o rata de incalzire de 10 °C/min si calcinata in aer la 550 °C timp de 4 ore. Catalizatorul astfel obtinut cu o incarcare nominala de 2.5% Cu a fost testat intr-un reactor cu pat fix pentru conversia biomasei reziduale de rapita in bio-ulei cu continut ridicat in hidrocarburi alifatic si aromatice. Pentru experiment s-au utilizat 100 g catalizator care au fost introduse intr-un reactor si fixat intre doua straturi de vata de sticla, dupa patul de 100 g biomasa de rapita, fixat deasemenea intre doua straturi de vata de sticla. Un debit de 400 ml/min de N_2 gaz a fost trecut peste paturile de biomasa si catalizator si reactorul a fost incalzit electric la 550 °C. Timpul de rezidenta in zona catalizatorului a vaporilor de piroliza a fost de 0.05 secunde. Timpul de piroliza a fost de 4

ore. După 4 ore procesul de piroliza a fost întrerupt și după atingerea temperaturii camerei în reactor prin purjare cu N_2 gaz, catalizatorul a fost scos din reactor și etichetat ca și catalizator D. S-a determinat prin cântărire masa inițială a catalizatorului și după utilizare în procesul de piroliza. Masa catalizatorului după utilizare a crescut cu 2%, această creștere fiind atribuită depunerii de cocs/carbone pe catalizator. Catalizatorul a fost evaluat prin oxidare la temperatura programată (TPO) în flux de aer într-un analizor TGA. S-a obținut o pierdere în greutate de 1.85% la valori de temperatura mai mari de $500\text{ }^\circ\text{C}$, această pierdere fiind atribuită cocsului depus pe catalizator. Pierderile în greutate la valori de temperatura mai mici s-au datorat îndepărtării umidității și a compusilor organici adsorbiți. Catalizatorul D a fost testat în același mod ca și catalizatorii A, B și C, într-un reactor cu pat fix pentru conversia biomasei reziduale de rapita în bio-ulei cu conținut ridicat în hidrocarburi alifatic și aromatice. Rezultatele sunt prezentate în Fig (4) și (5).

5. Catalizatorul E.

Catalizatorul D a fost tratat prin încălzire într-un flux de aer de 30 ml/min timp de 30 min la temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$, materialul catalitic rezultat a fost etichetat ca și catalizator E. Catalizatorul a fost evaluat prin oxidare la temperatura programată (TPO) în flux de aer într-un analizor TGA. Nu s-a înregistrat o pierdere în greutate la temperaturi peste $500\text{ }^\circ\text{C}$, ceea ce demonstrează că prin combustie la $500\text{ }^\circ\text{C}$ cocsul a fost complet îndepărtat. Catalizatorul E a fost testat în același mod ca și catalizatorii A, B, C și D, într-un reactor cu pat fix pentru conversia biomasei reziduale de rapita în bio-ulei cu conținut ridicat în hidrocarburi alifatic și aromatice. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2 și Fig 4 și 5. Rezultatele din tabelul 2 și figurile 4 și 5 arată că îndepărtarea totală a cocsului/carbonului din catalizatorul dezactivat prin depunerea de cocs nu este necesară pentru restabilirea randamentului de hidrocarburi aromatice (HA) în conversia biomasei și un catalizator cu până la 0.6% cocs/carbon este activ și este aproape total regenerat (catalizatorul E). De asemenea catalizatorul D a fost calcinat în aer la diferite temperaturi precum $550\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $650\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ pentru 30 de minute și apoi probele rezultate au fost testate într-un reactor cu pat fix pentru conversia biomasei reziduale de rapita în bio-ulei cu conținut ridicat în hidrocarburi alifatic și aromatice și s-a constatat că regenerarea oxidativă la temperatura în intervalul $500\text{ }^\circ\text{C}$ până la $650\text{ }^\circ\text{C}$ a restabilit randamentul în hidrocarburi aromatice la valori apropiate de cele obținute cu catalizatorul proaspăt, neutilizat, în timp ce regenerarea oxidativă la $700\text{ }^\circ\text{C}$ s-a dovedit ineficientă pentru restabilirea randamentului în hidrocarburi aromatice. În acest context se poate considera conform prezentei invenții, că regenerarea oxidativă trebuie realizată în intervalul de temperatura $500\text{ }^\circ\text{C}$ până la $650\text{ }^\circ\text{C}$ pentru restabilirea activității catalizatorului față de conversia biomasei în bio-ulei cu conținut ridicat în hidrocarburi aromatice. În figura 6 sunt prezentate imagini cu probe de catalizatori dezactivați și cu probe regenerați.



Bibliografie

- [1] Argyle, M. D.; Bartholomew, C. H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts* 2015, 5 (1), 145–269.
- [2] Mullen, C. A.; Dorado, C.; Boateng, A. A. Catalytic co-pyrolysis of switchgrass and polyethylene over HZSM-5: Catalyst deactivation and coke formation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2018, 129, 195–203.
- [3] Ong, H. C.; Chen, W. H.; Farooq, A.; Gan, Y. Y.; Lee, K. T.; Ashokkumar, V. Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2019, 113, 109266–109282.
- [4] Kumar, R.; Strezov, V.; Weldekidan, H.; He, J.; Singh, S.; Kan, T.; Dastjerdi, B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2020, 123, 109763–109794.
- [5] Ochoa, A.; Bilbao, J.; Gayubo, A. G.; Castaño, P. Coke formation and deactivation during catalytic reforming of biomass and waste pyrolysis products: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2020, 119, 109600–109629.
- [6] Gao, X.; Wang, Z.; Ashok, J.; Kawi, S. A comprehensive review of anti-coking, anti-poisoning and anti-sintering catalysts for biomass tar reforming reaction. *Chem. Eng. Sci.: X* 2020, 7, 100065.
- [7] Yang, F. L.; Cao, J. P.; Zhao, X. Y.; Ren, J.; Tang, W.; Huang, X.; Feng, X. B.; Zhao, M.; Cui, X.; Wei, X. Y. Acid washed lignite char supported bimetallic Ni-Co catalyst for low temperature catalytic reforming of corncob derived volatiles. *Energy Convers. Manage.* 2019, 196, 1257–1266.
- [8] Taarning, Esben et al. , Zeolite - catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals , *Energy Environment Science* , 2011 , 4 , 793-804 .
- [9] Torren , R . Carlson et al . , Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis process of wood sawdust , *Energy & Environmental Science* , 2011, 4, 145 .
- [10] Zhang , Zingchang , et al . , Study of the deactivation and regeneration of the ZSM - 5 catalyst used in methanol to olefins , *Journal of Natural Gas Chemistry* , 2011, 20, 266 - 270 .
- [11] Heracleous, E.; Pachatouridou, E.; Hernández-Giménez, A. M.; Hernando, H.; Fakin, T.; Paioni, A. L.; Baldus, M.; Serrano, D. P.; Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M.; Lappas, A. A. Characterization of deactivated and regenerated zeolite ZSM-5-based catalyst extrudates used in catalytic pyrolysis of biomass. *J. Catal.* 2019, 380, 108–122.
- [12] Xu, C.; Du, Z.; Yang, S.; Ma, H.; Feng, J. Effects of inherent potassium on the catalytic performance of Ni/biochar for steam reforming of toluene as a tar model compound. *Chin. J. Chem. Eng.* 2021, 35, 189–195.
- [13] Appari, S.; Janardhanan, V. M.; Bauri, R.; Jayanti, S. Deactivation and regeneration of Ni catalyst during steam reforming of model biogas: An experimental investigation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014, 39 (1), 297–304.
- [14] Yang, X. An experimental investigation on the deactivation and regeneration of a steam reforming catalyst. *Renewable Energy* 2017, 112, 17–24.

US nr.5212127;

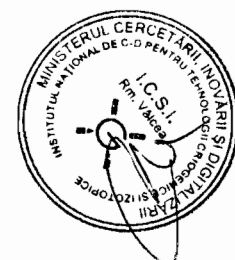
US nr. 6395664,

US nr.4043938

US nr. 3533959

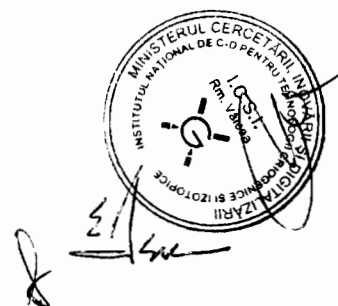
US nr. 4935121

US nr. 5191391



Revendicari

1. Proces de regenerare a unui catalizator dezactivat utilizat in procesul de conversie a biomasei in combustibili constand in :alimentarea biomasei si catalizatorului in reactor, piroliza biomasei in prezenta catalizatorului constand din metal /zeolit 13X pentru a produce combustibili, zeolitul continand stari acide Brønsted si rezultand un catalizator contaminat cu cocs constand in cel putin 0.6% cocs in masa catalizatorului, indepartarea catalizatorului contaminat cu cocs din reactor, separarea catalizatorului de carbonul rezultat din procesul de piroliza, punerea in contact a catalizatorului cu un oxidant si combustia cocsului din masa catalizatorului pentru indepartarea din catalizator a cocsului, spalarea catalizatorului regenerat prin combustie cu o solutie de spalare acida/bazica care asigura regenerarea starilor acide Brønsted, separarea de lichidul de spalare prin filtrare a catalizatorului , uscarea catalizatorului si returnarea a cel putin o parte din catalizatorul regenerat prin combustie si spalare in reactorul de piroliza;
2. Proces conform revendicarii (1) in care continutul de cocs/carbune in catalizatorul contaminat este mai mare decat 0.6% procente in greutate din masa catalizatorului;
3. Proces conform revendicarii (1) in care combustia cocsului din masa catalizatorului este realizata la o temperatura de cel putin 550 °C dar mai mica sau egala cu 650 °C;
4. Proces conform revendicarii (1) in care agentul oxidant este aerul sau un amestec de oxigen si azot , continutul de oxigen in amestec fiind de cel putin 10% O₂ si maxim 20% O₂ (procente in volum) si durata de combustie fiind de minim 30 minute;
5. Proces conform revendicarii (1) in care catalizatorul regenerat prin combustie este spalat cu o solutie bazica de clorura de amoniu (NH₄Cl) in concentratie de cel putin 1M si maxim de 1.5M, timpul de contact intre catalizator si solutia de spalare fiind de minim 30 min si maxim 60 minute.
6. Proces conform revendicarii (1) in care raportul dintre volumul solutiei de spalare si volumul catalizatorului in vrac este de cel putin 3:1 si maxim 4:1.
7. Proces conform revendicarii (1) in care catalizatorul regenerat oxidativ prin combustie are un continut de potasiu de cel putin 2% procente in greutate inainte de etapa de spalare si un continut de potasiu cu cel putin 30% mai mic dupa etapa de spalare;
8. Proces conform revendicarii (1) in care catalizatorul regenerat prin combustie si spalare consta in zinc, sau cupru in greutate de minim 2.5% din masa catalizatorului si maxim 5.5% de pe un zeolit(zeolit 13X sau alt tip de zeolit)



32

Figuri

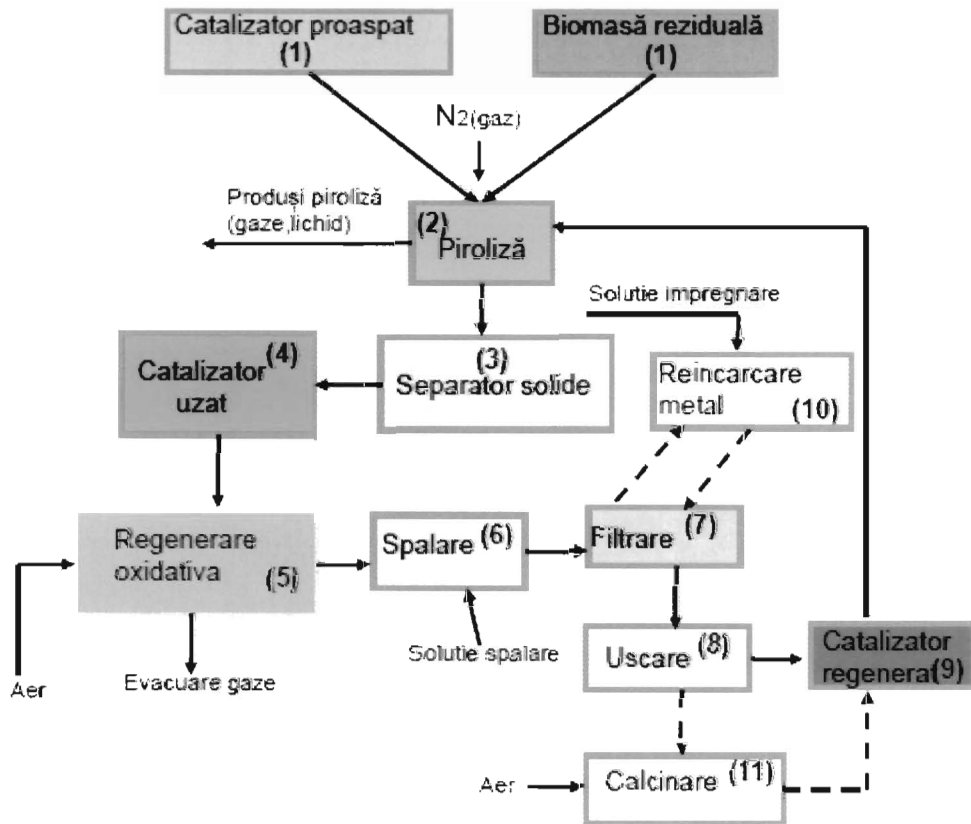


Figura 1. Procesul de regenerare a catalizatorului dezactivat in procesul de piroliza a biomasei

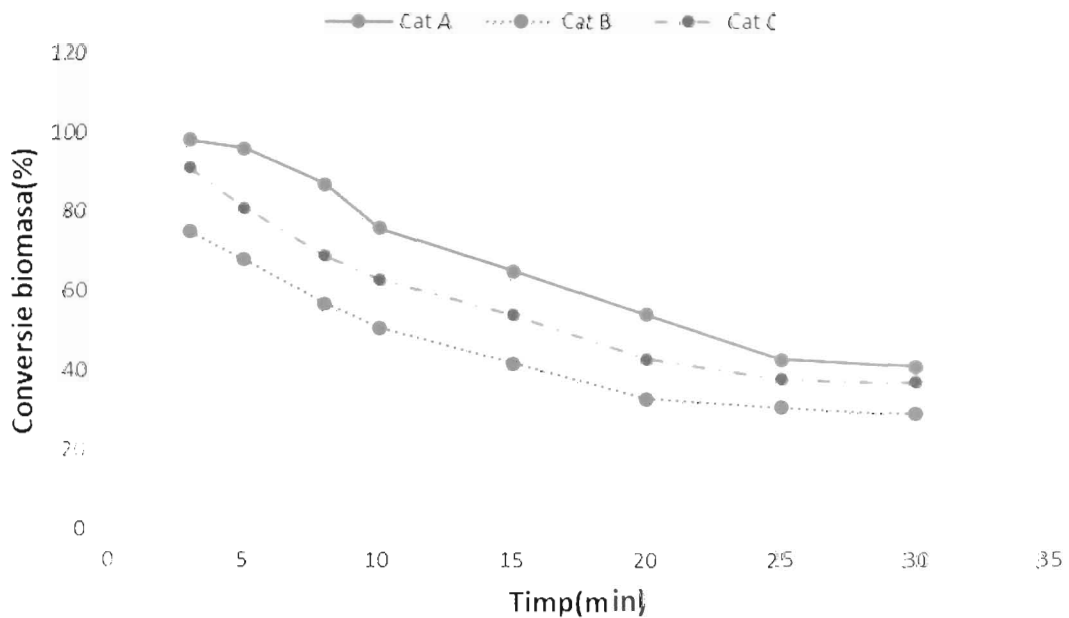


Figura 2. Gradul de conversie in functie de timp in procesul de piroliza a biomasei la temperatura de 550°C pentru catalizatorii A, B si C



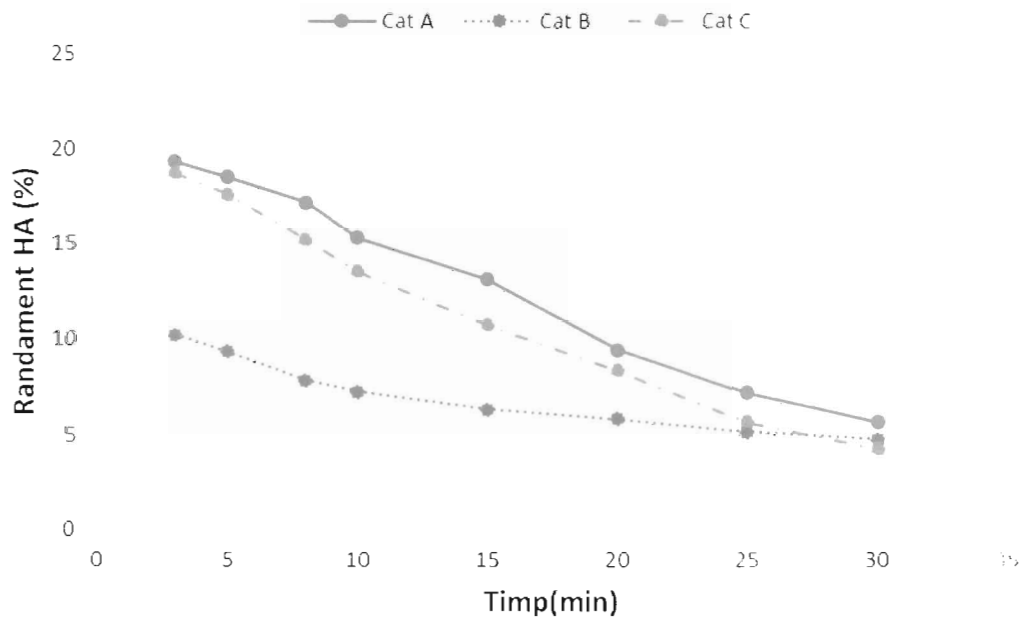


Figura 3. Randamentul in hidrocarburi aromatice(HA) in functie de timp in procesul de piroliza a biomasei la temperatura de 550°C pentru catalizatorii A,B si C

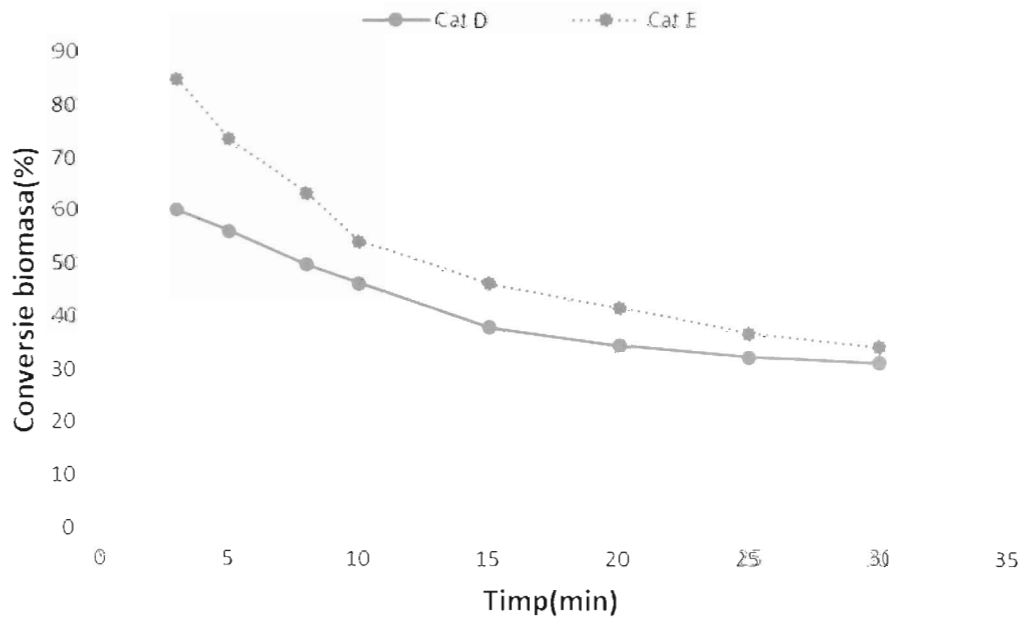


Figura 4. Gradul de conversie in functie de timp in procesul de piroliza a biomasei la temperatura de 550°C pentru catalizatorii D si E.



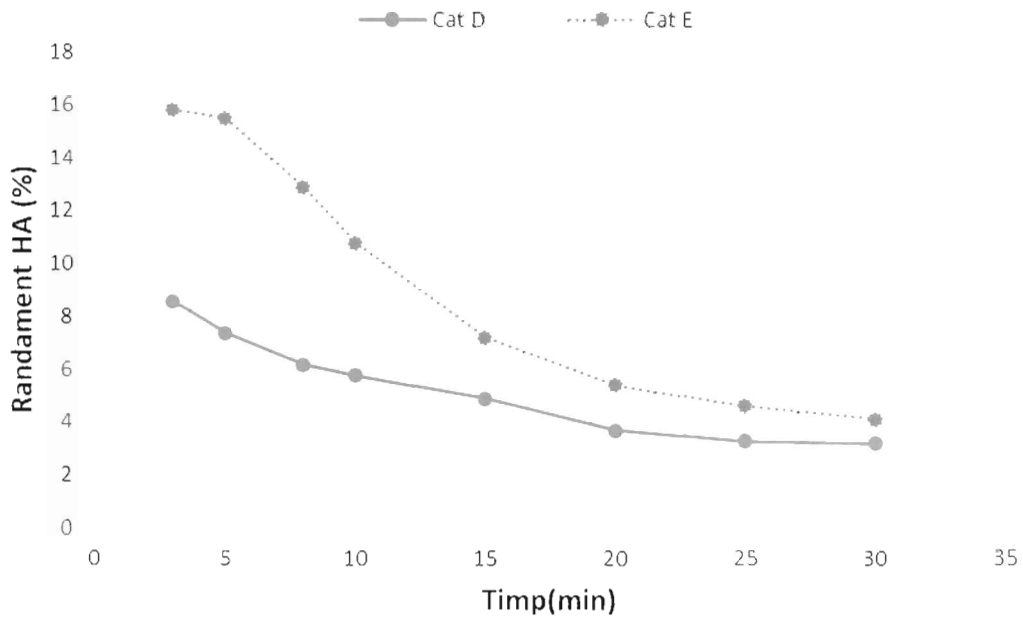


Figura 5. Randamentul in hidrocarburi aromatice(HA) in functie de timp in procesul de piroliza a biomasei la temperatura de 550°C pentru catalizatorii D si E.

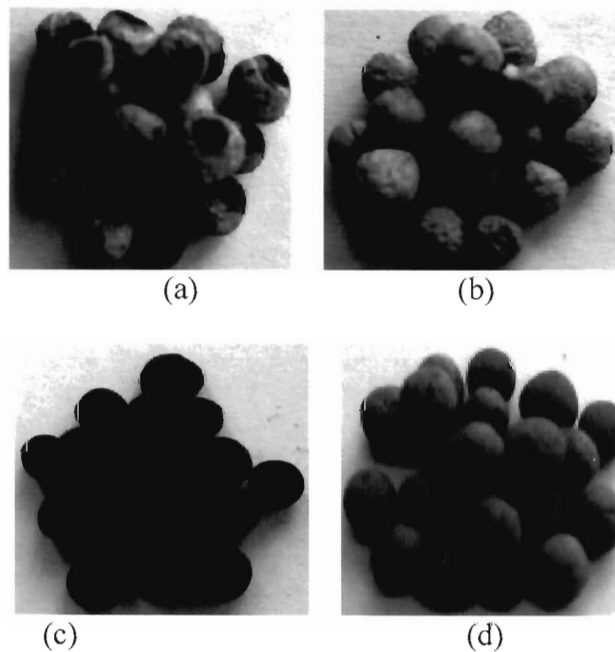


Figura 6. Exemple de catalizatori regenerati: (a) Catalizator B (Zn/zeolit 13X dezactivat; (b) Catalizator C (Zn/zeolit 13X regenerat; (c) Catalizator E (Cu/zeolit 13X dezactivat; (d) Catalizator E (Cu/zeolit 13X regenerat;