(19) HU

MAGYAR NÉPKÖZTÁRSASÁG

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) (13)

197556 B

(22) A bejelentés napja: 86.05.06. (21) 1862/86
(33) GB:
(32) 85.05.08.
(31) 8511587

(51) Int.Cl.
C 10 G 1/00

(41) (42) A közzététel napja: 1987.08.28.

(45) Megjelent: 1989.11.27.

Országos Találmányi Hivatal Szabadalmi Tár. TULAJDONA

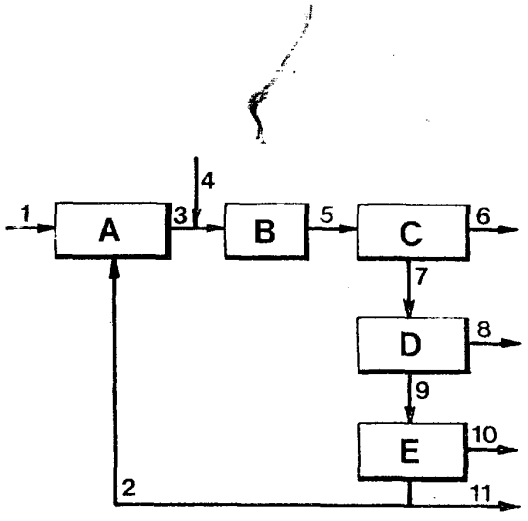
(72) Feltalálók:
ANNEE Johannes Henricus Josephus, Hága,
RUYTER Herman Petrus, Amszterdam, NL

(71) Bejelentő:
Shell Internationale Research Maatschappij B. V., Hága, NL

(54) ELJÁRÁS SZÉNHIDROGÉNTARTALMÚ FOLYADÉK ELŐÁLLÍTÁSÁRA BIOMASSZÁBÓL

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás szénhidrogéntartalmú folyadék előállítására biomasszából, amely abból áll, hogy a legfeljebb 50 mm szitafinomságú részecskeméretű, adott esetben előkezelt biomasszát víz jelenlétében, a fennálló hőmérsékleten a víz parciális gőznyomásánál nagyobb nyomáson legalább 300°C hőmérsékletű reakciótérbe vezetjük, és a reakciótérben tartjuk 7 pH értéken 30 másodpercnél hosszabb ideig, majd a reakciótérből kilépő fluid állapotú anyagból elkülönítjük a szilárd részeket, közben a megmaradó fluid anyagot egyetlen fázisban tartjuk, ezt követően ebből a megmaradó fluid állapotú anyagból elkülönítjük a folyadékot.



Az eljárás kivitelezésére alkalmas berendezés vázlatát a mellékelt 1. ábra mutatja. Az 1 pályán érkezik a biomassza az A kondicionáló egységbe, ahol a 2 pályán odavezetett savas recirkuláltatott vízzel összekeverjük. A kapott pép a 3 pályán halad a B reaktorba, közben a 4 pályán érkező gőzzel felmelegítjük. A reaktort elhagyó fluid anyagot és szilárd részecskéket az 5 pályán a C ciklonba vezetjük és ott elválasztjuk őket. A szilárd terméket a 6 pályán vezetjük el, a fluid állapotú anyagot a 7 pályán vezetjük a D folyadék/gáz elkülönítő egységbe, innen a gáznemű termékeket a 8 pályán vezetjük el, a fo-

lyadékot, amely szénhidrogéntartalmú folyadék és víz keveréke, a 9 pályán az E olaj/víz elkülönítőbe vezetjük, ahonnan a vizet részben visszavezetjük az A nyersanyag kondicionáló egységbe, részben ürítjük vagy újra felmelegítjük és a 4 pályán gőzként használjuk, a nyers olajterméket pedig a 10 pályán vezetjük el.

2

A találmány tárgya eljárás szénhidrogéntartalmú folyadék biomasszából való előállítására. A találmány körébe tartoznak az ilyen módon előállított szénhidrogéntartalmú folyadékok is.

Egyre növekszik az igény helyben elérhető forrásokból előállítható, folyékony üzemanyagok és (petrolkémiai) nyersanyagok iránt — különösen azokban a fejlődő országokban, amelyek olaj- és gázkészlete csekély. Ez a növekvő igény vezetett olyan eljárások kidolgozásához, amelyek útján különböző eredetű biomasszák cseppfolyós, gázalakú és/vagy szilárd termékekké alakíthatók. A biomassza általában 50%-ig, sőt 60 %-ig terjedő tömegben oxigént tartalmaz a szénen és hidrogénen kívül. Eredetétől függően a biomasszában egyéb elemek — például kén, nitrogén- és/vagy foszfor — is jelen lehetnek. Célszerű és előnyös az ilyen, magas oxigéntartalmú biomassza redukciója (tehát az oxigén/szén hányados lényeges csökkentése) hasznos termékek előállítása céljából.

Egyes eljárások során szénhidrogéntartalmú folyadék állítható elő hidrogén hozzáadása nélkül; ez azért kívánatos, mert a hidrogén előállítása igen költséges, és bonyolult berendezést igényel. Ismeretes például a 3 298 928 számú egyesült államokbeli szabadalmi leírásból, hogy lignocellulózt tartalmazó nyersanyag — különösen fa — hasznos lebontási termékekké alakítható át olyan pirolitikus eljárás segítségével, amelynek során a lignocellulóz-részecskéket és a vivőgázt — amely lehet nitrogén, szén-dioxid, gőz vagy az eljárás gázterméke — egy magas, 315—815°C, előnyösen 371—593°C hőmérsékletű — pirolízis-zónán vezetjük át nagy sebességgel úgy, hogy a részecskék ebben a magas hőmérsékletű övezetben legfeljebb 30 másodpercig, előnyösen legfeljebb 10 másodpercig tartózkodnak, hogy így a szén-monoxid és egyéb nemkívánt végtermékek képződését minimálisra csökkentsük. Ennek az eljárásnak egy hátránya abban áll, hogy végrehajtása során nagy gázsebesség szükséges. Az eljárásnak még lényegesebb hátránya, hogy a pirrolízistermékek oxigéntartalma még mindig igen magas marad.

A találmány célja olyan eljárás kidolgozása, amellyel biomasszából alacsony oxigéntartalmú szénhidrogéntartalmú folyadék állítható elő magas hozammal, lehetőleg hidrogén felhasználása nélkül.

Azt találtuk; hogy az oxigén hidrogén hozzáadása nélkül eltávolítható, és a kívánt, szénhidrogéntartalmú folyadék magas hozammal kapható, úgy, hogy a biomasszát víz jelenlétében olyan reakciótérbe tápláljuk, amelynek hőmérséklete legalább 300 °C, olyan nyomáson, amely a víz-gőz parciális nyomásánál magasabb a fennálló hőmérsékleten, és a biomasszát több mint 30 másodpercig a reakciótérben tartjuk. Meglepő módon, az oxigén ezáltal gyorsan és nagyon szelektíven eltávolítható szén-dioxid alakjában, mérsékelt

reakcióhőmérsékleten. Azt találtuk továbbá, hogy a szilárd részek a reakciótérből kilépő fluid anyagból elkülöníthetők úgy, hogy közben a megmaradó fluid anyagot egyetlen fázisban megtartjuk, s ez lényegesen hatékonyabbá teszi a szilárd részek elkülönítését, mint abban az esetben, ha a szilárd részek elkülönítése háromfázisú (gáz-folyadék-szilárd) rendszerből történik.

Mindezek alapján a találmány tárgya eljárás szénhidrogéntartalmú folyadék előállítására biomasszából.

A találmány értelmében úgy járunk el, hogy legfeljebb 50 mm szitafinomságú részecskeméretű, adott esetben 7 feletti pH-n, vizes oldatban, szobahőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten előkezelt biomasszát víz jelenlétében, a fennálló hőmérsékleten a víz parciális gőznyomásánál magasabb nyomáson legalább 300 °C hőmérsékletű reakciótérbe vezetjük, és a reakciótérben tartjuk 7 alatti pH értéken, 30 másodpercnél hosszabb ideig, majd a reakciótérből kilépő fluid állapotú anyagból elkülönítjük a szilárd részeket, miközben a megmaradó fluid anyagot egyetlen fázisban tartjuk, ezt követően ezt a megmaradó fluid anyagot egy szénhidrogéntartalmú és egy lényegében vizes folyadékra választjuk szét és kívánt esetben a szénhidrogéntartalmú folyadékokat katalizátor jelenlétében hidrogénnel hozzuk érintkezésbe és/vagy a lényegében vizes folyadékot visszavezetjük a reakciótérbe.

Az eljárást a reakciótérben 300°C fölötti hőmérsékleten, előnyösen 320 °C és 380 °C közötti, még előnyösebben 330 °C és 370 °C közötti hőmérséklettartományban hajtjuk végre. Ha a hőmérséklet a reakciótérben lényegesen meghaladja a 380 °C-ot, akkor a nemkívánt, gázalakú melléktermékek képződése fokozódik, és ennek következtében értékes szénhidrogének mennek veszendőbe; ha viszont a hőmérséklet lényegesen alacsonyabb mint 320 °C, még inkább, ha 300 °C-nál is alacsonyabb, akkor a dekarboxilezés és ennek következtében az oxigén eltávolítása a biomassza-nyersanyagból elfogadhatatlanul lelassul. A biomasszának a reakciótérben való tartózkodási ideje 30 percnél kevesebb, a nemkívánt szenesedés elkerülése céljából. A biomasszát a reakciótérben előnyösen átlagosan 1—30 percig, előnyösebben 3—10 percen át tartjuk. A biomasszát a reakciótérben célszerűen 90×10^5-től 300×10^5 Pa-ig terjedő nyomásnak, előnyösen 150×10^5-től 250×10^5 Pa-ig terjedő nyomásnak vetjük alá.

A víznek a biomasszához viszonyított tömegaránya a reakciótérben célszerűen 1:1-től 20:1-ig terjedhet, előnyösen 3:1 és 10:1 között van.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös kiviteli alakja során megfigyeltük, hogy kisebb mennyiségű telítetlen (és bomlékony) termék képződik, és a dekarboxilezett termék kevésbé polimerizál, és kevésbé térhálósodik a technika jelenlegi állása szerint ismert pirolitikus

eljárásokkal összehasonlítva. A viszonylag stabilis, mérsékelten viszkózus folyadéktermékek képződése — amelyet a találmány szerinti eljárás révén elérünk — igen előnyös, mivel az ilyen termékek könnyen tárolhatók vagy szállíthatók; továbbá, ha e termékek katalitikus hidrogénezésnek vetjük alá, akkor kisebb mennyiségű hidrogén szükséges, mint a technika jelenlegi állása szerint ismert, erősen telítetlen termékek esetében, amelyek hidrogénezése ezen felül a polimer melléktermékek képződése következtében a katalizátor gyors inaktiválódását idézi elő.

A találmány szerinti eljárást előnyösen enyhén savas körülmények között hajtjuk végre, azaz a reakciótérben a pH-értéket 7 alatt, előnyösen 2 és 5 között tartjuk. A savas melléktermékek képződése következtében legtöbbnyire nem szükséges további, savas vegyületek bevitele a reakciótérbe. Egy bizonyos mértékű közömbösítés a nyersanyagnak az első reakciótérbe való bevezetése előtt vagy után akkor lehet szükséges, ha erősen alkálikus jellegű nyersanyagot dolgozunk fel.

A találmány szerinti eljárás céljára nyersanyagként igen különböző, és különböző eredetű biomasszák alkalmazhatók, például: aprított fa (akár kemény-, akár puhafa), levelek, növények, fűfélék, szecska, bagasz (kilúgozott cukornád) és egyéb (mezőgazdasági) hulladékok, trágya, kommunális hulladékok, tőzeg és/vagy barnaszén. Előnyösen alkalmazható biomassza a lignocellulóz, faforgács vagy fűrészpor alakjában.

A részecskékből álló biomasszát előnyösen a fluid anyaggal egyidejű áramlással vezethetjük a reakciótéren át, előnyösen lényegében kapcsolódó áramlási körülmények között. Legfeljebb 50 mm, előnyösebben 5 mm (még előnyösebben 3 mm) szita finomságot meg nem haladó biomassza-részecskéket célszerűen vízzel vagy reciklizált, vizes folyadékkal pépesítünk a reakciótérbe való belépés előtt; a részecskeméretnek megfelelően csekélynek kell lennie, hogy a részecskék közötti hőátvitel ne korlátozódjék, különösen azért, mert folyamatos üzemű reaktor alkalmazása — amely állhat egy vagy több reakciótérből — a találmány szerinti eljárás végrehajtása során előnyös.

Egyes esetekben a találmány szerinti eljárás során előnyös lehet a kívánt termékeket tartalmazó fluid anyag elkülönítése a több reakciótérből kilépő szilárd anyagoktól és fluid anyagtól (amelyek valamennyien egy vagy több folyamatos reaktorban lehetnek), és a megmaradó szilárd anyagok és fluid anyag átvitele egy másik reakciótérbe vagy elkülönítő zónába. A fluid anyagnak ez a lépcsőzetes eltávolítása a reakcióterekből előnyös azokban az esetekben, amikor egyes kívánt termékek rövidebb reakcióidő alatt képződnek, mint a nyersanyagnak a reakcióterekben való átlagos tartózkodási ideje, és amikor a hosszabb reakcióidők nemkívánt szenesedéshez vezethetnek. Ezzel szemben — a biomassza-nyersanyag összetett természetének tulajdoníthatóan — a kívánt terméknek egy másik része esetleg csak hosszabb reakcióidő után képződik; az ilyen termékek abban a fluid anyagban lesznek jelen, amelyet egy későbbi vagy a végső reakciótérből kilépő fluid anyagból és szilárd részecskékből álló áramból különítünk el.

A találmány szerinti eljárás egyik jellemző vonása szilárd részek elkülönítése abból a fluid anyagból, amelyet egyetlen fázisban tartunk, s ami által lehetővé válik az elkülönítés hatékonysága (a fluid anyag hozama és a hő hasznosítása szempontjából) viszonylag egyszerű kétfázisú (szilárd-gáz fázisú) szeparátorokban ülepítéssel, szűréssel vagy centrifugális erő alkalmazásával. A reakciótérből kilépő fluid anyagból a szilárd részeket előnyösen legalább egy ciklonban vagy a ciklonok sorozatában különítjük el. A találmány egyik előnyös megvalósítási módja szerint azokat a szilárd részeket, amelyeket a reakciótérből kilépő fluid anyagból (például egy ciklon segítségével) elkülönítünk, ezt követően extrakciós kezelésnek vetjük alá, — például olyan, alacsony forráspontú folyadékokkal, amelyeket a fluid anyag további áramlása során elkülönítünk — abból a célból, hogy a szilárd részekben visszamaradó, értékes folyadéktermékek mennyiségét csökkentsük. (Ezek a szilárd részek főleg szénből és ásványi anyagokból állnak.)

Azt a fluid anyagot, amelyet a szilárd részektől elkülönítettünk a fentebb leírt módon, célszerűen folyadékra és gázra választhatjuk el, s ezt a továbbiakban elválasztásnak vethetjük alá. A fluid anyag elválasztását előnyösen legalább két elülönítő zónában végezzük, minden egyes egymást követő zónában alacsonyabb hőmérséklet és nyomás alkalmazásával, ami lehetővé teszi az elkülönített áramoknak a folyamat más szakaszaiba (például a reakciótérbe, a biomasszát pépesítő térbe és/vagy az extrakciós térbe) történő reciklizálását a megfelelő hőmérsékleten és nyomáson; ez energiát takarít meg, amely különben ezeknek a folyadékáramoknak ismételt felmelegítéséhez és/vagy kompressziójához lenne szükséges.

Egy vagy több elkülönítő zónában, előnyösen egy második zónában, egy lényegében vizes folyadékot különítünk el egy lényegében nemvizes folyadéktól, amely utóbbi tartalmazza a kívánt, szénhidrogéntartalmú termékek túlnyomó részét; a biomassza át nem alakult vagy csak részben átalakult komponensei általában egy bizonyos mértékig vízben oldhatók, valószínűleg magas oxigéntartalmuk következtében, s ezért túlnyomórészt a lényegében vizes folyadékban lesznek jelen.

Abból a célból, hogy a találmány szerinti eljárással előállított, lényegében dekarboxilezett folyadéktermékek hozamát növeljük, a lényegében vizes folyadékot — amelyet a reakciótérből kilépő fluid anyagból elkülönítünk — előnyösen reciklizáljuk abból a célból, hogy

kombináljuk a biomassza-nyersanyaggal, és így pépnek tekinthető keveréket képezzünk. Az ilyen reciklizálásnak egy további előnye, hogy növeli a hő kihasználását (a vizes folyadék körülbelül 300°C hőmérsékleten, magas nyomáson reciklizálható, és ez csökkenti azt az energiát, amely ahhoz szükséges, hogy a biomassza-nyersanyagot az első reakciótérben fennálló hőmérsékletre hevítsük), csökkenti a vízfogyasztást, és a szennyvízürítést, és jelentős mértékben javítja a biomasszából és a reciklizált vizes folyadékból képzett pép áramlási jellemzőit. A biomasszának és a lényegében vizes, reciklizált folyadéknak a keverékét előnyösen 100—400°C hőmérséklettartományban, 1×10^5-től 300×10^5 Pa-ig terjedő nyomáson, legelőnyösebben 180—250°C hőmérséklettartományban 20×10^5-től 30×10^5 Pa-ig terjedő nyomáson tartjuk 1—100 perces időtartammal, mielőtt a keveréket az (első) reakciótérbe szivattyúzzuk.

Egyes esetekben viszonylag alacsony víztartalmú, lignocellulózt tartalmazó biomassza (például szárított fa vagy a fa belső része) áll rendelkezésre nyersanyagként (vagy annak egyik komponenseként) a találmány szerinti eljárás céljára: az ilyen biomasszát célszerűen előkezelésnek vetjük alá magasabb hőmérsékleten, valamilyen alkálikus vegyület jelenlétében (például nátrium-karbonát, nátrium-hidrogén-karbonát és/vagy kálcium-karbonát jelenlétében, amelynek előnye, hogy szén-dioxidra bomlik), mielőtt a biomassza pépesítésének céljából valamilyen savas-vizes reciklizált folyadékkal egyesítjük. Ezt az előkezelést célszerűen 50—150°C hőmérsékleten végezhetjük (előnyösen az alkálikus vizes oldat forráspontján), 8—11 pH-értéken, 1 perc vagy ennél több kezelési időtartammal, célszerűen 0,1 órától 10 óráig terjedő időn át, előnyösen 0,5—2 órán át. Ha 8-nál alacsonyabb pH-n dolgozunk, akkor a hozam növekvése csak kevéssé kifejezett (összehasonlítva az alkálikus előkezeléssel); ha viszont a pH 11-nél lényegesen magasabb, akkor nemkívánt mellékreakciók játszódnak le, ez csökkenti a kívánt termékek hozamát, és szükségessé tesz egy további, nem gazdaságos közömbösítési lépést ezen előkezelési lépés és a biomasszának a reakciótérben való konverziója között.

Jóllehet a biomassza-nyersanyag alapvető dekarboxilezése végbemegy, ha a találmány szerinti eljárást az alkalmazásra kerülő, adott típusú nyerstermeknek megfelelő körülmények között hajtjuk végre, olyan „nyers" folyadéktermékeket kapunk, amelyek általában még 5—15 tömeg%, sőt 20 tömeg% oxigént tartalmaznak. Abból a célból, hogy olyan, stabilis termékeket nyerjünk, amelyek a folyékony üzemanyagként vagy (petrolkémiai) nyersanyagként való alkalmazás szigorú követelményeit kielégítik, — általában további finomítás — például hidrogénező kezelés szükséges. Ezt a további lépést egy másik helyen végezhetjük, amely földrajzilag távol lehet attól a helytől, ahol a biomasszát átalakítjuk, amihez nem szükséges hidrogénforrás. Kívánt esetben azonban a hidrogént bevezethetjük a reakciótérbe (vagy bármelyik, vagy valamennyi reakciótérbe).

A hidrogénező kezelést általában úgy végezzük, hogy a reakciótérből kilépő fluid anyagból elkülönített folyadéktermékeket katalizátor jelenlétében hidrogénnel hozzuk érintkezésbe. A katalizátor előnyösen nikkel és/vagy kobalt, valamint molibdén és/vagy wolfram; e fémek alkalmazhatók szulfidjaik alakjában, és hordozóként alumínium-oxidot használhatunk; a katalizátor előnyösen 1—10 tömeg% foszfort és/vagy fluort is tartalmazhat a katalizátor összes tömegére számítva a szelektivitás és a folyadéktermékek hidrogénezése konverziójának javítása céljából. A hidrogénező kezelés célszerű körülményei például a következők: 350—450°C, előnyösen 380—430°C hőmérséklet; 50×10^5-től 200×10^5-ig, előnyösen 100×10^5-től 180×10^5 Pa-ig terjedő parciális hidrogénnyomás, továbbá 0,1—5 kg folyadék/kg - katalizátor/óra, előnyösen 0,2—2 kg folyadék/kg-katalizátor/óra térfogati sebesség.

A találmány szerinti eljárást az alábbi kiviteli példákban részletesen ismertetjük. A példákban hivatkozunk a csatolt rajzra, ahol az ábra az eljárás kivitelezésére alkalmas berendezés egyszerűsített diagrammja.

1. példa

Az 1 pályán friss eukaliptusz-fa részecskék áramlanak be, amelyek szitafinomsága 3 mm és nedvességtartalma 50%. Ezt 2 kg/óra sebességgel egy nyersanyag-kondícionáló egységbe (A) vezetjük, ahol a részecskéket a 2 pályán odavezetett savas kémhatású, reciklizált vízzel 4 kg/óra mennyiségben 200°C hőmérsékleten, 20×10^5 Pa-nyomáson 5 percig keverjük. Az így kapott pépet a 3 pályán áramoltatva (6 kg/óra) közvetett hőkicserélés és 0,5 kg/óra mennyiségű túlhevített gőz befecskendezésével (4 pályán érkezik) 350 °C-ra melegítjük, és a B reaktorba szivattyúzzuk, amelyet 165×10^5 Pa nyomáson (azaz éppen a víz parciális gőznyomását 350 °C-on meghaladó nyomáson) üzemeltetünk, ahol átlagosan 6 percig tartózkodik. A fluid anyag és szilárd részek így keletkező keverékét, amely a B reaktort az 5 pályán hagyja el, egy C ciklonba vezetjük, ahol 0,3 kg/óra mennyiségű szilárd terméket [ez a 6 áramlás; legnagyobbrészt szén, amely abszorbeálja a reaktorban képződött, magas forráspontú, szénhidrogéntartalmú folyadéktermékek egy részét] különítünk el 6,2 kg/óra mennyiségű fluid anyagtól [ez a 7 áramlás], a reaktorban fennálló körülmények között (azaz 350 °C hőmérsékleten és 165×10^5 Pa nyomáson). A 7 fluid anyagáram nyomását ekkor 100×10^5 Pa nyomásra csökkentjük a D folyadék/gáz elkülönítő egységben, amely 290 °C hőmérsékleten üzemel, és itt 0,25

kg/óra gáznemű terméket távolítunk el a 8 pályán (ez főként szén - dioxidból áll) 5,95 kg/óra mennyiségű, szénhidrogéntartalmú folyadéktermékekből és vízből, amelyet a 9 pályán át előbb egy E olaj/víz elkülönítő egységbe vezetünk, amely ugyanazon a hőmérsékleten és nyomáson üzemel, mint a folyadék/gáz elkülönítő egység (D). A 2 pályán áramló, reciklizált víz egyrészt az első olaj/víz elkülönítő egységből származik, másrészt egy főként nemvizes áramból, amelyet egy második olaj/víz elkülönítő egységbe vezetünk (ez a blokkdiagrammon nem látható), s amely 100 °C hőmérsékleten és 56×10^5 Pa nyomáson üzemel. Az így keletkezett „nyers" olajtermék, amelyet a 10 pályán a fentiekben leírt, két vízelkülönítő egység (E) után kapunk, 0,3 kg/óra mennyiségű, és 1,65 kg/óra vizet ürítünk az eljárásból a 11 pályán, vagy adott esetben tisztítjuk, és ismét felmelegítjük, hogy a 4 pályán túlhevített gőz alakjában felhasználjuk.

Az alábbi „A" táblázatban összegezzük a találmány szerinti eljárás fentiekben leírt megvalósítása során kapott különböző termékek hozamát az ásványi anyagtól mentes, száraz biomasszára vonatkoztatott tömegszázalékban kifejezve.

„A" táblázat

A termékek	Hozam tömeg%-ban
Folyadék (olaj)	30
Szén	22
Gáz	25
Víz (a vízben oldható anyagokkal együtt)	23

Az alábbi „B" táblázatban foglaljuk össze a biomassza-nyersanyagként alkalmazott fa összetételét, valamint a találmány szerinti eljárás fentiekben leírt megvalósítása során kapott „nyers" olajtermékek összetételét.

„B" táblázat

Elem	Tömeg%: a bevitt biomasszában	a folyadékban
C	48	79
H	6	10,5
O	45,5	10
N	0,5	0,5

A fenti eredmények alapján nyilvánvaló, hogy a találmány szerinti eljárás segítségével magas oxigéntartalmú biomassza-nyersanyag hatékonyan lényegében dekarboxilezett termékké hidrogén hozzáadása nélkül átalakítható.

2. példa

A találmány szerinti eljárást az 1. példában leírt módszerhez hasonlóan valósítjuk meg, azzal a kivétellel, hogy az A nyersanyag-kondicionáló egységtől a felfelé áram-

lás irányában egy előkezelési lépést hajtunk végre, amelynek során 1 kg/óra mennyiségben hasonló eukaliptusz-fa részecskéket alkalmazunk, mint az 1. példában, amelyek víztartalma 9 tömeg% (a száraz fára vonatkoztatva), tehát viszonylag alacsony, és ezeket a farészecskéket 5 kg/óra mennyiségű vizes folyadékárammal kezeljük — amely 1 tömeg% nátrium-karbonátot tartalmaz (a vizes folyadékáram összes tömegére vonatkoztatva) — 1 órán át, 100 °C hőmérsékleten, atmoszféra nyomáson. Az így keletkező folyadékáramot szűrjük, a szűrőkalácsot közömbös kémhatású vízzel mossuk, és az így kapott szűrőkalácsot a továbbiakban hasonló módon kezeljük, mint az 1. példában leírt 1 folyadékáramot.

Az alábbi „C" táblázatban összegezzük a különböző termékek hozamát az ásványi anyagtól mentes, száraz biomasszára vonatkoztatott tömegszázalékban kifejezve.

„C" táblázat

A termékek	Hozam tömeg%-ban
Olaj	50
Szén	10
Gáz	20
Víz	20

Az 1. és 2. példában kapott olajtermék hozamát összehasonlítva kitűnik, hogy előnyös az olyan biomasszának az alkálikus körülmények között végzett előkezelése, amely viszonylag száraz lignocellulózból áll.

3. példa

Az 1. példában kapott olaj még számottevő mennyiségű oxigént tartalmaz, és messze áll attól az optimális oxigéntartalomtól, amelyet legtöbb esetben megkívánunk, ha e termékek motorhajtóanyagnak vagy (petrolkémiai) nyersanyagnak alkalmazzuk. Ezen olajtermék minősége jelentős mértékben javítható hidrogénező kezeléssel, amelyet a következő módon hajtunk végre.

7 g/óra olajat egymenetű műveletben 11 g (13 ml) katalizátoron át vezetünk, amely — a katalizátor teljes tömegére számítva — 2,7 tömeg% nikkelt és 13,2 tömeg% molibdént tartalmaz alumínium-oxid-hordozón, 13 ml szilícium-karbiddal hígítva. E műveletet mikroáramlású hidrogénező egységben végezzük, 425 °C hőmérsékleten, 150×10^5 Pa parciális hidrogénnyomáson, 0,6 kg-nyersanyag/kg-katalizátor/óra térfogati sebességgel. A folyadéktermékeket összegyűjtjük, majd a gáztermék mennyiségét és összetételét gáz-folyadék kromatográfia (GLC) segítségével meghatározzuk.

Az alábbi „D" táblázatban megadjuk a különböző termékek hozamát 100 tömegrész olyan olajra számított tömegrész-mennyiségben, amely olajat 3,5 tömegrész hidrogénnel hidrogéneztünk:

„D" táblázat

A termékek	Hozam tömeg%-ban
Folyadéktermék az alábbi forrásponttartományban:	
C_5—165°C	7,7
165—250°C	18,3
250—370°C	29,1
370—520°C	26,2
520°C-nál magasabb	5,6
Gázalakú termék: C_1-C_4 vegyületek	2,2
H_2O	10,3
NH_3	0,6

A fenti eredmények azt mutatják, hogy a hidrogénező kezelés után kapott folyadéktermékek jelentős mennyiségű, értékes, közepes forráspontú desztillátumot tartalmaznak, amelyek forráspontja 165—370°C; továbbá olyan desztillátumot, amelyeknek forráspontja a benzinek forrásponttartományának felel meg (C_5—165°C). Megjegyezzük, hogy a vákuumdesztillációval kapott termék (amelynek forráspontja 370°C felett van) paraffintartalma magas, és célszerűen alkalmazható kenőolajok előállítási eljárásának nyersanyagaként. A gázalakú termékek képződése viszonylag csekély.

A fentiekben leírt hidrogénező kezelés eredményeit mutatja továbbá az alábbi „E" táblázat, amelyben az összes folyadéktermék összetételét tüntetjük fel:

„E" táblázat

Elem	Tömeg% a folyadéktermékben
C	86,2
H	13,8
O	0,01
N	0,01

Az „E" táblázat eredményei világosan mutatják, hogy a találmány szerinti eljárás egyik megvalósítási módjának megfelelő hidrogénező kezelés kiváló minőségű, alacsony oxigén- és nitrogéntartalmú folyadéktermékek előállítását teszi lehetővé.

4. összehasonlító példa

A szabadalmi bejelentés oltalmi körén kívül eső kísérletet végeztünk az 1. példában leírt eljárással, azzal az eltéréssel, hogy a 3 pályán vezetett pépet (6 kg/óra) közvetett hőkicserélés és 0,5 kg/óra mennyiségű, túlhevített gőz befecskendezésével felmelegítettük 290°C-ra, és 85×10^5 Pa nyomáson a B reaktorba szivattyúztuk. A pépnek a B reaktorban az átlagos tartózkodási ideje 15 perc volt. Az így keletkezett, többfázisú termékből, amely a B reaktort elhagyta, egy szénhidrogéntartalmú terméket különítettünk el. Az alábbi „F" táblázatban tüntetjük fel az összes termék (tehát a szilárd termékek és folyadékok) összetételét.

„F" táblázat

Elem	Tömeg% az összes termékben
C	57,5
H	6
O	36
N	0,5

Az „F" táblázatban közölt eredmények azt mutatják, hogy a B reaktorban fennálló körülmények mellett ez esetben az oxigén eltávolítása nem kielégítő. Az így keletkező, többfázisú terméket szilárd/gáz elkülönítő berendezések segítségével nem tudtuk felbontani.

Ezen túlmenően a „nyers" olajtermék hozama, amelyet a szénhidrogéntartalmú termék extrakciójával nyertünk, a száraz biomassza-nyerstermékre vonatkoztatva csupán 7 tömeg% volt. Ennek az olajszerű terméknek az összetételét mutatja a „G" táblázat.

„G" táblázat

Elem	Tömeg%: a bevitt biomasszában	a folyadékban (olajban)
C	48	61,5
H	6	10
O	45,5	28
N	0,5	0,5

Az adatok alapján nyilvánvaló, hogy az összehasonlító kísérlet eredményeként kapott „nyers" olajtermék oxigéntartalma igen magas (a nem kielégítő dekarboxilezés következtében), s ezért az olaj stabilizálása céljából szükséges, soron következő hidrogénező kezelés nagy mennyiségű hidrogént igényel.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás szénhidrogéntartalmú folyadék előállítására biomasszából, *azzal jellemezve,* hogy legfeljebb 50 mm szitafinomságú részecskeméretű, adott esetben 7 feletti pH-n, vizes oldatban, szobahőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten előkezelt biomasszát víz jelenlétében, a fennálló hőmérsékleten a víz parciális gőznyomásánál magasabb nyomáson legalább 300°C hőmérsékletű reakciótérbe vezetjük, és a reakciótérben tartjuk 7 alatti pH értéken, 30 másodpercnél hosszabb ideig, majd a reakciótérből kilépő fluid állapotú anyagból elkülönítjük a szilárd részeket, miközben a megmaradó fluid anyagot egyetlen fázisban tartjuk, ezt követően ezt a megmaradó fluid anyagot egy szénhidrogéntartalmú és egy lényegében vizes folyadékra választjuk szét és kívánt esetben a szénhidrogéntartalmú folyadékokat katalizátor jelenlétében hidrogénnel hozzuk érintkezésbe és/vagy a lényegében vizes folyadékot visszavezetjük a reakciótérbe.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a reakciótérben legfeljebb 380°C hőmérsékletet alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a biomasszát a reakciótérben átlagosan 1—30 percen át tartjuk.

4. Az 1—3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a reakciótérben az összes nyomás 90×10^5 Pa-tól 300×10^5 Pa-ig terjed.

5. Az 1—4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a reakciótérben a víznek a biomasszához viszonyított tömegaránya 1:1 és 20:1 között van.

6. Az 1—5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy biomaszszaként lignocellulózt alkalmazunk.

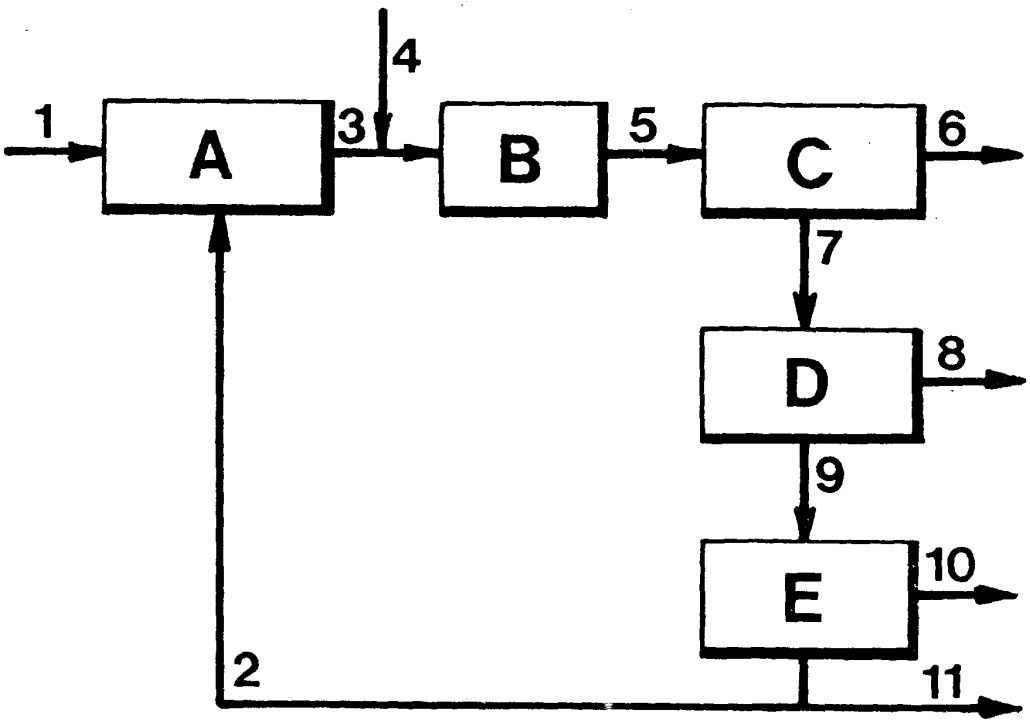
7. Az 1—6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy legfeljebb 5mm∅ szitafinomságú részecskékből álló biomaszát alkalmazunk.

8. Az 1—7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a reakciótérből kilépő fluid anyagból elkülönített, lényegében vizes folyadékot a biomasszával keverjük, és az így kapott keveréket, annak a reakciótérbe való bevezetése előtt 1—100 percen át 100—400°C hőmérséklettartományban, 1×10^5 Pa-tól 300×10^5 Pa-ig terjedő nyomáson tartjuk.

9. Az 1—8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a biomasszát a reakciótérbe való bevezetése előtt 8—11 pH-értéken, 50—150°C hőmérséklettartományban, 1 perctől 10 óráig terjedő időn át előkezeljük.

1 lap rajz, 1 ábra

Int.Cl.[4] C 07 C 3/00



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető

№ 7375. Nyomdaipari vállalat, Ungvár