



UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” din BUCUREȘTI

Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor

Departamentul de Inginerie Chimică și Biochimică

ȘCOALA DOCTORALĂ CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR

Nr. Decizie Senat 497 din 06.02.2020

TEZĂ DE DOCTORAT

Valorificarea uleiurilor vegetale uzate prin procese termice

(Rezumatul tezei de doctorat)

Autor: Ing. Ana-Maria SIVRIU

Conducător de doctorat: Prof. Emerit Dr. Ing. Gheorghîța JINESCU

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Univ. Dr. Ing. Dobre TĂNASE	de la	Universitatea „Politehnica” din București
Conducător de doctorat	Prof. Univ. Emerit Dr. Ing. Gheorghîța JINESCU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. univ. Dr. Ing. Claudia Irina MUNTEAN (KONCSAG)	de la	Universitatea „Ovidius” din Constanța
Referent	Prof. univ. Dr. Ing. Oana PARVULESCU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Conf. Dr. Ing. Oana PÂRVULESCU	de la	Universitatea „Politehnica” din București

București

-2020-

CUPRINS:

INTRODUCERE	4
CAPITOLUL II	5
CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A PIROLIZEI CONVENȚIONALE A ULEIULUI UZAT DE PALMIER CU OBȚINERE DE PRODUSE GAZOASE	5
2.1 OBIECTIVELE CERCETĂRII EXPERIMENTALE.....	5
2.1.1 Instalația experimentală. Modul de lucru și condițiile experimentale.....	6
2.1.2 Caracterizarea materiei prime și produselor obținute în urma procesului de piroliză prin metode analitice.....	6
2.1.3 Cercetarea experimentală a procesului de piroliză a uleiului uzat de palmier. Discuția rezultatelor	7
2.2 MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESULUI DE PIROLIZĂ A ULEIURILOR VEGETALE UZATE.....	10
2.2.1. Aplicarea modelului semi-empiric în cercetarea experimentală	10
2.2.2. Modelul matematic obținut prin regresie liniară	12
2.3 CONCLUZII PARȚIALE	14
CAPITOLUL III.....	15
STUDIUL EXPERIMENTAL AL PROCESULUI DE PIROLIZĂ A ULEIULUI DE PALMIER UZAT ÎN PREZENȚA ABURULUI.....	15
3.2. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII	15
3.3.1. Stabilirea domeniului de variație a factorilor de proces	17
3.3.3. Modelul pentru prezicerea randamentului produsului gazos rezultat în urma pirolizei	18
3.4 CONCLUZII PARȚIALE	19
CAPITOLUL IV.....	20
CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A REDUCERII DE VÂSCOZITATE A ULEIULUI UZAT DE PALMIER	20
4.1. SCOPUL CERCETĂRII EXPERIMENTALE	20
4.2. STABILIREA PARAMETRILOR DE OPERARE	21
4.4 REZULTATE ȘI DISCUȚII	21
4.5. CONCLUZII PARȚIALE	22
CAPITOLUL V	23
CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A PROCESULUI DE DESCOMPUNERE TERMICĂ ÎN CUPTORUL DE VID A ULEIULUI UZAT DE RAPIȚĂ.....	23
5.1 SCOPUL CERCETĂRII EXPERIMENTALE. MATERIALE UTILIZATE.....	23
5.2 DESCRIEREA INSTALAȚIEI TEHNOLOGICE. MODUL DE LUCRU ȘI STABILIREA PARAMETRILOR DE PROCES.....	24

5.3 INTERPRETAREA REZULTATELOR ȘI DISCUȚII	27
5.4 DETERMINAREA VITEZEI DE RĂCIRE A ULEIURILOR OBȚINUTE ÎN URMA PROCESULUI DE PIROLIZĂ LA TEMPERATURI JOASE	28
5.5 EFECTUAREA PROCESULUI DE TRATAMENT TERMIC (CĂLIRE) A EPRUVETELOR (25CD4).....	29
5.6 DETERMINAREA DURITĂȚII EPRUVETELOR	30
5.7 CONCLUZII PARȚIALE	30
CONCLUZII GENERALE	31
CONTRIBUȚII LA DEZVOLTAREA CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU ȘI PERSPECTIVE	36
DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE	39
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ.....	40

MULȚUMIRI

Un adevăr incontestabil este că „omul cât trăiește învață” și sunt foarte conștientă de faptul că după finalizarea acestei etape de perfecționare a studiilor, voi avea în față un drum lung pavat cu multă muncă și eforturi până la desăvârșirea profesională.

Doamnei **Prof. Univ. Emerit Dr. Ing. Gheorghita JINESCU**, conducătorul științific al lucrării îi adresez sincere mulțumiri pentru faptul că a acceptat să îmi împărtășească din bogata experiență și sentimente de recunoștință pentru sprijinul acordat în elaborarea acestei lucrări științifice, precum și pentru întreaga contribuție la formarea mea profesională.

Adresez, în egală măsură, mulțumiri pentru sprijinul și sugestiile acordate tuturor membrilor comisiei de îndrumare: **Prof. Univ. Dr. Ing. Claudia Irina Muntean (Koncsag)**, **Prof. Univ. Dr. Ing. Oana Pârvulescu și Prof. Univ. Dr. Ing. Alexandru Woinaroski** pentru timpul prețios acordat, pentru sfaturile științifice valoroase cât și pentru îndrumarea competentă și permanentă pe parcursul elaborării și realizării acestei teze de doctorat.

Mulțumesc pe aceasta cale **Dr. Ing. Monica Alina Mareș și S. I. Dr. Ing. Gabriela Olimpia ISOPENCU** pentru atenția și încurajarea oferite pe parcursul studiilor doctorale.

Mulțumesc conducerii TMB și colegilor mei, pentru sugestiile dar mai ales pentru încrederea și sprijinului acordat în fiecare moment dificil.

Cu deosebită dragoste și recunoștință, dedic această teză scumpilor mei părinți, care au fost alături de mine, m-au înconjurat cu afecțiunea și răbdarea lor și care m-au sprijinit din toate punctele de vedere în această perioadă.

Vă mulțumesc!
Ing. Sivriu Ana-Maria

Cuvinte cheie: piroliza, uleiurilor vegetale uzate, etilenă, propilenă.

INTRODUCERE

Utilizarea olefinelor în aplicațiile industriale de ultima generație (cum ar fi materiale plastice, solvenți, construcții, materiale sintetice) au luat o amploare semnificativă fiind strâns legată de nevoile crescânde ale populației globale aflată în expansiune [2].

Limitarea resurselor de petrol a condus, în timp, la dezvoltarea de noi tehnologii care pot utiliza materii prime regenerabile: biomasă sau produsele derivate din aceasta, ca de exemplu, uleiurile vegetale. În ultimii ani, s-au dezvoltat tehnologii avansate de conversie a acestora [3].

Uleiul vegetal reprezintă una dintre cele mai importante surse naturale de energie regenerabilă. El este materia primă pentru biodiesel dar poate fi și sursă de combustibil gazos și mai nou, de olefine, prin prelucrarea în procese de piroliză [4]. Un procedeu eficient de valorificare a uleiului vegetal uzat este conversia termică cu obținere de olefine care a cunoscut o dezvoltare rapidă în ultimul deceniu [11].

Obiectivul principal este acela de a aduce contribuții originale la dezvoltarea căilor de valorificare a uleiurilor vegetale uzate.

Realizarea obiectivului principal este posibilă prin urmărirea unor **obiective secundare**:

- ❖ cunoașterea și dezvoltarea mecanismelor de descompunere termică a uleiurilor vegetale după utilizarea lor și influența lor asupra proprietăților fizico-chimice ale uleiurilor;
- ❖ studiul și analiza cercetărilor din literatura de specialitate privind valorificarea uleiurilor vegetale uzate prin procese termice;
- ❖ cercetarea experimentală a proceselor termice realizate în diferite instalații (cu funcționare continuă sau în cuptor de vid) în diferite condiții de procesare;
- ❖ clarificarea mecanismelor de reacție a procesului de piroliză convențională și determinarea produșilor de reacție în timpul proceselor termice;
- ❖ modelarea matematică a acestor procese termice, în vederea trecerii la scară industrială.

Teza de doctorat este structurată în două părți.

- **CERCETAREA BIBLIOGRAFICĂ (CAPITOLUL I- PROCESSE TERMICE DE VALORIFICARE A ULEIURILOR VEGETALE UZATE)**

Capitolul I detaliază studiul din literatura de specialitate în care este prezentată importanța valorificării uleiurilor vegetale uzate prin procese termice.

Sunt necesare cercetări pentru optimizarea condițiilor de reacție pentru a obține produse de reacție specifice, înțelegerea mecanismelor de reacție de piroliză și evaluarea completă a proprietăților produsului finit.

Astfel se evidențiază următoarele aspecte teoretice:

- în urma procesului de piroliză se obțin următoarele produse: gazoase, lichide și cocs;
- mecanismele de reacție care au loc în urma procesului de piroliză sunt propuse și exemplificate de către cercetătorii din domeniu;
- randamentul produselor obținute este influențat de următorii factori de proces: temperatura reacției de piroliză, durata de staționare în reactor, natura diluantului (apă și azot), natura materiei prime, inhibitorul de reacție și procedura de colectare a produselor și tehnicile analitice utilizate pentru determinarea compuşilor de reacție.

De asemenea sunt prezentate progresele înregistrate în domeniul pirolizei uleiurilor vegetale uzate precum și procedeele tehnologice realizate în instalații micropilot cu posibilitate de aplicare industrială. Procedeele termice de piroliză sunt clasificate în mai multe categorii astfel:

- în funcție de natura reactorului:
 - piroliza simplă a uleiurilor vegetale în reactorul tip autoclavă;
 - piroliza în arc electric;
 - piroliza în câmp de microunde
 - piroliza în reactor continuu
- în prezența materialelor inerte (azot, abur, amestec de apă și azot):
 - piroliza analitică;
 - piroliza în prezența aburului de diluție;
 - piroliza în prezența amestecului de apă și azot;
- în prezența catalizatorilor (cracare catalitică);
 - catalizatori pe bază de metale tranziționale și metale nobile;
 - catalizatori zeolitici și site moleculare;
 - catalizatori pe bază de oxizi de aluminiu, magneziu, siliciu;
 - carbonatul de sodiu.

• CERCETAREA ȘTIINȚIFICĂ

În capitolul II se prezintă cercetarea experimentală privind piroliza uleiului uzat de palmier în reactorul tubular, cu funcționare continuă, fiind prezentate rezultatele experimentale obținute (prin analiza cromatografică a produselor gazoase și prin determinări analitice a produselor lichide), precum și interpretarea și prelucrarea statistică a acestor date.

Capitolul III cuprinde studiul experimental al procesului de piroliză a uleiului uzat de palmier, în prezența aburului, desfășurat în același reactor tubular; a fost urmărită influența factorilor de proces asupra randamentelor de produse precum și modelarea matematică în vederea trecerii la scară industrială a acestui proces.

În Capitolul IV este studiat procedeul termic al uleiului uzat de palmier cu reducere de vâscozitate a produselor lichide rezultate și recomandarea acestora în utilizarea pentru combustibilul de ardere în focare.

Cercetarea experimentală din Capitolul V realizează tratarea termică (descompunere termică) a uleiului uzat de rapiță în cuptorul de vid urmat de răcirea în argon a probei și utilizarea uleiurilor rezultate ca medii de răcire în procesul de călire din industria metalurgică.

CAPITOLUL II

CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A PIROLIZEI CONVENȚIONALE A ULEIULUI UZAT DE PALMIER CU OBȚINERE DE PRODUSE GAZOASE

2.1 OBIECTIVELE CERCETĂRII EXPERIMENTALE

Scopul cercetării experimentale este de a evalua posibilitatea obținerii unor produse valoroase din uleiul vegetal uzat, printr-un proces de piroliză simplă și în special de a produce randamente mari de etilenă și propilenă.

2.1.1 Instalația experimentală. Modul de lucru și condițiile experimentale

Materia primă utilizată în studiul preliminar a fost uleiul uzat de palmier (utilizat la prăjire) colectat din deșeurile rezultate în industria alimentară. Studiul experimental s-a desfășurat într-o instalație micropilot din cadrul laboratorului de la Universitatea Ovidius din Constanța, determinându-se efectul temperaturii reacției de piroliză și duratei de staționare a materiei prime în reactor asupra randamentelor de produse obținute. Procesul a fost realizat într-un reactor tubular care funcționează în sistem continuu la temperaturi cuprinse între 450 și 630°C, la presiune de 2 bar, cu diferite durate de staționare a materiei prime în reactor (120 s, 180 s, respectiv 240 s).

Schema de principiu a instalației micropilot pentru realizarea procesului de piroliză a uleiului uzat de palmier este prezentată în figura (2.2).

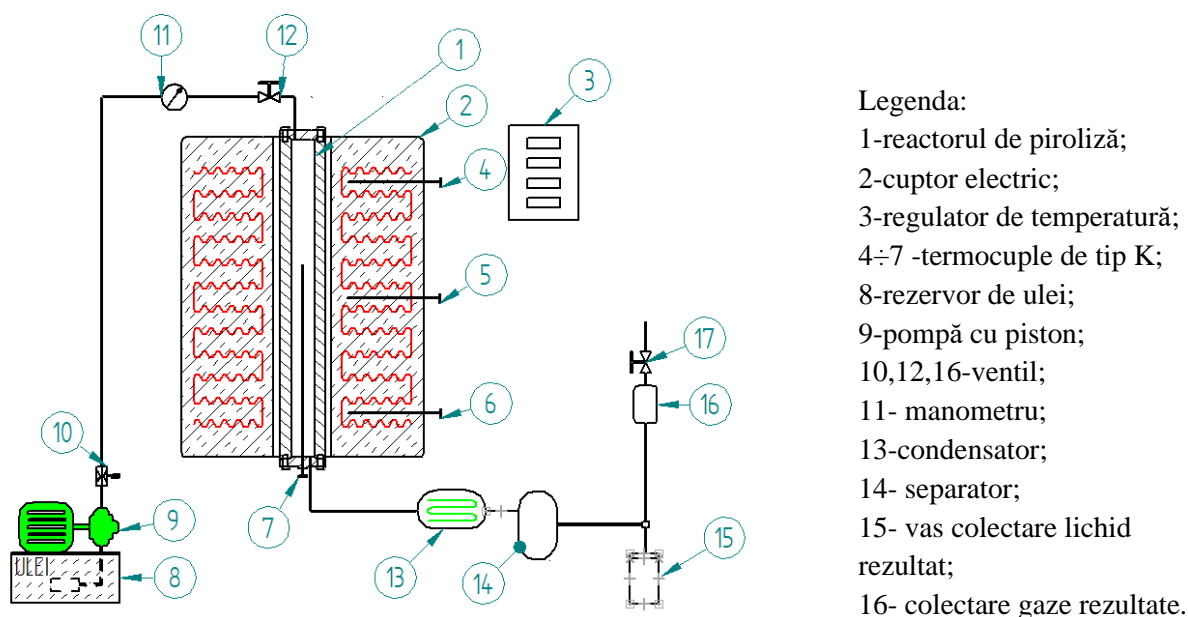


Figura 2.2. Schema de principiu a instalației de piroliză a uleiului uzat de palmier

Probele de gaz se colectează în pungi din folie de aluminiu, cu capacitatea de 4 litri, utilizate de obicei la colectarea probelor de la instalațiile de azot-oxigen. Probele de lichid sunt adunate în colectorul de lichid (pahar Erlenmayer).

2.1.2 Caracterizarea materiei prime și produselor obținute în urma procesului de piroliză prin metode analitice

Uleiul uzat de palmier și produsele lichide rezultate din proces au fost caracterizate prin următoarele analize fizico-chimice: densitate, vâscozitate, culoare, punct de inflamabilitate și indice de iod. În determinarea acestor caracteristici s-au utilizat următoarele metode standardizate, în vigoare:

- **densitatea** – metoda determinării cu picnometrul, conform ASTM D1298-99;
- **vâscozitatea cinematică** – metoda determinării vâscozității cinemate cu vâscozimetru Ubbelohde, conform ISO 3104;
- **punctul de inflamare** (inflamabilitatea) pentru materia primă – în aparatul cu creuzet deschis Marcusson, conform metodei DIN12785;

- **punctul de inflamare** (inflamabilitatea) pentru produsul lichid rezultat în urma pirolizei – în aparatul cu creuzet închis Pensky-Martens, conform metodei SR ISO13736/2001;
- **indicele de iod** – o metodă volumetrică utilizată la uleiurile minerale, adaptată în această cercetare experimentală la uleiul de palmier uzat, ASTM D5768-02;
- **puterea calorifică inferioară** – metoda determinării la bomba calorimetrică, conform ASTM D240-14;
- **conținutul de cenușă** – conform EN ISO 6245-02.

2.1.3 Cercetarea experimentală a procesului de piroliză a uleiului uzat de palmier. Discuția rezultatelor

Caracteristicile fizico-chimice ale uleiului uzat de palmier folosit ca materie primă în instalația de piroliză au fost determinate conform metodelor de analiză din subcapitolul 2.1.2 și ilustrate în tabelul (2.1) [95].

Tabelul 2.1. Caracteristicile fizico-chimice ale materiei prime (ulei uzat de palmier)

Nr. crt.	Caracteristică	Metode de analiză	Valoare	U.M
1.	Densitate relativă d_{20}^{20}	Metoda cu picnometrul, ASTM D1298-99	924,9	kg/m ³
2.	Vâscozitate cinematică la 40°C	Metoda cu vâscozimetrul Ubbelohde, ISO 3104	47,3·10 ⁻⁶	m ² /s
4.	Punct de inflamabilitate	Metoda aparatului Marcusson, DIN12785	241	°C
5.	Cifra de iod	Metoda determinării cifrei de iod, ASTM D5768-02	4,62	g I ₂ /100g produs

Studiul experimental s-a realizat la temperaturi cuprinse între 450-630°C, cu durata de staționare în reactor de 120 s, 180 s și 240 s.

Procentele volumice (% vol.) din cromatogramă au fost transformate în procente masice (%) iar valorile sunt prezentate în tabelul (2.3) care sunt grupate pe fiecare clasă de compuși.

Tabelul 2.3. Rezultatele analizelor cromatografice a compușilor din produsele gazoase (în %) obținute la diferite temperaturi de reacție și durate de staționare

Temperatura, °C	475	480	530	550	555	580	600	620	630
Durata de staționare, s	240	120	120	120	180	180	240	240	180
Hidrogen (H ₂)	0,1764	0,1655	0,1703	0,2551	0,195	0,283	0,416	0,5859	0,299
Monoxid de carbon(CO)	23,0788	25,4061	17,9543	14,2196	16,8247	14,8784	14,8437	14,3335	14,1366
Dioxid de carbon (CO ₂)	27,6921	28,9914	18,6089	16,9961	18,9367	18,3621	13,5814	12,9492	14,0094
Oxigen (O ₂)	0,1685	1,3847	0,2632	1,3712	0,2018	0,2576	0,1711	0,1639	0,2894
Azot	0,6898	4,2943	0,9824	4,5744	0,6949	0,898	0,6694	0,7235	1,0288
Metan (CH ₄)	4,0439	2,7322	4,8286	5,6184	5,1594	6,2049	7,6564	8,2416	7,1167
Etan (C ₂ H ₆)	5,8007	4,8205	7,4234	7,3648	7,6734	8,0622	8,8876	8,995	8,5377
Propan (C ₃ H ₈)	4,6241	4,0191	4,2241	3,2702	4,4625	3,8612	3,6214	3,7279	3,4111

Butan (C ₄ H ₁₀)	2,8902	3,1313	2,269	1,5901	2,1438	1,7895	1,587	1,6708	1,3825
Pentan (C ₅ H ₁₂)	1,3191	1,29	1,0309	0,7694	1,0226	0,9266	0,8708	0,9422	0,7072
Alcani (C ₆ -C ₁₀)	0,7522	0,7499	0,2388	0,2081	0,8221	0,3369	0,2507	0,7029	0,3678
Etilena (C ₂ H ₄)	10,2222	9,1977	17,7444	18,7919	16,8519	17,2207	16,8316	15,6087	19,4244
Propilena(C ₃ H ₆)	9,7753	7,6591	12,9233	13,3124	13,3147	14,1086	16,0264	16,5085	15,3561
1-butenă	4,1124	4,2459	6,4223	6,0352	6,0074	5,3804	3,343	3,2607	5,6569
i-butenă	0,3088	0,1421	0,2324	0,2602	0,2827	0,3726	1,2524	2,2568	0,4169
Butadiene	1,4449	1,188	2,8238	3,0152	2,53	2,4182	1,1198	0,5765	3,0715
Benzen (C ₆ H ₆)	0,2807	0,5462	0,467	0,47	0,724	0,6503	0,7529	0,6563	1,1204
Toluen (C ₇ H ₈)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Etilbenzen (C ₈ H ₁₀)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
o-Xilen (C ₈ H ₁₀)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2-Butenă	2,3855	0,7387	1,2484	1,6654	2,038	3,7516	7,9459	7,9172	3,4649
Total	99,9	100	100	99,95	100	100	100	100	100

După cum se poate observa din tabelul (2.3), în urma pirolizei uleiului uzat de palmier la diferite temperaturi de lucru și durate de staționare, s-au obținut concentrații mari de compuși valoroși: metan, hidrogen, monoxid și dioxid de carbon, olefine, benzen etc.

Reprezentarea grafică a randamentelor produselor gazoase care fac obiectul cercetării experimentale este redată în figura (2.4) [95].

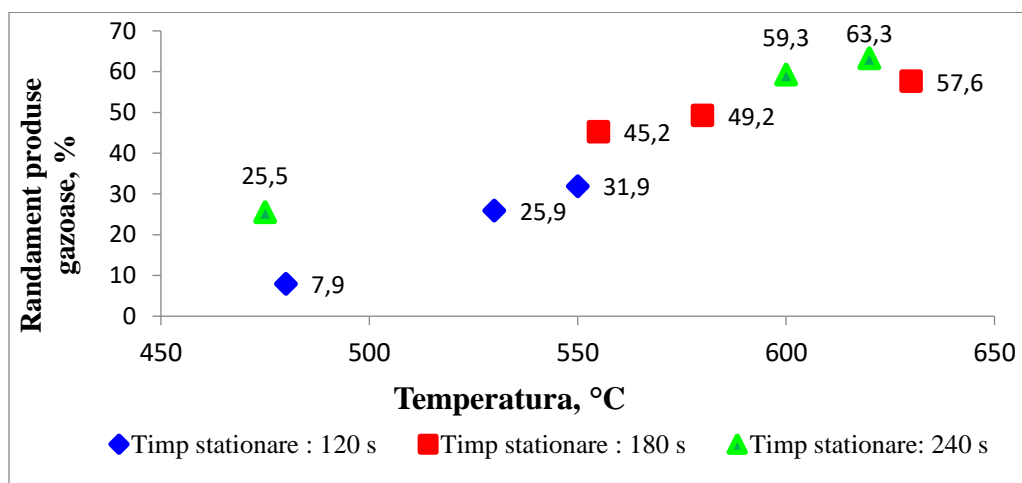


Figura 2.4. Randamentele produselor gazoase rezultate în urma pirolizei funcție de temperatură

Randamentele produselor gazoase de piroliză depind de temperatura de reacție și de durata de staționare în reactor a materiei prime. Așa cum se poate observa din figura (2.4), creșterea temperaturii duce la randamente ridicate, astfel că la temperaturi de peste 600 °C, randamentul gazelor crește peste 50%.

Graficele din figurile (2.5)-(2.9) reprezintă variația randamentelor cu temperatura și durata de staționare pentru acele produse care se obțin în cantități semnificative: etilena, propilena, metan, hidrogen, oxizi de carbon.

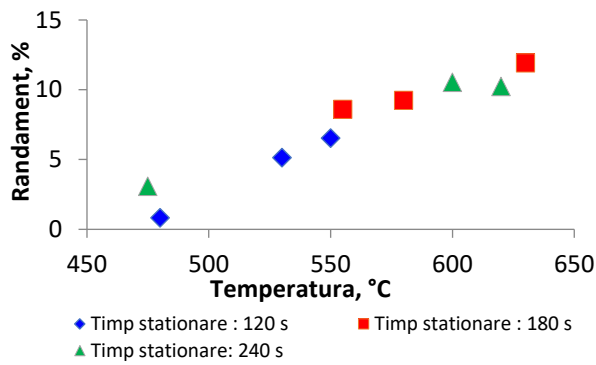


Figura 2.5. Randamente de etilenă

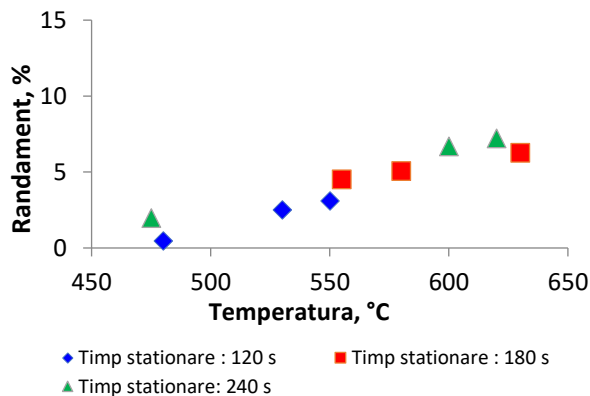


Figura 2.6. Randamente de propilenă

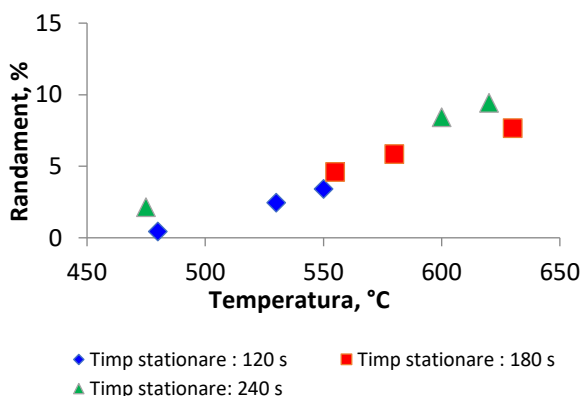


Figura 2.7. Randamente de metan

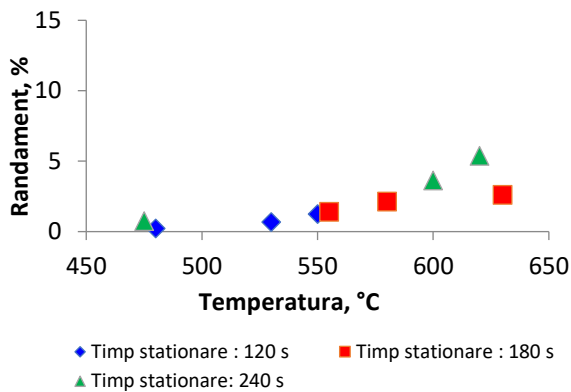


Figura 2.8. Randamente de hidrogen

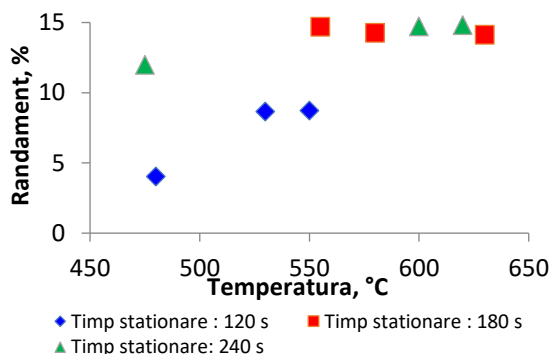


Figura 2.9. Randamente de oxizi de carbon

Din graficele prezentate se observă că randamente semnificative de etilenă și propilenă se obțin la temperaturi de peste 550°C: peste 10% etilenă, respectiv peste 5% propilenă, ceea ce justifică separarea lor din produsul gazos rezultat în urma reacției de piroliză pentru valorificarea în sectorul petrochimic. Oxigenul și azotul din gazul de piroliză provine din micile neetanșități ale instalației sau de la manipularea recipientului de colectare a gazelor.

Randamentele mari de etilenă, propilenă, metan și hidrogen sunt datorate creșterii temperaturii și a duratei de staționare (figurile 2.4-2.8). Efectul aceluiași parametri asupra randamentului de oxizi de carbon este mai slab, în special la temperaturi ridicate (550-630°C), unde randamentul se menține aproape constant în jur de 15%, cantitatea de oxizi de carbon care se formează fiind limitată de conținutul de grupe carboxi- din trigliceride.

Produsele lichide rezultate în urma pirolizei uleiului uzat de palmier, la diferite temperaturi de operare (480-550°C) și durata de staționare de **120 s** au un caracter nesaturat pronunțat demonstrat de analiza cifrei de iod a cărui valoare este direct proporțională cu creșterea temperaturii. Densitatea și vâscozitatea cinematică obținute în urma pirolizei uleiului uzat de palmier indică faptul că reacția de piroliză a avut loc în condițiile de operare impuse. Punctul de inflamabilitate al lichidului rezultat în urma pirolizei este mic (47-48°C) datorită faptului că în produsul lichid sunt prezente hidrocarburi ușoare. *Ca urmare, produsul poate fi utilizat drept component de combustibil lichid.*

2.2 MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESULUI DE PIROLIZĂ A ULEIURILOR VEGETALE UZATE

2.2.1. Aplicarea modelului semi-empiric în cercetarea experimentală

În cercetarea experimentală de față, se aplică modelul matematic propus de către cercetătorii din Universitatea din Florida, determinându-se parametrii modelului semi-empiric (ASEM) corespunzători randamentului produselor obținute în urma experimentului propriu [96].

- **Descrierea modelului semi-empiric (ASEM)**

Modelul ASEM este valid pentru acele aplicații în care factorul timp nu mai are influență, adică în acele procese foarte lente sau foarte rapide. Neglijând factorul timp, randamentele diferitelor produse sunt exprimate ca funcții de temperatură care includ și parametri logistici, de forma ecuației (2.3) [101]:

$$y(T) = w[L(T : T_0, D)]^p [F(T : T_0, D)]^q \quad (2.3)$$

unde,

- $L(T : T_0, D)$ este o curbă logistică denumită "curba învățării" (*learning curve*) sau funcția principală;
- $F(T : T_0, D)$ este funcția sa complementară $F(T) = 1 - L(T)$, numită și "curba uitării" (*forgetting curve*) sau funcția reziduală;
- T_0 și D sunt parametri logistici ai sistemului de reacții;
- w , p , și q sunt constante specifice compusului chimic.

Cele două curbe sunt descrise de ecuațiile 2.4 și 2.5 unde randamentul este exprimat în % masă, iar temperatura în K sau °C:

$$L(T : T_0, D) = \frac{1}{[1 + \exp(\frac{T_0 - T}{D})]} \quad (2.4)$$

$$F(T : T_0, D) = \frac{1}{[1 + \exp(\frac{T - T_0}{D})]} \quad (2.5)$$

- **Aplicarea modelului matematic semiempiric în cercetarea experimentală**

Parametrii logistici au rezultat cu următoarele valori: $T_0 = 470^\circ\text{C}$ și $D = 20^\circ\text{C}$. Aceste valori ale lui T_0 și D au rămas aceleași pentru toți ceilalți componenți, fiind constante ale modelului. Conform metodologiei ASEM, pentru fiecare compus, w a fost determinat din ecuația (2.3), pentru condiția: $q = 0$ și $p = 1$. Apoi p și q au fost determinați prin regresie pentru ceilalți compuși din

familie; w , p și q sunt specifici compusului. Parametrii calculați sunt prezentați în tabelele (2.8) - (2.10). Tot aici s-au calculat și randamentele prezise cu parametrii respectivi, făcându-se apoi comparația cu randamentul obținut experimental (la temperaturile de 555, 580, 630°C), prin calculul erorilor.

Tabel 2.8. Parametrii modelului ASEM pentru olefine ($T_0= 470^\circ\text{C}$, $D=20^\circ\text{C}$)

Compus	w	p	q	Y (prezis), %	Y (experimental), %	Eroare absolută
Etilenă	15,0	1	0	9,508	8,588	0,92
	15,0	1	0	9,660	9,2496	0,41
	15,0	1	0	11,403	11,923	-0,52
Propilenă	12	1	0,03	5.19	4,52	0,67
	12	1	0,03	5.04	5,067	-0,03
	12	1	0,03	6.13	6,71	-0,58
Butene	10	1,5	0,04	4,17	3,77	0,40
	10	1,5	0,04	4,39	4,68	-0,29
	10	1,5	0,04	4,82	4,90	-0,08
Butadiene	3	1,5	0,04	1,25	1,14	0,11
	3	1,5	0,04	1,32	1,19	0,13
	3	1,5	0,04	1,45	1,58	-0,13

Tabel 2.9. Parametrii modelului ASEM pentru parafine ($T_0= 470^\circ\text{C}$, $D= 20^\circ\text{C}$)

Compus	w	p	q	Y (prezis), %	Y (experimental), %	Eroare absolută
Metan	5,5	1	0,04	4,38	3,67	0,71
	5,5	1	0,04	3,15	3,05	0,10
	5,5	1	0,04	1,57	2,33	-0,76
Etan	6,5	0,8	0,02	5,01	4,40	0,61
	6,5	0,8	0,02	4,19	3,97	0,22
	6,5	0,8	0,02	2,96	3,47	-0,51
Propan	2,8	0,6	0,03	1,69	1,76	-0,07
	2,8	0,6	0,03	1,99	1,90	0,09
	2,8	0,6	0,03	2,12	2,02	0,10
Butan	1,5	0,9	0,04	0,88	0,97	-0,09
	1,5	0,9	0,04	0,90	0,88	0,02
	1,5	0,9	0,04	0,95	0,79	0,16

Tabel 2.10. Parametrii modelului ASEM pentru gazele permanente
($T_0 = 470^\circ\text{C}$, $D = 20^\circ\text{C}$)

Compus	w	p	q	Y (prezis),%	Y (experimental),%	Eroare absolută
Hidrogen	0,24	1,4	-0,1	0,12	0,09	0,03
	0,24	1,4	-0,1	0,13	0,14	-0,01
	0,24	1,4	-0,1	0,14	0,17	-0,03
Monoxid de carbon (CO)	20	2	-0,1	7,09	7,59	-0,50
	20	2	-0,1	7,65	7,33	0,32
	20	2	-0,1	8,80	8,12	0,68
Dioxid de carbon (CO ₂)	11	0,2	0,2	8,30	8,54	-0,24
	11	0,2	0,2	8,28	9,05	-0,77
	11	0,2	0,2	8,22	8,06	0,15

Modelul matematic confirmă predicțiile valorilor randamentelor comparabile cu rezultatele cercetării experimentale. Diferența dintre valorile randamentelor calculate (prezise) și a celor experimentale reprezintă eroarea absolută și sunt sub 1%, fapt ce conduce la concluzia că experimentului i se poate atribui acest tip de model matematic. Erorile relative sunt semnificative în cazul hidrogenului ($\pm 24,1\%$), component gazos care are un randament scăzut iar pentru restul componentilor gazoși eroarea relativă se situează sub 10 %. În concluzie nu este afectată aplicabilitatea modelului matematic.

2.2.2. Modelul matematic obținut prin regresie liniară

Variabilele independente (intrări) care influențează procesul de obținere a olefinelor prin piroliza a uleiului uzat de palmier sunt:

- temperatura de reacție;
- durata de staționare a uleiului de palmier în reactorul tubular;
- prezența / absența unui gaz inert în sistem.

Aceste variabile influențează următoarele variabile dependente (ieșiri):

- randamentele produselor gazoase rezultate în urma pirolizei;
- randamentele individuale ale compușilor gazoși;
- randamentul de lichid;
- randamentul de cocs.

Din rezultatele experimentale [95], se observă că randamentele produselor gazoase cresc cu temperatura și sunt influențate de timpul de staționare. De exemplu, randamentul de produs gazos total la 480°C și durata de staționare de 120 s este de 7,97%, în timp ce la 475°C și 240 s este de 25,47%.

Influența factorilor de proces (temperatura și durata de staționare) asupra randamentului total de gaze poate fi descrisă de o ecuație polinomială de ordinul doi (ecuația 2.9):

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + a_4 \cdot x_1^2 + a_5 \cdot x_2^2 \quad (2.9)$$

unde:

- y este randamentul total de produse gazoase, %
- x_1 – durata de staționare a materiei prime în reactor, s;
- x_2 – temperatura reacției, °C;
- $a_0 \dots a_5$ - coeficienții modelului.

Analiza de regresie este o metodă ce estimează variabila dependentă y (randamentul total de gaze) la valori diferite ale variabilelor independente x (x_1 și x_2). În urma acestei analize, se identifică gradul de asociere a variabilelor reprezentat de coeficientul de corelație (R).

Pentru determinarea coeficienților modelului, s-au utilizat facilitățile programului Microsoft Excel, și anume meniul "Data analysis".

În tabelul (2.11) sunt prezentați parametrii statistici ai regresiei calculați de programul Excel. Analiza de varianță (ANOVA), a arătat că majoritatea coeficienților sunt semnificativi ($p < 0,05$), cu excepția coeficientului pentru termenul x_1x_2 , unde $p = 0,20495$ (tabelul 2.12). De asemenea, eroarea standard pentru acest coeficient, 0,00012, a fost prea mare comparativ cu valoarea sa absolută: 0,00019, astfel că s-a eliminat termenul x_1x_2 .

Tabel 2.11. Parametrii statistici de regresie pentru modelul ecuației (2.9)

Coeficienți de corelație	
R	0,9997
R ²	0,9995
R ² ajustat	0,9987
Eroarea standard	0,6883
Nr. experiențe	9

Tabel 2.12. Analiza de varianță (ANOVA)

Coeficienți	Valoarea coeficienților	Eroare Standard	t Stat	Valoare P
x1	0.501362	0.061947	8.093407	0.003942
x2	1.379573	0.110445	12.49109	0.001106
x1x1	-0.00069	0.000177	-3.90159	0.029889
x1x2	-0.00019	0.000118	-1.6139	0.204953
x2x2	-0.00099	0.000102	-9.6741	0.002345

În urma analizei de regresie a rezultat modelul matematic descris de ecuația (2.10):

$$y = -458,459 + 0,501 \cdot x_1 + 1,374 \cdot x_2 - 0,00084 \cdot x_1^2 - 0,00102 \cdot x_2^2 \quad (2.10)$$

Valoarea coeficientului de determinare R² arată faptul că 99,95% din variația lui y este explicată de ecuația de regresie, în timp ce 0,05% din variația lui y ramane neexplicată. Prin urmare, modelul matematic descris de ecuația polinomială de gradul doi are o bună precizie.

2.3 CONCLUZII PARȚIALE

Scopul cercetării experimentale este de a obține produse valoroase (etilenă și propilenă) din uleiul vegetal uzat, printr-un proces de piroliză simplă într-o instalație micropilot din cadrul laboratorului de la Universitatea Ovidius din Constanța.

Materia primă utilizată în studiul preliminar a fost uleiul uzat de palmier (utilizat la prăjire) colectat din deșeurile rezultate în industria alimentară. Procesul de piroliză a uleiului uzat de palmier a fost realizat într-un reactor tubular care funcționează în sistem continuu la temperaturi cuprinse între 450 și 630°C, la presiune de 2 bar, cu diferite durate de staționare a materiei prime în reactor (120 s, 180 s, respectiv 240 s).

Uleiul uzat de palmier și produsele lichide rezultate din proces au fost caracterizate prin analize fizico-chimice: densitate, vâscozitate, culoare, punct de inflamabilitate și indice de iod, conform metodelor standardizate:

- **densitatea** – metoda determinării cu picnometrul, conform ASTM D1298-99;
- **vâscozitatea cinematică** – metoda determinării vâscozității cinematice cu vâscozimetrul Ubbelohde, conform ISO 3104;
- **punctul de inflamabilitate** pentru materia primă – în aparatul cu creuzet deschis Marcusson, conform metodei DIN12785;
- **indicele de iod** – o metodă volumetrică utilizată la uleiurile minerale, adaptată în această cercetare experimentală la uleiul de palmier uzat, ASTM D5768-02;
- **puterea calorifică inferioară** – metoda determinării la bomba calorimetrică, conform ASTM D240-14;
- **conținutul de cenușă** – conform EN ISO 6245-02.

Caracterizarea compoziției gazelor obținute în urma pirolizei s-a realizat prin cromatografie de gaze în laboratorul rafinării Petromidia Năvodari. Concentrațiile individuale ale compușilor din produsele gazoase (% vol.) au fost evidențiate de cromatogramele celor nouă probe de gaz determinate prin gaz cromatografie în laboratorul Petromidia Navodari (tabelul 2.2 și figura 2.3). La temperaturi de peste 550 °C, concentrația etilenei din gazul obținut în urma pirolizei este de 19-20% vol., iar a propilenei de 9-10% vol.

Au fost calculate randamentele produselor lichide și gazoase obținute în urma experimentelor și s-a confirmat faptul că randamentele produselor gazoase de piroliză depind de temperatura de reacție și de durata de staționare în reactor a materiei prime (figura (2.3)).

Cu relația

$$y_{\text{compus chimic}} = y_g \cdot \text{Concentrație component chimic, \% (ec.2.2)}$$

s-a determinat randamentul principalilor compuși chimici din produsele gazoase. S-au obținut randamente mari la temperaturi de peste 550°C: peste 10% etilenă, respectiv peste 5% propilenă, ceea ce justifică separarea lor din produsul gazos rezultat în urma reacției de piroliză pentru valorificarea în sectorul petrochimic.

În urma cercetării experimentale la diferite valori ale temperaturii și durata de staționare de **120 s**, a rezultat o fază lichidă cu caracteristici fizico-chimice (tabelul 2.6). *Lichidul rezidual are aspectul unui ulei mineral, având tendința de a se solidifica la temperatura camerei.* Pentru îndepărtarea părților ușoare din lichidul obținut în urma pirolizei la două temperaturi alese (620°C și 550°C) s-a realizat distilare simplă STAS prezentată în figura (2.10).

În urma distilării celor două probe lichide rezultate la temperaturi de 620°C, respectiv 555°C, precum și durata de staționare 240 s, respectiv 180 s s-au obținut fracții cu final 82°C și 95°C (figurile 2.11 și 2.12), acestea având o pondere de 7% și 15% din lichidul total. Distilarea nu a putut fi condusă la temperaturi mai înalte, deoarece fierberea în balon a devenit violentă, din

cauza apei conținute. Aceste fracții au aspectul și limitele de distilare corespunzătoare unei benzine ușoare. S-au determinat puterea calorică (9246 ± 20 kcal/kg) și conținutul de cenușă (0,006 %) al probelor de lichide obținute în urma distilării rezultând faptul ca produsul lichid poate fi utilizat drept component de combustibil lichid.

În cercetarea experimentală de față, se aplică modelul matematic propus de către cercetătorii din Universitatea din Florida, determinându-se parametrii modelului semi-empiric (ASEM) corespunzător randamentului produselor obținute în urma experimentului propriu de forma ecuației (2.3): $y(T) = w[L(T : T_0, D)]^p [F(T : T_0, D)]^q$.

Parametrii modelului au fost comparați cu cei din literatură și au rezultat următoarele concluzii:

- parametrii p și q pentru toți compușii sunt aceiași cu parametrii modelului de la piroliza uleiului de canola [57], ceea ce indică faptul că ei nu depind de natura uleiului vegetal;
- parametrii D și T_0 diferă din cauza compoziției materiilor prime; ($D=20^\circ\text{C}$, $T_0= 470^\circ\text{C}$ pentru uleiul uzat de palmier, în comparație cu $D=40^\circ\text{C}$ și $T_0= 375^\circ\text{C}$ pentru uleiul de canola);
- parametrul w (care reprezintă randamentul maxim dintr-un produs, %) ia valori diferite față de lucrarea [57], datorită diferențelor de compoziție a materiilor prime dar și pentru că experimentul de față a fost condus la durata de staționare mai scurtă, ceea ce face ca distribuția produselor să fie diferită.

În concluzie, modelul semi-empiric este un model valid și poate fi aplicat în diferite condiții de procesare. Fiind un model robust, el ar putea fi extins la temperaturi mai mari cu $100\text{-}150^\circ\text{C}$ decât cele la care a fost realizat experimentul, așa cum se recomandă în lucrarea [101]. Deci modelul ASEM poate fi utilizat pentru a transpune procesul la scară industrială, în cazul pirolizei rapide a uleiului vegetal uzat.

Pentru produsele gazoase rezultate în urma celor nouă experimente și compușii gazoși în gaz (etilenă, propilenă, metan, etan, oxizi de carbon) au fost elaborate modele polinomiale de gradul doi care prezic randamentele în funcție de temperatură și durata de staționare:

- **pentru produsele gazoase (ecuația 2.10):**

$$y = -458,459 + 0,501 \cdot x_1 + 1,374 \cdot x_2 - 0,00084 \cdot x_1^2 - 0,00102 \cdot x_2^2 \quad (2.10);$$

Valoarea coeficientului de determinare R^2 arată faptul că 99,95% din variația lui y este explicată de ecuația de regresie, în timp ce 0,05% din variația lui y ramane neexplicată.

- **pentru componentii din produsele gazoase** relațiile rezultate sunt prezentate tabelele 2.14, 2.15, 2.16.

Modelele au precizie bună și analiza varianței a demonstrat că modelele sunt valabile la un nivel de semnificație de 95%.

CAPITOLUL III

STUDIUL EXPERIMENTAL AL PROCESULUI DE PIROLIZĂ A ULEIULUI DE PALMIER UZAT ÎN PREZENȚA ABURULUI

Obiectivul principal al cercetării experimentale a avut la baza adăugarea unui fluid inert (abur) în procesul de piroliză a uleiului de palmier uzat pentru a determina influența acestuia asupra randamentelor de produse cu valoare ridicată în sectorul petrochimic.

3.2. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI DISCUȚII

În urma cercetării experimentale a pirolizei uleiului de palmier uzat în prezența aburului se obțin concentrații mari de etilenă și propilenă: 18,89-25,5% vol. etilenă și 13,33-15,05% vol. propilenă. Valorile concentrațiilor pentru fiecare component gazos identificat în probele de gaz, în diferite condiții de operare sunt prezentate sub forma de grafic în figura (3.2).

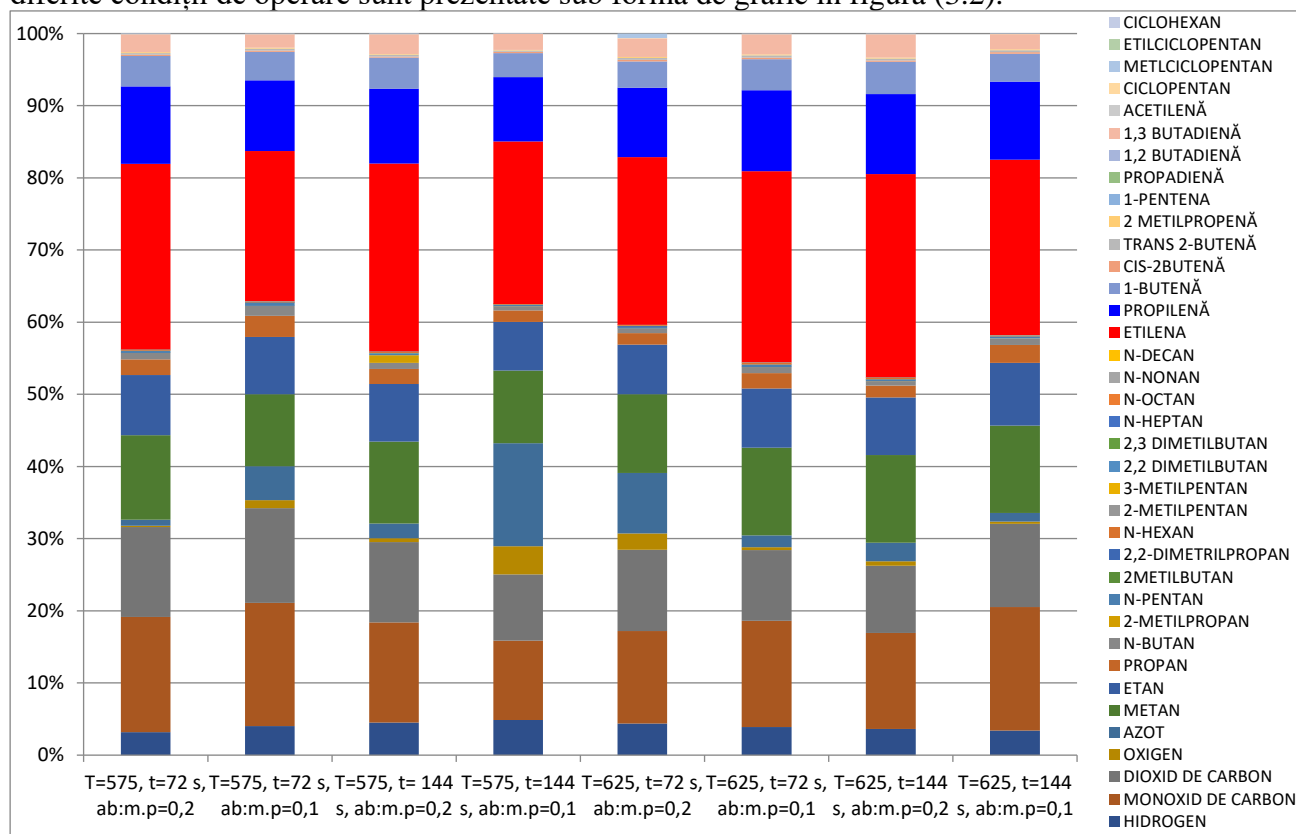


Figura 3.2. Reprezentarea grafică a concentrațiilor compuşilor individuali din produsele gazoase, % vol

Concentrațiile din cromatogramă a compuşilor chimici din produsele gazoase sunt exprimate în % vol. care se transformă în % masă, așa cum este descris în Capitolul II.

Concentrațiile de etilenă și de propilenă sunt superioare celor obținute la cercetarea experimentală în absența aburului, unde concentrația de etilenă era cuprinsă între 9,2% și 19,42%, iar cea de propilenă între 7,7-16,5% [103]. De asemenea se observă ca raportul gravimetric etilenă/propilenă este mai mare în cazul pirolizei în prezența aburului fiind cuprins între 1,41 și 1,67, pe când la piroliza în absența aburului era de 0,95-1,41.

De aici se poate concluziona că prezența aburului favorizează ruperea lanțurilor din moleculele de trigliceride în molecule mai mici.

În tabelul (3.3) sunt redate randamentele de produse gazoase obținute în cele opt experimente la diferite temperaturi, durate de staționare și raport masic abur: materie primă care au fost calculate cu aceeași formulă (ec. 2.2) prezentată în Capitolul II.

Tabel 3.3. Randamentele produselor gazoase rezultate la piroliza uleiului uzat de palmier în prezența aburului, %

Proba experimentală	Durata de staționare, (s)	Temperatura, (°C)	Raport masic abur:materie primă (kg/kg)	Randament gaz rezultat în urma pirolizei, %
1	72	625	0,2	34,4
2	72	575	0,2	20,3
3	144	575	0,2	24,8
4	144	575	0,1	21,6
5	144	625	0,2	36,1
6	144	625	0,1	35,7
7	72	575	0,1	15,8
8	72	625	0,1	27,6

În comparație cu experimentul prezentat în Capitolul II (piroliza uleiului uzat de palmier în absența aburului), unde randamentele de etilenă erau cuprinse între 4,6-10 %, în cazul acestei cercetări experimentale randamentele de etilenă sunt mai mici, apropiindu-se de cele anterioare numai în condițiile mai severe. Se va ține cont de faptul că durata de staționare a materiei prime în reactor este mai mică (72 s și 144s) în cazul pirolizei în prezența aburului.

Randamentele de propilenă sunt mai mici (între 2,11 și 5,43%) față de experimentul anterior (3,35-10%), aceasta datorându-se și raportului masic etilenă/propilenă mai mare în cazul adaosului de abur.

Randamentele de CO și CO₂ sunt mai mici la piroliza în prezența aburului fiind cuprinse între 5,46% și 10,86% decât în absența sa, unde au fost de la 9,47 până la 17,27%. Aceasta se datorează nu numai randamentului de gaz mai mic dar și concentrației acestor compuși în gaz, care în absența aburului a ajuns până la 50%, mai ales la temperaturile mai mici (475°C - 480°C).

În prezența aburului nu s-a observat o dependență clară de temperatură, timp de reacție și raport abur/materie primă. Se poate presupune că în prezența aburului se petrec și unele reacții între apă și compușii din masa de reacție rezultând produse de natura eterilor, esterilor, alehide, cetone și alți compuși cu oxigen.

3.3.1. Stabilirea domeniului de variație a factorilor de proces

În procesul de piroliză a uleiului uzat de palmier în prezența aburului sunt considerate următoarele trei variabile de proces (factori ai procesului de piroliză) de proiectare și operare:

- temperatura reacției de piroliză;
- durata de staționare a materiei prime în reactor;
- raport masic abur: materie primă.

Cele două valori ale temperaturii reacției de piroliză a uleiului de palmier uzat în prezența aburului au fost 575 °C și 625 °C. Nivelul inferior al temperaturii de reacție a fost stabilit la 575°C deoarece la temperaturi mai mici este dificilă colectarea de probe de gaz pentru analiză. Nivelul superior de temperatură a fost stabilit în funcție de posibilitățile de încălzire a reactorului ajungând la valoarea de 625°C.

Timpul de staționare minim (72 s) depinde de debitul maxim al pompei de materie primă și de volumul reactorului, iar cel maxim a fost limitat la 144 secunde, fiind mai mic decât în experimentul anterior (240 s), din cauza prezenței aburului în sistem.

Raportul gravimetric abur: materie primă a fost de 0,1, respectiv 0,2 kg/kg, valorile fiind alese în perspectiva aplicațiilor industriale.

Pentru a stabili condițiile optime ale procesului de piroliză, a fost efectuat un experiment factorial de tipul 2^3 , unde cei trei factori au fost variați la două nivele (minim și maxim) așa cum se observă în tabelul (3.5).

Tabel 3.5. Factorii procesului de piroliză și nivelurile de variație în cercetarea experimentală

Factor	U.M.	Cod factor	Valorile factorilor la cele două nivele	
			Inferior -	Superior +
Durata de staționare	s	x_1	72	144
Temperatură	°C	x_2	575	625
Raportul masic abur: materie primă	kg/kg	x_3	0,1	0,2

$$y = A_0 + A_1x_1 + A_2x_2 + A_3x_3 \quad (3.3)$$

unde:

y – reprezintă randamentul, % masă

x_1 – durata de staționare, s;

x_2 – temperatura, °C;

x_3 – raportul masic abur: materie primă, adimensional;

$A_0 \div A_3$ – coeficienți de regresie.

Coeficienții ecuației (3.3) sunt calculați prin metoda celor mai mici pătrate, cu ajutorul programului Microsoft Excel, Data Analysis.

Programul realizează atât calculul coeficienților de regresie cât și coeficienții de corelație și erorile standard pentru fiecare coeficient. De asemenea, el face și analiza ANOVA în urma căreia este verificată semnificația coeficienților, stabilindu-se astfel adecvanța modelului.

3.3.3. Modelul pentru prezicerea randamentului produsului gazos rezultat în urma pirolizei

În urma regresiei numerice pentru prezicerea randamentului de gaz (y) obținut în urma pirolizei a rezultat următorul model (ecuația 3.4):

$$y = -139,988 + 0,069792x_1 + 0,2565x_2 + 37,25x_3 \quad (3.4)$$

Valoarea coeficienților din ecuația (3.4) indică influența factorilor care controlează procesul de piroliză în prezența aburului (x_1 – durata de staționare, x_2 – temperatura reacției). *Factorul variabil care influențează sensibil randamentul procesului de piroliză din cadrul acestei cercetări*

experimentale este raportul masic abur: ulei de palmier uzat (x_3), acest lucru fiind observat prin valoarea mare a coeficientului de regresie asociat ($A_3=37,25$).

Rezultatele testului ANOVA sunt prezentate în tabelul (3.7) unde se observă că parametrul statistic $p < 0,05$ pentru toți coeficienții modelului, ceea ce demonstrează că toți coeficienții sunt semnificativi la un nivel de încredere de 95%, deci modelul este fiabil.

Tabelul 3.7. Rezultatele testului ANOVA

Coeficienți	Valoare coeficienți	Eroare Standard	t Stat	Valoare P
x1	0,070	0,016	4,340	0,012254
x2	0,257	0,023	11,077	0,000378
x3	37,25	11,579	3,217	0,032368

Calitatea modelului (ecuația 3.4) este demonstrată de valorile coeficienților de regresie prezentate în tabelul (3.8).

Tabel 3.8. Coeficienți de regresie pentru ecuația (3.4)

Coeficienți de regresie	
Coeficient de corelație R	0.9870
Coeficient de determinare R^2	0.9743
R^2 ajustat	0.9550
Eroarea standard, %	1.6374
Numărul de experimente (observații)	8

Din tabelul (3.8) se deduce că 97% din valorile randamentelor produselor gazoase obținute în urma cercetării experimentale sunt adecvate pentru aplicarea modelului statistic. Valoarea coeficientului de determinare R^2 este apropiată de 1 ceea ce indică o precizie bună a modelului și există o bună corelare între variabila dependentă y (randamentul produselor rezultate în urma procesului) și variabilele independente x_1 , x_2 și x_3 . Coeficientul R^2 ajustat demonstrează faptul că în acest model matematic nu există variabile de proces nesemnificative.

Din punct de vedere statistic, modelul reprezentat de ecuația (3.4) este satisfăcător.

Modelul matematic a fost verificat statistic; rezultă o bună verificare a datelor experimentale cu cele prezise de model, iar toți coeficienții statistici sunt semnificativi, deci modelul este viabil, cu un coeficient de corelare $R = 0,9870$.

3.4 CONCLUZII PARȚIALE

Cercetarea experimentală a avut ca obiectiv studiul influenței adăugării unui fluid inert (abur) în procesul de piroliză a uleiului de palmier uzat asupra randamentelor de produse.

Au fost investigați factorii principali ai procesului: temperatura reacției de piroliză, durata de staționare și raportul masic abur:materie primă fiind stabilită matricea experimentală pentru un plan factorial 2^3 , cu trei factori la două nivele.

Cercetarea experimentală a fost realizată într-o instalație de piroliză care dispune de un reactor tubular continuu (figura 3.1) utilizând ca materie primă ulei uzat de palmier provenind din

industria alimentară în următoarele condiții experimentale: durata de staționare a materiei prime în reactor 72 s și 144 s, temperatura reacției de piroliză de 575°C și 625°C și raportul masic abur: materie primă 0,1 respectiv 0,2 kg/kg.

În urma procesului de piroliză s-au obținut compuși valoroși (etilenă, propilenă), care pot fi folosiți în continuare ca materii prime în industria chimică și cea petrochimică. Produsul gazos rezultat conține concentrații mari de etilenă și propilenă: 18,89-25,5% vol. etilenă și 13,33-15,05% vol. propilenă (tabelul 3.1). Se obțin randamente ale produsului gazos rezultat din urma pirolizei între 15,8% și 36,1% (tabelul 3.3) și cresc cu durata de staționare, temperatura reacției de piroliză și raportul masic abur : materie primă.

Studiul experimental a urmat un plan factorial 2^3 , în care cei trei factori de proces: temperatura, timpul de staționare și raportul gravimetric abur: materie primă au fost variate la două nivele: minim și maxim (tabelul 3.5).

Pe baza rezultatelor experimentale, prin modelare matematică s-au obținut ecuații lineare cu ajutorul cărora se pot estima **randamentele produselor gazoase (ecuația 3.4)**, iar coeficienții modelului au fost verificați statistic:

$$y = -139,988 + 0,069792x_1 + 0,2565x_2 + 37,25x_3 \quad (3.4)$$

Coeficienții ecuației (3.4) au valori pozitive iar acest lucru se explică prin faptul că valoarea fiecărui factor de proces este direct proporțional cu randamentul produselor gazoase, rezultate în urma cercetării experimentale fiind confirmate și experimental. Rezultatele testului ANOVA prezentate în tabelul (3.7) din teza demonstrează că toți coeficienții sunt semnificativi la un nivel de încredere de 95%, deci modelul este fiabil.

Calitatea modelului (ecuația 3.4) este demonstrată de valorile coeficienților de regresie (tabelul 3.8) și se deduce că 97% din valorile randamentelor produselor gazoase obținute în urma cercetării experimentale sunt adecvate pentru aplicarea modelului statistic. Valoarea coeficientului de determinare R^2 este apropiată de 1 ceea ce indică o precizie bună a modelului și există o bună corelare între variabila dependentă y (randamentul produselor rezultate în urma procesului) și variabilele independente x_1 , x_2 și x_3 . Coeficientul R^2 ajustat demonstrează faptul că în acest model matematic nu există variabile de proces ne semnificative.

Erorile standard sunt denumite și reziduuri iar analiza lor reprezintă o etapă importantă a studiului calitativ al ecuației de regresie. Reziduurile valorilor prezise față de valorile experimentale prezentate în tabelul (3.9) din teza sunt mici (-5,07...+4,88) și sunt atât pozitive cât și negative, deci nu sunt erori sistematice. Din punct de vedere statistic, modelul reprezentat de ecuația (3.4) este satisfăcător.

CAPITOLUL IV

CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A REDUCERII DE VÂSCOZITATE A ULEIULUI UZAT DE PALMIER

4.1. SCOPUL CERCETĂRII EXPERIMENTALE

Obiectivul cercetării experimentale are la bază studiul procesului de piroliză a uleiului uzat de palmier la temperaturi reduse (350, 400 și 450°C), în urma caruia au rezultat produse lichide cu putere calorifică promițătoare pentru utilizarea lor drept componente pentru combustibili lichizi pentru focare, valorile experimentale încadrându-se între 9226 și 9266 kcal/kg, așa cum s-a arătat la subcapitolul (2.1.3).

Astfel, în acest capitolul, se va studia procesul de piroliză din perspectiva obținerii de componente de combustibili de focare.

Evaluarea fezabilității procesului de piroliză a uleiului vegetal uzat în scopul obținerii de combustibili lichizi de focare se face atât în funcție de caracteristicile acestor produse, cât și de condițiile economice favorabile, cum ar fi costurile energetice mai reduse pentru încălzirea reactorului de proces la temperaturi mai mici și mai mult decât atât, de absența catalizatorilor.

4.2. STABILIREA PARAMETRILOR DE OPERARE

Materia primă utilizată în cercetarea experimentală a fost uleiul uzat de palmier cu proprietățile fizico-chimice prezentate în tabelul (4.1).

Tabelul 4.1. Proprietățile fizico-chimice ale uleiului de palmier uzat

Caracteristici	Valoare	U.M.
Vâscozitate cinematică	43,3	mm ² /s
Densitate	916	kg/m ³
Punct de inflamabilitate, Marcusson	251	°C
Cifra de iod	4,5	g I ₂ /100 g produs
Indice de neutralizare	2,28	mg KOH/g produs

Pentru studiul influenței factorilor de proces asupra caracteristicilor produselor lichide, parametrii de operare pentru procesul de piroliza uleiului uzat de palmier au fost stabilite la următoarele valori:

- **temperatura de lucru:** 350°C; 400°C; 450°C;
- **durata de reacție** a materiei prime în reactorul continuu: 600 s; 144 s, 72 s, corespunzând la 12 %, 50%, respectiv 100% din debitului maxim al pompei de materie primă (4 l/h) și volumului de reacție de 160 ml.

4.4 REZULTATE ȘI DISCUȚII

În urma pirolizei uleiului uzat de palmier efectuată în reactorul cu funcționare continuă, la diferiți parametri de operare (temperatura reacției, durata procesului și debit materie primă) au rezultat nouă probe lichide. Bilanțul de materiale a fost efectuat pe perioadele de funcționare în regim staționar, cu formula (4.7), neglijându-se cocsul care, în aceste condiții de reacție (temperatură coborâtă, timp de staționare scurt), se formează în proporție neglijabilă:

$$\text{masa de materie primă} = \text{masa produsului lichid} + \text{masa gazelor} \quad (4.7)$$

Produsele lichide obținute la 450 °C au avut un aspect asemănător cu al materiei prime (culoare), dar au tendința de a se solidifica la temperatura camerei, având depuneri mai consistente decât celelalte probe.

Au fost investigate proprietățile lichidului rezultat (vâscozitate cinematică, densitate, punct de inflamabilitate, cifra de iod și indicele de neutralizare) demonstrându-se faptul că temperatura

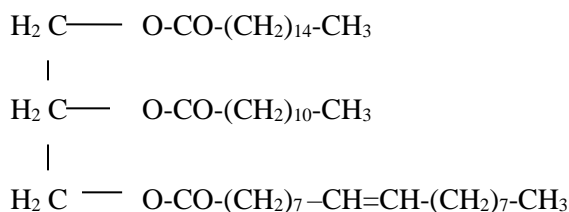
de reacție este factorul cel mai important care influențează procesul de piroliză a uleiului uzat de palmier în sistem continuu, așa cum se observă în tabelul (4.2).

Tabelul 4.2. Proprietățile produselor lichide rezultate în urma pirolizei la diferite temperaturi de lucru și durate de proces

Proba Nr.	Temperatura, °C	Durata procesului, s	Vâscozitate cinematică, la 40°C, mm ² /s	Densitatea, g/cm ³	Punctul de inflamare, °C	Cifra de iod, I ₂ /100 g produs	Indicele de neutralizare, mg KOH/g probă
1	350	144	41,97	0,9150	91	4,60	3,82
2	400	144	33,43	0,9129	54	5,40	6,42
3	450	144	32,16	0,9059	37	5,50	12,57
4	350	600	43,25	0,9147	84	4,74	6,24
5	400	600	36,66	0,9120	59	5,27	13,1
6	450	600	33,54	0,9124	32	6,05	20,5
7	350	72	44,15	0,9144	72	4,50	2,5
8	400	72	40,95	0,9137	68	5,30	4,22
9	450	72	36,86	0,9085	31	5,50	17,9
Materia primă	-	-	43,3	0,9160	251	4,52	2,28

Astfel, în afara celor nouă probe de uleiuri pirolitice, s-a analizat materia solidă depusă în partea inferioară a vaselor colectoare a probelor numărul 3 și 9 și a rezultat că indicele de neutralizare a fost mult mai mare decât al probelor: **42,8 mg KOH/g probă, respectiv 48,6 mg KOH/g probă.**

În cadrul analizei structurale, masa moleculară medie determinată experimental (770,5 g/mol) permite desemnarea unei molecule medii ipotetice de trigliceridă, ester al glicerinei format cu o moleculă de acid palmitic, o moleculă de acid oleic și una de acid lauric:



Această structură corespunde masei moleculare 776 g/mol, apropiată de cea determinată experimental (770,5 g/mol) și confirmă principalii acizi grași care se află în uleiul de palmier provenit din mesocarp (palmitic și oleic), precum și în cel provenit din sămburi (palmitic și lauric) [105].

4.5. CONCLUZII PARȚIALE

Obiectivul cercetării experimentale are la bază studiul procesului de piroliză al uleiului uzat de palmier la temperaturi reduse (350, 400 și 450°C), în urma caruia au rezultat produse lichide cu putere calorifică promițătoare pentru utilizarea lor drept componenți pentru

combustibili lichizi pentru focare, valorile experimentale încadrându-se între 9226 și 9266 kcal/kg, așa cum s-a arătat la Capitolul II (subcapitolul 2.1.3).

Au fost investigate proprietățile lichidului rezultat (vâscozitate cinematică, densitate, punct de inflamabilitate, cifra de iod și indicele de neutralizare) demonstrându-se faptul că temperatura de reacție este factorul cel mai important care influențează procesul de piroliză a uleiului uzat de palmier în sistem continuu (tabelul 4.2 și figurile 4.1-4.5).

Datorită puterii calorifice mari a lichidelor obținute prin piroliza, determinate anterior în capitolul II, s-a pus problema utilizării acestora drept componente de combustibili de focare, dar pentru aceasta, a trebuit să fie studiate caracteristicile fizico-chimice a produselor lichide de piroliză, pentru a vedea dacă sunt propice acestei utilizări. S-au constatat următoarele:

- piroliza uleiului uzat de palmier până la 400°C și durate de reacție de (72s - 600 s) produce numai produse lichide; chiar și piroliza la 450°C și durata de reacție (72 s) produce numai lichid, pe când cea la timpi mai lungi (144 s; 600 s), produce și mici cantități de gaze (randament de gaz de 3%, respectiv 5%);
- la piroliza uleiului uzat de palmier, densitatea scade ușor cu creșterea temperaturii de proces (în intervalul 350-450 °C) și de asemenea, cu mărirea timpului de reacție, indicând o compoziție alcătuită din compuși mai ușori decât cei din care este alcătuită materia primă, ca urmare a reacțiilor de piroliză a acesteia (tabelul 4.2);
- se poate utiliza produsul lichid cu vâscozitatea cinematică de 32-33 mm²/s drept component în combustibilul de focare, prin amestec cu fracțiunile petroliere reziduale mai puțin vâscoase, pentru a atinge specificațiile de calitate pentru acești combustibili (maxim 21 mm²/s);
- punctul de inflamare al produselor lichide se încadrează în specificațiile de calitate pentru combustibili de focare (peste 55 °C) numai dacă temperatura de proces este sub 400°C;
- cifra de iod ca și indicele de neutralizare cresc cu creșterea temperaturii și a duratei de reacție, indicând creșterea caracterului nesaturat și a celui acid al produselor lichide, ambele proprietăți fiind defavorabile depozitării și pompării produsului; la depozitare, caracterul nesaturat al produsului va induce instabilitate la oxidare iar caracterul acid poate produce coroziunea echipamentului metalic cu care produsul vine în contact.

Amestecarea lichidelor rezultate în urma pirolizei cu fracțiuni petroliere ameliorează aceste aspecte iar scurtarea timpului de depozitare și manipulare, poate să facă posibilă evitarea altor tratamente. *În concluzie, prin piroliza uleiurilor vegetale uzate, la temperaturi de 350-450 °C și durata de reacție de 2- 3 minute, se pot produce componente de combustibili de focare.*

CAPITOLUL V

CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A PROCESULUI DE DESCOMPUNERE TERMICĂ ÎN CUPTORUL DE VID A ULEIULUI UZAT DE RAPIȚĂ

5.1 SCOPUL CERCETĂRII EXPERIMENTALE. MATERIALE UTILIZATE

Uleiurile utilizate pentru călirea oțelurilor nealiate sau aliate se caracterizează printr-o vâscozitate scăzută, asigură proprietăți excelente de detergență, viteză mare de răcire, punct de inflamare ridicat, rezistență la oxidare și degradare termică, conținut extrem de mic de apă și proprietăți de călire accelerată [107].

În prezent se fac cercetări pentru găsirea unor alternative la uleiurile minerale folosite pentru procesele termice și s-au identificat oportunități de utilizare a uleiurilor vegetale destinate acestui scop.

Au fost efectuate diverse investigații privind utilizarea uleiurilor vegetale ca medii de răcire. Primele studii care au implicat curba vitezei de răcire și analiza transferului de căldură au condus la rezultate interesante și au arătat că uleiul de rapiță a prezentat o performanță considerabilă [109].

Materia primă utilizată în procesul termic de descompunere sub vid este *uleiul uzat de rapiță* provenit de la un centru de colectare a uleiurilor vegetale uzate din București. Caracteristicile materiei prime sunt prezentate în tabelul (5.1) prin comparație cu uleiul mineral care se utilizează la răcire după procesul termic de călire a oțelurilor.

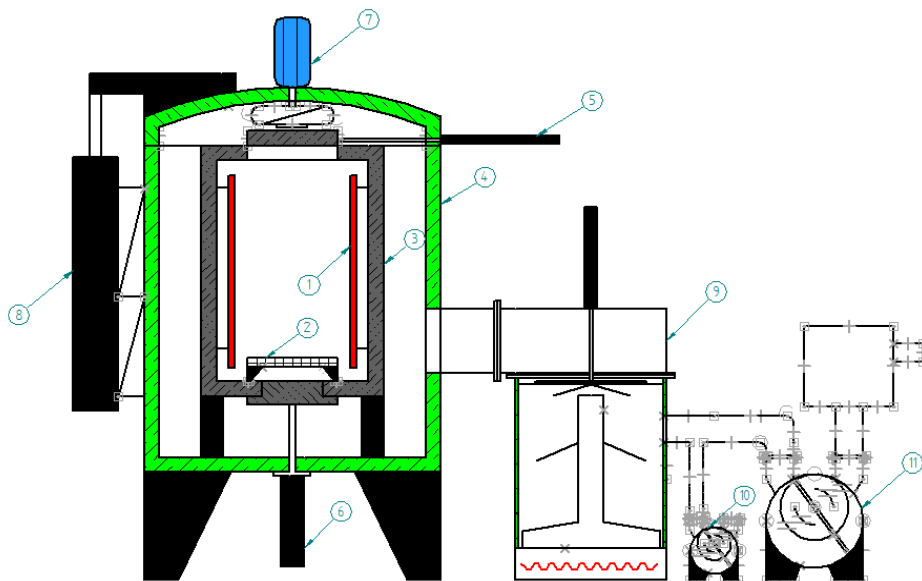
Tabelul 5.1. Caracteristicile uleiului uzat de rapiță (materie primă) comparativ cu cele ale uleiului mineral quench utilizat la călirea oțelurilor (Castrol Iloquench^{TM1})

Caracteristica	UM	Valoarea pentru uleiul de rapiță uzat	Valoarea pentru uleiul mineral
Densitatea la 15°C	g/cm ³	0,910	0,870
Punctul de inflamare Marcusson	°C	239	>190
Vâscozitatea cinematică, la 40°C	mm ² /s	43	20
Vâscozitatea cinematică, la 100°C	mm ² /s	12,8	5
Viteza de răcire la 300°C	°C/s	6,13	6,18

Din tabelul (5.1) se observă că cele două uleiuri prezintă aceeași viteză de răcire la 300°C, ceea ce atrage atenția asupra posibilității de a utiliza uleiul vegetal în procesul de călire a oțelurilor. Vâscozitatea uleiului vegetal este însă mult mai mare, iar acest lucru se poate corecta prin tratamentul termic de descompunere termică (parțială) a uleiului.

5.2 DESCRIEREA INSTALAȚIEI TEHNOLOGICE. MODUL DE LUCRU ȘI STABILIREA PARAMETRIILOR DE PROCES

În figura (5.1) este prezentată instalația utilizată în procesul de descompunere termică (piroliza la temperaturi joase) sub vid a uleiului uzat de rapiță.



Legenda:

- 1-rezistențe electrice;
- 2-suport șarjă;
- 3-camara de încălzire;
- 4-manta exterioră;
- 5-cilindru pneumatic pentru acționare treapta superioară;
- 6- cilindru pneumatic pentru acționare treapta inferioară;
- 7-ventilator;
- 8-cilindru hidro-pneumatic de acționare capac cuptor;
- 9-pompă difuzie moleculară;
- 10,11- pompe de vid preliminară cu tambur excentric și palete culisante

Figura 5.1. Instalația utilizată în procesul de piroliză ușoară a uleiului uzat de rapiță

Modul de lucru a procesului de piroliză a uleiului uzat de rapiță în cuptorul de vid este următorul: după introducerea probei (sarjei) în spațiul de lucru se închide etanș ușa cuptorului, se pornește sistemul de vidare și după asigurarea unei presiuni de lucru de ordinul a 10^{-3} mbar, se declanșează automat procesul de încălzire conform setărilor efectuate pentru realizarea vitezei de creștere a temperaturii de lucru și duratei de menținere pe palierul termic dorit. În final, după epuizarea timpului de menținere, cuptorul intră în etapa de admisie a gazului (argon pur 99,99%) și are loc pornirea turbinei care prin convecție asigură răcirea spațiului de lucru și implicit a probei de ulei.

Supravegherea procesului termic a uleiului uzat de rapiță, sub vid este asigurată de înregistratorul digital cu rezoluție de o secundă și prevăzut cu șase canale pe care se urmăresc temperatura spațiului de lucru, a sarjei în trei zone și nivelul presiunii de lucru (vacuum).

În vederea **stabilirii preliminare a parametrilor de operare** și a condițiilor optime s-a testat procesul la două valori de temperatură: minim 300°C și maxim 375°C , cu o durată de procesare de 20 minute, apoi experimentul a fost reluat într-un interval de temperatură optim, stabilit la studiul preliminar.

Începând de la temperatura de 330°C , valoarea presiunii în sistem a crescut de la $1,79 \cdot 10^{-3}$ mbar la $1,9 \cdot 10^{-1}$ mbar ceea ce indică formarea produșilor gazoși în mediul depresurizat (vid) utilizat în aceste condiții de proces, ajungându-se în final la vaporizarea uleiului uzat de rapiță în procent de 100%.

Pornind de la aceste observații din încercările preliminare, s-a decis ca cercetarea experimentală privind procesul de descompunere termică a uleiului vegetal uzat în cuptorul încălzit sub vid, să se realizeze în continuare la temperaturi de lucru joase, cuprinse între 300°C - 320°C și menținându-se temperatura timp de 2-5 minute, cu scopul de a obține un randament semnificativ de produse lichide.

Diagramele pentru cele două temperaturi (310°C și 320°C) sunt redată în figurile (5.4) și (5.5).

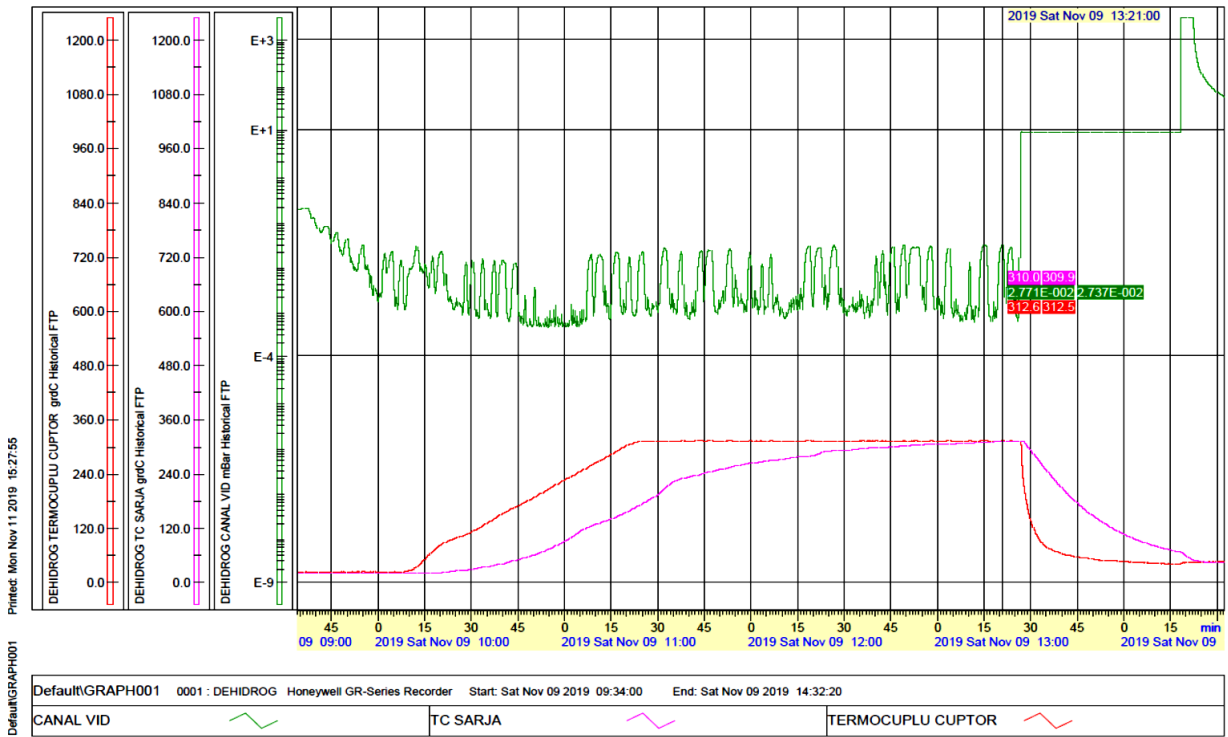


Figura 5.4. Diagrama de înregistrare a parametrilor de proces (temperatura de lucru 310°C, durata menținere 5 minute)

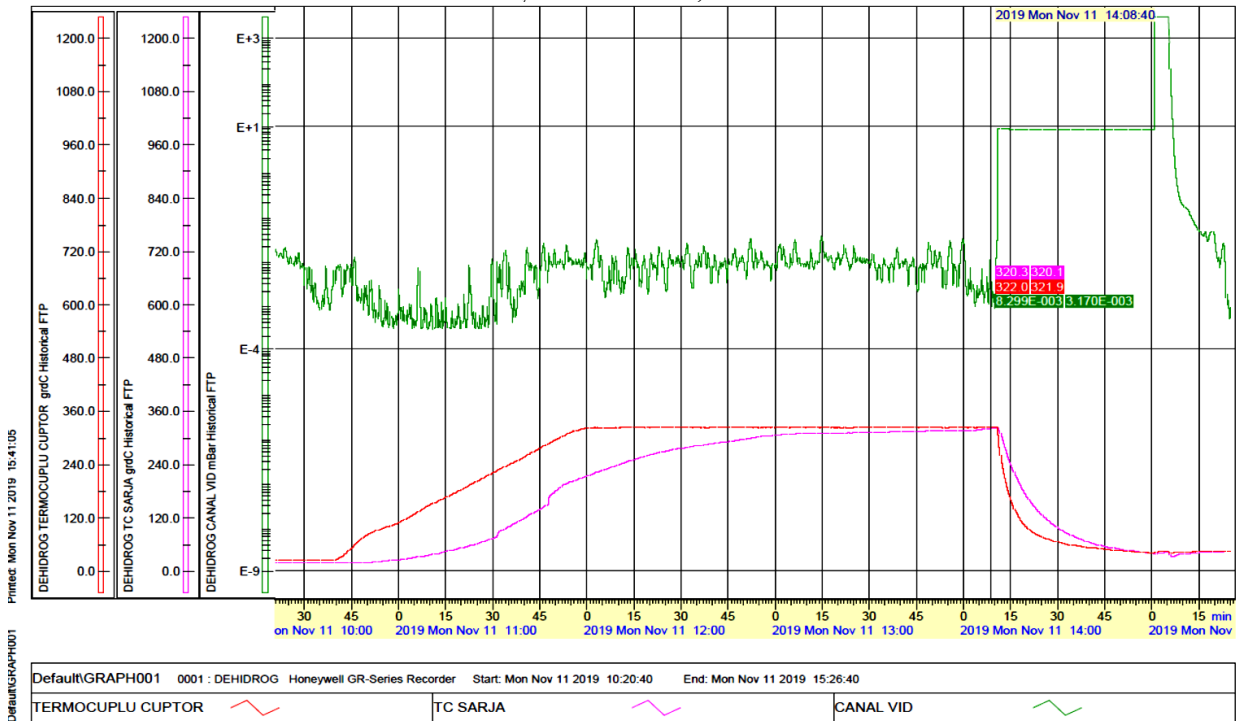


Figura 5.5. Diagrama de înregistrare a parametrilor de proces (temperatura de lucru 310°C, durata menținere 2 minute)

Din figurile (5.4) și (5.5) se observă că procesul s-a desfășurat în condiții optime iar valoarea mediului depresurizat (vid) a rămas constantă pe toata durata de menținere a palierului termic dorit.

5.3 INTERPRETAREA REZULTATELOR ȘI DISCUȚII

Randamentele produselor lichide rezultate în urma procesului termic a uleiului uzat de rapiță în cuptorul de vid precum și bilanțul de masă sunt redată în tabelul (5.2).

Tabelul 5.2. Randamentele produselor lichide obținute în urma procesului termic, %

Temperatura de operare, °C	Durata de menținere, minute	Cantitatea inițială, g	Cantitatea rezultată, g	Randament lichid, %
300	20	910,43	789,99	87%
375	20	920,42	0	0%
310	5	872,72	534,75	61%
320	2	946,23	425,80	45%

Din tabelul (5.2), se observă că factorul de proces care influențează procesul de descompunere termică sub vid și cu răcire în argon este temperatura de reacție, iar factorul timp nu este determinant în obținerea randamentelor de produse lichide. Astfel, la temperatura de 300°C, se obțin produse lichide cu randament maxim de 87 % iar la temperatura de 320°C randamentul produselor lichide scade până la 45 %. Explicația constă în aceea că au loc reacții de descompunere termică cu formare de produși gazoși (care nu au fost colectați în acest sistem tehnologic și nu fac obiectul cercetării experimentale). Scăderea randamentului de lichide de la 87% la 45% pe un interval de temperatură destul de restrâns (20 °C) este influențată de către mediul depresurizat (vid de 10^{-3} mbar) care favorizează reacțiile de descompunere, cu formare de gaze.

În urma procesului termic a uleiului uzat în acest sistem, s-a produs și o deshidratare a uleiului prin care s-a eliminat conținutul de apă ce poate provoca defecte de structură, chiar fisuri ale materialului.

În tabelul (5.3) sunt prezentate vâscozitățile cinematice ale uleiurilor rezultate în urma procesului și utilizate ca mediu de răcire după călirea oțelurilor.

Tabelul 5.3. Vâscozitățile produselor lichide obținute în funcție de temperatura de lucru

Tip ulei	Vâscozitate cinematică la 40°C, mm ² /s	Vâscozitate cinematică la 100°C, mm ² /s
Materie primă (ulei uzat de rapiță)	43	12,8
Produs lichid rezultat la 300°C	42,9	10,9
Produs lichid rezultat la 310°C	42,3	9,5
Produs lichid rezultat la 320°C	38,7	9,3
Ulei mineral	20	5

Se observă că, la procesarea în aceste condiții tehnologice (în cuptor încălzit în mediu depresurizat și răcirea produselor în mediu controlat cu argon de puritate 99,99%) vâscozitatea

produselor lichide este invers proporțională cu temperatura de lucru. Odată cu creșterea temperaturii va crește și ponderea reacțiilor de cracare a lanțurilor lungi din moleculele de trigliceride, rezultând molecule mai mici care vor conferi o vâscozitate mai mică lichidului.

5.4 DETERMINAREA VITEZEI DE RĂCIRE A ULEIURILOR OBȚINUTE ÎN URMA PROCESULUI DE PIROLIZĂ LA TEMPERATURI JOASE

Proprietățile de rezistență mecanică (structură și duritate) a materialelor din oțel aliat care sunt supuse procesului termic de călire sunt puternic influențate de mediul de răcire ales. În prima etapă s-a determinat *capacitatea de răcire* a probelor lichide rezultate ce urmează a fi utilizate ca mediu de răcire după procesul de tratare termică (călire). Această metodă este realizată cu ajutorul aparaturii IVF SmartQuench prezentată în figura (5.6).



Legenda:

- 1- aparat emisie-receptie pentru transmiterea de date fără fir către și de la calculator;
- 2- cuptor pentru încălzirea sondei;
- 3- sondă de test cu mâner și termocuplu incorporat;
- 4- vas cu proba de analizat.

Figura 5.6. Aparatura IVF SmartQuench pentru determinarea curbei vitezei de răcire

În figura (5.7) este redată curba vitezei de răcire a diferitelor probe de ulei ce urmează a fi utilizate ca mediu de răcire după călirea epruvetelor din oțel aliat. Curba este determinată cu ajutorul aparaturii IVF SmartQuench și descrie viteza de răcire a uleiurilor în funcție de temperatură și timp.

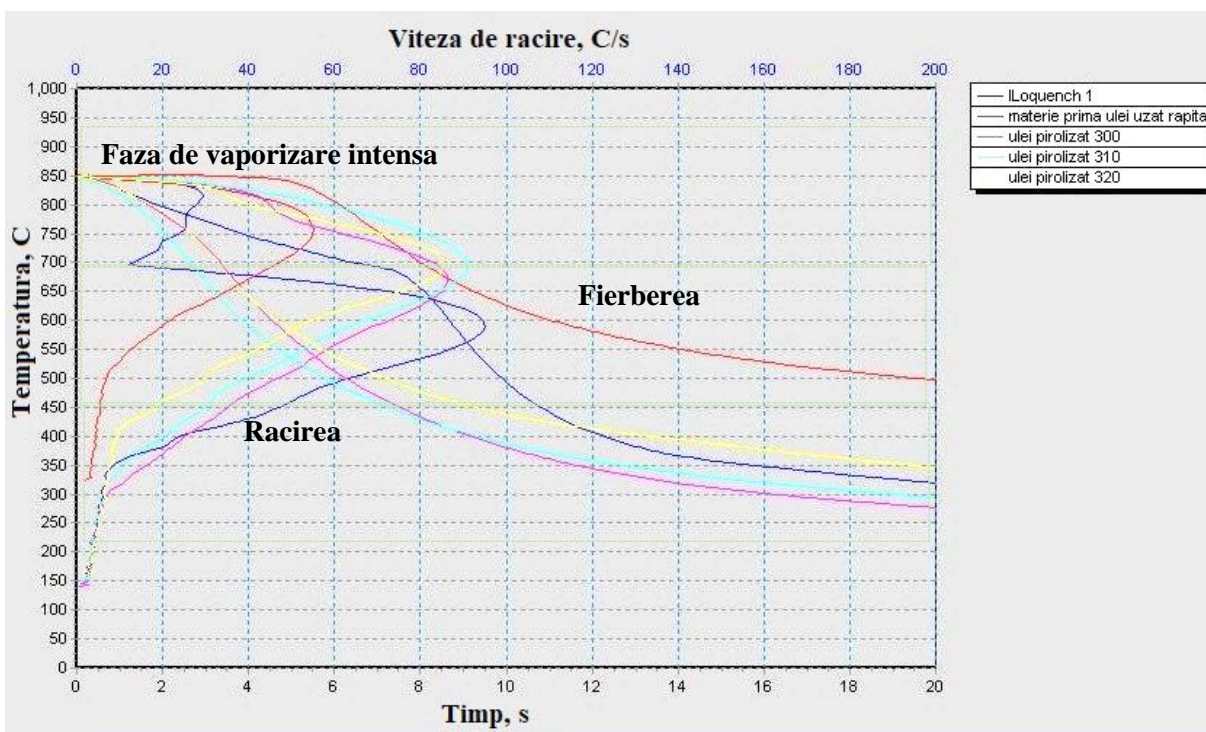


Figura 5.7. Curba vitezei de răcire a uleiurilor obținute în urma procesului de piroliză, la diferite temperaturi de lucru

Din figura (5.7) se observă faptul că viteza de răcire a produselor lichide are o alură diferită în faza de vapori față de curba de răcire a uleiului mineral.

Rezultatele privind răcirea epruvetelor în aceste uleiuri vegetale uzate valorificate prin descompunere termică, la diferite temperaturi de lucru, arată faptul ca lichidul rezultat la temperatura de 320°C a înregistrat o valoare mică a vitezei maxime de răcire în comparație cu probele obținute la temperaturi mai mici (300°C și 310°C). Lichidul obținut la 320 °C are viteză de răcire comparabilă cu a uleiului mineral. De asemenea, timpii de răcire la 600 °C, 400 °C și 200°C sunt comparabili cu timpul uleiului mineral, pentru uleiurile pirolizate, dar nu și pentru uleiul de rapiță – materie primă. Aceste rezultate sunt promițătoare pentru dezvoltarea unui sistem integrat de metode de valorificare superioară a uleiurilor vegetale uzate.

5.5 EFECTUAREA PROCESULUI DE TRATAMENT TERMIC (CĂLIRE) A EPRUVETELOR (25CD4)

S-a efectuat tratamentul termic de călire pe un lot de cinci epruvete din otel slab aliat de tipul materialului 25CD4 cu conținut de carbon de 0,25%, cu forma cilindrică și cu următoarele dimensiuni: diametru de 8 mm și lungime de 300 mm.

Călirea epruvetelor s-a realizat în cuptorul de tratamente termice, cu atmosferă controlată prezentat în figura (5.8) și a fost urmată de răcirea acestora în probele de ulei rezultate în urma procesului de piroliză la temperaturi joase în cuptorul de vid.



Figura 5.8. Cuptor de tratamente termice utilizat la călirea epruvetelor

Din punct de vedere constructiv, cuptorul din figura (5.8) este din categoria cuptoarelor cu zidărie, în care sunt montate rezistențele electrice iar spațiul de lucru în care se introduc epruvetele este confecționat din oțel refractar.

5.6 DETERMINAREA DURITĂȚII EPRUVETELOR

Rezultatele obținute în urma tratamentului termic aplicat acestor epruvete au fost evaluate prin încercări de duritate Rockwell (HRC) realizate cu ajutorul aparatului Rockwell, modelul Wilson UH4250. În urma măsurătorilor de duritate a epruvetelor călite în diferite medii de răcire au rezultat următoarele valori care sunt prezentate în tabelul (5.6).

Tabelul 5.6. Rezultatele obținute în urma tratamentului termic aplicat epruvetelor

	Înainte de călire	După călire				
		Răcire în ulei mineral	Răcire în materia primă	Răcire în ulei rezultat 300°C	Răcire în ulei rezultat 310°C	Răcire în ulei rezultat 320°C
Duritate (HRC)	29-30	45	46	44-45	43	43,5

5.7 CONCLUZII PARȚIALE

În acest capitol, a fost studiat procesul de descompunere la temperaturi relativ scăzute (300-320°C) a uleiului uzat de rapiță cu obținere de produse lichide, în cuptorul încălzit în mediu depresurizat (în vid) și cu răcire în atmosferă controlată de argon (cu puritate 99,99%) (figura 5.1).

S-au efectuat două determinări preliminare la temperatura de 300°C și 375°C, cu durata de proces de 20 minute în vederea stabilirii parametrilor optimi de procesare în condițiile tehnologice prezentate. La temperatura de lucru de 300°C, cu durata de menținere pe palierul termic de 20 minute s-a obținut randament mare de lichid (87%) (figura 5.2). În același timp, la descompunerea termică a uleiului uzat în același sistem, încălzit la

temperatura de 375°C, în diagrama ce monitorizează parametrii de proces (temperatura de lucru, durata de menținere și valoarea mediului depresurizat) s-a observat creșterea mediului depresurizat (vid) de la $1,79 \cdot 10^{-3}$ mbar la $1,9 \cdot 10^{-1}$ mbar în timpul încălzirii, fapt ce indică formarea compușilor gazoși (figura 5.3). În urma acestor condiții experimentale, randamentul de lichid rezultat a fost nul, s-au format în totalitate (100%) compuși gazoși. Această creștere a presiunii a avut loc începând cu temperatura de 330°C, motiv pentru care s-au stabilit temperaturi de lucru sub această valoare (figurile 5.4 și 5.5) iar durata de menținere pe palierul termic a fost redus de la 20 minute până la 2 minute. Stabilirea parametrilor de proces a confirmat obținerea de produse lichide cu randamente de 87% până la 45% (tabelul 5.2).

Lichidele obținute în urma tratării termice a uleiului uzat de rapiță, au avut vâscozitate mult mai mică decât materia primă, de aceea au fost utilizate ca mediu de răcire în procesul de călire, efectuat pe un lot de epruvete (patru determinări) (tabelul 5.3).

Rezultatele obținute în urma tratamentului termic aplicat epruvetelor au fost evaluate prin încercări de duritate Rockwell (tabelul 5.6) și au demonstrat faptul că la temperatura de 320°C, a fost obținută valoarea optimă de duritate (43,5 HRC) ceea ce recomandă uleiul pentru utilizarea la nivel industrial ca mediu de răcire, după călire.

CONCLUZII GENERALE

Cercetarea științifică abordată în această lucrare a reușit în mare parte să identifice oportunități de valorificare cu costuri energetice relativ mici, a unui anumit tip de deșeu care poate fi utilizat ca alternativă pentru resursele petroliere. În urma derulării proiectului, a fost urmărit un salt tehnologic de la validarea, în condiții de laborator, a tehnologiei de procesare termică a uleiului uzat de tip vegetal, la validarea cu reproducerea prin similitudine a condițiilor reale de aplicare la nivel industrial. Provocările tehnologice sunt prezentate calitativ și integrate în activitățile proiectului de cercetare punctând acolo unde este cazul, nivelul de aplicabilitate a tehnologiei la mediul industrial propus. Este realizată o evaluare empirică și semiempirică a experimentelor realizate luând în considerare datele disponibile, cu precizări clare a metodelor utilizate pentru procesul studiat experimental. Infrastructura de cercetare prezentată și utilizată în diversele faze de desfășurare a proiectului a contribuit într-o foarte mare măsură și constituit un avantaj deosebit de important pentru rezultatele obținute.

Impactul și diseminarea sunt detaliat argumentate, prin lucrări științifice publicate în reviste de specialitate și conferințe internaționale de profil, susținute prin surse de cofinanțare în exclusivitate prin contribuție proprie.

În prezenta lucrare de cercetare științifică, a fost abordată tema valorificării uleiurilor vegetale uzate colectate ca deșeuri primare din industria alimentară, fiind supuse ulterior unor procese termice parametrizate, astfel încât s-au obținut produse cu valoare de întrebuințare atât în sectorul petrochimic cât și în industria metalurgică.

Au fost urmărite trei direcții principale în abordarea temei de procesare termică a uleiurilor vegetale uzate:

- **piroliza uleiului uzat de palmier** în prezența și în absența aburului, având drept scop obținerea de produse valoroase în industria petrochimică (olefine). Extinderea domeniului de cercetare în scopul dezvoltării producției de olefine procesate din resurse regenerabile din generația a doua (uleiul uzat de palmier) oferă oportunități de obținere a etilenei și propilenei cu eforturi energetice

reduse și în același timp cu un impact semnificativ mai scăzut asupra mediului comparativ cu resursele fosile finite;

- **reducerea de vâscozitate** a uleiului vegetal uzat de palmier, fără obținere de gaze, în scopul producerii unui component al combustibilului lichid de focare;
- **tratarea termică (descompunere termică) la temperaturi joase** a uleiului uzat de rapiță în mediu depresurizat (în vid) în scopul obținerii de produse lichide (uleiuri) cu proprietăți de mediu de răcire a pieselor metalice supuse procesului de călire în industria aeronautică.

A. CONCLUZIILE STUDIULUI BIBLIOGRAFIC

Domeniul valorificării resurselor regenerabile a devenit în ultimii ani o provocare pentru cercetătorii din domeniu, iar rezultatele sunt într-o continuă dezvoltare astfel încât multe procese tind să fie aplicate la nivel industrial. În acest context se înscriu cercetările efectuate prin procesarea termică a uleiurilor vegetale uzate provenite din industria alimentară, având drept scop obținerea unor produse cu valoare de întrebuințare în industria chimică, petrochimică sau chiar în cea metalurgică.

Lucrarea de față se bazează pe studiul și analiza oportunităților prezentate în literatura de specialitate privind piroliza uleiurilor vegetale uzate în diferite condiții de temperatură, presiune, durată de staționare, în prezența/absența catalizatorilor sau a unui fluid inert (abur, azot).

În urma studiului efectuat în literatura de specialitate, au rezultat următoarele concluzii:

- în vederea optimizării condițiilor în procesul de piroliză a uleiului vegetal uzat, au fost propuse *scheme de reacție* pentru aprofundarea și cunoașterea în detaliu a mecanismelor de reacție;
- rezultatele pirolizei depind de o serie de factori, precum:
 - *tipul reactorului* (tubular sau autoclavă);
 - *regimul de operare* (continuu, discontinuu sau termic);
 - *condițiile de operare în reactor* (temperatura de reacție, durata de staționare a materiei prime în reactor, presiune/vid);
 - *absența/prezența diluanților* (azot sau abur);
 - *natura materiei prime* (trigliceride pure, uleiuri vegetale alimentare sau nealimentare provenite de la diferite plante, uleiurile vegetale uzate provenite din industria alimentară).
- îmbunătățirea proceselor tehnologice prin dezvoltarea unor sisteme fiabile de actualitate și cu posibilitate de aplicare la scară industrială (ex. *procedeul în arc electric sau procedeul cu microunde*);
- simularea în laborator a procesului la temperaturi în domeniul pirolizei hidrocarburilor (peste 800°C), prin integrarea *procesului de piroliză în cuptorul unui gaz cromatograf* cu obținerea unor randamente de produși valoroși (ex. etilenă, propilenă) comparabile cu cele de la piroliza hidrocarburilor;
- modelarea matematică a proceselor realizate la scară micropilot în scopul aplicării la nivel industrial (ex. *modelul semi-empiric ASEM*, propus de către cercetătorii de la Universitatea din Florida).

B. CONCLUZIILE CERCETĂRII EXPERIMENTALE

Cercetarea experimentală a avut ca **obiectiv principal** valorificarea uleiurilor vegetale uzate prin procese termice cu obținere de produse destinate aplicațiilor industriale (petrochimie și metalurgică).

Lucrarea de cercetare a îndeplinit obiectivul principal propus, într-o mare măsură, în special cu o contribuție a **obiectivelor secundare** cum ar fi:

- studierea și însușirea temeinică a cunoștințelor în domeniul din literatură de specialitate;
- analiză cercetărilor din literatură pentru identificarea mecanismelor de reacție;
- efectuarea cercetărilor preliminare pentru determinarea parametrilor optimi de lucru
- verificarea experimentală pentru validarea parametrilor de procesare;
- facilitățile tehnologice și influența factorilor de proces (temperatura, durata de proces și raportul abur:materie prima) asupra randamentelor de produse obținute validate de modelele matematice.

În cadrul cercetărilor experimentale au fost utilizate ca materii prime **două tipuri de uleiuri vegetale uzate**, și anume **uleiul uzat de palmier și de rapiță**.

Experimentele s-au realizat în **două tipuri de instalații**:

- instalație micropilot de tip **reactor cilindric**, încălzit electric, cu diametru interior de 19 mm și lungime de 470 mm, care funcționează în sistem continuu în prezența/absența unui fluid inert (abur), realizată în laboratorul de la Universitatea „Ovidius” Constanța, cu ajutorul căruia s-au realizat următoarele experimente:

- o **piroliza la temperaturi ridicate (475°C - 630°C) a uleiului uzat de palmier** pentru obținerea produselor gazoase importante în sectorul petrochimic;
- o **piroliza la temperaturi ridicate (575°C și 625°C) uleiului uzat de palmier în prezența aburului;**
- o **piroliza la temperaturi scăzute (350-450°C) cu reducerea vâscozității a uleiului uzat de palmier;**

- **cuptor automatizat încălzit electric în mediu depresurizat (vid), urmat de răcire în argon**, din secția de tratamente termice, Turbomecanica București, cu monitorizarea parametrilor de lucru folosind înregistratorul digital, în care a fost tratat termic uleiul uzat de rapiță în scopul de a obține un produs lichid cu proprietăți de răcire a pieselor supuse tratamentului termic de călire.

Caracterizarea fizico-chimică a materiei prime și a produselor lichide obținute au fost determinate prin următoarele metode analitice:

- **densitatea** prin metoda determinării cu picnometrul;
- **vâscozitatea cinematică** prin metoda determinării vâscozității cinematice cu vâscozimetrul Ubbelohde;
- **punctul de inflamabilitate** în aparatul Marcusson;
- **cifra de iod** prin metodă volumetrică;
- **puterea calorifică inferioară** prin metoda determinării la bomba calorimetrică;

Produsele gazoase, colectate în pungă din folie de aluminiu au fost analizate cu ajutorul cromatografiei de gaze în laboratorul rafinării Petromidia.

Pentru interpretarea rezultatelor cercetării s-au utilizat aparaturi și instalații moderne, cum ar fi:

- aparatul de distilare STAS;
- aparat IVF SmartQuench, utilizat pentru determinarea capacității de răcire a uleiurilor;
- aparat de măsurare a durității Rockwell (WILSON UH4250);
- cuptorul de tratamente termice folosit la călirea epruvetelor din material 25CD4.

Pe baza rezultatelor experimentale au fost elaborate modele matematice determinate prin regresie numerică iar coeficienții ecuațiilor au fost calculați prin metoda celor mai mici pătrate.

Cercetarea experimentală privind piroliza uleiului uzat de palmier în reactorul tubular, în regim termic, continuu (Capitolul II) s-a desfășurat la temperaturi cuprinse între 475°C - 630°C și durata de staționare în reactor între 120 s - 240 s rezultând produse gazoase ce conțin compuși cu valoare importantă pentru industria petrochimică.

În urma pirolizei uleiului uzat de palmier s-au obținut concentrații ridicate de: etilenă (19-20% vol.) și propilenă (9-10% vol.).

Factorii de proces care influențează randamentul produselor gazoase sunt temperatura de reacție și durata de staționare a uleiului în reactorul tubular.

➤ la temperaturi ridicate (620°C) și durata de staționare de 240 s, se obțin randamente mari de produse gazoase (63,3%);

➤ la temperaturi scăzute (480°C) și durata de staționare de 120 s randamentul produselor gazoase a fost de 7,9%.

Randamente considerabile de etilenă și propilenă din produsul gazos de piroliză se obțin la temperaturi de peste 550°C: >10% etilenă, respectiv >5% propilenă, ceea ce recomandă separarea lor din produsul gazos obținut în urma reacției de piroliză, pentru valorificarea în sectorul petrochimic, fiind utilizate ca materii prime în industria polimerilor sau în sinteze chimice.

Produsul lichid rezultat are aspectul unui ulei mineral și, datorită puterii calorifice ridicate 9246±20 kcal/kg și a conținutului de cenușă de 0,006 %, poate fi utilizat drept component de combustibil lichid pentru ardere în focare.

Este de remarcat faptul că puterea calorifică a produsului lichid rezultat crește cu temperatura procesului de piroliză, datorită îndepărtării mai avansate a atomilor de oxigen din molecule, sub forma oxizilor de carbon, astfel formula brută a moleculelor îmbogățindu-se în carbon și hidrogen, ambele fiind elemente cu efect termic ridicat la reacțiile de oxidare (combustie). În intervalul termic 550°C-600°C s-a obținut un randament al produsului lichid cuprins între 55%-40% cu o putere calorifică de cca. 9250 Kcal/kg.

Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor experimentale demonstrează faptul că parametrii procesului de piroliză au fost optimizați pentru obținerea unor produși de reacție cu valoare adăugată materiei prime, ceea ce le conferă un potențial de valorificare superioară în industria petrochimică.

Pe baza datelor obținute în urma cercetării experimentale a pirolizei uleiului uzat de palmier, au fost realizate două modele matematice: **modelul semiempiric**, cu aplicarea unor funcții logistice din literatura de specialitate de tipul: $y(T) = w[L(T : T_0, D)]^p [F(T : T_0, D)]^q$ (tabelele 2.8-2.10) și **modelul empiric**, determinat de un set de ecuații obținute prin regresie liniară:

- $y = -458,459 + 0,501 \cdot x_1 + 1,374 \cdot x_2 - 0,00084 \cdot x_1^2 - 0,00102 \cdot x_2^2$;
- $y = -130,189 + 0,122 \cdot x_1 + 0,266 \cdot x_2$.

În cazul *modelui semi-empiric*, valorile randamentului prezise sunt apropiate de valorile experimentale, iar modelul este validat și poate fi aplicat în diferite condiții de procesare. Randamentele bune de olefine obținute în urma studiului experimental (14-19%), precum și posibilitatea de a le prezice cu acuratețe prin ecuații matematice, fac atractivă aplicarea industrială a rezultatelor.

În cazul *modelului empiric*, ecuația de tip *polinomial de gradul al doilea* este recomandată la prezicerea randamentului total de gaze. Coeficienții modelului polinomial s-au determinat prin regresie numerică iar coeficientul de corelare este $R = 0,9997$ și eroarea medie standard fiind de 0,6883 %, ceea ce indică o precizie foarte mare a modelului matematic de tip polinomial de gradul al doilea cu consecința că procesul poate fi extins la scară industrială.

În cadrul **cercetării experimentale a procesului de piroliză a uleiului uzat de palmier, în prezența unui fluid inert (abur) (Capitolul III)** s-a urmărit influența factorilor de proces (temperatura de reacție, durata de staționare și raportul molar abur: materie primă) asupra randamentului de produse gazoase. Performanța procesului de piroliză a fost cuantificată prin randamentele produselor gazoase care au avut valori cuprinse între: 15,8% și 36,1%.

Concentrațiile de etilenă și de propilenă din produsele gazoase sunt determinate prin analiza cromatografică, obținându-se valori superioare (18,89 – 25,5% etilenă și 13,33 – 15,05% propilenă) celor obținute la piroliza în absența aburului, unde concentrația de etilenă este cuprinsă între 9,2% și 19,42%, iar cea de propilenă între 7,7-16,5%.

Influența factorilor de proces asupra randamentelor diferiților compuși au fost determinate experimental prin *variatia celor trei factori ai procesului, la două nivele (experiment factorial de tipul 2³)*, astfel:

- *temperatura reacției de piroliză*: minim=575 °C și maxim=625 °C;
- *durata de staționare a materiei prime în reactor*: minim=72 s și maxim=144 s;
- *raportul masic abur: materie primă*: minim=0,1kg/kg și maxim=0,2 kg/kg.

Coeficienții modelului au fost verificați din punct de vedere statistic prin analiza de regresie, din ecuația: $y = -139,988 + 0,069792x_1 + 0,2565x_2 + 37,25x_3$.

Factorul variabil principal care influențează randamentul produselor este *prezența aburului din sistem*, acest lucru fiind observat prin valoarea mare a coeficientului asociat variabilei respective în ecuația (3.3): $A_3=37,25$. Coeficientul de determinare ($R^2=0,9743$) arată ca 97% din valorile randamentelor sunt adecvate pentru aplicarea modelului matematic iar eroarea standard este de 1,6374.

Cercetarea experimentală privind reducerea de vâscozitate a uleiului uzat de palmier (Capitolul IV) prin tratament termic ușor, la temperaturi între 350-450 °C și presiune atmosferică, a condus la obținerea unor randamente neglijabile de gaze, obținându-se cu precădere produse lichide, cu vâscozitate redusă, inflamabilitate crescută, cu un caracter nesaturat nemodificat sau ușor crescut și un caracter acid mai pronunțat, propice pentru utilizarea lor drept componente pentru combustibilul de focare.

Creșterea temperaturii de proces peste 400°C nu este recomandabilă deoarece punctul de inflamare (p.i.) scade prea mult (produsele lichide obținute la 450 °C având p.i. de 31-37 °C), ceea ce va crește inflamabilitatea combustibilului final, fără ca reducerea de vâscozitate să fie semnificativă prin creșterea temperaturii de la 400°C la 450°C (doar 3-4 mm²/s). De asemenea, cu creșterea temperaturii de proces, crește și indicele de aciditate (cu 6-12 mg KOH/g probă), influențând negativ calitatea produsului final, la utilizarea acestor produse lichide drept componente ai combustibilului de focare.

Produsele lichide obținute în cadrul acestui experiment au unele caracteristici fizico-chimice asemănătoare sau chiar superioare specificațiilor de calitate a combustibililor de focare (putere calorifică, densitate, inflamabilitate, conținut scăzut de cenușă și sulf), putând ameliora, prin amestecarea cu fracțiuni petroliere reziduale, calitatea combustibililor de focare obținuți, în mod uzual, numai din aceste fracțiuni. Efectele altor caracteristici, precum caracterul acid și nesaturat al produselor obținute din ulei vegetal, pot fi minimizezate tot prin amestecarea cu fracțiuni petroliere dar pot fi luate în considerare și alte tratamente (neutralizare, hidrogenare).

Studiul reducerii de vâscozitate a uleiului vegetal a confirmat clarificarea primelor etape ale mecanismului de descompunere termică a trigliceridelor:

1. descompunerea trigliceridelor în acizi grași, cetene și acroleină [40];
2. ruperea moleculelor de acizi grași în acizi de masă moleculară mai mică, alcani și alchene [43].

Acestea au fost demonstrate prin creșterea acidității lichidelor pirolitice și a caracterului lor nesaturat (cifra de iod), în comparație cu materia primă, datorate fragmentării acizilor grași cu masă moleculară mare în acizi cu masă mai mică și cu aciditate mai mare, precum și generării de molecule de olefine în etapa a doua a mecanismului.

La temperaturi de 350-400°C în condiții de presiune atmosferică și durata de reacție de 2-3 minute (parametri optimi ai pirolizei uleiurilor vegetale uzate) s-au obținut componente de combustibili pentru focare cu un consum energetic relativ mic.

Cercetarea experimentală privind descompunerea termică a uleiului uzat de rapiță (Capitolul V) desfășurată în cuptorul încălzit electric, în mediu depresurizat (sub vid) la temperatura de menținere pe palierul termic cuprinsă între 300-320°C și durata de proces cuprinsă între 2-20 minute, urmat de răcire în atmosfera controlată (argon) a avut drept scop obținerea de produse lichide (uleiuri) care vor fi utilizate ca mediu de răcire după tratamentul termic (călire) al pieselor metalice.

În urma acestor determinări experimentale au fost stabilite condiții de lucru pentru obținerea unor randamente cuprinse între 45% și 87%:

- la temperatura de 300°C și durata de menținere pe palierul termic de 20 minute, randamentul produsului lichid a fost de 87%;
- la temperatura de 310°C și durata de menținere pe palierul termic de 5 minute, randamentul produsului lichid a fost de 61%;
- la temperatura de 320°C și durata de menținere pe palierul termic de 2 minute, randamentul produsului lichid a fost de 45%.

În urma analizelor, s-a observat că produsele lichide obținute au fost puternic deshidratate și au prezentat o vâscozitate cinematică la 40°C mai mică (38,7-42,9 mm²/s) decât a materiei prime (43 mm²/s).

Viteza de răcire în mediul constituit din lichidele pirolitice a crescut considerabil în comparație cu materia primă (tabelul 5.4), apropiindu-se de aceea a uleiului mineral folosit în mod obișnuit la această operație. Aceasta este urmarea influenței pe care o are scăderea vâscozității asupra împiedicării fenomenului de calefacție și are ca rezultat îmbunătățirea transferului de căldură între metalul încălzit și lichid. Este de subliniat faptul că, măsurarea vitezei de răcire s-a făcut cu un aparat performant, IVF SmartQuench, care are un grad înalt de automatizare și acuratețe a măsurătorilor, astfel încât informațiile obținute sunt complete și exacte, permițând o analiză corectă a fenomenului.

Pentru testarea experimentală a capacității și proprietăților de călire ale uleiului vegetal uzat obținut în urma tratării termice în condiții de vacuum s-au utilizat epruvete standard din oțel carbon slab aliat (25CD4).

Tratamentul termic de călire a fost realizat pe epruvete din oțel slab aliat într-un cuptor cu zidărie la temperatura de menținere pe palierul de temperatură de 880±10°C, timp de 30 minute. Valorile durității epruvetelor care au fost răcite în produsele lichide obținute la descompunerea termică a uleiului uzat de rapiță sunt comparabile (43-45 HRC) cu duritatea obținută la răcirea în uleiul mineral (45 HRC), ceea ce le recomandă ca medii de răcire în industria metalurgică.

CONTRIBUȚII LA DEZVOLTAREA CUNOAȘTERII ÎN DOMENIU ȘI PERSPECTIVE

Lucrarea cu titlul: "**Valorificarea uleiurilor vegetale uzate prin procese termice**" se înscrie în sfera preocupărilor comunității științifice pentru identificarea de resurse alternative capabile să permită înlocuirea rezervelor de materii prime fosile, epuizabile, cu produse vegetale regenerabile și mai mult, pe valorificarea deșeurilor provenite din acestea și propune să găsească soluții pentru reducerea poluării mediului înconjurător.

Tema lucrării "**Valorificarea uleiurilor vegetale uzate prin procese termice**" are contribuții interesante la cunoașterea în domeniu, prin următoarele considerații teoretice și practice:

1. deși calea cea mai populară de valorificare a uleiurilor vegetale uzate este cea de transformare în biodiesel prin transesterificare, **studiul bibliografic a fost orientat pe calea proceselor termice**, care părea să fie o cale abandonată, dar ea oferind, în opinia noastră, perspective demne de a fi analizate. Studiul din literatura de specialitate a pus în evidență aspecte de actualitate privind:

- clasificarea proceselor termice, pe care o propunem și ca structură a capitolului I (începând cu subcapitolul 1.2);
- mecanismele propuse în literatură pentru explicarea chimismului proceselor, pentru procese termice necatalitice (piroliză) și pentru cele catalitice (cracarea catalitică);
- metode avansate și instalații experimentale de actualitate;
- studiul influenței diferiților factori asupra rezultatelor proceselor.

Ca urmare a studiului de literatură, au rezultat informații ce au servit la realizarea experimentelor din lucrarea de față.

2. au fost efectuate **trei metode de cercetări experimentale** pe instalația micropilot de piroliză, prevăzută cu reactor cilindric, în funcționare continuă: **studiul pirolizei simple, studiul pirolizei în prezența aburului și studiul pirolizei la temperaturi joase cu reducere de vâscozitate a uleiului uzat de palmier.**

Principiul constructiv al instalației de cercetare în laborator pentru procesarea termică a uleiului uzat de tip vegetal permite reproducerea prin ridicarea la scară și aplicarea tehnologiei la nivel industrial.

Modelele matematice dezvoltate în cadrul acestor cercetări experimentale și verificate din punct de vedere statistic pot facilita la trecerea la scară industrială, ele fiind utile pentru calculul randamentelor de produse, în diferite condiții de reacție.

3. a fost efectuat un **experiment de tratare termică a uleiului uzat de rapiță, în mediu depresurizat și la temperaturi relativ joase, într-un cuptor electric cu încălzire în vid, complet automatizat**, care a permis obținerea de date precise privind comportarea uleiului la diferiți parametri ai procesului, **iar produsele lichide obținute au fost testate, cu aparatură de ultimă generație, într-un scop nou: utilizarea la tratamentul de călire a pieselor metalice.**

4. rezultatele experimentelor realizate în prezenta lucrare au demonstrat următoarele căi de **valorificare prin procese termice a uleiurilor vegetale uzate:**

- obținerea unor randamente importante de compuși chimici valoroși pentru industria petrochimică, prin piroliză simplă sau în prezența aburului, la temperaturi înalte: etilenă, propilenă, olefine C₄, alături de un combustibil gazos (metan, etan, propan) și unul lichid, cu valoare energetică ridicată;
- obținerea unor combustibili lichizi prin piroliză la temperaturi joase/reducere de vâscozitate, care ar putea fi utilizați ca atare sau în amestec cu fracțiuni petroliere reziduale, drept combustibili de focare;
- obținerea prin unor uleiuri *quenched* (medii de răcire) care să le înlocuiască pe cele minerale (care au prețuri ridicate) la tratamentele termice de călire a pieselor metalice, prin tratare termică (descompunere parțială) în cuptorul de vid.

Tema de cercetare experimentală prezentată în această lucrare de doctorat dezvoltă posibilitatea de a oferi **oportunități** pentru alte studii experimentale, cum ar fi:

- **piroliza uleiurilor vegetale uzate în amestec cu reziduurile petroliere**, la presiune atmosferică și la temperaturi ridicate, pentru obținerea de concentrații ridicate de olefine și produse lichide cu diferite utilizări în industria petrochimică;
- **realizarea unor rețete de combustibili lichizi total sau parțial bio**, prin valorificarea uleiurilor pirolitice;

- *realizarea unor rețete de uleiuri quench*, prin valorificarea uleiurilor pirolitice;
- *dezvoltarea unor modele matematice stocastice*, după mărirea bazei de date experimentale, pe instalațiile existente.

DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII ȘTIINȚIFICE

Pe parcursul stagiului doctoral, rezultatele cercetărilor experimentale au fost publicate în reviste de specialitate și exprimate în cadrul unor comunicări de lucrări științifice după cum urmează:

A. Articole în reviste cotate ISI:

1. Sivriu, A.M., Tîrpan, D.R., Koncsag, C.I., Mareș, A. M, Jinescu C., Analytical semi-empirical model (ASEM) for the prediction of products yields at the fast pyrolysis of waste palm oil, Rev. Chim. (Bucharest), 70 (6), 2019, p.1992-1995, FI (pe 2018)=1,605, SRI=0,28.
2. Sivriu, A.M., Jinescu G., Săpunaru (Țaga), O., Tîrpan, D.R., Koncsag, C.I., Pyrolysis of waste palm oil in presence of steam, Rev. Chim. (Bucharest), 70(2), 2019, p. 4175-4180, FI (pe 2018)=1,605, SRI=0,28;
3. Țaga (Săpunaru), O. V., Koncsag, C. I., Sivriu, A. M., Jinescu, G., Isopropyl lactate obtaining by transesterification in reactive distillation system, Rev. Chim. (Bucharest), 70, 1, 2019, FI (pe 2018)=1,605, SRI=0,28.

FI (TOTAL)= 1,605+1,605= 3,21;

SRI (TOTAL) = 0,56.

B. Articole în reviste indexate în BDI:

1. Sivriu, A.M., Koncsag, C. I., Jinescu, G., Mareș, A. M. – Thermal cracking of waste vegetable oil-a preliminary research, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Material Sciences, 79 (3), 2017, p.67-74;
2. Sivriu, A.M., Jinescu, G., Săpunaru (Țaga), O., Tîrpan, D.R., Koncsag, C.I., Theoretical and practical aspects for thermal treatment of waste vegetable oils, Journal of Engineering Sciences and Innovation, 4, 2019, p. 349-360.

C. Lucrări comunicate, cu rezumatul publicat în volumele conferințelor naționale și internaționale

1. Sivriu, A.M., Jinescu, G., Processes and techniques of waste vegetable oils via pyrolysis with olefins production. theoretical and experimental aspects, SICHEM 2016, 6-7 September Bucharest;
2. Sivriu, A.M., Koncsag, C.I, Jinescu, G., Modelling the thermal cracking process of vegetable oils, International Conference CHIMIA 2018, “New trends in applied chemistry”, 24-26 May, Constanta Romania, Book of abstracts, vol.3., Ovidius University Press, ISSN 2360-3941, p.71;
3. Sivriu A-M, Koncsag C.I., Cioroiu Tîrpan D.R., Mareș A.M, Jinescu, G., Adding value to waste vegetable oils through thermal processing, SICHEM 2018 Bucharest, 6-7 September, Ed.Matrix, ISBN 2537-2254, *Book of abstracts*, p.29;
4. Sivriu, A. M., Koncsag, C. I., Mareș, A. M., Tîrpan, D.R., Țaga (Săpunaru), O., Jinescu, G., Olefins and fuels from frying palm oil through pyrolysis, 4th International Conference on Chemical Engineering, 30 octombrie – 2 noiembrie 2018, Iași, Romania, *Book of abstracts*, S3-37;
5. Țaga (Săpunaru), O. V., Koncsag, C. I., Mareș, A. M., Sivriu, A. M., Jinescu, G., Optimization of the lactic acid esterification in reactive distillation process, 4th International Conference on Chemical Engineering, 30 octombrie – 2 noiembrie 2018, Iași, Romania, *Book of abstracts*, S1-32.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- 2.Vasiliki, Z., Angeliki, A. L., Olefins from Biomass Intermediates: A Review, MDPI Journal Catalysts, 8, 2018, p. 1-19;
- 3.Billaud, F., Gornay, J., Coniglio, L., Pyrolysis of secondary raw material from used frying oils, Récents Progrès en Génie des Procédés, 94, 2007, p. 1-8;
- 4.Wiggers, V.R., Zonta, G.R., França, A.P., Scharf, D.R., Simionatto, E.L., Ender, L., Meier, H.F., Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality, Fuel, 107, 2013, p. 601–608;
- 11.Onal-Ulusoy, B., Effects of plasma-modified polyvinylidene fluoride and polyethersulfone ultrafiltration (UF) membrane treatments on quality of soybean oil, Journal of Food Quality 38, 2015, p. 285–296;
- 40.Chang, C.C., Wan, S.W., China's motor fuels from tung oil, Industrial and Engineering Chemistry, 39(12), 1947, p. 1543–1548;
- 43.Schwab, A.W., Dykstra, G.J., Selke, E., Sorenson, S.C., Pryde, E.H., Diesel fuel from thermal-decomposition of soybean oil, Journal of the American Oil Chemists' Society, 65(11), 1988, p. 1781–1786;
- 84.Katikaneni, S.P.R., Adjaye, J.D., Bakhshi, N.N., Performance of aluminophosphate molecular sieve catalysts for the production of hydrocarbons from wood-derived and vegetable oils, Energy Fuels, 9, 1995, p. 1065-1078;
- 95.Sivriu, A.M., Koncsag, C.I., Jinescu, G., Mareş, A.M., Thermal cracking of waste vegetable oil – A preliminary research, UPB Scientific Bulletin, series B: Chemistry and Material Sciences, 79, 2017, p. 67-74;
- 96.Sivriu, A.M., Tîrpan, D.R., Koncsag, C.I., Mareş, A-M, Jinescu G., Analytical semi-empirical model (ASEM) for the prediction of products yields at the fast pyrolysis of waste palm oil, Revista de Chimie, 70(6), 2019, p.1992-1995;
- 101.Green, A., Zimmerman, A.R., Solid Waste to Energy by Advanced Thermal Technology, Encyclopedia of Environmental Management, 2nd Edition, 2010, p. 1861-1886;
- 103.Sivriu, A.M., Jinescu G., Sapunaru (Taga), O., Tîrpan, D.R., Koncsag, C.I., Pyrolysis of waste palm oil in presence of steam, Rev. Chim. (Bucharest), 70(2), 2019, p. 4175-4180;
- 105.Yingyun, Q., Wang, B., Peijie, Z., Yiliang, T., Fanfan, X., Dawei, L., Fulai, L., Yuanyu, T., Thermal behavior, kinetics and fast pyrolysis characteristics of palm oil: Analytical TG-FTIR and Py-GC/MS study, Energy Conversion and Management, 199, 2019, p. 111964;
- 107.Lenzi F., Campana, G., Lopatriello, A., Mele, M., Zanotti, A., About the Use of mineral and vegetable Oils to improve the Sustainability of Steel Quenching, Procedia Manufacturing, 33, 2019, p. 701-708;
- 109.Kobasko, N.I., Souza, E.C., Canale, L.C.F., Totten, G., Vegetable oil quenchants: calculation and comparasion of the cooling properties of a series of vegetable oils, Journal of Mechanical Engineering, 56(2), 2010, p.131-142.