



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00875

(22) Data de depozit: 21.11.2013

(41) Data publicării cererii:
30.06.2015 BOPI nr. 6/2015

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
BD.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.36-46,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• CHIMIGAZ SRL, STR. CARPAȚI NR. 8,
MEDIAS, SB, RO

(72) Inventatori:
• STEPAN EMIL, BD.TIMIȘOARA NR.49,
BL.CC6, SC.A, ET.3, AP.12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• VELEA SANDA, STR. ZAMBILELOR NR.6,
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO;

• OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5,
BL.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BOMBOȘ MARIANA MIHAELA,
CALEA CRÂNGAȘI NR.9, BL.5, SC.I, AP.30,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• VASILIEVICI GABRIEL, STR. AZURULUI
NR.3, BL.114 A, SC.A, ET.8, AP.158,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• PÂRVULESCU VASILE,
STR. PICTOR ȘTEFAN DUMITRESCU
NR. 4, AP. 76, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;
• BLĂJAN OLIMPIU, STR. TEILOR NR. 11,
MEDIAS, SB, RO;
• CRUCEAN AUGUSTIN CONSTANTIN,
STR. CUZA VODĂ NR. 4, MEDIAS, SB, RO

(54) PROCEDU DE OBTINERE A BIOCOMBUSTIBILULUI
PENTRU AVIAȚIE DIN BIOMASĂ MICROALGALĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui combustibil pentru aviație, din biomasă algală. Procedeu conform invenției constă în extracția biomasei algele având un conținut de 19,11...21, 43% substanță uscată, cu un solvent la o temperatură de 62...69°C; în continuare se separă prin centrifugare o biomasă delipidizată și o soluție de ulei algal ce este supus esterificării, din care glicerina se recirculă la cultivarea microalgelor, iar esterii metilici ai acizilor grași sunt supuși hidrogenării catalitice și hidrocracării, fiind în continuare

amestecați cu un condensat aldolic rezultat din hidroliza acidă a biomasei delipidizate, amestecul este supus unui proces de hidrodeoxigenare și de hidroizomerizare, din care se separă prin rectificare fracția cu intervalul de fierbere 145...275°C de celelalte fracții de n/izoalcani, rezultând un carburant având o temperatură de congelare de -49...-48°C.

Revendicări: 2
Figuri: 1



PROCEDEU DE OBTINERE A BIOCOMBUSTIBILULUI PENTRU AVIATIE DIN BIOMASA MICROALGALA

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a biocombustibilului pentru aviatie din biomasa microalgala, prin procesarea in sistem integrat a componentilor acesteia.

Se cunosc numeroase procedee de obtinere a biocombustibililor din alge.

WO Patent 2013052598 descrie o metoda de producere a biocombustibililor care cuprinde: i) deshidratarea suspensiei de alge in scopul obtinerii unei biomase umede; b) adaugarea unei prime cantitati de etanol in raport de 1:1 fata de biomasa, pentru a genera o fractiune lichida continand proteine si o fractiune de biomasa solida; c) separarea fractiunilor; d) tratarea fractiunii solide cu etanol in raport de 1:1, pentru a genera o fractiune lichida continand lipide polare si o fractiune solida; e) separarea fractiunilor; f) tratarea fractiunii solide cu a treia cantitate de etanol in raport de 1:1, pentru a genera o fractiune lichida continand lipide neutre si o fractiune solida continand carbohidrati si alge intacte; e) separarea fractiunilor, caracterizate prin aceea ca prima fractiune lichida are o concentratie in proteine mai mare decat cea de-a doua si a treia fractiune, a doua fractiune lichida are o concentratie in lipide polare mai mare decat prima si cea de-a treia fractiune, iar a treia fractiune are o concentratie in lipide neutre mai mare decat prima si cea de-a doua fractiune; h) esterificarea si transesterificarea simultana a lipidelor neutre, cu un catalizator pe baza de enzime, in prezenta unui alcool pentru a produce ape glicerinoase si esteri combustibili; i) separarea acestora; j) distilarea esterilor sub vid, pentru a obtine o fractie esterica cu mai putin de 16 atomi de carbon, a uneia cu mai mult de 16 atomi de carbon si a unui reziduu care contine carotenoide si acizi grasii polinesaturati omega-3; k) hidrodeoxigenarea fractiei esterice cu mai putin de 16 atomi de carbon pentru a se obtine combustibil pentru aviatie, utilizarea fractiei esterice cu mai mult de 16 atomi de carbon drept biocarburant diesel si reformarea hidrocarburilor usoare in scopul obtinerii hidrogenului.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de utilizarea exclusiva a fractiunii bogate in lipide neutre la obtinerea biocarburantilor. Separarea prin distilare la temperaturi ridicate si vid inaintat a esterilor in fractii cu mai mai putin si respectiv mai mult de 16 atomi de carbon necesita consumuri energetice ridicate.

WO Patent 2011146277 descrie o metoda de producere a unor hidrocarburi parafinice din biomasa algala ca atare, biomasa algala reziduala, sau fractie lipidica neutra extrasa din biomasa algala, cuprinzand etapele de: a) hidrogenoliza biomasei algale, rezultand un ulei pe baza de lipide partial deoxigenate; b) deoxigenarea substantiala a lipidelor partial deoxigenate din prima etapa. Etapa intai (a) se realizeaza la presiuni de 100-300 psig, preferabil la 200

psig, temperaturi de 200-400°C, preferabil la 320°C, timp de reactie de 60-200 minute, preferabil 120 minute, utilizand un catalizator 1% Pd/carbon, in cantitate de 0,5-2,5% fata de biomasa algala, randamentul de transformare fiind de cca. 40%. Etapa a doua (b) se realizeaza la presiuni de 900-1300 psig, la temperaturi de 280-320°C, timp de reactie de 1-5 ore, utilizand un catalizator de tip HCT, in cantitate de 5-10 g/130 ml ulei.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de utilizarea la obtinerea biocarburantilor, exclusiv a fractiunii bogate in trigliceride ale acizilor grasi, din componenta biomasei algale.

US Patent 8039682 descrie un procedeu pentru producerea unor hidrocarburilor cu puncte de fierbere in intervalul combustibililor de aviatie, din surse regenerabile, printre care se distinge si uleiul algal. Procedeul cuprinde: a) hidrogenarea, deoxigenarea, izomerizarea, si hidrocracarea selectiva a materiilor grase, in prezenta hidrogenului si a unui catalizator multifunctional sau a unui set de catalizatori avand functii de hidrogenare, deoxigenare, izomerizare, si hidrocracare selectiva, rezultand din reactie apa, oxizi de carbon, hidrocarburi usoare gazoase, hidrogen si hidrocarburi parafinice, in cazul in care deoxigenarea se realizeaza cel putin prin hidrideoxigenare; b) separarea apei, a oxizilor de carbon, a hidrocarburilor usoare gazoase si a hidrogenului din efluentul de reactie, de hidrocarburi parafinice; c) separarea hidrocarburilor parafinice rezultand hidrocarburi cu puncte de fierbere in intervalul caracteristic combustibililor de aviatie; un flux de varf continand hidrocarburi naftenice si un flux de blaz avand componente cu puncte de fierbere mai mari decat intervalul de fierbere al combustibililor de aviatie; d) recircularea unei portiuni din fluxul de blaz in zona de reactie, astfel ca raportul in volume dintre recirculat si alimentare sa fie in intervalul de la 0,1:1 la aproximativ 8:1; e) recuperarea fluxului de produs format din hidrocarburi. Catalizatorul multifunctional sau setul de catalizatori utilizati in proces, contine componente alese din grupul de metale nobile, sulfuri de metale, zeoliti, oxizi de siliciu-aluminiu necristalini, si oxizi de aluminiu.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de utilizarea la obtinerea biocarburantilor, exclusiv a fractiunii bogate in trigliceride ale acizilor grasi, din componenta biomasei algale.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia, consta in stabilirea atat a unei anumite succesiuni de tratamente si operatii, cat si a conditiilor si mijloacelor tehnice necesare obtinerii cu randamente superioare, prin procesare in sistem integrat, atat a componentelor lipidice cat si a celor polizaharidice ale biomasei microalgale, in vederea obtinerii biocombustibilului pentru aviatie.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca, in prima etapa, biomasa microalgala cu continut de substanta uscata de 19,11...21,43%, se

extrage într-un extractor cu ultrasunete cu un solvent, format dintr-un amestec de hexan cu metanol în raport gravimetric de 4:1, sau dintr-un amestec de cloroform cu metanol în raport de 5:1, la temperaturi de 62...69°C, se separa prin centrifugare biomasa delipidizata de solutia de ulei microalgal, din care se indeparteaza prin distilare solventul de extractie, uleiul microalgal se trateaza cu metanol în proportie de 44,34...54,32% în greutate fata de uleiul microalgal si cu un catalizator solid superacid în proportie de 5...6% în greutate fata de uleiul microalgal, masa de reactie se mentine sub agitare la temperaturi la care apa rezultata din esterificarea acizilor grasi, se separa de metanol într-o coloana de rectificare fiind indepartata, iar metanolul este recirculat, pana cand indicele de aciditate scade sub valoarea de 1 mg KOH/g, se indeparteaza catalizatorul solid superacid prin filtrare, iar filtratul se trateaza sub agitare cu oxid de calciu, luat în proportie de 6% în greutate fata de uleiul microalgal, mentinandu-se temperatura de transesterificare la 65...70°C, timp de 3 ore, se indeparteaza prin filtrare oxidul de calciu, iar din filtrat se separa prin decantare glicerina bruta 1 de esterii metilici ai acizilor grasi bruti 1, care se trateaza în continuare sub agitare cu oxid de calciu, luat în proportie de 3% în greutate fata de uleiul microalgal, mentinandu-se temperatura la 65...70°C, timp de o ora, se indeparteaza prin filtrare oxidul de calciu, iar din filtrat se separa prin decantare glicerina bruta 2 de esterii metilici ai acizilor grasi bruti 2, se amesteca glicerina bruta 1 cu glicerina bruta 2, se indeparteaza metanolul prin distilare, glicerina rezultata se recircula în procesul de cultivare mixotrofica a microalgelor, fiind utilizata ca sursa de carbon, biomasa anterior delipidizata se trateaza sub agitare cu acid clorhidric 37%, iar 5-(clormetil)furfuralul obtinut se extrage în toluen, se separa prin decantare extractul toluenic de solutia apoasa de hidrolizate proteice, care dupa purificare se vor recicla în procesul de cultivare mixotrofa a microalgelor, ca sursa de azot, se indeparteaza prin distilare toluenul din solutia de 5-(clormetil)furfural, care se trateaza apoi cu metanol la temperatura ambianta, obtinandu-se dupa indepartarea excesului de metanol, 5-(metoximetil)furfural, care se condenseaza cu acetona, în raport volumetric de 2:1, în prezenta de NaOH drept catalizator, rezultand un condensat aldolic, care se amesteca cu produsul de reactie al esterilor metilici ai acizilor grasi, anterior preparati, dupa ce acestia au fost hidrogenati pe un catalizator de tip Cr-Cu-Ba la temperatura de 180...280°C, presiunea de 30...200 atm, viteza volumara a esterilor metilici ai acizilor grasi de 0,10...0,75 h⁻¹, raport volumetric H₂/esteri metilici de 100...5000 mL/mL, apoi hidrocracati pe un catalizator de Co-Mo/ γ Al₂O₃, la temperatura de 325...425°C, presiunea de 20...90 atm, viteza volumara a lichidului de 0,1...0,9 h⁻¹, raport volumetric H₂ / materie prima de 500...3500 mL/mL, amestecul de condensat aldolic si esterii hidrogenati si hidrocracati fiind supus unui proces de hidroxigenare pe un catalizator

granulat de W-Mo/ γ Al₂O₃, la temperatura de 300...380°C, presiunea de 20...800 atm, viteza volumara a amestecului lichid de 0,1...0,8 h⁻¹, raport volumetric H₂/ amestec lichid de 500...4000 mL/mL, si apoi hidroizomerizat pe un catalizator de 0,1...1% Pt depus pe un suport mezoporos cu o concentratie a centrilor acizi tari de 0,04...0,18 eq./g, o concentratie a centrilor acizi de tarie medie de 0,06...0,2 eq./g si o concentratie a centrilor acizi slabi de 0,1...0,3 eq./g, la temperatura de 300...370°C, presiunea de 15...50 atm, viteza volumara a amestecului de reactie de 0,1...1,5 h⁻¹, raport volumetric H₂/ amestec lichid de 500...2500 mL/mL, rezultand un amestec de n/izoalcani, din care se separa prin rectificare fractia cu intervalul de fierbere 145-275°C, obtinandu-se biocarburantul pentru aviatie.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- realizeaza un procedeu economic viabil, prin procesarea in sistem integrat a componentilor principali ai biomasei microalgale;
- asigura transformarea in biocombustibil pentru aviatie, atat a uleiului microalgal cat si a polizaharidelor componente ale biomasei microalgale;
- realizeaza valorificarea fractiei proteinice din biomasa algala, sub forma de hidrolizate proteinice, care se vor recicla in procesul de cultivare mixotrofa a microalgelor, ca sursa de azot, sau se vor utiliza ca ingrasaminte foliare cu azot pentru plante;
- realizeaza reciclarea in procesul de cultivare mixotrofa a microalgelor, a glicerinei rezultate ca produs secundar din procesarea uleiului microalgal, ca sursa de carbon;

Se dau in continuare 2 exemple de realizare a inventiei, in conformitate cu Figura 1: Schema flux a procesului de obtinere a biocombustibilului pentru aviatie din biomasa microalgala.

EXEMPLUL 1

20.000 g biomasa microalgala cu un continut de substanta uscata de 21,43% se introduc intr-un extractor cu ultrasunete, impreuna cu 20.000 g solvent format dintr-un amestec de hexan cu metanol in raport gravimetric de 4:1, efectuandu-se extractia uleiului microalgal la 67-69°C. Se separa prin centrifugare solutia de ulei microalgal de biomasa delipidizata. Se repeta operatia de extractie in aceleasi conditii. Se indeparteaza prin distilare solventul de extractie, care se poate reutiliza. Se obtin 1112 g ulei microalgal algal cu indicele de saponificare 190,45 mg KOH/g si indicele de aciditate 113,22 mg KOH/g, care se trateaza cu 604 g metanol si 56 g catalizator solid superacid de tipul SO₄²⁻/SnO₂, sub agitare, la 65-70°C. Apa de reactie rezultata din esterificarea acizilor grasi, se separa de metanol intr-o coloana de rectificare fiind indepartata, iar metanolul este recirculat, pana cand indicele de

aciditate al masei de reactie scade sub valoarea de 1 mg KOH/g. Se filtreaza catalizatorul solid superacid, putand fi reutilizat la sarjele urmatoare. Filtratul se trateaza sub agitare cu 67 g oxid de calciu, mentinandu-se la 65-70°C timp de 3 ore. Se filtreaza oxidul de calciu si se separa prin decantare 428 g glicerina bruta 1 de concentratie 20,76% de esterii metilici ai acizilor grasi bruti 1, care se trateaza in continuare sub agitare cu 33 g oxid de calciu, mentinandu-se la 65-70°C timp de o ora. Se filtreaza oxidul de calciu si se separa prin decantare 94 g glicerina bruta 2 de concentratie 22,14%, de esterii metilici ai acizilor grasi bruti 2. Se amesteca glicerina bruta 1 cu glicerina bruta 2 si se indeparteaza metanolul prin distilare, intai la presiune atmosferica apoi la vid. Glicerina rezultata, se recircula in procesul de cultivare mixotrofica a microalgelor, fiind utilizata ca sursa de carbon. Se obtin 1107 g esterii metilici ai acizilor grasi cu compozitia in acizi grasi conform tabelului 1. Biomasa delipidizata in cantitate de 18.800 g se trateaza sub agitare cu acid clorhidric 37%, si cu toluen la reflux, iar 5-(clormetil)furfuralul rezultat se extrage in toluen. Se separa prin decantare extractul toluenic de solutia apoasa de hidrolizate proteice, care dupa purificare se vor recicla in procesul de cultivare mixotrofa a microalgelor, ca sursa de azot sau se vor utiliza ca ingrasaminte foliare cu azot pentru plante. Se indeparteaza prin distilare toluenul din solutia de 5-(clormetil)furfural, care se trateaza apoi cu metanol la temperatura ambianta, obtinandu-se 646 g 5-(metoximetil)furfural, dupa indepartarea excesului de metanol. 5-(Metoximetil)furfuralul se trateaza cu 134 g acetona, in prezenta de NaOH drept catalizator, obtinandu-se 580 g condensat aldolic. Esterii metilici ai acizilor grasi, anterior preparati, sunt introdusi intr-un reactor de hidrogenare in flux continuu de tip Parr incarcat cu catalizator de tip Cr-Cu-Ba cu o concentratie de centri acizi tari de 0,11 eq./g, o concentratie de centri acizi de tarie medie de 0,073 eq./g si o concentratie de centri acizi slabi de 0,17 eq./g, activat in curent de hidrogen la temperatura de 310°C pe o durata de 5 h. Procesul de hidrogenare a esterii metilici ai acizilor grasi s-a realizat la temperatura de 240°C, presiunea de 100 atm, viteza volumara a esterilor metilici ai acizilor grasi de 0,15 h⁻¹, raport volumetric H₂/ esterii metilici de 500 mL/mL, conversia materiei prime fiind de 98,8%, randamentul in alcoolii de 92,15%. Amestecul rezultat este introdus intr-un reactor de hidrocracare in flux continuu incarcat cu catalizator de Co-Mo/ γ Al₂O₃, cu o concentratie a centrilor acizi tari de 0,23 eq./g, o concentratie a centrilor acizi de tarie medie de 0,24 eq./g, si o concentratie a centrilor acizi slabi de 0,46 eq./g, activat in curent de hidrogen la temperatura de 450°C pe o durata de 5 h. Procesul de hidrocracare a amestecului lichid s-a realizat la temperatura de 385°C, presiunea de 50 atm, viteza volumara a lichidului de 0,2 h⁻¹, raportul volumetric H₂ / materie prima de 1500 mL/mL, conversia materiei prime fiind de 95,6%, randamentul in hidrocarburi C₉-C₁₈ de

90,4% din care randamentul in hidrocarburi monoramificate de 31,7%. Se amesteca 1107 g produs de hidrocracare cu 580 g condensat aldolic, amestecul fiind introdus intr-un reactor de hidrodeoxigenare in flux continuu incarcat cu catalizator granulat de W-Mo / γ Al₂O₃, cu o concentratie a centrilor acizi tari de 0,21 eq./g, o concentratie a centrilor acizi de tarie medie de 0,20 eq./g si o concentratie a centrilor acizi slabi de 0,39 eq./g, activat in curent de hidrogen la temperatura de 450°C pe o durata de 5 h. Procesul de hidrodeoxigenare a amestecului de condensat aldolic si produs de hidrocracare s-a realizat la temperatura de 350°C, presiunea de 50 atm, viteza volumara a lichidului de 0,4 h⁻¹, raport volumetric H₂/ amestec lichid de 2000 mL/mL, continutul in oxigen al amestecului de hidrocarburi procesat fiind de 400 ppm. Amestecul de hidrocarburi rezultat este introdus intr-un reactor de hidroizomerizare in flux continuu incarcat cu catalizator de 0,5% Pt/ Al-MCM 41, cu o concentratie a centrilor acizi tari de 0,081 eq./g, o concentratie a centrilor acizi de tarie medie de 0,072 eq./g si o concentratie a centrilor acizi slabi de 0,117 eq./g, activat in curent de hidrogen la temperatura de 450°C pe o durata de 6 h. Procesul de hidroizomerizare a amestecului lichid s-a realizat la temperatura de 325°C, presiunea de 25 atm, viteza volumara a amestecului de reactie de 1,2 h⁻¹, raport volumetric H₂/ amestec lichid de 1500 mL/mL, randamentul in hidrocarburi monoramificate fiind de 11,3%, iar randamentul in hidrocarburi multiramificate de 85,5%. Continutul in fractia de biocarburant pentru aviatie, cu intervalul de fierbere 145-275°C al amestecului final de hidrocarburi a fost de 61%, fractia de motorina cu punct de fierbere mai mare de 275°C reprezentand 13% din amestecul final de hidrocarburi iar restul (26%) este fractia de benzina cu final mai mic de 145°C. Se separa prin rectificare fractia cu intervalul de fierbere 145-275°C de celelalte fractii de n/izoalcani, obtinandu-se un biocarburant pentru aviatie cu temperatura de congelare de -48°C.

EXEMPLUL 2

20.000 g biomasa microalgala cu un continut de substanta uscata de 19,11% se introduce intr-un extractor cu ultrasunete, impreuna cu 25.000 g solvent format dintr-un amestec de cloroform cu metanol in raport gravimetric de 5:1, efectuandu-se extractia uleiului microalgal la 62-65°C. Se separa prin centrifugare solutia de ulei microalgal de biomasa delipidizata. Se repeta operatia de extractie in aceleasi conditii. Se indeparteaza prin distilare solventul de extractie, care se poate reutiliza. Se obtin 1051 g ulei microalgal algal cu indicele de saponificare 194,32 mg KOH/g si indicele de aciditate 72,65g KOH/g, care se trateaza cu 466 g metanol si 63 g catalizator solid superacid de tipul SO₄²⁻/TiO₂, sub agitare, la 65-70°C. Apa de reactie rezultata din esterificarea acizilor grasi, se separa de metanol intr-o coloana de rectificare fiind indepartata, iar metanolul este recirculat, pana cand indicele de aciditate al

masei de reactie scade sub valoarea de 1 mg KOH/g. Se filtreaza catalizatorul solid superacid, putand fi reutilizat la sarjele urmatoare. Filtratul se trateaza sub agitare cu 63 g oxid de calciu, mentinandu-se la 65-70°C timp de 3 ore. Se filtreaza oxidul de calciu si se separa prin decantare 277 g glicerina bruta 1 de concentratie 31,76% de esterii metilici ai acizilor grasi bruti 1, care se trateaza in continuare sub agitare cu 32 g oxid de calciu, mentinandu-se la 65-70°C timp de o ora. Se filtreaza oxidul de calciu si se separa prin decantare 41 g glicerina bruta 2 de concentratie 41,15%, de esterii metilici ai acizilor grasi bruti 2. Se amesteca glicerina bruta 1 cu glicerina bruta 2 si se indeparteaza metanolul prin distilare, intai la presiune atmosferica apoi la vid. Glicerina rezultata, se recircula in procesul de cultivare mixotrofica a microalgelor, fiind utilizata ca sursa de carbon. Se obtin 1043 g esterii metilici ai acizilor grasi cu compozitia in acizi grasi conform tabelului 1. Biomasa delipidizata in cantitate de 18.850 g se trateaza sub agitare cu acid clorhidric 37%, si cu toluen la reflux, iar 5-(clormetil)furfuralul rezultat se extrage in toluen. Se separa prin decantare extractul toluenic de solutia apoasa de hidrolizate proteice, care dupa purificare se vor recicla in procesul de cultivare mixotrofa a microalgelor, ca sursa de azot sau se vor utiliza ca ingrasaminte foliare cu azot pentru plante. Se indeparteaza prin distilare toluenul din solutia de 5-(clormetil)furfural, care se trateaza apoi cu metanol la temperatura ambianta, obtinandu-se 456 g 5-(metoximetil)furfural, dupa indepartarea excesului de metanol. 5-(Metoximetil)furfuralul se trateaza cu 94 g acetona, in prezenta de NaOH drept catalizator, obtinandu-se 396 g condensat aldolic. Esterii metilici ai acizilor grasi, anterior preparati, sunt introdusi intr-un reactor de hidrogenare in flux continuu de tip Parr incarcat cu acelasi catalizator de tip Cr-Cu-Ba ca in cazul exemplului 1, activat in curent de hidrogen in aceleasi conditii ca la exemplul 1. Procesul de hidrogenare a esterii metilici ai acizilor grasi s-a realizat la temperatura de 230°C, presiunea de 100 atm, viteza volumara a esterilor metilici ai acizilor grasi de 0,2 h⁻¹, raport volumetric H₂/esterii metilici de 2000 mL/mL, conversia materiei prime fiind de 99,3%, randamentul in alcooli de 94,2%. Amestecul rezultat este introdus intr-un reactor de hidrocracare in flux continuu incarcat cu acelasi catalizator de tip Co-Mo/ γ Al₂O₃ ca in cazul exemplului 1, activat in curent de hidrogen la temperatura de 450°C pe o durata de 5 h activat in curent de hidrogen in aceleasi conditii ca la exemplul 1. Procesul de hidrocracare a amestecului lichid s-a realizat la temperatura de 385°C, presiunea de 80 atm, viteza volumara a lichidului de 0,13 h⁻¹, raport volumetric H₂/ materie prima de 2000mL/mL, conversia materiei prime fiind de 97,4%, randamentul in hidrocarburi C₉-C₁₈ de 93,2% din care randamentul in hidrocarburi monoramificate de 28,9%. Se amesteca 1100 g produs de hidrocracare cu 396 g condensat aldolic, amestecul fiind introdus intr-un reactor de

hidrodeoxigenare in flux continuu incarcat cu acelasi catalizator granulat de W-Mo/ γ Al₂O₃ ca si la exemplul 1, activat in curent de hidrogen in aceleasi conditii ca la exemplul 1. Procesul de hidrodeoxigenare a amestecului de condensat aldolic si produs de hidrocracare s-a realizat la temperatura de 330°C, presiunea de 50 atm, viteza volumara a amestecului de condensat aldolic si ester metilici de 0,5 h⁻¹, raport volumetric H₂/ materie prima de 1500 mL/mL, continutul in oxigen al amestecului de hidrocarburi procesat fiind de 430 ppm. Amestecul de hidrocarburi rezultat este introdus intr-un reactor de hidroizomerizare in flux continuu incarcat cu catalizator de 0,5% Pt/ γ Al-HMS, cu o concentratie a centrilor acizi tari de 0,178 eq./g, o concentratie a centrilor acizi de tarie medie de 0,131 eq./g si o concentratie a centrilor acizi slabi de 0,289 eq./g, activat in curent de hidrogen la temperatura de 450°C pe o durata de 6 h. Procesul de hidroizomerizare a amestecului lichid s-a realizat la temperatura de 325°C, presiunea de 25 atm, viteza volumara a amestecului de reactie de 1,2 h⁻¹, raport volumetric H₂/amestec lichid de 1500 mL/mL, randamentul in hidrocarburi monoramificate fiind de 9,6%, iar randamentul in hidrocarburi multiramificate de 83,6%. Continutul in fractia de kerosen cu intervalul de fierbere 145-275°C al amestecului final de hidrocarburi a fost de 58%, fractia de motorina cu punct de fierbere mai mare de 275°C reprezentand 11% din amestecul final de hidrocarburi iar restul (31%) este fractia de benzina cu punct de fierbere final mai mic de 145°C. Se separa prin rectificare fractia cu intervalul de fierbere 145-275°C de celelalte fractii de n/izoalcani, obtinandu-se un biocarburant pentru aviatie cu temperatura de congelare de -49°C.

Tabelul 1. Compozitia in acizi grasi a esterilor metilici ai acizilor grasi

Nr.	Componenti, % greutate	Ex.1	Ex. 2
1.	Decanoat de metil, C10:0	0,21	0
2.	Dodecanoat de metil, C12:0	0,12	0
3.	Tetradecanoat de metil, C14:0	1,11	1,01
4.	Tetradecenoat de metil, C14:1	2,23	0,24
5.	Tetradecadienoat de metil, C14:2	0	0,21
6.	Hexadecanoat de metil, C16:0	11,88	4,29
7.	Hexadecenoat de metil, C16:1	8,55	15,33
8.	Hexadecadienoat de metil, C16:2	11,47	13,77
9.	Hexadecatrienoat de metil, C16:3	5,76	0
10.	Hexadecatetraenoat de metil, C16:4	0,11	4,66

SP

11.	Octadecanoat de metil, C18:0	2,04	3,13
12.	Octadecenoat de metil, C18:1	16,46	21,72
13.	Octadecadienoat de metil, C18:2	22,61	23,71
14.	Octadecatrienoat de metil, C18:3	17,45	11,93

REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a biocombustibilului pentru aviatie din biomasa microalgala, prin procesarea in sistem integrat a componentilor acesteia, in mai multe etape, **caracterizat prin aceea ca** in prima etapa, biomasa microalgala cu continut de substanta uscata de 19,11...21,43%, se extrage intr-un extractor cu ultrasunete cu un solvent, la temperaturi de 62...69°C, se separa prin centrifugare biomasa delipidizata de solutia de ulei microalgal, din care se indeparteaza prin distilare solventul de extractie, uleiul microalgal se trateaza cu metanol in proportie de 44,34...54,32% in greutate fata de uleiul microalgal si cu un catalizator solid superacid in proportie de 5...6% in greutate fata de uleiul microalgal, masa de reactie se mentine sub agitare la temperaturi la care apa rezultata din esterificarea acizilor grasi, se separa de metanol intr-o coloana de rectificare fiind indepartata, iar metanolul este recirculat, pana cand indicele de aciditate scade sub valoarea de 1 mg KOH/g, se indeparteaza catalizatorul solid superacid prin filtrare, iar filtratul se trateaza sub agitare cu oxid de calciu, luat in proportie de 6% in greutate fata de uleiul microalgal, mentinandu-se temperatura de transesterificare la 65...70°C, timp de 3 ore, se indeparteaza prin filtrare oxidul de calciu, iar din filtrat se separa prin decantare glicerina bruta 1 de esterii metilici ai acizilor grasi bruti 1, care se trateaza in continuare sub agitare cu oxid de calciu, luat in proportie de 3% in greutate fata de uleiul microalgal, mentinandu-se temperatura la 65...70°C, timp de o ora, se indeparteaza prin filtrare oxidul de calciu, iar din filtrat se separa prin decantare glicerina bruta 2 de esterii metilici ai acizilor grasi bruti 2, se amesteca glicerina bruta 1 cu glicerina bruta 2, se indeparteaza metanolul prin distilare, glicerina rezultata se recircula in procesul de cultivare mixotrofica a microalgelor, fiind utilizata ca sursa de carbon, biomasa anterior delipidizata se trateaza sub agitare cu acid clorhidric 37%, iar 5-(clormetil)furfuralul obtinut se extrage in toluen, se separa prin decantare extractul toluenic de solutia apoasa de hidrolizate proteice, care dupa purificare se vor recicla in procesul de cultivare mixotrofa a microalgelor, ca sursa de azot, se indeparteaza prin distilare toluenul din solutia de 5-(clormetil)furfural, care se trateaza apoi cu metanol la temperatura ambianta, obtinandu-se dupa indepartarea excesului de metanol, 5-(metoximetil)furfural, care se condenseaza cu acetona, in raport volumetric de 2:1, in prezenta de NaOH drept catalizator, rezultand un condensat aldolic, care se amesteca cu produsul de reactie al esterilor metilici ai acizilor grasi, anterior preparati, dupa ce acestia au fost hidrogenati pe un catalizator de tip Cr-Cu-Ba la temperatura de 180...280°C, presiunea de 30...200 atm, viteza volumara a esterilor metilici ai acizilor grasi de 0,10...0,75 h⁻¹, raport volumetric H₂/esteri metilici de 100...5000 mL/mL, apoi hidrocracati pe un catalizator de Co-Mo/γAl₂O₃, la temperatura de 325...425°C,

presiunea de 20...90 atm, viteza volumara a lichidului de 0,1...0,9 h⁻¹, raport volumetric H₂/ materie prima de 500...3500 mL/mL, amestecul de condensat aldolic si esteri hidrogenati si hidrocracati fiind supus unui proces de hidrodeoxigenare pe un catalizator granulat de W-Mo/ γ Al₂O₃, la temperatura de 300...380°C, presiunea de 20...800 atm, viteza volumara a amestecului lichid de 0,1...0,8 h⁻¹, raport volumetric H₂/ amestec lichid de 500...4000 mL/mL, si apoi hidroizomerizat pe un catalizator de 0,1...1% Pt depus pe un suport mezoporos cu o concentratie a centrilor acizi tari de 0,04...0,18 eq./g, o concentratie a centrilor acizi de tarie medie de 0,06...0,2 eq./g si o concentratie a centrilor acizi slabi de 0,1...0,3 eq./g, la temperatura de 300...370°C, presiunea de 15...50 atm, viteza volumara a amestecului de reactie de 0,1...1,5 h⁻¹, raport volumetric H₂/ amestec lichid de 500...2500 mL/mL, rezultand un amestec de n/izoalcani, din care se separa prin rectificare fractia cu intervalul de fierbere 145-275°C, obtinandu-se biocarburantul pentru aviatie.

2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** solventul este format dintr-un amestec de hexan cu metanol in raport gravimetric de 4:1, sau dintr-un amestec de cloroform cu metanol in raport de 5:1

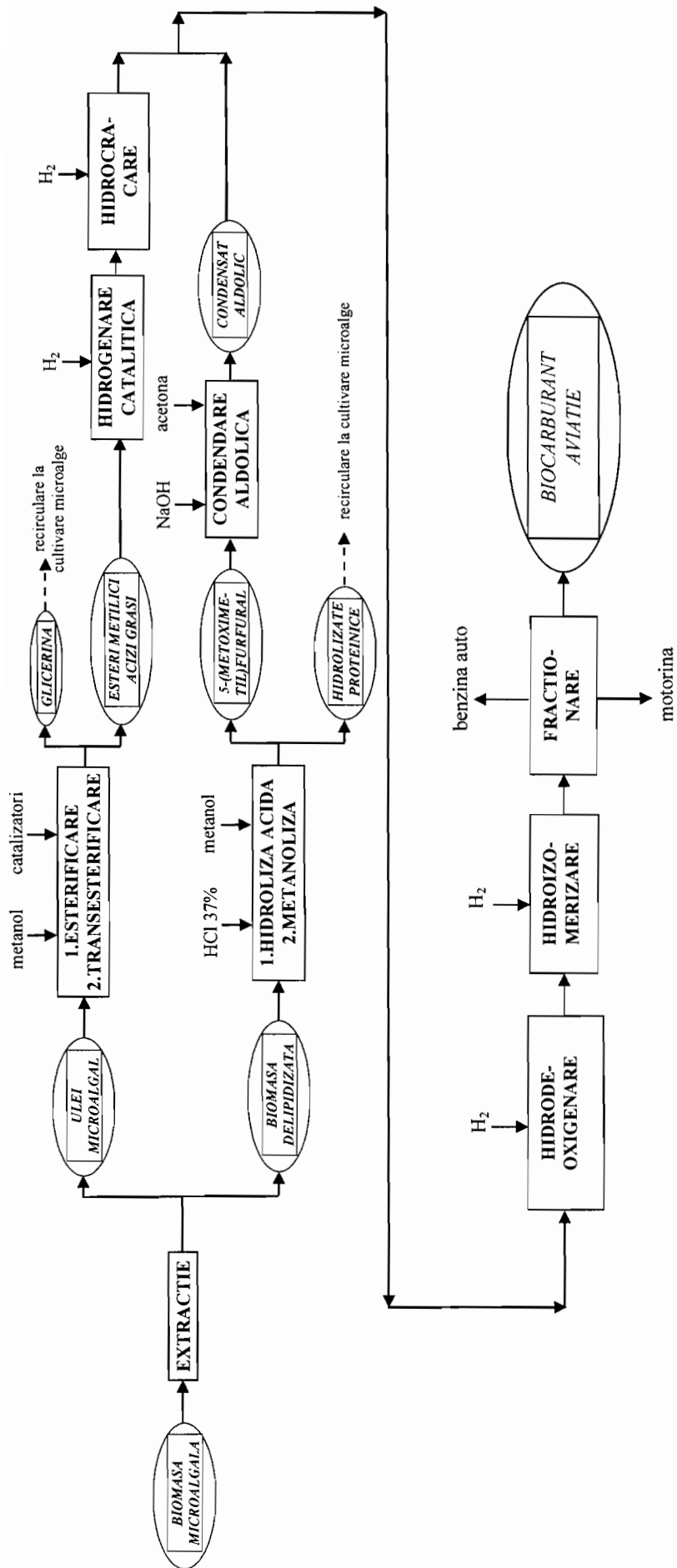


Figura 1: Schema flux a procesului de obtinere a biocombustibilului pentru aviatie din biomasa microalgala