



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00709

(22) Data de depozit: 06/11/2019

(41) Data publicării cererii:
29/05/2020 BOPI nr. 5/2020

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• CHIPURICI PETRE, STR.CIREȘULUI,
NR.5, AP.1, BUCUREȘTI, B, RO;

• CĂLINESCU IOAN, STR.GHIRLANDEI
NR.38, BL.D 1, SC.C, PARTER, AP.21,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• VÎNĂTORU MIRCEA, ALEEA MOINEȘTI
NR. 3, BL. 18, SC. 1, AP. 3, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DIACON AUREL, STR. SOLD. ENE
MODORAN NR. 6, BL. M94, SC. 1, ET. 2,
AP. 12, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• IGNAT NICOLETA DANIELA,
STR.AUREL BARANGA NR.124,
SAT VALEA VOIEVOZILOR, DB, RO

(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ESTERILOR METILICI
AI ACIZILOR GRAȘI DIN BIOMASĂ ALGALĂ UMEDĂ**

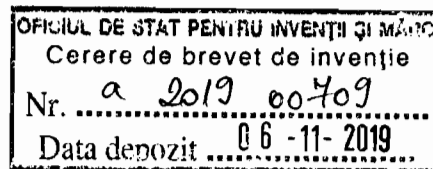
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui amestec de esteri metilici ai acizilor grași din biomasă algală umedă utilizat drept component de biocombustibil. Procedeu, conform invenției, constă în tratarea cu ultrasunete a biomasei algale de tip *Nannochloris sp.* cu o umiditate de 4...76% cu 2,2-dimetoxi propan (DMP), în raport molar apă/DMP de 1/1,1, în mediu acid, o putere de ultrasunete de 29...41 W pentru 10 mL, la temperatura de 0°C timp de 10 min, și apoi cu microunde la 110°C, presiune de 7...9 bar, timp de

30 min, separarea fazei solide prin centrifugare și apoi transesterificarea fazei lichide cu metanol generat in situ din reacția DMP cu apă, în cataliză alcalină, cu soluție de NaOH în alcool metilic 5...6% masic, la temperatura de 50...57°C, timp de 1 h, evaporarea solventului, rezultând un amestec de esteri metilici ai acizilor grași cu un randament de 93,5%.

Revendicări: 1
Figuri: 2





DESCRIERE

PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ESTERILOR METILICI AI ACIZILOR GRAȘI DIN BIOMASĂ ALGALĂ UMEDĂ

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui amestec de esteri metilici ai acizilor grași (FAME) prin transesterificarea directă a uleiului din biomasa algală în prezența unui agent chimic pentru eliminarea apei.

Scopul invenției este descrierea unui procedeu de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași (FAME) prin transesterificarea directă a uleiului din biomasa algală umedă, în prezența unui agent chimic pentru eliminarea apei. Procedeu folosește energia microundelor și a ultrasunetelor pentru creșterea randamentului de obținere a FAME.

Reacția de transesterificare cu alcoolii inferiori a diferitelor trigliceride (ulei de palmier, ulei de arahide, ulei de canola, ulei de soia, ulei de floarea-soarelui, ulei de rapiță, uleiuri vegetale uzate, uleiuri algale) este cunoscută în literatura de specialitate și a câștigat o atenție deosebită datorită utilizării sale pentru obținerea biodieselului. În această reacție reversibilă, 1 mol de trigliceride reacționează cu 3 moli de alcool pentru a produce un mol de glicerol și trei moli de esteri alchilici ai acizilor grași. Deoarece biodieselul este obținut prin utilizarea unei resurse naturale inepuizabile, cum ar fi biomasa, pentru a produce energie sub formă de combustibili lichizi, spre deosebire de cazul combustibililor fosili neregenerabili, acesta are potențialul de a atenua schimbările climatice și de a contribui la combaterea problemelor de mediu. [Yin, Xiao and Song, "Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent" *Energy Conversion and Management* (2008) 49: 908-912]

În prezent, biodieselul este produs prin reacția de transesterificare în cataliză omogenă și eterogenă. Catalizatorii omogeni, cum ar fi hidroxidul de sodiu și hidroxidul de potasiu, sunt utilizați pe scară largă. Acești catalizatori sunt sensibili la prezența acizilor grași liberi în uleiuri și, în consecință, determină scăderea randamentului în biodiesel, iar etape suplimentare de separare și purificare sunt necesare.

Utilizarea biomasei algale pentru obținerea de biocombustibili este cunoscută în literatura de specialitate. Algele sunt considerate a treia generație de materii prime pentru obținerea biocombustibililor. Unele tulpini de alge acumulează un conținut ridicat de lipide, din acest motiv pot fi folosite drept materie primă pentru producția de biocombustibili lichizi.

Sander et. al [Sander and Murthy, "Life cycle analysis of algae biodiesel" *The International Journal of Life Cycle Assessment* (2010) 15: 704-714] prezintă o analiză a ciclului de viață (LCA) detaliată în care sunt implicate procese convenționale de creștere, prelucrare și procesare a algelor pentru obținerea de biodiesel. Autorii identifică drept cel mai

Alina

mare consumator de energie, etapa de îndepărtare a apei din algele proaspăt colectate. Astfel, în scenariile prezentate în articol, autorii includ etape de îndepărtare a apei prin centrifugare sau utilizarea unei filtrări și presare urmate de uscare la soare (cu durate variabile) și uscare finală într-un uscător cu gaz.

Brevetul **RO 130351 B1** [Stepan, Velea, Oancea, Bombos, Vasilevici, Parvulescu, Blajan and Crucean, "Procedeu de obtinere a biocombustibilului pentru aviatie din biomasa microalgala" (2015) **RO 130351 B1: 1-9**] prezintă un procedeu de obținere a unui biocombustibili pentru aviație pornind de la biomasa microalgală, prin procesarea în sistem integrat a componentelor acesteia. Procedeu descris în acest brevet are la bază următoarele etape: (a) extracția uleiului algal cu ajutorul unui solvent; (b) separarea uleiului de solvent prin distilare; (c) esterificarea acizilor liberi din uleiul algal în cataliză acidă; (d) transesterificarea în cataliză alcalină; (e) separarea biodieselului de glicerină; (f) hidrogenarea esterilor obținuți; (g) hidrocracarea esterilor hidrogenați; (h) hidroxigenarea produșilor de hidrocracare; (i) hidroizomerizarea produsului.

Brevetul **US 8313648 B2** [Aniket, Consyantino and Sandip, "Methods of and System for producing Biofuels from algal oil" (2012) **US 8313648 B2**] oferă o metodă de producere a biocombustibililor care include deshidratarea celulelor algale, extragerea lipidelor neutre din biomasa algelor și esterificarea lipidelor neutre cu un alcool în prezența unui catalizator. De asemenea, metoda include și separarea unei fracții solubile în apă cuprinzând glicerina de o fracțiune insolubilă în apă ce conține esteri obținuți și distilarea sub vid a acestora pentru a obține o fracțiune de esteri cu 16 atomi de carbon sau mai puțin, o fracțiune de esteri cu peste 16 atomi de carbon și un reziduu care cuprinde carotenoide și acizi grași omega-3. Metoda cuprinde și etapa de hidroxigenarea a fracțiunilor de esteri distilate pentru obținerea de combustibili utilizați în benzine de aviație, sau pentru a obține un amestec de motorină.

Brevetul **US 8858657 B1** [Deng, Patil and Gude, "Direct conversion of algal biomass to biofuel" (2014) **US8858657B1: 31pp.**] prezintă un proces de conversie directă a algelor uscate în biodiesel sub iradiere cu microunde. Algele uscate sunt prelucrate direct și transformate în esteri metilici ai acizilor grași prin reacția biomasei algale cu metanol amestecat cu hidroxid de potasiu, sub iradiere cu microunde timp sub 10 minute. Biodieselul poate fi apoi reformat pentru a produce combustibili pentru aviație și alte produse cu valoare ridicată.

Brevetul **WO2014082143A1** [Gomes Aranda, Reyzez Cruz, Chenard Dias, Bacellar Mendes and Joao, "Hydroesterification process for producing biodiesel from wet microalgae biomass" (2014) **WO2014082143A1: 27pp.**] prezintă un proces de obținere directă a biodieselului din biomasa algală umedă. Acest proces constă într-o primă etapă de

hidroliză directă a biomasei algale umede la acizi grași și glicerină, urmată de esterificarea acizilor grași, în etapa următoare, în cataliză eterogenă.

Brevetul RO 130352 B1 [Oancea, Velea, Ilie and Stepan, "Tulpina de *Nannochloris sp.* pentru obținerea de biocombustibil pentru aviație" (2018) RO 130352 B1: 1-9] prezintă un procedeu pentru obținerea de biocombustibil pentru aviație folosind uleiul obținut din tulpina de *Nannochloris sp.*. Un alt brevet românesc RO 128691 B1 [Roman, Gog, Senila and Roman, "Procedeu de obținere a unui combustibil pentru motoare tip diesel" BOPI nr.5/2014 (2013) RO 128691 B1: 1-6] prezintă obținerea unui biocombustibil pentru motoare diesel utilizând ca materie primă uleiul de alge din specia *Nannochloropsis oculata*. Brevetul US 20130118061 A1 [Kang, Heo, Oh, Ju, Abu, Lee and Jung, "Method of extracting triglycerides or fatty acid methylesters from lipids of microalgae belonging to heterokontophyta or haptophyta and method of producing biodiesel using the extracts" (2013) US20130118061A1: 1-9] descrie obținerea de biodiesel prin transesterificarea în cataliză alcalină a uleiului, obținut prin extracție cu solvent din pulbere de alge din speciile *Nannochloropsis sp.*, *Heterokontophyta Isochrysis sp.*, *Scenedesmus sp.* și *Chlorella sp.*

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea unui amestec de esteri metilici ai acizilor grași, componenți ai biodieselului, direct din biomasă algală umedă din specia *Nannochloris sp.*

Procedeu de obținere a unui amestec de esteri metilici ai acizilor grași direct din biomasă algală umedă, conform invenției, constă în tratarea cu ultrasunete a biomasei algale *Nannochloris sp.* cu umiditate de 4...76 % împreună cu 2,2 – dimetoxi propan (DMP), în raport molar apă din biomasă: DMP = 1:1,1, în mediu acid, la o temperatură de 0 °C și o putere de ultrasunete cuprinsă între 29...41 W pentru un volum de 10 mL, timp de 10 minute, și apoi cu microunde la o temperatură de 110 °C, presiune 7...9 bar, timp de 30 minute, separarea fazei solide prin centrifugare urmată de transesterificare cu metanol generat *in situ* din reacția 2,2 – dimetoxi propanului cu apa (fig. 1) sau adăugat suplimentar în cazul în care umiditatea biomasei algale este scăzută, în cataliză alcalină cu soluție 5...6% (masic) de NaOH în alcool metilic, la o temperatură de 50...57 °C, și apoi separarea solventului prin evaporare urmată de analiza GC a produsului obținut.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Amestecul de esteri metilici ai acizilor grași se obține din surse regenerabile;
- Metanolul folosit în reacția de transesterificare este generat *in situ* din reacția reacția 2,2 – dimetoxi propanului cu apa din biomasă algală umedă;

- Prin acțiunea combinată a ultrasunetelor și microundelor se obține eliberarea uleiului din celulele algelor și creșterea randamentului de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași;
- Prin eliminarea operației fizice de uscare a biomasei algale umede cât și a celei de extracție și separare a uleiului algal se simplifică procedeul clasic de obținere a biodieselului din biomasa algală;

În continuare se dau 4 exemple de realizare a invenției, în legătură și cu figurile 1 și 2, care prezintă:

➤ Figura 1 prezintă reacțiile chimice care au loc pe parcursul desfășurării procesului. Astfel, reacția (1) este cea dintre 2,2 – dimetoxi propan și apa din biomasa algală umedă cu generare de metanol, iar reacțiile (2) și (3) sunt reacțiile de esterificare a acizilor grași liberi și de transesterificare a trigliceridelor în cataliză alcalină.

➤ Figura 2 prezintă schema procesului tehnologic de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași, din biomasa algală umedă, prin tratament cu DMP în prezență de ultrasunete și microunde, urmată de transesterificarea în cataliză bazică. Procedeul cuprinde următoarele etape: tratament cu US și MW pentru eliminarea apei din biomasa algală umedă în prezența 2,2-dimetoxi propan în mediu acid, separarea biomasei algale (faza solidă), transesterificarea trigliceridelor în cataliză alcalină, urmată de separarea solventului de amestecul de esteri metilici ai acizilor grași.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele obținute în diferite exemple de realizare a invenției.

Exemplu 1

În reactorul de pretratament s-a introdus “m” g biomasa algală umedă din specia *Nannochloris sp.*, cu “V” mL DMP și 2-3 picături de soluție de acid sulfuric. Volumul “V” de DMP introdus în reactor a fost calculat funcție umiditatea biomasei algale astfel încât să se asigure un raport molar DMP/H₂O de 1.1/1.

Amestecul a fost supus, timp de 10 min, unui tratament cu ultrasunete la o putere de 29...41 W pentru un volum de 10 mL, la temperatura de 0 °C. Apoi, amestecul a fost supus tratamentului cu microunde, timp de 30 min, la temperatura de 110 °C, presiune 7 bar. Puterea de microunde aplicată amestecului a fost ajustată astfel încât să se mențină constantă temperatura la care se realizează tratamentul.

După finalizarea timpului de tratament, se separă faza solidă de faza lichidă prin centrifugare la 6000 rpm timp de 5 min. La faza lichidă se adaugă catalizatorul necesar etapei de transesterificare, soluție de NaOH 5...6% (masic) în metanol, și apoi amestecul este lăsat să

reacționeze la 55...57 °C, timp de 1 h, agitare 800 rpm. În continuare, amestecul de reacție este supus evaporării sub vid pentru îndepărtarea solventului și apoi analizei GC. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1, Exp. 1 și Exp.2.

Exemplu 2

Se repetă experimentele 1 și 2 cu modificarea următoare. Se elimină etapa de tratament cu microunde. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1, Exp.3 și Exp. 4.

Exemplu 3

Se repetă experimentele 1 și 2 cu modificarea următoare. Se elimină etapa de tratament cu ultrasunete. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1, Exp. 5 și Exp. 6.

Exemplu 4

Se repetă experimentele 1 și 2 cu modificarea următoare. Se elimină acțiunea ultrasunetelor și microundelor din etapa de tratament, dar se păstrează profilul de temperatură și timp pentru etapele de tratament I și II. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1, Exp. 7 și 8.

Tabel 1. Condiții de reacție și rezultate obținute la obținerea esterilor metilici ai acizilor grași din biomasa algală umedă

Exp.	m, masă biomasa umeda, g	Umiditate, %	V, volum DMP, mL	Tratament I			Tratament II			% FAME/ biomasa uscată	Randament %	
				T, °C	t, min	Putere US, W	T, °C	P, bar	t, min			Putere MW, W
1	1.579	76.00	9	0	30	38-39	110	7	30	50-55	7.48	93.5
2		4.25	0.2	0	10	38-40	110	9	30	50-55	7.20	90
3	1.3679	76.00	7.8	0	10	39-41	-	-	-	-	4.46	55.8
4		4.25	0.2	0	10	38-40	-	-	-	-	2.68	33.5
5	0.7827	76.00	4.5	-	-	-	110	4-5	30	50-55	4.82	60.3
6		4.25	0.2	-	-	-	110	9	30	50-55	2.81	35.1
7	1.579	76.00	9	0	10	0	110	9	30	0	5.93	74.1
8		4.25	0.2	0	10	0	110	9	30	0	3.95	49.4

REVENDICARE

Procedeu de obținere a unui amestec de esteri metilici ai acizilor grași din biomasa algală umedă, **caracterizat prin aceea că** realizează tratarea directă a biomasei algale umede cu 2,2 – dimetoxi propan (DMP), raport molar apă/DMP = 1/1.1, în mediu acid, în prezența ultrasunetelor, 29...41 W pentru 10 mL, la temperatura de 0 °C, timp de 10 min, urmat de tratament la MW la 110 °C, presiune de 7...9 bar, timp de 1 h, urmat de separarea fazei solide prin centrifugare și apoi transesterificare fazei lichide cu metanol generat in situ din reacția DMP cu apa, în cataliză alcalină, soluție NaOH în MeOH 5...6% (masic), la temperatura de 50...57 °C, timp de 1 h, evaporarea solventului și analiza GC a amestecului obținut.

DESENE

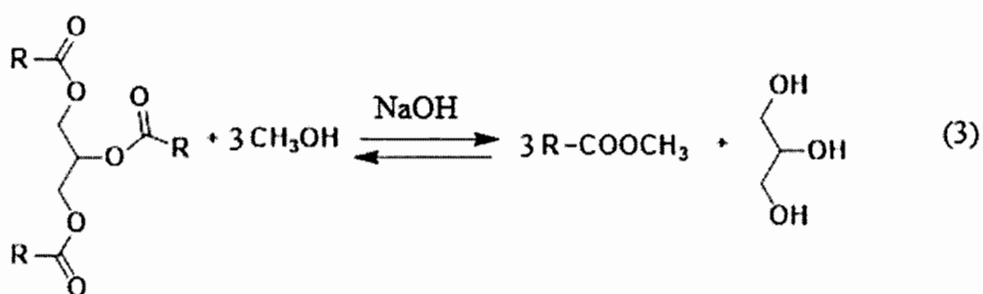
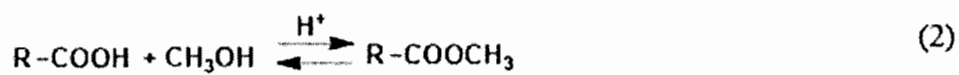
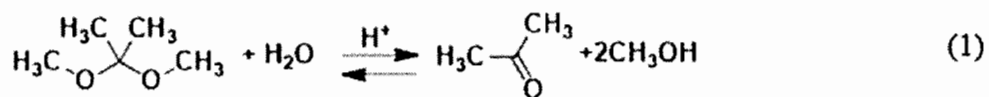


Figura 1. Schema reacțiilor care au loc

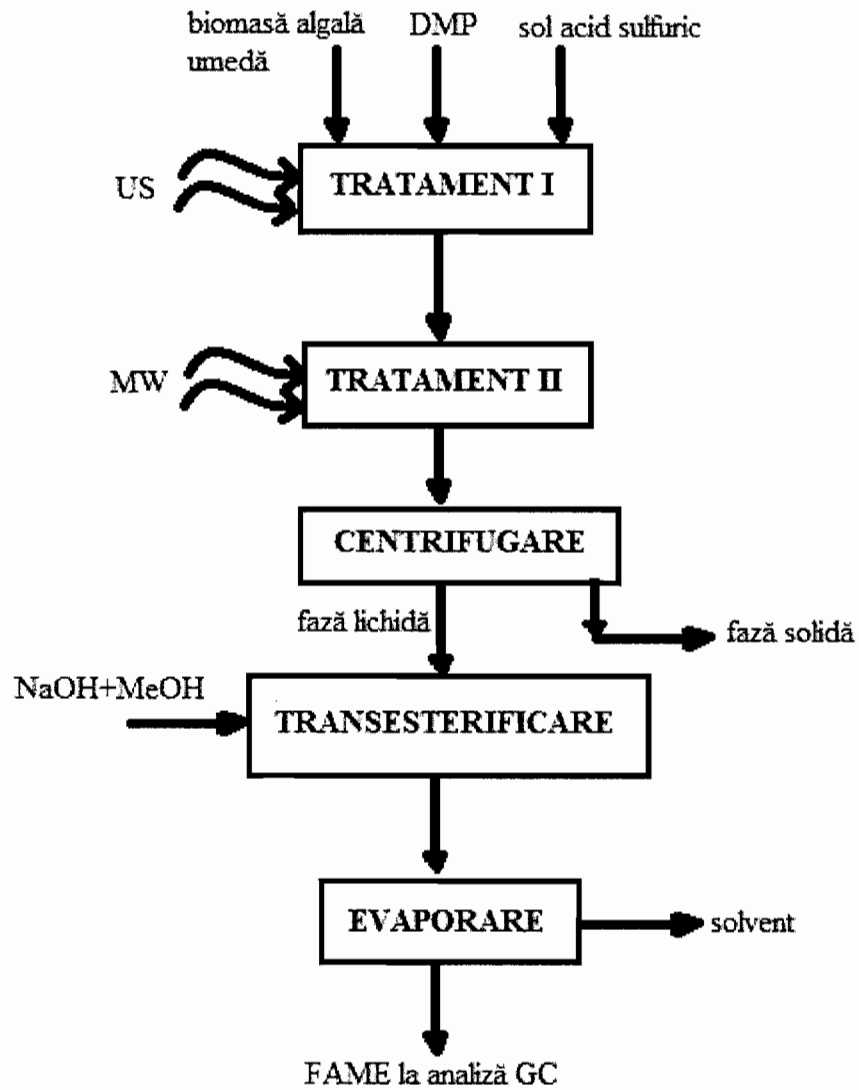


Figura 2. Schema operațiilor procedurii de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași din biomasă algală umedă