



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00709**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2021** BOPI nr. **6/2021**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**MARTINEZ-GUERRA, GUDE, MONDALA,
HOLMES, HEERNANDEZ, "MICROWAVE
AND ULTRASOUND ENHANCED
EXTRACTIVE- TRANSESTERIFICATION
OF ALGAL LIPIDS", APPLIED ENERGY,
VOL. 129, PP. 354-363, 2014; SUGANYA,
KASIRAJAN, RENGANATHAN,
"ULTRASOUND- ENHANCED RAPID IN
SITU TRANSESTERIFICATION OF MARINE
MACROALGAE ENTEROMORPHA
COMPRESSA FOR BIODIESEL
PRODUCTION", BIOSOURCE
TECHNOLOGY, VOL. 156,
PP. 283-290, 2014**

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



RO 134128 B1

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

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

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

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

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

28 Sander et. al [Sander and Murthy, "Life cycle analysis of algae biodiesel" **The
29 International Journal of Life Cycle Assessment, (2010), 15: 704-714**] prezintă o analiză
30 a ciclului de viață (LCA) detaliată în care sunt implicate procese convenționale de creștere,
31 prelucrare și procesare a algelor pentru obținerea de biodiesel. Autorii identifică drept cel mai
32 mare consumator de energie, etapa de îndepărtare a apei din algele proaspăt colectate.
33 Astfel, în scenariile prezentate în articol, autorii includ etape de îndepărtare a apei prin centri-
34 fugare sau utilizarea unei filtrări și presare urmate de uscare la soare (cu durate variabile)
35 și uscare finală într-un uscător cu gaz.

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

46 Brevetul **US 8313648 B2** [Aniket, Consyantino and Sandip, "Methods of and
47 **System for producing Biofuels from algal oil" (2012) US 8313648 B2**] oferă o metodă de
48 producere a biocombustibililor care include deshidratarea celulelor algale, extragerea
49 lipidelor neutre din biomasa algelor și esterificarea lipidelor neutre cu un alcool în prezența

RO 134128 B1

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 hidrodeoxigenarea 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), US 8858657 B1: 31 pp.]** 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 min. Biodieselul poate fi apoi reformat pentru a produce combustibili pentru aviație și alte produse cu valoare ridicată.

Brevetul **WO 2014082143 A1 [Gomes Aranda, Reycez Cruz, Chenard Dias, Bace Ilar Mendes and Joao, "Hydroesterification process for producing biodiesel from wet microalgae biomass", (2014), WO 2014082143 A1: 27 pp.]** prezintă un proces de obținere directă a biodieselului din biomasă 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), US 20130118061 A1: 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.

În articolul *Microwave and ultrasound enhanced extractive-transesterification of algal lipids*, de Edith Martinez-Guerra ș.a., **[Martinez-Guerra, Gude, Mondala, Holmes, Heernandez, "Microwave and ultrasound enhanced extractive-transesterification of algal lipids", Applied Energy, (2014), 129:354-363]** se face o comparație între eficiența transesterificării în prezență de ultrasunete sau microunde, iar în articolul *Ultrasound-enhanced rapid in situ transesterification of marine macroalgae Enteromorpha compressa for biodiesel production*, de Tamilarasan Suganya ș.a., **[Suganya, Kasirajan, Renganathan, "Ultrasound-enhanced rapid in situ transesterification of marine macroalgae Enteromorpha compressa for biodiesel production", Bioresource Technology, (2014), 156:283-290]**, se prezintă transesterificarea *in situ* în prezență de ultrasunete a algelor marine.

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.

RO 134128 B1

1 Procedul de obținere a unui amestec de esteri metilici ai acizilor grași direct din
 2 biomasă algală umedă, conform invenției, constă în tratarea cu ultrasunete a biomasei algale
 3 *Nannochloris sp.* cu umiditate de 4...76% împreună cu 2,2-dimetoxi propan (DMP), în raport
 4 molar apă din biomasă: DMP = 1:1,1, în mediu acid, la o temperatură de 0°C și o putere de
 5 ultrasunete cuprinsă între 29...41 W pentru un volum de 10 mL, timp de 10 min, și apoi cu
 6 microunde la o temperatură de 110°C, presiune 7...9 bar, timp de 30 min, separarea fazei
 7 solide prin centrifugare urmată de transesterificare cu metanol generat *in situ* din reacția
 8 2,2-dimetoxi propanului cu apă (fig. 1) sau adăugat suplimentar în cazul în care umiditatea
 9 biomasei algale este scăzută, în cataliză alcalină cu soluție 5...6% (masic) de NaOH în alcool
 10 metilic, la o temperatură de 50...57°C, și apoi separarea solventului prin evaporare. Cantita-
 11 tea de FAME obținută este corespunzătoare unui randament de transformare a uleiului algal
 12 în biodiesel de peste 93% în cele mai bune condiții de tratament cu ultrasunete și cu micro-
 13 unde iar FAME obținut îndeplinește cerințele standardului BS EN 14214:2012 + A2:2019.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- 15 - amestecul de esteri metilici ai acizilor grași se obține din surse regenerabile;
- 16 - metanolul folosit în reacția de transesterificare este generat in situ din reacția reacția
- 17 2,2-dimetoxi propanului cu apa din biomasa algală umedă;
- 18 - prin acțiunea combinată a ultrasunetelor și microundelor se obține eliberarea uleiului
- 19 din celulele algelor și creșterea randamentului de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași;
- 20 - prin eliminarea operației fizice de uscare a biomasei algale umede cât și a celei de
- 21 extracție și separare a uleiului algal se simplifică procedeul clasic de obținere a biodieselului
- 22 din biomasa algală.

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

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

29 - fig. 2, prezintă schema procesului tehnologic de obținere a esterilor metilici ai aci-
 30 zilor grași, din biomasa algală umedă, prin tratament cu DMP în prezență de ultrasunete și
 31 microunde, urmată de transesterificarea în cataliză bazică. Procedeul cuprinde următoarele
 32 etape: tratament cu US și MW pentru eliminarea apei din biomasa algală umedă în prezența
 33 2,2-dimetoxi propan în mediu acid, separarea biomasei algale (faza solidă), transesterifica-
 34 rea trigliceridelor în cataliză alcalină, urmată de separarea solventului de amestecul de esteri
 35 metilici ai acizilor grași.

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

39 *Condiții de reacție și rezultate obținute la obținerea esterilor metilici ai acizilor*
 40 *grași din biomasa algală umedă*

41 *Tabelul 1*

Exp.	m, masă biomasa umeda, g	Umiditate, %	V, volum DMP, mL	Tratament I			Tratament II				% FAME/ bio- masa uscată	Randa- ment %	
				T, °C	t, min	Putere US, W	T, °C	P, bar	t, min	Putere MW, W			
1	Cu US	1579	7600	9	0	30	38-39	110	7	30	50-55	748	93,5
2	și MW	6115	425	2	0	10	38-40	110	9	30	50-55	720	90
3	Fără	13679	7600	78	0	10	39-41	-	-	-	-	446	558
4	MW	6116	425	2	0	10	38-40	-	-	-	-	268	335

Tabelul 1 (continuare)

Exp.	m, masă biomasa umeda, g	Umiditate, %	V, volum DMP, mL	Tratament I			Tratament II				% FAME/ biomasa uscată	Randa-ment %	
				T, °C	t, min	Putere US, W	T, °C	P, bar	t, min	Putere MW, W			
6		6119	425	2	-	-	-	110	9	30	50-55	281	351
7	Convențional fără trata-	1579	7600	9	0	10	0	110	9	30	0	593	741
8	men-tele cu US și MW	6115	425	2	0	10	0	110	9	30	0	395	494

Exemplul 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, experimentul 1 și experimentul 2. Proprietățile FAME obținute în experimentul 1 și experimentul 2 au fost: indicele de saponificare (191,7 mg KOH/g) și indicele de iod (99,3 g I₂/100 g). Funcție de aceste valori se pot estima proprietățile specifice biodieselului, respectiv cifra cetanică (52,4) și căldura de ardere superioară (40,08 MJ/kg), conform metodologiei descrise în articolul [Folayan, Anawe, Aladejare and Ayeni, "*Experimental investigației) of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lainic oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oii biomass*", *Energy Reports*, (2019), 5: 793-806]. Aceste valori confirmă calitatea bună a biodieselului obținut, conform standardului [European Committee for Standardization, *Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heatng applications - Requirements and test methods BS EN 14214:2012 + A2:2019, 2019*].

Exemplul 2

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

RO 134128 B1

1 **Exemplul 3**

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

5 **Exemplul 4**

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

RO 134128 B1

Revendicare

1

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, raport molar apă/dimetoxi propan de 1/1,1, în mediu acid, în prezența ultrasunetelor, 29...41 W pentru 10 mL, la o temperatură de 0°C, timp de 10 min, urmată de tratament la microunde la o temperatură de 110°C, o presiune de 7...9 bar, timp de 1 h, urmată de separarea fazei solide prin centrifugare și apoi transesterificarea fazei lichide cu metanol generat *in situ* din reacția 2,2-dimetoxi propan cu apă, în cataliză alcalină, soluție NaOH în MeOH 5...6% procent masic, la o temperatură de 50...57°C, timp de 1 h, iar după evaporarea solventului, produsul rezultat prezintă o cifră cetanică de 52,4 și o căldură de ardere superioară de 40,8 MJ/kg fiind obținut cu un randament de transformare a uleiului conținut în masa algală de peste 93%.

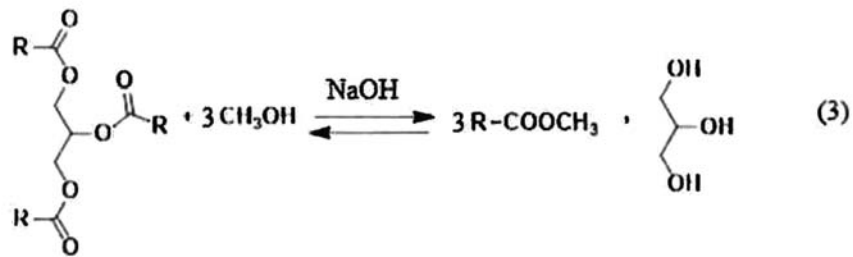
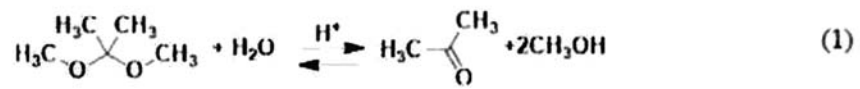


Fig. 1

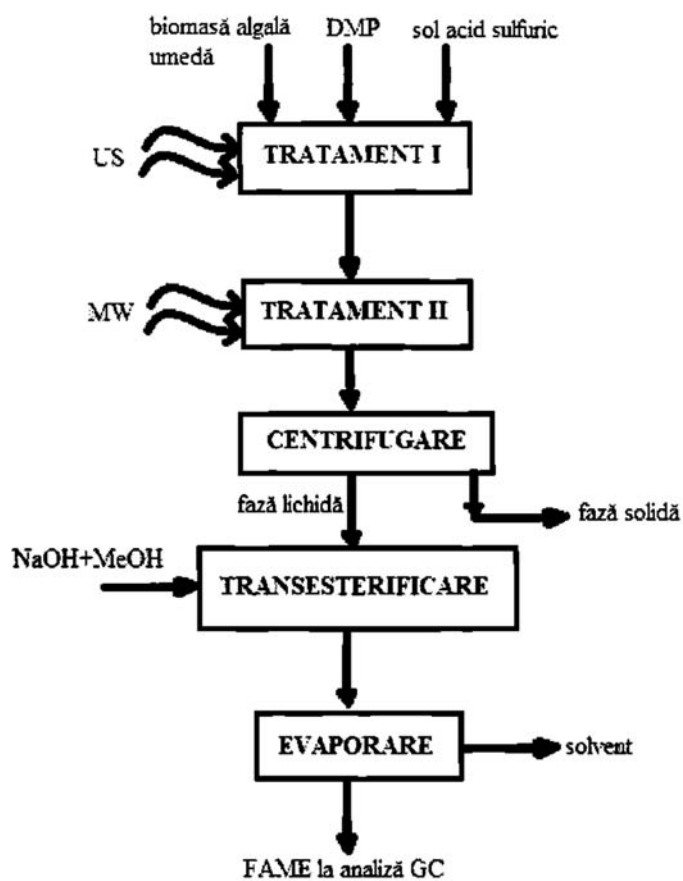


Fig. 2

