



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00875**

(22) Data de depozit: **21/11/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/09/2017** BOPI nr. **9/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2015 BOPI nr. **6/2015**

(73) Titular:

- **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 S.R.L., STR.CARPAȚI NR.8, MEDIAȘ, SB, RO**

(72) Inventatori:

- **STEPAN EMIL, BD.TIMIȘOARA NR.49, BL.Cc 6, 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, ET.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, MEDIAȘ, SB, RO;**
- **CRUCEAN AUGUSTIN CONSTANTIN, STR.CUZA VODĂ NR.4, MEDIAȘ, SB, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2013/0102818 A1; RO 128691 B1

(54)

PROCEDU DE OBTINERE A BIOCOMBUSTIBILULUI PENTRU AVIAȚIE DIN BIOMASĂ MICROALGALĂ

Examinator: **ing. ANCA MARINA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 130351 B1

RO 130351 B1

Invenția se referă la un procedeu de obținere a biocombustibilului pentru aviație din biomasa microalgală, prin procesarea în sistem integrat a componentelor acesteia.

Se cunosc numeroase procedee de obținere a biocombustibililor din alge.

WO 2013052598 descrie o metodă de producere a biocombustibililor, care cuprinde:

i) deshidratarea suspensiei de alge în scopul obținerii unei biomase umede; b) adăugarea unei prime cantități de etanol în raport de 1:1 față de biomasă, pentru a genera o fracțiune lichidă, conținând proteine, și o fracțiune de biomasă solidă; c) separarea fracțiunilor; d) tratarea fracțiunii solide cu etanol în raport de 1:1, pentru a genera o fracțiune lichidă, conținând lipide polare, și o fracțiune solidă; e) separarea fracțiunilor; f) tratarea fracțiunii solide cu a treia cantitate de etanol, în raport de 1:1, pentru a genera o fracțiune lichidă, conținând lipide neutre, și o fracțiune solidă, conținând carbohidrați și alge intacte; e) separarea fracțiunilor, caracterizate prin aceea că prima fracțiune lichidă are o concentrație în proteine mai mare decât cea de-a doua și a treia fracțiune, a doua fracțiune lichidă are o concentrație în lipide polare mai mare decât prima și a treia fracțiune, iar a treia fracțiune are o concentrație în lipide neutre mai mare decât prima și a doua fracțiune; h) esterificarea și transesterificarea simultană a lipidelor neutre, cu un catalizator pe bază de enzime, în prezența unui alcool, pentru a produce ape glicerinoase și esteri combustibili; i) separarea acestora; j) distilarea esterilor sub vid, pentru a obține o fracție esterică cu mai puțin de 16 atomi de carbon, a uneia cu mai mult de 16 atomi de carbon și a unui reziduu care conține carotenoide și acizi grași polinesaturați omega-3; k) hidroxigenarea fracției esterice cu mai puțin de 16 atomi de carbon pentru a se obține combustibil pentru aviație, utilizarea fracției esterice cu mai mult de 16 atomi de carbon drept biocarburant diesel și reformarea hidrocarburilor ușoare în scopul obținerii hidrogenului.

Procedeul prezintă dezavantaje legate de utilizarea exclusivă a fracțiunii bogate în lipide neutre la obținerea biocarburanților. Separarea, prin distilare la temperaturi ridicate și vid înaintat, a esterilor în fracții cu mai puțin și, respectiv, mai mult de 16 atomi de carbon necesită consumuri energetice ridicate.

WO 2011146277 descrie o metodă de producere a unor hidrocarburi parafinice din biomasă algală ca atare, biomasă algală reziduală, sau fracție lipidică neutră, extrasă din biomasa algală, cuprinzând etapele: a) hidrogenoliza biomasei algale, rezultând un ulei pe bază de lipide parțial deoxigenate; b) deoxigenarea substanțială a lipidelor parțial deoxigenate din prima etapă. Etapa întâi (a) se realizează la presiuni de 100...300 psig, preferabil la 200 psig, temperaturi de 200...400°C, preferabil la 320°C, timp de reacție de 60...200 min, preferabil 120 min, utilizând un catalizator 1% Pd/carbon, în cantitate de 0,5...2,5% față de biomasa algală, randamentul de transformare fiind de circa 40%. Etapa a doua (b) se realizează la presiuni de 900...1300 psig, la temperaturi de 280...320°C, timp de reacție de 1...5 h, utilizând un catalizator de tip HCT, în cantitate de 5...10 g/130 ml ulei.

Procedeul prezintă dezavantaje legate de utilizarea la obținerea biocarburanților, exclusiv a fracțiunii bogate în trigliceride ale acizilor grași, din componenta biomasei algale.

US 8039682 descrie un procedeu pentru producerea unor hidrocarburi cu puncte de fierbere în intervalul combustibililor de aviație, din surse regenerabile, printre care se distinge și uleiul algal. Procedeul cuprinde: a) hidrogenarea, deoxigenarea, izomerizarea, și hidrocracarea selectivă a materiilor grase, în prezența hidrogenului și a unui catalizator multifuncțional sau a unui set de catalizatori având funcții de hidrogenare, deoxigenare, izomerizare și hidrocracare selectivă, din reacție rezultând apă, oxizi de carbon, hidrocarburi ușoare gazoase, hidrogen și hidrocarburi parafinice, în cazul în care deoxigenarea se realizează cel puțin prin hidroxigenare; b) separarea apei, a oxizilor de carbon, a hidrocarburilor ușoare gazoase și a hidrogenului din efluentul de reacție, de hidrocarburile parafinice; c) separarea

RO 130351 B1

hidrocarburilor parafinice, rezultând hidrocarburi cu puncte de fierbere în intervalul caracteristic combustibililor de aviație; un flux de vârf conținând hidrocarburi naftenice și un flux de blaz având componente cu puncte de fierbere mai mari decât intervalul de fierbere al combustibililor de aviație; d) recircularea unei porțiuni din fluxul de blaz în zona de reacție, astfel că raportul în volume dintre recirculat și alimentare să fie în intervalul de la 0,1:1 la aproximativ 8:1; e) recuperarea fluxului de produs format din hidrocarburi. Catalizatorul multifuncțional sau setul de catalizatori utilizați în proces, conține componente alese din grupul de metale nobile, sulfuri de metale, zeoliți, oxizi de siliciu-aluminiu necristalini, și oxizi de aluminiu.

Procedeul prezintă dezavantaje legate de utilizarea la obținerea biocarburanților, exclusiv a fracțiunii bogate în trigliceride ale acizilor grași, din componenta biomasei algale.

În documentul **US 2013/0102818 A1**, se prezintă procedee pentru conversia directă a biomasei lipidice la combustibili. În particular, se prezintă un procedeu pentru conversia directă a grăsimilor animale ca înlocuitor pentru combustibilii de transport derivați din petrol. Metoda cuprinde etapele de hidroliză a biomasei lipidice pentru a forma acizi grași liberi, deoxigenarea catalitică a aciziilor grași liberi pentru a forma n-alcani și reformarea a cel puțin unei părți din n-alcani într-un amestec de compuși cu lungimea corectă a lanțului. Produsul obținut cuprinde amestecuri de compuși de hidrocarburi selectate din grupul constând din n-alcani, izoalcani, aromatice, cicloalcani și combinații ale acestora.

De asemenea, în **RO 128691 B1**, se dezvăluie un procedeu pentru obținerea unui combustibil biodiesel. Procedeul constă din extragerea, din alge sub formă de pudră, a uleiului, cu hexan la o temperatură de 70...75°C, timp de 6...8 h, după care, la uleiul de alge, dizolvat în hexan, se adaugă metanol, conținând 5...10% acid sulfuric, și amestecul se termostatează la 50...55°C, timp de 1...2 h, și apoi se tratează cu o soluție de metoxid de sodiu în metanol 20...25%, la pH 10...13, se termostatează la 50...55°C, timp de 1...2 h, fazele se separă și stratul superior, conținând esterii metilici ai acizilor grași din alge, se purifică prin distilare-spălare-uscare, rezultând un combustibil având un conținut de minimum 97% ester metilici.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea atât a unei anumite succesiuni de tratamente și operații, cât și a condițiilor și mijloacelor tehnice necesare obținerii cu randamente superioare, prin procesare în sistem integrat, atât a componentelor lipidice, cât și a celor polizaharidice ale biomasei microalgale, în vederea obținerii biocombustibilului pentru aviație.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că biomasa microalgală cu conținut de substanță uscată 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 separă prin centrifugare biomasa delipidizată de soluția de ulei microalgal, din care se îndepărtează prin distilare solventul de extracție, uleiul microalgal se tratează cu metanol în proporție de 44,34...54,32% în greutate față de uleiul microalgal și cu un catalizator solid superacid în proporție de 5...6% în greutate față de uleiul microalgal, masa de reacție se menține sub agitare la temperaturi la care apa rezultată din esterificarea acizilor grași, se separă de metanol într-o coloană de rectificare fiind îndepărtată, iar metanolul este recirculat, până când indicele de aciditate scade sub valoarea de 1 mg KOH/g, se îndepărtează catalizatorul solid superacid prin filtrare, iar filtratul se tratează sub agitare cu oxid de calciu, luat în proporție de 6% în greutate față de uleiul microalgal, menținându-se temperatura de transesterificare la 65...70°C, timp de 3 h, se îndepărtează prin filtrare oxidul de calciu, iar din filtrat se separă prin decantare glicerina brută 1 de esterii metilici ai acizilor grași bruti 1,

care se tratează, în continuare, sub agitare cu oxid de calciu, luat în proporție de 3% în greutate față de uleiul microalgal, menținându-se temperatura la 65...70°C, timp de 1 h, se îndepărtează prin filtrare oxidul de calciu, iar din filtrat se separă prin decantare glicerina brută 2 de esterii metilici ai acizilor grași bruți 2, se amestecă glicerina brută 1 cu glicerina brută 2, se îndepărtează metanolul prin distilare, glicerina rezultată se recirculă în procesul de cultivare mixotrofică a microalgelor, fiind utilizată ca sursă de carbon, biomasa anterior delipidizată se tratează sub agitare cu acid clorhidric 37%, iar 5-(clormetil)furfuralul obținut se extrage în toluen, se separă prin decantare extractul toluenic de soluția apoasă de hidrolizate proteinice, care, după purificare, se vor recicla în procesul de cultivare mixotrofă a microalgelor, ca sursă de azot, se îndepărtează prin distilare toluenul din soluția de 5-(clormetil)furfural, care se tratează apoi cu metanol la temperatura ambiantă, obținându-se după îndepărtarea excesului de metanol, 5-(metoximetil)furfural, care se condensează cu acetona, în raport volumetric de 2:1, în prezență de NaOH drept catalizator, rezultând un condensat aldolic, care se amestecă cu produsul de reacție al esterilor metilici ai acizilor grași, anterior preparați, după ce aceștia au fost hidrogenați pe un catalizator de tip Cr-Cu-Ba la temperatura de 180...280°C, presiunea de 30...200 atm, viteza volumară a esterilor metilici ai acizilor grași de 0,10...0,75 h⁻¹, raport volumetric H₂/esteri metilici de 100...5000 ml/ml, apoi hidrocracați pe un catalizator de CO-Mo/γAl₂O₃, la temperatura de 325...425°C, presiunea de 20...90 atm, viteza volumară a lichidului de 0,1...0,9 h⁻¹, raport volumetric H₂/materie primă de 500...3500 ml/ml, amestecul de condensat aldolic și esteri hidrogenați și hidrocracați fiind supus unui proces de hidrodeoxigenare pe un catalizator granulat de W-Mo/Al₂O₃, la temperatura de 300...380°C, presiunea de 20...800 atm, viteza volumară a amestecului lichid de 0,1...0,8 h⁻¹, raport volumetric H₂/amestec lichid de 500...4000 ml/ml, și apoi hidroizomerizat pe un catalizator de 0,1...1% Pt depus pe un suport mezoporos cu o concentrație a centrilor acizi tari de 0,04...0,18 eq./g, o concentrație a centrilor acizi de tărie medie de 0,06...0,2 eq./g și o concentrație a centrilor acizi slabi de 0,1...0,3 eq./g, la temperatura de 300...370°C, presiunea de 15...50 atm, viteză volumară a amestecului de reacție de 0,1...1,5 h⁻¹, raport volumetric H₂/amestec lichid de 500...2500 ml/ml, rezultând un amestec de n/izoalcani, din care se separă prin rectificare fracția cu intervalul de fierbere 145...275°C, obținându-se biocarburantul pentru aviație.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- realizează un procedeu economic viabil, prin procesarea în sistem integrat a componentelor principali ai biomasei microalgale;
- asigură transformarea în biocombustibil pentru aviație, atât a uleiului microalgal, cât și a polizaharidelor componente ale biomasei microalgale;
- realizează valorificarea fracției proteinice din biomasa algală, sub formă de hidrolizate proteinice, care se vor recicla în procesul de cultivare mixotrofă a microalgelor, ca sursă de azot, sau se vor utiliza ca îngrășămintă foliare cu azot pentru plante;
- realizează reciclarea în procesul de cultivare mixotrofă a microalgelor, a glicerinei rezultate ca produs secundar din procesarea uleiului microalgal, ca sursă de carbon;

Se dau, în continuare, 2 exemple de realizare a invenției, în conformitate cu figura: Schema flux a procesului de obținere a biocombustibilului pentru aviație din biomasa microalgală.

Exemplul 1

20000 g biomasă microalgală cu un conținut de substanță uscată de 21,43% se introduc într-un extractor cu ultrasunete, împreună cu 20000 g solvent format dintr-un amestec de hexan cu metanol în raport gravimetric de 4:1, efectuându-se extracția uleiului microalgal la 67...69°C. Se separă, prin centrifugare, soluția de ulei microalgal de biomasa delipidizată. Se repetă operația de extracție în aceleași condiții. Se îndepărtează prin distilare solventul

RO 130351 B1

de extracție, care se poate reutiliza. Se obțin 1112 g ulei microalgal algal cu indicele de saponificare 190,45 mg KOH/g și indicele de aciditate 113,22 mg KOH/g, care se tratează cu 604 g metanol și 56 g catalizator solid superacid de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, sub agitare, la 65...70°C. Apa de reacție rezultată din esterificarea acizilor grași, se separă de metanol într-o coloană de rectificare, fiind îndepărtată, iar metanolul este recirculat, până când indicele de aciditate al masei de reacție scade sub valoarea de 1 mg KOH/g. Se filtrează catalizatorul solid superacid, putând fi reutilizat la șarjele următoare. Filtratul se tratează sub agitare cu 67 g oxid de calciu, menținându-se la 65...70°C timp de 3 h. Se filtrează oxidul de calciu și se separă prin decantare 428 g glicerină brută 1 de concentrație 20,76% de esterii metilici ai acizilor grași bruți 1, care se tratează, în continuare, sub agitare cu 33 g oxid de calciu, menținându-se la 65...70°C timp de 1 h. Se filtrează oxidul de calciu și se separă prin decantare 94 g glicerină brută 2 de concentrație 22,14%, de esterii metilici ai acizilor grași bruți 2. Se amestecă glicerina brută 1 cu glicerina brută 2 și se îndepărtează metanolul prin distilare, întâi la presiune atmosferică, apoi la vid. Glicerina rezultată se recirculă în procesul de cultivare mixotrofică a microalgelor, fiind utilizată ca sursă de carbon. Se obțin 1107 g esterii metilici ai acizilor grași cu compoziția în acizi grași, conform tabelului 1. Biomasa delipidizată în cantitate de 18800 g se tratează sub agitare cu acid clorhidric 37% și cu toluen la reflux, iar 5-(clormetil)furfuralul rezultat se extrage în toluen. Se separă, prin decantare, extractul toluenic de soluția apoasă de hidrolizate proteice, care, după purificare, se vor recicla în procesul de cultivare mixotrofă a microalgelor, ca sursă de azot, sau se vor utiliza ca îngrășăminte foliare cu azot pentru plante. Se îndepărtează, prin distilare, toluenul din soluția de 5-(clormetil)furfural, care se tratează apoi cu metanol la temperatura ambiantă, obținându-se 646 g 5-(metoximetil)furfural, după îndepărtarea excesului de metanol. 5-(metoximetil)furfuralul se tratează cu 134 g acetonă, în prezență de NaOH drept catalizator, obținându-se 580 g condensat aldolic. Esterii metilici ai acizilor grași, anterior preparați, sunt introduși într-un reactor de hidrogenare în flux continuu de tip Parr, încărcat cu catalizator de tip Cr-Cu-Ba cu o concentrație de centri acizi tari de 0,11 eq./g, o concentrație de centri acizi de tărie medie de 0,073 eq./g și o concentrație de centri acizi slabi de 0,17 eq./g, activat în curent de hidrogen la temperatura de 310°C pe o durată de 5 h. Procesul de hidrogenare a esterilor metilici ai acizilor grași s-a realizat la temperatura de 240°C, presiunea de 100 atm, viteza volumară a esterilor metilici ai acizilor grași de 0,15 h⁻¹, raport volumetric H₂/esterii metilici de 500 ml/ml, conversia materiei prime fiind de 98,8%, randamentul în alcooli de 92,15%. Amestecul rezultat este introdus într-un reactor de hidrocracare în flux continuu, încărcat cu catalizator de Co-Mo/γAl₂O₃, cu o concentrație a centrilor acizi tari de 0,23 eq./g, o concentrație a centrilor acizi de tărie medie de 0,24 eq./g, și o concentrație a centrilor acizi slabi de 0,46 eq./g, activat în curent de hidrogen la temperatura de 450°C pe o durată de 5 h. Procesul de hidrocracare a amestecului lichid s-a realizat la temperatura de 385°C, presiunea de 50 atm, viteza volumară a lichidului de 0,2 h⁻¹, raportul volumetric H₂/materie primă de 1500 ml/ml, conversia materiei prime fiind de 95,6%, randamentul în hidrocarburi C₉-C₁₈ de 90,4%, din care randamentul în hidrocarburi monoramificate de 31,7%. Se amestecă 1107 g produs de hidrocracare cu 580 g condensat aldolic, amestecul fiind introdus într-un reactor de hidroxigenare în flux continuu încărcat cu catalizator granulat de W-Mo/γAl₂O₃, cu o concentrație a centrilor acizi tari de 0,21 eq./g, o concentrație a centrilor acizi de tărie medie de 0,20 eq./g și o concentrație a centrilor acizi slabi de 0,39 eq./g, activat în curent de hidrogen la temperatura de 450°C pe o durată de 5 h. Procesul de hidroxigenare a amestecului de condensat aldolic și produs de hidrocracare s-a realizat la temperatura de 350°C, presiunea de 50 atm, viteza volumară a lichidului de 0,4 h⁻¹, raport volumetric H₂/amestec lichid de 2000 ml/ml, conținutul în oxigen al amestecului

RO 130351 B1

de hidrocarburi procesat fiind de 400 ppm. Amestecul de hidrocarburi rezultat este introdus într-un reactor de hidroizomerizare în flux continuu, încărcat cu catalizator de 0,5% Pt/ Al-MCM 41, cu o concentrație a centrilor acizi tari de 0,081 eq./g, o concentrație a centrilor acizi de tărie medie de 0,072 eq./g și o concentrație a centrilor acizi slabi de 0,117 eq./g, activat în curent de hidrogen la temperatura de 450°C, pe o durată de 6 h. Procesul de hidroizomerizare a amestecului lichid s-a realizat la temperatura de 325°C, presiunea de 25 atm, viteza volumară a amestecului de reacție de 1,2 h⁻¹, raport volumetric H₂/amestec lichid de 1500 ml/ml, randamentul în hidrocarburi monoramificate fiind de 11,3%, iar randamentul în hidrocarburi multiramificate de 85,5%. Conținutul în fracția de biocarburant pentru aviație, cu intervalul de fierbere 145...275°C al amestecului final de hidrocarburi a fost de 61%, fracția de motorină cu punct de fierbere mai mare de 275°C reprezentând 13% din amestecul final de hidrocarburi, iar restul (26%) este fracția de benzină cu final mai mic de 145°C. Se separă, prin rectificare, fracția cu intervalul de fierbere 145...275°C de celelalte fracții de n/izoalcani, obținându-se un biocarburant pentru aviație cu temperatura de congelare de -48°C.

Exemplul 2

20000 g biomasă microalgală cu un conținut de substanță uscată de 19,11% se introduce într-un extractor cu ultrasunete, împreună cu 25000 g solvent format dintr-un amestec de cloroform cu metanol în raport gravimetric de 5:1, efectuându-se extracția uleiului microalgal la 62...65°C. Se separă, prin centrifugare, soluția de ulei microalgal de biomasa delipidizată. Se repetă operația de extracție în aceleași condiții. Se îndepărtează prin distilare solventul de extracție, care se poate reutiliza. Se obțin 1051 g ulei microalgal algal cu indicele de saponificare 194,32 mg KOH/g și indicele de aciditate 72,65g KOH/g, care se tratează cu 466 g metanol și 63 g catalizator solid superacid de tipul SO₄²⁻/TiO₂, sub agitare, la 65...70°C. Apa de reacție rezultată din esterificarea acizilor grași se separă de metanol într-o coloană de rectificare, fiind îndepărtată, iar metanolul este recirculat, până când indicele de aciditate al masei de reacție scade sub valoarea de 1 mg KOH/g. Se filtrează catalizatorul solid superacid, putând fi reutilizat la șarjele următoare. Filtratul se tratează sub agitare cu 63 g oxid de calciu, menținându-se la 65...70°C timp de 3 h. Se filtrează oxidul de calciu și se separă prin decantare 277 g glicerină brută 1 de concentrație 31,76% de esterii metilici ai acizilor grași bruți 1, care se tratează, în continuare, sub agitare, cu 32 g oxid de calciu, menținându-se la 65...70°C timp de 1 h. Se filtrează oxidul de calciu și se separă, prin decantare, 41 g glicerină brută 2 de concentrație 41,15%, de esterii metilici ai acizilor grași bruți 2. Se amestecă glicerina brută 1 cu glicerina brută 2 și se îndepărtează metanolul prin distilare, întâi la presiune atmosferică, apoi la vid. Glicerina rezultată se recirculă în procesul de cultivare mixotrofică a microalgelor, fiind utilizată ca sursă de carbon. Se obțin 1043 g esterii metilici ai acizilor grași cu compoziția în acizi grași, conform tabelului 1. Biomasa delipidizată în cantitate de 18850 g se tratează sub agitare cu acid clorhidric 37% și cu toluen la reflux, iar 5-(clormetil)furfuralul rezultat se extrage în toluen. Se separă, prin decantare, extractul toluenic de soluția apoasă de hidrolizate proteice, care, după purificare, se vor recicla în procesul de cultivare mixotrofă a microalgelor, ca sursă de azot, sau se vor utiliza ca îngrășăminte foliare cu azot pentru plante. Se îndepărtează prin distilare toluenul din soluția de 5-(clormetil)furfural, care se tratează apoi cu metanol la temperatura ambiantă, obținându-se 456 g 5-(metoximetil)furfural, după îndepărtarea excesului de metanol. 5-(Metoximetil)furfuralul se tratează cu 94 g acetonă, în prezență de NaOH drept catalizator, obținându-se 396 g condensat aldolic. Esterii metilici ai acizilor grași, anterior preparați, sunt introduși într-un reactor de hidrogenare în flux continuu de tip Parr, încărcat cu același catalizator de tip Cr-Cu-Ba ca în cazul exemplului 1, activat în curent de hidrogen în aceleași condiții ca la exemplul 1. Procesul de hidrogenare a esterilor metilici ai acizilor grași s-a realizat la temperatura de 230°C, presiunea de 100 atm, viteza volumară a esterilor metilici ai acizilor grași de 0,2 h⁻¹, raport volumetric H₂/esterii metilici de 2000 ml/ml, conversia materiei prime

RO 130351 B1

fiind de 99,3%, randamentul în alcooli de 94,2%. Amestecul rezultat este introdus într-un reactor de hidrocracare în flux continuu, încărcat cu același catalizator de tip Co-Mo/ γ -Al₂O₃ ca în cazul exemplului 1, activat în curent de hidrogen la temperatura de 450°C, pe o durată de 5 h, în aceleași condiții ca la exemplul 1. Procesul de hidrocracare a amestecului lichid s-a realizat la temperatura de 385°C, presiunea de 80 atm, viteza volumară a lichidului de 0,13 h⁻¹, raport volumetric H₂/materie primă de 2000 ml/ml, conversia materiei prime fiind de 97,4%, randamentul în hidrocarburi C₉-C₁₈ de 93,2%, din care randamentul în hidrocarburi monoramificate de 28,9%. Se amestecă 1100 g produs de hidrocracare cu 396 g condensat aldolic, amestecul fiind introdus într-un reactor de hidrodeoxigenare în flux continuu încărcat cu același catalizator granulat de W-Mo/ γ -Al₂O₃ ca și la exemplul 1, activat în curent de hidrogen în aceleași condiții ca la exemplul 1. Procesul de hidrodeoxigenare a amestecului de condensat aldolic și produs de hidrocracare s-a realizat la temperatura de 330°C, presiunea de 50 atm, viteza volumară a amestecului de condensat aldolic și esteri metilici de 0,5 h⁻¹, raport volumetric H₂/materie primă de 1500 ml/ml, conținutul în oxigen al amestecului de hidrocarburi procesat fiind de 430 ppm. Amestecul de hidrocarburi rezultat este introdus într-un reactor de hidroizomerizare în flux continuu, încărcat cu catalizator de 0,5% Pt/ γ -Al-HMS, cu o concentrație a centrilor acizi tari de 0,178 eq./g, o concentrație a centrilor acizi de tărie medie de 0,131 eq./g și o concentrație a centrilor acizi slabi de 0,289 eq./g, activat în curent de hidrogen la temperatura de 450°C, pe o durată de 6 h. Procesul de hidroizomerizare a amestecului lichid s-a realizat la temperatura de 325°C, presiunea de 25 atm, viteza volumară a amestecului de reacție de 1,2 h⁻¹, raport volumetric H₂/amestec lichid de 1500 ml/ml, randamentul în hidrocarburi monoramificate fiind de 9,6%, iar randamentul în hidrocarburi multiramificate de 83,6%. Conținutul în fracția de kerosen cu intervalul de fierbere 145...275°C al amestecului final de hidrocarburi a fost de 58%, fracția de motorină cu punct de fierbere mai mare de 275°C reprezentând 11% din amestecul final de hidrocarburi iar restul (31%) este fracția de benzină cu punct de fierbere final mai mic de 145°C. Se separă, prin rectificare, fracția cu intervalul de fierbere 145...275°C de celelalte fracții de n/izoalcani, obținându-se un biocarburant pentru aviație cu temperatura de congelare de -49°C.

Tabelul 1

Compoziția în acizi grași a esterilor metilici ai acizilor grași

Nr.	Componenți, % 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
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

Revendicări

1. Procedeu de obținere a biocombustibilului pentru aviație din biomasă microalgală, prin procesarea în sistem integrat a componentelor acesteia, în mai multe etape, **caracterizat prin aceea că** biomasa microalgală cu conținut de substanță uscată de 19,11...21,43% se extrage într-un extractor cu ultrasunete cu un solvent, la temperaturi de 62...69°C, se separă prin centrifugare biomasa delipidizată de soluția de ulei microalgal, din care se îndepărtează, prin distilare, solventul de extracție, uleiul microalgal se tratează cu metanol în proporție de 44,34...54,32% în greutate față de uleiul microalgal și cu un catalizator solid superacid în proporție de 5...6% în greutate față de uleiul microalgal, masa de reacție se menține sub agitare la temperaturi la care apa rezultată din esterificarea acizilor grași se separă de metanol într-o coloană de rectificare, fiind îndepărtată, iar metanolul este recirculat până când indicele de aciditate scade sub valoarea de 1 mg KOH/g, se îndepărtează catalizatorul solid superacid prin filtrare, iar filtratul se tratează sub agitare cu oxid de calciu, luat în proporție de 6% în greutate față de uleiul microalgal, menținându-se temperatura de transesterificare la 65...70°C, timp de 3 h, se îndepărtează prin filtrare oxidul de calciu, iar din filtrat se separă, prin decantare, glicerina brută 1 de esterii metilici ai acizilor grași bruți 1, care se tratează, în continuare, sub agitare cu oxid de calciu, luat în proporție de 3% în greutate față de uleiul microalgal, menținându-se temperatura la 65...70°C, timp de 1 h, se îndepărtează prin filtrare oxidul de calciu, iar din filtrat se separă, prin decantare, glicerina brută 2 de esterii metilici ai acizilor grași bruți 2, se amestecă glicerina brută 1 cu glicerina brută 2, se îndepărtează metanolul prin distilare, glicerina rezultată se recirculă în procesul de cultivare mixotrofică a microalgelor, fiind utilizată ca sursă de carbon, biomasa anterior delipidizată se tratează sub agitare cu acid clorhidric 37%, iar 5-(clormetil)furfuralul obținut se extrage în toluen, se separă, prin decantare, extractul toluenic de soluția apoasă de hidrolizate proteice, care, după purificare, se vor recicla în procesul de cultivare mixotrofă a microalgelor, ca sursă de azot, se îndepărtează, prin distilare, toluenul din soluția de 5-(clormetil)furfural, care se tratează apoi cu metanol la temperatura ambiantă, obținându-se, după îndepărtarea excesului de metanol, 5-(metoximetil)furfural, care se condensează cu acetona, în raport volumetric de 2:1, în prezență de NaOH drept catalizator, rezultând un condensat aldolic, care se amestecă cu produsul de reacție al esterilor metilici ai acizilor grași, anterior preparați, după ce aceștia au fost hidrogenați pe un catalizator de tip Cr-Cu-Ba la temperatura de 180...280°C, presiunea de 30...200 atm, viteza volumară a esterilor metilici ai acizilor grași de 0,10...0,75 h⁻¹, raport volumetric H₂/esteri metilici de 100...5000 ml/ml, apoi hidrocracați pe un catalizator de Co-Mo/γAl₂O₃, la temperatura de 325...425°C, presiunea de 20...90 atm, viteza volumară a lichidului de 0,1...0,9 h⁻¹, raport volumetric H₂/materie primă de 500...3500 ml/ml, amestecul de condensat aldolic și esteri hidrogenați și hidrocracați fiind supus unui proces de hidrodeoxigenare pe un catalizator granulat de W-Mo/γAl₂O₃, la temperatura de 300...380°C, presiunea de 20...800 atm, viteza volumară a amestecului lichid de 0,1...0,8 h⁻¹, raport volumetric H₂/amestec lichid de 500...4000 ml/ml, și apoi hidroizomerizat pe un catalizator de 0,1...1% Pt depus pe un suport mezoporos cu o concentrație a centrilor acizi tari de 0,04...0,18 eq./g, o concentrație a centrilor acizi de tărie medie de 0,06...0,2 eq./g și o concentrație a centrilor acizi slabi de 0,1...0,3 eq./g, la temperatura de 300...370°C, presiunea de 15...50 atm, viteza volumară a amestecului de reacție de 0,1...1,5 h⁻¹, raport volumetric H₂/amestec lichid de 500...2500 ml/ml, rezultând un amestec de n-izoalcani, din care se separă, prin rectificare, fracția cu intervalul de fierbere 145...275°C, obținându-se biocarburantul pentru aviație.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** solventul este 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.

