

# Raport științific și tehnic Etapa a III-a 2016

## I. Obiectivele etapei

Finalizarea investigațiilor privind obținerea hidroximetilen furfuralului (HMF) din fructoză

1. Experimentarea modelului și dezvoltarea tehnologiei la nivel de laborator pentru obținerea HMF din melase
2. Elaborarea unei tehnologii la scară pilot pentru producția HMF din melasă, folosind un catalizator solid.
3. Elaborarea tehnologiei de laborator privind obținerea esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului.
4. Elaborarea unei tehnologii de acilare enzimatică a hidroximetilen furfuralului respectiv a dihidroximetilen furfuralului cu acizi grași.

Elaborarea unei tehnologii la scară pilot pentru producția alcoxi-furan derivaților prin acetalizarea intermediarilor-parte II

## II. Rezumatul etapei

1. S-au realizat investigații complexe privind obținerea catalitică a hidroximetilen furfuralului din melase, plecând de la modelul deshidratării catalitice a fructozei. În urma testării, s-au identificat componenții sistemului de reacție care maximizează randamentul în HMG:solventul de reacție, solventul de extracție, catalizatori, de asemenea s-a stabilit temperatura și durata optimă a procesului.
2. Datele optime obținute la scară de laborator au stat la baza elaborării tehnologiei la scară pilot a obținerii hidroximetilen furfuralului la scară pilot. Transpunerea la scară s-a făcut pe un reactor de 50 de l (factorul de scară fiind 1:200). Rezultatele au fost sistematizate printr-un bilanț de materiale. Pe baza rezultatelor obținute s-a înregistrat o cerere de brevet de invenție privind "PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI CATALIZATOR PE BAZA DE Zn-ZSM-5 PENTRU SINTEZA HIDROXIMETILFURFURALUI DIN MELASĂ" Pe baza rezultatelor etapei precedente, s-a propus o soluție soluție tehnologică și elaborarea unei tehnologii la scară pilot pentru producția alcoxi-furan derivaților prin acetalizarea intermediarilor.
3. Experimentarea modelului de laborator privind acil furfuralului glicerolilor, plecând de la 1,2-O-izopropiliden-glicerol. Reacția de transacetalizare utilizată este originală, materialul experimental fiind trimis spre publicare la o revistă de impact ridicat.
4. În vederea utilizării produsului de deshidratare glucidică drept componentă a biocombustibililor s-au realizat investigații privind transformări biocatalitice ale produsului de deshidratare, dar și a produsului dihidroximetilenic al furanului obținut prin reducere biocatalitică asistată de celule de *Saccharomyces cerevisiae*.

## III. Descrierea științifică și tehnică, cu punerea în evidență a rezultatelor etapei și gradul de realizare a obiectivelor

### III.1. Experimentarea modelului și dezvoltarea tehnologiei la nivel de laborator pentru obținerea HMF din melase plecând de la datele obținute prin folosirea fructozei

#### III.1.1. Introducere

La această activitate s-a urmărit dezvoltarea tehnologiei de obținere a HMF din fructoză și aplicarea și adaptarea acesteia la melasă.

Pentru a spori aplicabilitatea, s-a testat un spectru larg de catalizatori:

- acizi minerali ( acid sulfuric, acid fosforic),
- zeoliti,
- grupuri de acizi funcționalizați pe diferite suporturi ( acid fosfotungstic depus pe silice, acid p-toluen sulfonic depus pe suport polimeric),
- alumino-silicați ( Zn-ZSM-5),
- rășini cationice ( Amberlyst 15).

În etapa precedentă, s-au realizat studii de deshidratare a fructozei în sisteme catalitice omogene, utilizând acidul sulfuric și fosforic ca și catalizatori. S-a testat natura solventului (isopropanol, tetrahidrofuran, isobutanol și toluen) și concentrația de catalizator. Pentru deshidratarea fructozei în sisteme catalitice heterogene, au fost testați 3 tipuri catalizatori, doi pe baza de acid fosfotungstic depus pe suport de silice mesoporoasă (SBA -15 și MCM-41) și Amberlyst 15. S-a observat, în cazul catalizatorilor superacizi de tip acid fosfotungstic depus pe silice mezoporoasă, conversii relative mici ale fructozei (40%) cu selectivitate maximă în HMF de doar 3,5%. Amberlyst 15, a dat rezultate bune în condițiile de reacție utilizate ( T=90°C, raport fructoză/catalizator= 1/1, solvent DMF), randamentul maxim în HMF fiind de 76,43%. În această etapă, s-au continuat studiile privind obținerea HMF, în cataliză heterogenă și s-au testat următorii catalizatori: acid p-toluen sulfonic depus pe suport polimeric, acid fosfotungstic depus pe silice mesoporoasă în diferite concentrații și Zn-ZSM5, un catalizator mesoporos din categoria aluminosilicaților. Urmare rezultatelor obținute la deshidratarea fructozei, s-a încercat aplicarea și adaptarea tehnologiei la melasă, care conține fructoză, glucoză și zaharoză.

#### III.1.2. Studiu de literatură

În anul 1840, Dutchman Mulder a fost primul om de știință care a publicat pentru prima oară un raport având ca și tema de bază deshidratarea zahărului în condiții apoase acide. Unul dintre producții importanți rezultați în urma deshidratării zahărului este furfuralul. La începutul secolului 19, Döbereiner a descoperit faptul că furfuralul poate fi obținut din zahăr sub acțiunea oxidului de mangan și a acidului sulfuric. Prima publicație despre sinteza HMF îi aparține lui Düll și Kiermayer și datează din anul 1895. Derivații furanului, implicit HMF s-au dovedit a fi foarte utile în mai multe domenii (materii prime pentru produse chimice de bază, compuși ai biocombustibilului etc.) motiv pentru care interesul pentru aceștia a început să crească, iar începând cu anul 1960 publicațiile în acest sens s-au înmulțit. La începutul acestui secol articolele care tratează acest subiect au crescut substanțial (de șapte ori) față de secolul trecut <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Hydroxymethylfurfural, a versatile chemical made from renewable resources, Van Putten, R.-J.; Van der Waal, J. C.; De Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; De Vries, J. G., Chem. Rev. 2013, 113, 1499-1597

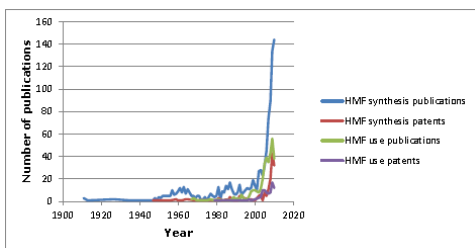


Figura 1. Numărul de publicații/ an despre HMF, înregistrate de Web of Science

Tabel 1. Proprietățile fizico-chimice ale HMF

Număr CAS	67 – 47 – 0
Denumire	5-(Hidroxitetil)-2-furancarboxaldehidă
Alte denumiri	5-(Hidroxitetil)-2-furalaldehidă, HMF, 5-(Hidroxitetil)-2-furfural, 5-(Hidroxitetil)-2-formilfuran
Formulă chimică	$C_6H_6O_3$
Masă molară	126,11
Aspect	Pudră gălbuie, cu miros specific al florilor de mușețel
Punct de fierbere	110°C la 0,02 mmHg
Punct de topire	31,5°C
Solubilitate	Total miscibil cu apa, metanol, etanol, acetonă, acetat de etil și dimetil formamidă, solubil în eter, benzen, cloroform, mai puțin solubil în tetraclorură de carbon, prezintă solubilitate moderată în eter de petrol.
Densitate	1,243 g/cm <sup>3</sup> la 25°C
Indice de refracție	1,5627 la 18°C
Punct de aprindere	79°C
Absorbția UV	283 nm

Atenția cercetătorilor s-a concentrat până acum pe experimente conduse la nivel de laborator. Ridicarea la nivel pilot a procesului reprezintă o altă provocare cu care cercetătorii se confruntă, deoarece pentru aceasta trebuie aduse alte îmbunătățiri procesului. Utilizarea unor solvenți potriviți, catalizatori și a unor metode adecvate pentru separarea fazelor poate fi o soluție care va conduce la un proces mai fezabil din punct de vedere economic. Randamente mari ale procesului se pot obține folosind sisteme bifazice, însă dezavantajul principal al acestor metode este acela, că necesită o cantitate mare de solvent. Utilizarea lichidelor ionice ca și solvenți și încălzirea cu microunde pare a fi o soluție viabilă în obținerea HMF prin deshidratarea glucozei, deși încă nu au apărut multe studii în acest sens. Pentru ca procesul de obținere a HMF folosind lichide ionice să fie și mai eficient ar fi nevoie de metode de purificare eficiente, și de un sistem de recuperare (recirculare) a solventului folosit. În viitor se dorește ca glucoza și derivații acestuia (amidonul și celuloza) să fie înlocuiți de alți carbohidrați, deoarece hidroximetilfurfuralul obținut prin deshidratarea glucozei este un produs destul de instabil și se necesită condiții de reacții puternice.

Până în prezent există două companii care au încercat să ridice acest proces de obținere a HMF-ului la scară pilot. Avantium Chemicals a realizat o instalație pilot pentru obținerea derivaților de furan prin conversia in situ a HMF în eterii săi pentru a obține randamente mai mari și o puritate mai avansată. Mascal a propus o strategie similară, sintetizând un derivat al HMF, 5-clorometilfurfuralul, care este mai stabil decât hidroximetilfurfuralul. Folosind metode de separare eficiente, prin acest proces se pot obține randamente bune ale HMF. Pentru ca prețul HMF să ajungă la 1\$/kg ar fi nevoie de o producție anuală de 100-200 ktone pe an. Iar pentru ca hidroximetilfurfuralul să își găsească aplicații în industria combustibililor ar fi nevoie ca HMF sau derivații acestuia să fie obținuți direct din celuloză sau chiar din lignoceluloză. Deși încă există multe aspecte care ar trebui îmbunătățite la acest proces de obținere a HMF se poate declara faptul că progresul ultimilor ani în acest domeniu este remarcabil.

### III.1.3. Materii prime și materiale utilizate

#### III.1.3.1. Melasă

Deoarece producătorii de zahăr de la noi din țară ( Fabrica Bod, Luduși Oradea) nu au dorit să colaboreze cu noi pentru furnizarea unor cantități < 1 t melasă, materia primă utilizată pentru realizare experimentărilor este melasă aprovizionată de la SC Planet SRL, utilizată pentru nadă pește, cu o concentrație de zaharuri mai mică față de melasa brută.

Din analiza HPLC, concentrația de zaharuri din melasă este: zaharoză: 22,5%, glucoză 6,96% și fructoză 3,84%.

#### III.1.3.2. Solvent

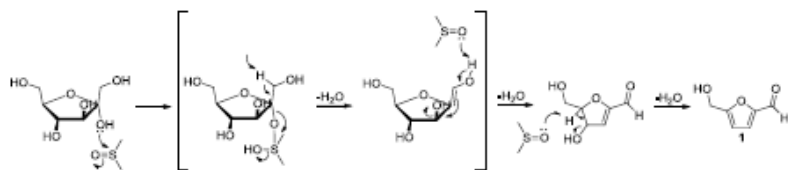
Pentru deshidratarea zaharurilor

Urmare experimentărilor efectuate pe fructoză, solventul cel mai potrivit pentru deshidratarea zaharurilor, este dimetil sulfoxidul (DMSO).

Mecanismul de deshidratare a fructozei în DMSO, este descris de Amarasekara și colab., fiind similar cu cel în mediul apos<sup>2</sup>.

Provocarea cea mai mare în cercetarea unui produs nou o reprezintă întotdeauna, găsirea soluțiilor și metodelor prin care acesta poate fi obținut în cel mai economic mod. În ultimii ani, s-a sesizat un progres în ceea ce privește înțelegerea mecanismului și cineticii procesului de deshidratare a zahărului pentru a obține hidroximetilfurfural (HMF).

<sup>2</sup>S. A. Amarasekara, L.D. Williams, C.C Ebede, Carbohydr. Res., 2008, 343, 3021-3024.



Schema 1. Deshidratarea fructozei in mediu acid

Pentru extracția HMF

S-au testat diferiți solvenți pentru extracția HMF din mediul de reacție:

- Ciclohexan- p.f.: 80,7°C
- Hexan- p.f.: 69,1°C
- Heptan- p.f.: 98,42°C
- Metil izobutil cetona (MIBK) - p.f.: 117-118°C
- Diclorometan (DCM) - p.f.: 39,6°C

### III.1.3.3. Catalizator

Pentru a spori aplicabilitatea, s-a testat un spectru larg de catalizatori acizi pentru deshidratarea fructozei:

- acizi minerali ( acid sulfuric, acid fosforic)
- zeoliti
- grupuri de acizi functionalizati pe diferite suporturi ( acid fosfowolframic depus pe silice, acid p-toluen sulfonic depus pe suport polimeric),
- alumino-silicati ( Zn-ZSM-5),
- rășini cationice ( Amberlyst 15).

Tabel 2 . Caracteristicile catalizatorilor de deshidratare

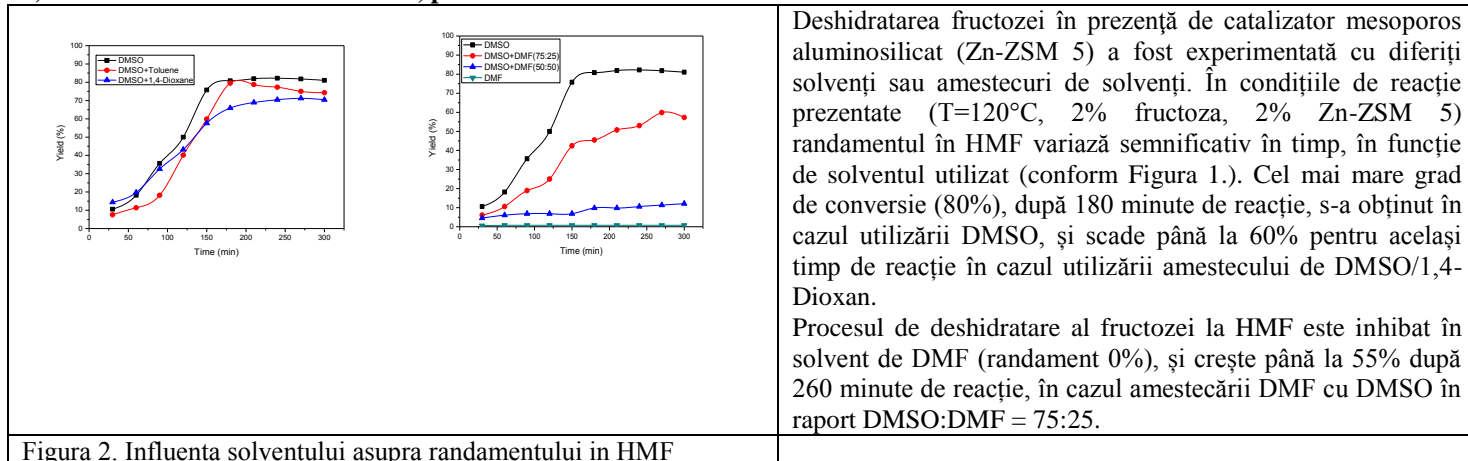
Catalizatori testați în această etapă la deshidratarea fructozei	Descriere
<b>A-pTS</b> Acid p-toluen sulfonic, depus pe suport polimeric (polistiren)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Macroporos</li> <li>- Forma sferica, 30-60mesh</li> <li>- 2-3mmol grupare functionala la 1 g cat.</li> <li>- Achizitionat Sigma Aldrich (lot MKBQ0801V)</li> </ul>
<b>Acid fosfowolframic pe silice mesoporoasa (PW/MS)</b>	<p><b>PW/MCM-41 (PW/MS1)</b> - MCM: Mobil Composition Matter, avand o structura de mezopori cu organizare hexagonala; cu 10% PW si 20% PW</p> <p><b>PW/SBA 15 (PW/MS2)</b> -SBA: Santa Barbara Amorphous, Structura SBA-15 este formata din pori hexagonali asamblati intr-o retea 2D cu canale unidimensionale, paralele care pot fi interconectate prin micropori de dimensiune mica; cu 10% PW</p> <p><b>PW/HMS (PW/MS3)</b> -HMS:Hexagonal Mesoporous Silica are un sistem bidimensional de pori de tip vermicular; structura de mezopori HMS este mai hidrofoaba in comparatie cu MCM-41 si SBA-15, ceea ce poate fi avantajos pentru stabilitatea hidrotermala in prezenta apei din mediul de reactie; cu 20%PW si 30% PW.</p>
<b>Zn ZSM 5</b>	Catalizator mesoporos din clasa alumino silicatilor modificat cu Zn

Deoarece deshidratarea glucozei nu are loc doar în prezența acizilor Brønsted, în cazul melasei s-a utilizat drept catalizator și un acid Lewis, AlCl<sub>3</sub>.

### III.1.4. Date experimentale de laborator

#### III.1.4.1. Deshidratarea fructozei

##### a) Deshidratarea fructozei la HMF, pe catalizator Zn-ZSM 5



Deshidratarea fructozei în prezență de catalizator mesoporos aluminosilicat (Zn-ZSM 5) a fost experimentată cu diferiți solvenți sau amestecuri de solvenți. În condițiile de reacție prezentate (T=120°C, 2% fructoza, 2% Zn-ZSM 5) randamentul în HMF variază semnificativ în timp, în funcție de solventul utilizat (conform Figura 1.). Cel mai mare grad de conversie (80%), după 180 minute de reacție, s-a obținut în cazul utilizării DMSO, și scade până la 60% pentru același timp de reacție în cazul utilizării amestecului de DMSO/1,4-Dioxan.

Procesul de deshidratare al fructozei la HMF este inhibat în solvent de DMF (randament 0%), și crește până la 55% după 260 minute de reacție, în cazul amestecării DMF cu DMSO în raport DMSO:DMF = 75:25.

Figura 2. Influența solventului asupra randamentului in HMF

Pe baza rezultatelor obținute, solventul cel mai potrivit pentru deshidratarea fructozei, în cazul utilizării catalizatorului Zn-ZSM 5 este DMSO.

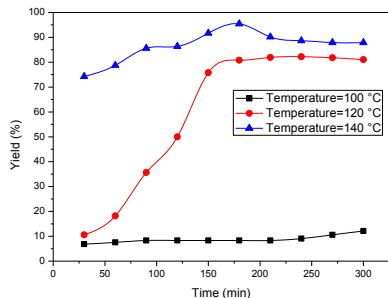


Figura 3. Influența temperaturii asupra randamentului în HMF

Randamentul în HMF (5%) al reacțiilor de deshidratare realizate la temperatura de 100°C este constant în timp, indicând faptul că la această temperatură selectivitatea reacției de conversie în HMF este foarte scăzută și independentă de timp. Conform rezultatelor obținute, pentru timpul de 300 minute de reacție randamentul obținut la temperatura de 140°C (85%) comparativ cu randamentul obținut pentru temperatura de 120°C (80%) nu este semnificativ îmbunătățit, iar de pe altă parte dependența conversiei în timp nu este liniară la temperatura de 140 °C. Prin urmare, în urma experimentărilor efectuate în solvent DMSO și catalizator Zn-ZSM 5, s-a ales temperatura de 120°C pentru a avea un control asupra reacției în timp, respectiv din considerente economice cu privire la energia necesară încălzirii agentului termic.

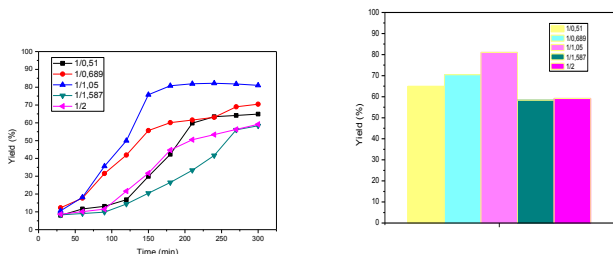


Figura 4. Influența raportului fructoză/catalizator asupra randamentului în HMF

**Randamentul maxim în HMF (80%) a fost obținut pentru raportul fructoză: Zn-ZSM 5 = 1:1,05 la 180 minute de reacție, după acest timp de reacție randamentul rămâne constant în timp. Creșterea cantității de catalizator, până la un raport de fructoză: Zn-ZSM 5 = 1: 2, a condus la scăderea semnificativă al randamentului în HMF, obținându-se un randament maxim de 55% la 300 minute de reacție, datorită formării produșilor secundari de reacție.**

### 1. Influența suportului

S-a realizat un studiu comparativ folosind ca și catalizator heterogen acid fosfowolframic (PW) depus pe silice mesoporoasă, în scopul determinării influenței tipului de suport utilizat asupra randamentului în HMF.

#### MS1 vs MS 2

#### MS2 vs MS 3

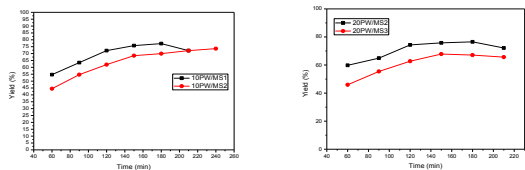


Figura 5. Influența suportului de silice mesoporoasă asupra randamentului în HMF. Condiții de reacție: solvent DMSO; 2% fructoză, 2% catalizator, T=120°C

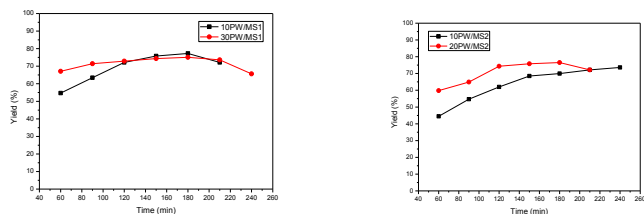
Conform datelor prezentate în Figura 5., indiferent de tipul suportului utilizat pentru catalizatorul PW randamentul maxim în HMF este de cuprins între 60-80% pentru un timp de reacție între 180-210 minute. Tipul suportului de silice mesoporoasă nu influențează semnificativ variația randamentului în HMF în timp, în condițiile de reacție prezentate, obținându-se totuși un randament maxim de 80% după 180 minute de reacție în cazul suportului MS1. Cele mai mici valori ale randamentului au fost obținute pentru suportul MS3, cu un maxim de randament în HMF de 60% la 160 minute de reacție.

### 2. Influența concentrației de acid PW

Temperatura de reacție influențează semnificativ selectivitatea conversiei fructozei în HMF în sistem catalitic heterogen (Zn-ZSM 5). S-a experimentat deshidratarea fructozei la HMF în solvent DMSO la diferite temperaturi de reacție (100, 120 respectiv 140°C).

Conform rezultatelor prezentate în Figura 3, randamentul în HMF ajunge la 75% după numai 25 minute de reacție, și la randamentul maxim de 95% la 180 minute de reacție în cazul încălzirii amestecului de reacție la 140°C. În cazul experimentelor de deshidratare în DMSO conduse la 120°C, conversia în HMF crește linear în timp până la minutul 180 al reacției, obținându-se un randament maxim în HMF de 80%. După acest timp de reacție randamentul rămâne constant.

În scopul optimizării procesului de conversie al fructozei în HMF în condițiile stabilite anterior (catalizator: Zn-ZSM 5, solvent: DMSO, temperatură de reacție: 120°C) s-au efectuat experimente pentru determinarea raportului optim de fructoză/catalizator. Raportul dintre fructoză și Zn-ZSM 5 influențează semnificativ variația randamentului HMF în timp (conform Figura 4).



Catalizator acid PW pe suport MS1      Catalizator acid PW pe suport MS2  
 Figura 6. Influența concentrației de catalizator asupra randamentului de conversie a fructozei la HMF.

Cele mai mici valori al randamentului ( maxim de 70% pentru 210 minute de reacție) în HMF au fost înregistrate pentru suportul tip MS2 la un raport de 10PW/MS2.

### c) Deshidratarea fructozei la HMF-studiu comparativ catalizatori

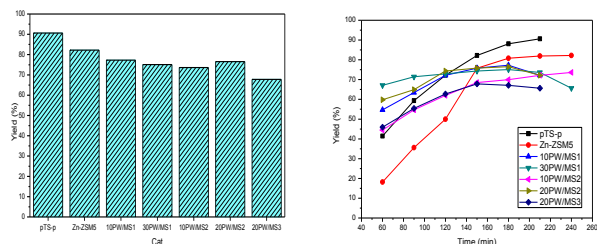


Figura 7. Influența tipului de catalizator asupra randamentului în HMF

#### III.1.4.2 Obținerea HMF din melasă

Pentru realizarea experimentărilor s-a utilizat melasă cu o concentrație de zaharuri de: zaharoză 22,5%, glucoză 6,96% și fructoză 3,84%.

Studiile realizate pe melasă au urmărit:

- activitatea catalizatorilor testați la deshidratarea fructozei
- influența mediului de reacție ( mono- sau bifazic), atât în reactor simplu cu amestecare cât și în autoclavă

- influența utilizării acizilor Lewis ( $AlCl_3$ ).

Preliminar, s-a încercat o extracție a zaharozei din melasă, pentru a reduce riscul de formare a produșilor secundari, în timpul procesului de deshidratare, dar din datele obținute, a rezultat că s-au obținut cantități mai mari de HMF, dacă s-au lucrat direct cu melasă, prin urmare extracția zaharurilor nu a dus la o creștere a randamentului procesului.

Etapele generale de obținere a HMF din melasă sunt:

1. Hidroliza zaharozei
2. Izomerizarea glucozei la fructoză
3. Deshidratarea fructozei

Realizarea celor trei etape într-o singură fază a procesului, a urmărit utilizarea aceluiași catalizator heterogen acid pentru hidroliză și pentru deshidratare și utilizarea unui acid Lewis pentru izomerizare.

a) Testarea catalizatorilor utilizați la deshidratarea fructozei

S-a încercat obținerea HMF din melasă, pe diferiți catalizatori testați la deshidratarea fructozei.

La 120°C, raport zaharuri : catalizator =1:1, în mediu de DMSO, randamentele în HMF, după 2 h de reacție, au fost foarte scăzute comparativ cu randamentele obținute la deshidratarea fructozei.

Randamentele au fost calculate prin raportare la conținutul de fructoză, glucoză și zaharoză.

Tabel 3. Randamentele în HMF obținute la deshidratarea zaharurilor din melasă

Catalizator	Randament în HMF (%)
$H_2SO_4$	16,09
Amberlyst 15	6,9
Zn-ZSM 5	1,158

Din analiza celor trei tipuri de catalizatori, acizi minerali ( $H_2SO_4$ ), catalizator heterogen macroporos (Amberlyst 15) și catalizator heterogen mesoporos ( Zn-ZSM 5 ) se poate observa că în cazul melasei, eficiența catalizatorilor testați crește în ordinea:  $H_2SO_4 > Amberlyst 15 > Zn-ZSM 5$ . Chiar dacă în cazul fructozei catalizatorii testați au fost foarte eficienți, în cazul melasei, rezultatele nu s-au mai reprodus.

Deoarece obiectivul activității era de a obține HMF din melasă, în cataliză heterogenă, experimentările următoare s-au realizat cu catalizatorul macroporos - Amberlyst 15.

b) Influența mediului de reacție ( mono- sau bifazic)

În literatură au fost raportate randamente mari în HMF în mediu bifazic de reacție, dar pornind de la fructoză, glucoză sau zaharoză. S-au realizat teste de obținere a HMF din melasă, atât în sistem monofazic, în mediu de DMSO, cât și în sistem bifazic MIBK-H<sub>2</sub>O. În aceleași condiții de reacție, T=120°C, raport zaharuri/catalizator =1/1, randamentele în HMF obținute au fost mult mai mici în cazul sistemului bifazic comparativ cu mediul de reacție DMSO, ceea ce indică în acest caz că DMSO este un solvent în care reacția de deshidratare este mai selectivă spre obținerea HMF.

Conform datelor prezentate în Figura 6A, în cazul utilizării suportului de silicie mesoporos de tipul MS1, creșterea concentrației de acid PW nu influențează semnificativ randamentul în HMF al procesul de deshidratare catalitică al fructozei. Randamentul maxim obținut, indiferent de concentrație de acid PW depus pe suport (10 respectiv 30PW/MS1), este de 75% la timpul de 180 minute al reacției. Aceași valoare al randamentului (75%) în HMF a fost obținut în cazul utilizării suportului de silicie mesoporoasă de tipul MS2, în raport de 20PW/MS2 (conform Figura 6B) pentru un timp de doar 120 minute (comparativ cu 180 minute pentru MS1). În acest caz, randamentul rămâne constant până la 180 minute de reacție, după care scade la 75%.

Conform experimentărilor efectuate acidul p-toluen sulfonic (pTS-p) prezintă randament maxim de 90% în HMF, urmat de catalizatorul Zn-SZM 5 cu randament maxim de 80%, respectiv catalizatorul acid PW depus pe suport de silice mesoporoasă tip MS2 în raport 20PW/MS2, cu randament maxim de 80%.

Tabel 4. Randamentele în HMF obținute la deshidratarea zaharurilor din melasă, în medii diferite de reacție

Mediul de reacție	Condiții de reacție	Randament în HMF (%)
Sistem bifazic MIBK-H <sub>2</sub> O	Catalizator heterogen: Amberlyst 15 T=90°C, raport zaharuri/catalizator =1/1 Raport MIBK:H <sub>2</sub> O=3:1 Timp reacție 6 h	7,32
DMSO	Catalizator heterogen: Amberlyst 15 T=120°C, raport zaharuri/catalizator =1/1 Timp reacție 6 h	16,47

#### Teste de obținere a HMF din melasă în autoclavă

În cazul sistemului bifazic MIBK-Apă, s-au realizat teste și într-o autoclavă de laborator, sub presiune, prezentată în Figura 8, pentru a lucra la temperaturi mai mari de 90°C, deoarece MIBK-Apa formează azeotrop la 87,9°C.

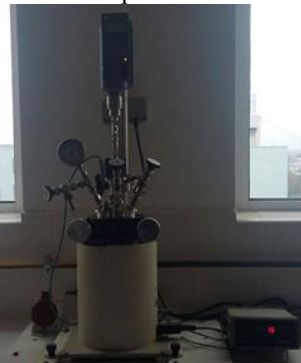


Figura 8. Autoclavă de laborator, de capacitate 11

După 2 ore de reacție, la 120°C, sistem bifazic MIBK- Apă, catalizator Amberlyst 15, concentrația de HMF din faza organică, a indicat un randament foarte scăzut în HMF ( 2%).

Când reacția are loc în mediu apos, în general, separarea HMF din masa de reacție se realizează prin extracție cu solvenți, dar randamentele în HMF sunt scăzute, chiar și atunci când se pornește de la materii prime model ( fructoză, glucoză, zaharoză), datorită descompunerii HMF la acid levulinic.

Când se folosesc solvenți organici cu puncte fierbere ridicate, precum DMSO, randamentele în HMF sunt mari, însă separarea HMF este mai dificilă, deoarece majoritatea solvenților organici în care HMF este solubil, sunt miscibili cu DMSO. Deoarece s-au obținut randamente mai bune în HMF în mediu de DMSO și s-a reușit extracția avansată a HMF din mediul de reacție, cu DCM ( prezentată în următorul subcapitol), experimentările următoare au vizat, îmbunătățirea randamentului de sinteză, prin variația concentrației de catalizator și introducerea AlCl<sub>3</sub> ( acid Lewis ) pentru izomerizarea glucozei la fructoză.

**OBSERVAȚIE:** În cazul melasei, la temperatura de 120°C, se observă o degradare a probei, de aceea în continuare s-a lucrat cu o temperatură mai joasă ( 95°C), la un timp de reacție mai mare.

#### c) Influența utilizării acizilor Lewis ( AlCl<sub>3</sub>).

S-a experimentat influența AlCl<sub>3</sub> asupra randamentului în HMF și s-a observat o influență pozitivă, deoarece are loc izomerizarea glucozei la fructoză.

Tabel 5. Influența AlCl<sub>3</sub>

Nr. exp.	Concentrația AlCl <sub>3</sub> (mM)	Randament în HMF (%)
1	5	19,54
2	10	46,74

#### III.1.4.3 . Studii de separare a HMF din masa de reacție

S-au realizat studii de extracție a HMF din masa de reacție, cu următorii solvenți, iar rezultatele sunt centralizate în Tabelul 6.

Tabel 6. Extracția HMF din mediul de reacție cu DMSO în solvenți organici

Nr. crt	Solvent	p.f	Observații	%HMF recuperat
1	Ciclohexan	80,7°C	Nemiscibil cu DMSO, dar nu s-a extras HMF	4,47
2	Hexan	69,1°C	Nemiscibil cu DMSO, dar nu s-a extras HMF	4,74
3	Heptan	98,42°C	Nemiscibil cu DMSO, dar nu s-a extras HMF	7,3
4	Metil isobutil cetona (MIBK)	117-118°C	Miscibil cu DMSO*	32,12
5	Diclorometan (DCM)	39,6°C	Miscibil cu DMSO*	89,21

Procentul de HMF recuperat din masa de reacție a fost foarte mic pentru solvenții de la 1-3 ( între 4,47-7,3%). \* Pentru separarea fazelor, în cazul MIBK și a DCM, s-a adăugat apă în masa de reacție. Raportul fazelor (raport masic) a fost amestec de reacție:apă:solvent = 1:1:4. Operația s-a repetat de patru ori (contact multiplu), adăugând solventul în mai multe porțiuni. După fiecare adăugare de solvent se face agitarea celor două lichide, sedimentarea și decantarea lor. Separarea HMF din amestecul initial a crescut cu fiecare extracție, dar randamentul separării a scăzut. Rezultatele operației de separare a HMF din amestecul de reacție, prin extracție cu solvent ( MIBK sau DCM) sunt centralizate în tabelul 7.

Tabel 7. Extracția HMF din mediul de reacție cu MIBK și cu DCM

Solvent	% HMF recuperat la extracție				
	Extracția 1	Extracția 2	Extracția 3	Extracție 4	Total
MIBK	17,32	14,8	-	-	32,12
DCM	38	27,56	18,5	5,15	89,21

Dintre solvenții testați, DCM a dat cele mai bune rezultate, cu un grad de recuperare a HMF de 89,21%.

După extracția HMF în DCM, îndepărtarea solventului s-a realizat ușor prin distilare, DCM având punctul de fierbere de 40°C la presiune atmosferică. Frația de DMSO cu un conținut de DMSO s-a purificat prin cristalizare, rezultând cristale de HMF cu o puritate de 90%.

Pentru o purificare avansată a HMF, cristalele se pot dizolva în polietilen glicol cu masă moleculară mare ( de exemplu PEG 600) iar apoi se distilă prin distilare peliculară, la vid înaintat pentru evitarea degradării acestuia.

### III.1.5. Stabilirea tehnologiei de laborator. Instalații și operare

Prin investigațiile efectuate la nivel de laborator în cadrul au fost stabiliți următorii parametrii pentru obținerea HMF din melasă.

- **Hidroliză, Izomerizare, Deshidratarea zaharurilor**

Parametrii optimi:

- solvent: DMSO
- catalizator heterogen: Amberlyst 15 ( atât pentru hidroliză cât și pentru deshidratare), în raport catalizator:zaharuri = 1,5/1.
- catalizator Lewis:  $AlCl_3$ , concentrație 10mM
- concentrație zaharuri în masa de reacție: 3%
- temperatura de tratament termic : 90-95°C
- durata tratamentului termic : 6 h

Randament de produs 44-46%.

#### III.1.5.1. Fluxul tehnologic

Fluxul stabilit în urma experimentelor de laborator , este redat în Figura 9.

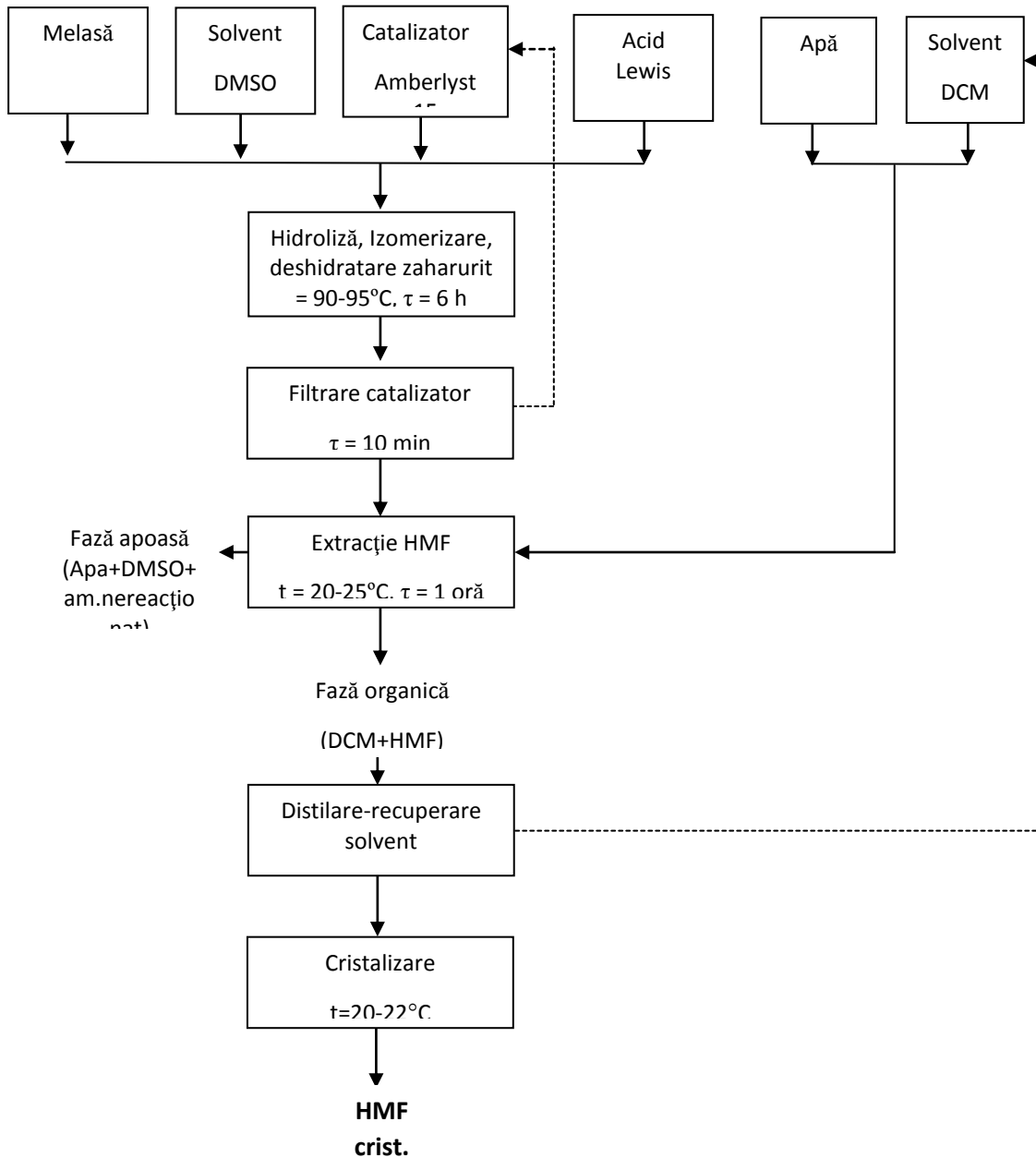


Figura 9. Flux tehnologic la obținerea HMF din melasă

- **Separarea HMF din mediul de reacție**

Parametrii:

- solvent de extracție optim: diclormetan (DCM), raport amestec reacție: apă:diclormetan=1:1:4, număr extracții: 4
- temperatura de extracție: temperatura camerei, durata extracție : 1 h, HMF recuperat 88-89,5 %

### III.1.5.2. Instalația de laborator

Procesul tehnologic de obținere a HMF din melasă a fost realizat în sistem discontinuu, într-un balon prevăzut cu trei găuri. Încălzirea masei de reacție s-a realizat cu ajutorul unui cuib de încălzire, iar măsurarea temperaturii de reacție cu termometrul.



Figura 1. Instalația de obținere a HMF din fructozăși melasă



Figura 2. Instalație de filtrare la vid de laborator



Figura 3. Separarea fazelor

După finalizarea reacției, masa se răcește și se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Filtrarea s-a realizat la vid, pe instalația redată în figura 11: Extracția HMF din mediul de reacție s-a realizat în pâlnie de separare, prezentată în Figura 12. În cazul DCM, faza organică este în partea inferioară (densitatea DCM = 1,33 g/cm<sup>3</sup>). Operația s-a repetat de patru ori (contact multiplu), adăugând solventul în mai multe porțiuni. După fiecare adăugare de solvent se face agitarea celor două lichide, sedimentarea și decantarea lor.

### III.1.5.3. Mod de lucru propus

Se introduc 156 ml (171,6 g) DMSO și 21 g melasă în balon și se pornește încălzirea și agitarea. Când temperatura amestecului ajunge la temperatura dorită (90-95°C), se introduc 10 g catalizator Amberlyst 15 (raport zaharuri/catalizator = 1/1,5) și 0,2 g AlCl<sub>3</sub> (10mM). Se agită amestecul timp de 6 h, după care se răcește amestecul la temperatura camerei și se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. În masa de reacție se adaugă apă pentru separarea fazelor și solvent pentru extracție, raport masă de reacție:apă:DCM = 1:1:4. Operația s-a repetat de patru ori (contact multiplu), adăugând solventul în mai multe porțiuni. După fiecare adăugare de solvent se face agitarea celor două lichide, sedimentarea și decantarea lor. În tabelul nr.8 se redau rezultatele obținute la verificarea reproductibilității:

Tabelul 8. Obținerea HMF din melasă, în cataliză heterogenă. Rezultate obținute pe instalația de laborator

Nr. exp.	Temperatura de reacție (°C)	Randamente obținute la sinteză (%)
1	95	44,23
2	93	42
3	95	46

### III.1.6. Controlul analitic al procesului

#### III.1.6.1. Determinarea glucozei, fructozei și zaharozei prin HPLC-RI

##### Echipament

Analizele au fost realizate pe Cromatograf de lichide de înaltă performanță JASCO – 980 echipat cu: pompă de înaltă presiune (Intelligent HPLC Pump) – MODEL JASCO PU-980; unitate cu gradient ternar (Ternary Gradient Unit) – MODEL JASCO LG-980-02; degazor 3-line (3-Line Degasser) – MODEL JASCO DG-980-50; termostat de coloană (MODEL JASCO CO-2060 Plus, detector RI-2031 Plus (Intelligent Refractive Index Detector), soft ChromPASS pentru prelucrarea datelor.

##### Materiale și metoda HPLC

Standardele, glucoza, fructoza și sucroza, au fost achiziționate de la Aldrich (Milwaukee, USA). Apa folosită pentru faza mobilă, prepararea soluției standard și a probelor este apă Millipore (18,2 MΩcm<sup>-1</sup>). Faza staționară: coloană CARBOsep COREGel 87C (300 x 7.8 mm), precoloană CARBOsep 87C și cartuș CARBOsep COREGel 87C; Faza mobilă: apă bidistilată (Millipore); Debitul de eluție: 0,5 mL/min; Detecție: RI (Indice de refracție); Temperatura coloanei: 70°C;

*Prepararea probelor:* O cantitate cunoscută de probă (în grame) s-a dizolvat în apă (adus la balon de 20 mL), soluția este ultrasonificată timp de 15 minute apoi filtrată la vid pe un filtru de 0,45 μm și injectat în HPLC.

*Curbe de calibrare:* Cromatograma HPLC a unui amestec standard de carbohidrați este prezentată în Figura 13. Pentru construcția curbei de calibrare s-a utilizat un amestec standard de carbohidrați la diluții diferite (5 concentrații) cuprinse între 333-2000 μg/mL. Curbele de calibrare corespunzătoare fiecărui standard sunt prezentate în Figura 14.



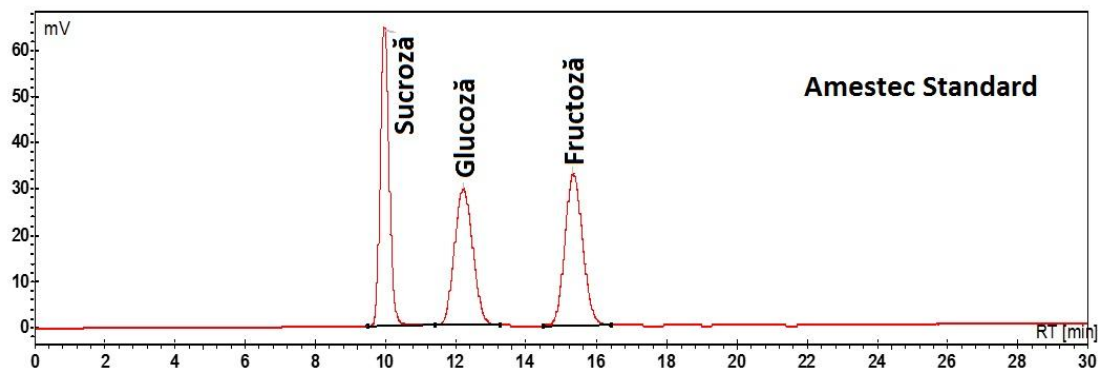


Figura 4. Cromatograma amestecului standard (2mg/mL) de glucoză (RT=12,207 min) și fructoză (RT=15,342 min) și sucroză (RT=9,962 min);

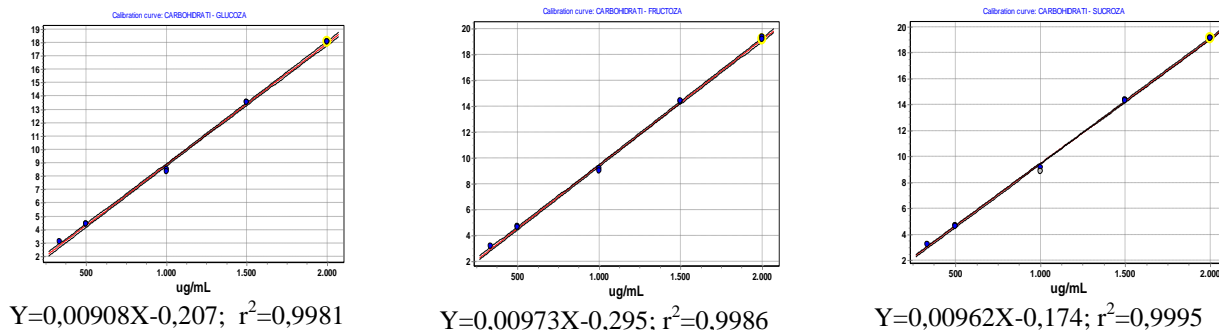


Figura 5. Curbele de calibrare, ecuația de regresie și coeficientul de regresie pentru carbohidrații studiați.

### III.1.6.2 Determinarea hidroximetil furfuralului prin HPLC-UV-Vis

#### Echipament

Analizele au fost realizate pe Cromatograf de lichide de înaltă performanță JASCO – 980 echipat cu: pompă de înaltă presiune (Intelligent HPLC Pump) – MODEL JASCO PU–2080 Plus; unitate cu gradient ternar (Ternary Gradient Unit) – MODEL JASCO LG–980-02; detector UV-Vis-970, soft ChromPASS pentru prelucrarea datelor.

#### Materiale și metoda HPLC

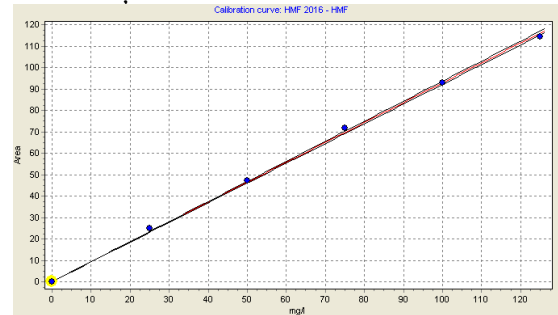


Figura 6. Curba de calibrare, ecuația de regresie și coeficientul de regresie pentru HMF.

În Figura 16 este prezentată cromatograma HPLC a soluției standard de HMF.

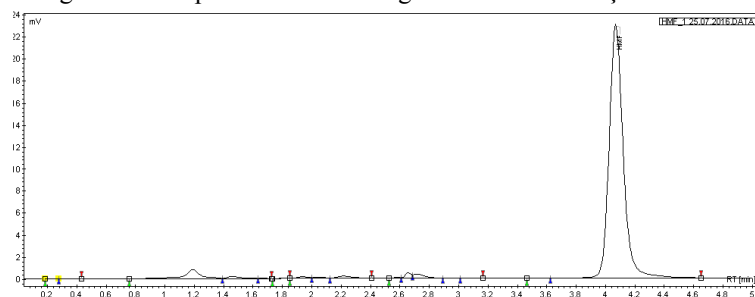


Figura 7. Cromatograma standardului de HMF (25 g/L), RT=4,1 min)

### III.1.6.3. Determinarea hidroximetil furfuralului prin GC

#### Echipament

Analizele au fost realizate și pe Cromatograf de gaze Clarus 500 cu detector FID, soft Clarus pentru prelucrarea datelor. Coloana: Agilent Technologies Inc. 1909BD-113 (L=30m, D=320 μm, d=0,25 μm).

Standardul de HMF a fost achiziționat de la Aldrich (Milwaukee, USA). Faza staționară: coloană Phenomenex Nucleosil 100 C 18, 25 cm x 3,2 cm, 5μm. Faza mobilă: Acetonitril:Apă bidistilată=8:92; Debitul de eluție: 0,7 mL/min; Detecție: UV, la λ=285 nm;  $V_{injecție} = 5\mu\text{l}$ .

Timpul de retenție a HMF:  $T_R = 4,1$  min.

Curba de calibrare: Pentru construcția curbei de calibrare s-a utilizat standard de HMF la diluții diferite (5 concentrații) cuprinse între 25-125 mg/L. Curba de calibrare corespunzătoare este prezentată în Figura 15.

### Materiale și metoda GC

Standardul de HMF a fost achiziționat de la Aldrich (Milwaukee, USA). Pentru identificarea HMF prin cromatografie de gaze s-a utilizat metoda standardului extern.

- Program cuptor: 150°C timp de 1min, apoi 10°C/min. până 250°C;
- Gaz purtător: H<sub>2</sub>, debit 1mL/min;
- Temperatura injector: 250 °C;
- Volum injectat: 1 μl;

### III.1.7. Concluzii

Deshidratarea fructozei la HMF, a fost studiată pe mai multe categorii de catalizatori, precum: acizi minerali ( acid sulfuric, acid fosforic), zeoliti, grupuri de acizi funcționalizați pe diferite suporturi ( acid fosfowolframic depus pe silice, acid p-toluen sulfonic depus pe suport polimeric), alumino-silicati ( Zn-ZSM-5), rășini cationice ( Amberlyst 15). Randamentele în HMF pe acești catalizatori au fost între 75-95%. Pe melasa s-au analizat trei tipuri de catalizatori, acizi minerali (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), catalizator heterogen macroporos (Amberlyst 15) și catalizator heterogen mesoporos ( Zn-ZSM 5).

Se poate observa în cazul melasei că eficiența catalizatorilor crește în ordinea: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > Amberlyst 15 > Zn-ZSM 5. Deoarece s-au obținut randamente bune în HMF în mediu de DMSO și s-a reușit extracția avansată a HMF din mediul de reacție, cu DCM, tehnologia a fost elaborată în solvent DMSO, catalizator Amberlyst 15 și AlCl<sub>3</sub> ( acid Lewis ) pentru izomerizarea glucozei la fructoză.

### III.2. Elaborarea unei tehnologii la scară pilot pentru producția HMF din melasă, folosind un catalizator solid

#### III.2.1. Introducere

Experimentările pilot s-au realizat pe un reactor cu volumul de 50L asigurând astfel un raport de transpunere de la laborator la pilot de 200/1. Instalația v-a funcționa în sistem discontinuu.

#### III.2.2. Date experimentale

Prin lucrările efectuate la nivel de laborator în cadrul Activității 3.1. au fost stabiliți următorii parametri optimi pentru obținerea HMF din melasă.

#### • Hidroliză, Izomerizare, Deshidratarea zaharurilor

**Parametrii optimi:** solvent: DMSO, catalizator heterogen: Amberlyst 15 ( atât pentru hidroliză cât și pentru deshidratare), în raport catalizator:zaharuri = 1,5/1, catalizator Lewis: AlCl<sub>3</sub>, concentrație 10mM, concentrație zaharuri în masa de reacție: 3%, temperatura de tratament termic : 90-95°C, durata tratamentului termic : 6 h, Randament de produs 44-46%.

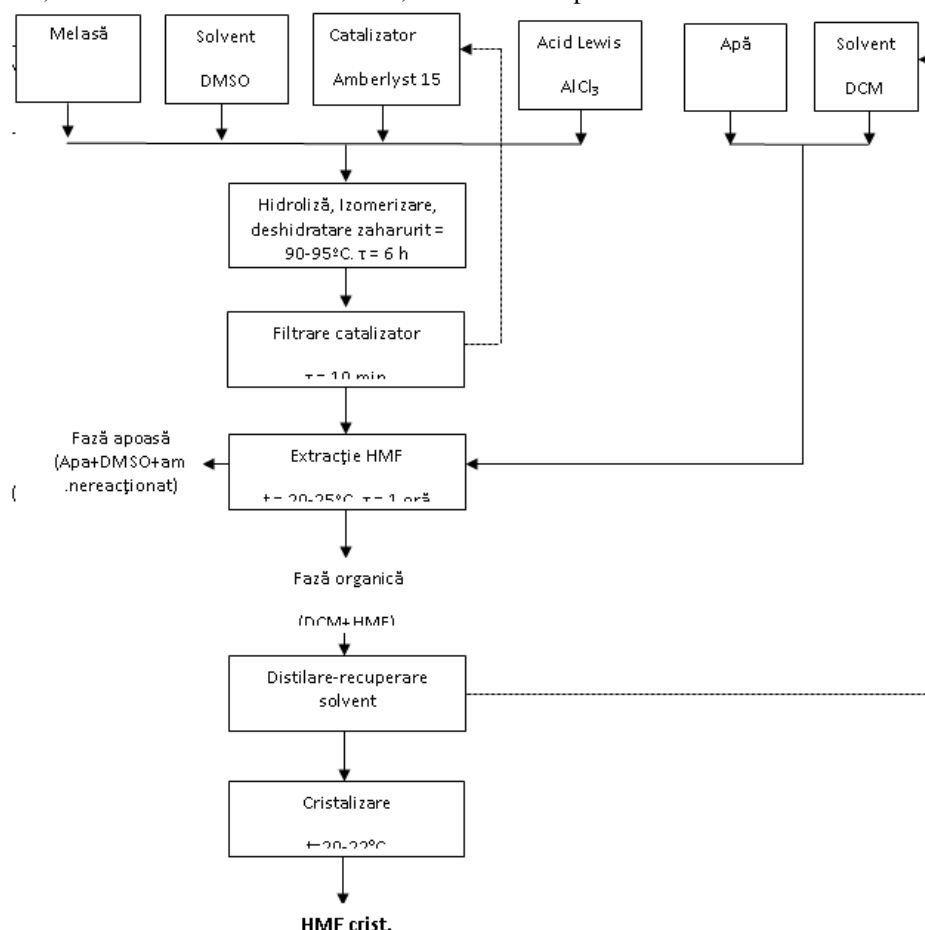


Figura 8. Flux tehnologic pentru obținerea HMF din melasă

#### • Separarea HMF din mediul de reacție

**Parametrii:**

- solvent de extracție optim: diclormetan (DCM); raport amestec reacție: apă:diclormetan=1:1:4; număr extracții: 4; temperatura de extracție: temperatura camerei; durată extracție : 1 h; % HMF recuperat 88-89,5 %

### III.2.3. Descrierea instalației pilot

#### III.2.3.1. Fluxul tehnologic

A fost stabilit în cadrul lucrărilor experimentale de laborator și este redat în Figura 17.

#### III.2.3.2. Schema tehnologică propusă

Pentru obținerea HMF din melasă se propune schema tehnologică din figura 18.

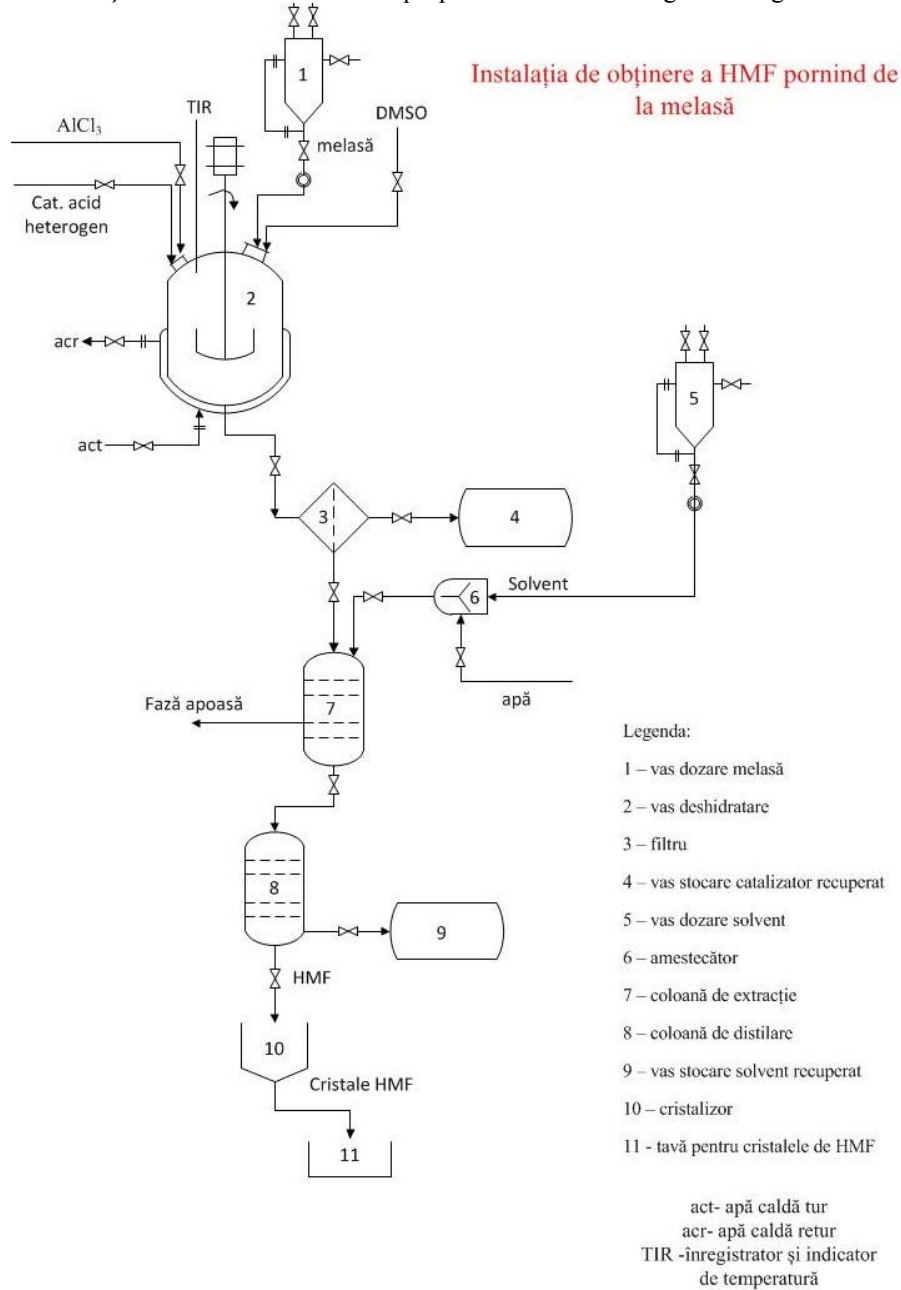


Figura 9. Schema tehnologică de obținere a HMF din melasă.

#### III.2.3.3. Descrierea utilajelor principale ale instalației

Reactorul de 50L, pentru hidroliză și deshidratare ( Figura 19).

Poziția în schema tehnologică- 2.



Figura 10. Reactor pilot 50 l

Utilizare: realizarea procesului de hidroliză și deshidratare zaharuri

Este un vas cilindric cu fund bombat eliptic și capac plan demontabil asamblat prin intermediul clemelor.

Vasul este prevăzut cu:

- Manta pentru încălzire răcire
- Agitator tip impeller, acționat la o turație de 90 ture /min

Capacul este prevăzut cu:

- Ștuț de alimentare
- Ștuț pentru flux și reflux
- Ștuț pentru teaca termometru
- Felinare pentru controlul alimentării și refluxului

Dimensiunile vasului:

- Diametrul vasului: 400 mm
- Înălțimea vasului 408 mm
- Diametrul mantalei de încălzire 470 mm
- Anvergura agitatorului 300 mm
- Materiale de execuție
  - Pentru părțile emailate oțel EH 21
  - Pentru părțile neemailate oțel OL-38

#### Vas de dozare melasă ( Figura 20)



Figura 11. Vas de dozare melasă

Poziția în schema tehnologică- 1.

Utilizare: dozarea materiei prime

Este un vas cilindric cu fund conic și capac plan demontabil asamblat prin intermediul șuruburilor.

Poziția vasului: vertical

Vasul este prevăzut cu:

- Agitator tip paleți, acționat la o turație de 90 ture /min ( pentru evitarea depunerilor)

Capacul este prevăzut cu:

- Ștuț de alimentare
- Ștuț pentru aerisire

Dimensiunile vasului:

- Diametrul vasului: 350 mm
- Înălțimea vasului 520 mm
- Anvergura agitatorului 260 mm
- Materiale de execuție oțel V2A

#### Filtru Nuce

Poziția în schema tehnologică 4.

Utilizare: Filtrarea catalizatorului heterogen.

Este un vas cilindric cu fund bombat eliptic, prevăzut cu material de filtrare.

Poziția vasului: vertical

Dimensiunile vasului:

- Diametrul vasului: 300 mm
- Înălțimea vasului 200 mm
- Materiale de execuție oțel V2A

#### III.2.3.4 Bilanț de materiale pentru o șarjă de 4 kg melasă

Rețeta de lucru pentru o șarjă de 4 kg prelucrare melasă și bilanțul de materiale sunt redate în tabelul 8:

TABELUL 9. Bilanțul materiale la prelucrarea unei șarje de 4 kg melasă

Nr. crt.	Materiale	INTRAT, kg	IESIT, kg
<b>1.</b>	<b>Sinteză</b>		
1.1	Melasă	4	
1.2.	DMSO	32,6	
1.3.	Catalizator heterogen Amberlyst 15	1,9	

1.4.	$\text{AlCl}_3$	0,038	
1.5	Amestec reacție cu catalizator		37,767
1.6	Pierderi		0,771
		<b>38,538</b>	<b>38,538</b>
<b>2.</b>	<b>Filtrare</b>		
2.1	Amestec reacție cu catalizator	37,767	
2.2	Filtrat		34,6
2.3	Catalizator heterogen Amberlyst 15		2,1
2.4	Pierderi		1,06
		<b>37,767</b>	<b>37,767</b>
<b>3.</b>	<b>Extracție HMF</b>		
3.1	Filtrat	34,6	
3.2	Solvent -Diclormetan	126	
3.3	Apă	31,5	
3.4	Fază organică		120,96
3.5	Fază apoasă		63,41
3.6	Emulsie		6,68
3.7	Pierderi		1,05
		<b>192,1</b>	<b>192,1</b>
<b>4.</b>	<b>Distilare DCM</b>		
4.1	Fază organică	120,96	
4.2	DCM		118
4.3	HMF cu urme DMSO		0,67
4.4	Pierderi		2,29
		<b>120,96</b>	<b>120,96</b>

### III.2.4. Concluzii

În baza experimentarilor efectuate pentru stabilirea tehnologiei de obținere a HMF din melasă, în cataliză heterogenă, s-au stabilit parametrii tehnologici și fluxurile tehnologice ale procesului.

Varianta tehnologică aleasă, utilizează DMSO ca și solvent, deoarece selectivitatea reacției în HMF a fost cea mai mare și s-a reușit separarea HMF din mediul de reacție cu diclormetan, cu un randament de recuperare HMF până la 82,9%.

Catalizatorul heterogen Amberlyst 15, s-a considerat catalizatorul cel mai potrivit deoarece acesta realizează atât hidroliza zaharozei cât și deshidratarea fructozei prezente în melasă. Iar introducerea  $\text{AlCl}_3$ , a dus la o creștere semnificativă a procesului, prin izomerizarea glucozei la fructoză, până la un randament în HMF de aproximativ 47%.

Cantitatea de HMF obținută, depinde de concentrația de zaharuri din melasă. La utilizarea unei melase cu o concentrație mai mare de zaharuri (40-60%), se pot obține cantități mai mari de HMF, utilizând același volum al reactorului.

Pentru ca prețul HMF să ajungă la 1\$/kg ar fi nevoie de o producție anuală de 100-200 ktone pe an. Iar pentru ca hidroximetilfurfuralul să își găsească aplicații în industria combustibililor ar fi nevoie ca HMF sau derivații acestuia să fie obținuți direct din celuloză sau chiar din lignoceluloză.

În etapa următoare, se va realiza studiul de fezabilitate al tehnologiei, pentru a stabili dacă obținerea HMF este o variantă potrivită pentru valorificarea zaharurilor din melasă.

### III.2.5. Elaborarea studiului și redactarea cererii de brevet românesc pentru sistemele catalitice și pentru producția HMF din melasa

La această activitate s-a depus cererea de brevet:

**Titlu:** „PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI CATALIZATOR PE BAZA DE  $\text{Zn-ZSM-5}$  PENTRU SINTEZA HIDROXIMETILFURFURALUI DIN MELASĂ

**Autori:** Crucean Augustin, Trifoi Anuța, Dobre Delia.

**Nr. înregistrare OSIM** A 00837/16.11.2016.

### III.2.a Studiu de soluție tehnologică și elaborarea unei tehnologii la scară pilot pentru producția alcoxi-furan derivaților prin acetalizarea intermediarilor-partea a II-a

#### ➤ 1. Flux tehnologic

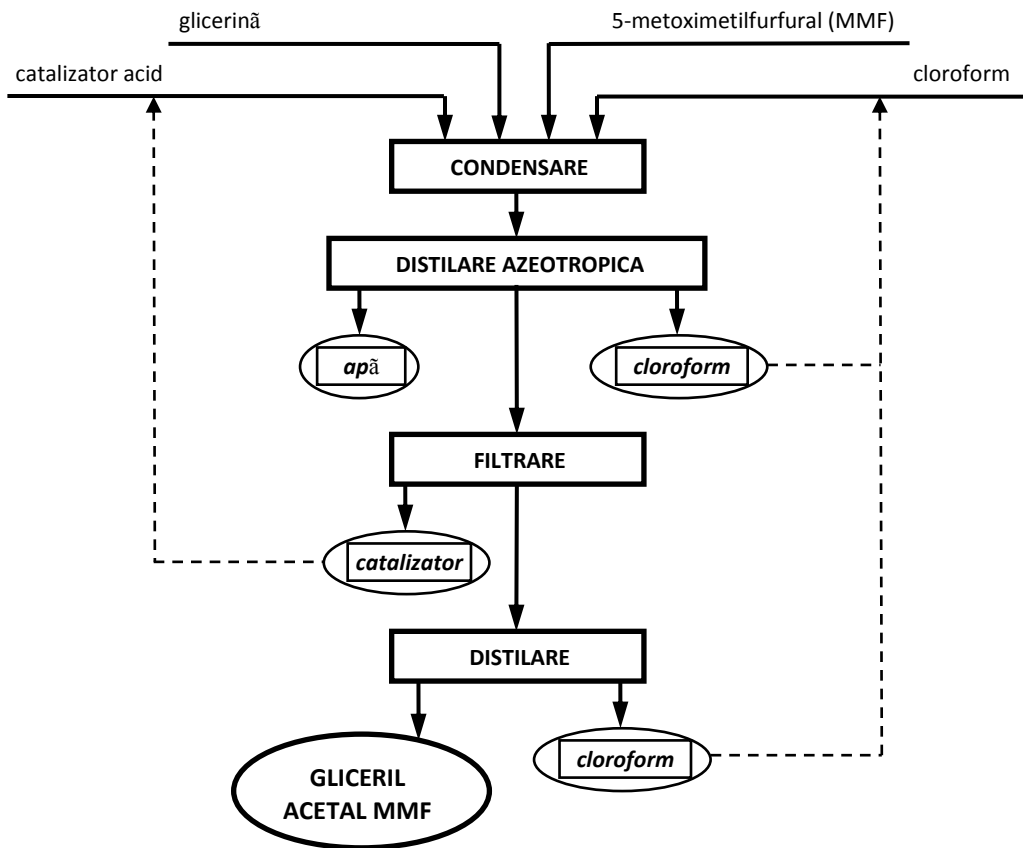


Fig.21. Fluxul tehnologic al producției de alcoxi-furan derivați prin acetalizarea intermediarilor

#### ➤ III.2.a.1 Propunere schemă tehnologică

### III.3. Experimentarea modelului de laborator privind acil furfuraliden glicerolilor, plecând de la 1,2-O-izopropiliden-glicerol

#### III.3.1. Prezentare generală

Biomasa este o resursă regenerabilă atractivă, ca alternativă la diminuarea rezervelor de combustibili fosili, în scopul producerii de carburanți pentru transport. Pe baza progreselor în dezvoltarea tehnologiilor, Departamentul de Energie al SUA a revizuit Lista "Top 12", incluzând furfuralul împreună cu glicerina, ca intermediari de top din biomasă. Din cauza saturării pieței glicerinei, mulți producători de biodiesel consideră glicerina ca pe un deșeu care poate afecta dezvoltarea durabilă a industriei de biodiesel.

Acetalii glicerolului au demonstrat rezultate interesante ca aditivi oxigenați pentru carburanți. Glicerol acetalul furfuralului (furfuralidenglicerolul) are activitate antioxidantă, dar solubilitate scăzută în motorină. Glicerol acetalul 5-hidroximetil furfuralului este însă insolubil în motorină. Blocarea grupei hidroxil din structura glicerol acetalului prin esterificare, ar rezolva problema solubilității în motorină.

În acest sens s-au efectuat numeroase experimentări vizând blocarea grupei hidroxil din structura glicerol acetalului furfuralului, cât și a glicerol acetalului 5-hidroximetil furfuralului, prin esterificare cu acizi monocarboxilici sau prin transesterificare cu esterii metilici corespunzători, în cataliză acidă, bazică și enzimatică. În toate cazurile, selectivitățile și randamentele au fost foarte mici. În literatura de specialitate nu a fost raportată nici o sinteză a vreunui glicerol acetal ester al furfuralului sau al 5-hidroximetil furfuralului.

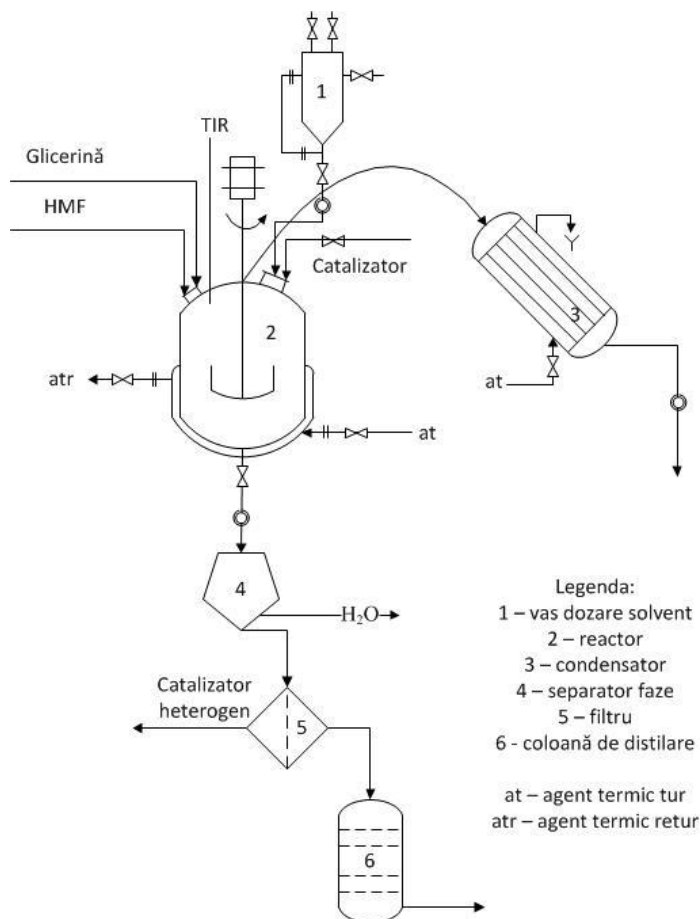


Fig.22. Fluxul tehnologic al producției alcoxi-furan derivatilor prin acetalizarea intermediarilor

### III.3.2.1. Materii prime

#### Esterii 1,2-O-izopropiliden-glicerolului (IPEs)

IPEs au fost sintetizați prin tratarea 1,2-O-izopropilidenglicerolului cu o cantitate stoichiometrică de esteri metilici ai acizilor monocarboxilici alifatici (propionat de metil, butiratul de metil, valeratul de metil, hexanoat de metil, metil-2-etilhexanoat, metil octanoat) în prezența alcoxidului de potasiu, la temperaturi de 85-135°C, timp de 180-420 min. Metanolul rezultat ca produs secundar a fost îndepărtat din sistem prin distilare, și a fost colectat. Catalizatorul a fost îndepărtat prin filtrare și IPEs bruți au fost purificați prin distilare la vid.

#### Catalizator

Au fost testați mai mulți catalizatori omogeni, heterogeni și pe bază de enzime, dar rezultate bune s-au obținut numai cu catalizatorul heterogen pe bază de acid tungstosforic depus pe  $\gamma$ -alumină extrudată. Catalizatorul a fost preparat prin metoda umplerii porilor și a fost caracterizat prin FT-IR, TG-DTA, XRD, EDX-TEM și BET. În urma experimentărilor s-a concluzionat că acest catalizator a avut o activitate, stabilitate și un grad de reutilizare bun.

#### 3.2.2.2. Descrierea metodei

Sintezele s-au efectuat într-un sistem modular de chimie în flux, model Asia A330 achiziționat de la Syrris Company, prezentat în fig. 23.

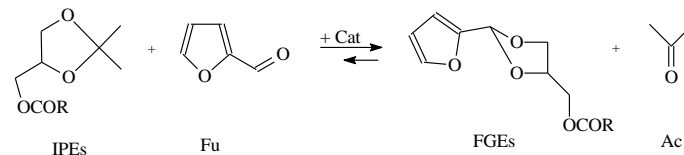


Figura 23. Sistem modular de chimie în flux, model Asia A330

În cadrul prezentei activități am elaborat o nouă metodă de obținere a glicerol acetal / cetal esterilor, dificil de sintetizat folosind metodele clasice. Metoda originală constituie obiectul unui articol trimis spre publicare în revista "Fuel Processing Technology". Ea se bazează pe reacția esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului cu aldehide / cetone cu volatilitate scăzută, în prezența unui catalizator acid heterogen. Viabilitatea metodei a fost verificată prin sinteza și caracterizarea unor noi compuși având structuri de esteri ai furfuriliden glicerolului.

### III.3.2. Sinteza esterilor furfuriliden glicerolului

Sinteza esterilor furfuriliden glicerolului (FGEs) are la bază reacția reversibilă a esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului (IPEs) cu furfural (Fu), în conformitate cu ecuația de mai jos:



Schema 2. Reacția de trans acetalizare a 1,2-O-izopropiliden-glicerolilor

unde R= propil, butil, pentil, hexil, octil, 2-etilhexil. Pentru a se obține randamente ridicate de esteri ai furfurilidenglicerolului, echilibrul de reacție a fost deplasat favorabil prin îndepărtarea continuă a acetonei, prin distilare reactivă. Furfurilidenglicerol esterii rezultați sunt un amestec de izomeri, *cis* și *trans* cu structuri de 1,3-dioxolani substituți.

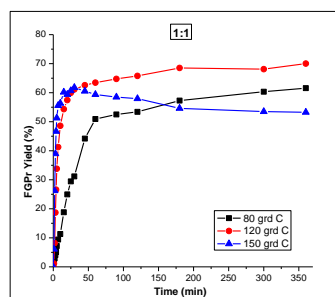


Fig. 24. Efectul temperaturii de reacție asupra randamentului FGPr, la raportul de alimentare stoichiometric

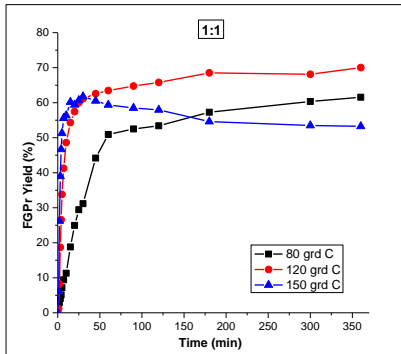
Reactorul mărimea 3 (5,6 ml) a fost încărcat cu extrudate de  $H_3PW_{12}O_{40}/\gamma-Al_2O_3$  și a fost încălzit în intervalul 80-150°C. Soluții formate din furfural și esteri ai 1,2-O-izopropiliden-glicerolului (IPGEs) în rapoarte molare de 1:1 și de 2:1 (reactanții sunt miscibili)

au fost introduse în reactor și menținute la 80, 100, 120 și 150°C. Următorii IPGEs au fost utilizați în experimente: IPGPr, IPGBu, IPGPe, IPGHe, IPGOc și IPGEh, rezultând FGEs corespunzători: furfurilideneglicerol propanoat (FGPr), furfurilideneglicerol butanoat (FGBu), furfurilideneglicerol pentanoat (FGPe), furfurilideneglicerol hexanoat (FGHe), furfurilideneglicerol octanoat (FGOc), furfurilideneglicerol 2-etilhexanoat (FGEh). Acetona rezultată în reacție, a fost evacuată continuu prin distilare reactivă pe la partea superioară a reactorului. Variația în timp a randamentelor furfurilideneglicerol esterilor s-a determinat prin cromatografie în fază gazoasă (GC) prelevând probe din reactor, în anumite intervale de timp, totalizând 360 de minute.

#### Efectul parametrilor de reacție asupra randamentului

S-a studiat influența parametrilor de reacție asupra randamentului următorilor FGEs: FGPr, FGBu, FGPe, FGHe, FGOc și FGEh.

#### Influența temperaturii, a raportului molar al reactanților și a timpului de reacție

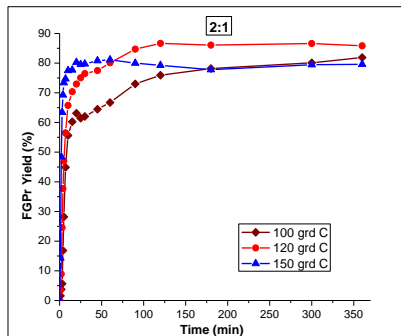


Așa cum se arată în Fig. 24, la raportul de alimentare stoechiometric și 80°C, randament FGPr crește în mod continuu, mai rapid în primele 60 de minute, când se ajunge la pseudo-echilibru, și apoi mai lent până la sfârșitul procesului (a se vedea datele din tabelul 10). Același comportament este valabil pentru temperatura de lucru de 120°C, cu excepția unui timp mai scurt de 30 de minute, de creștere rapidă continuă a randamentului FGPr până la pseudo-echilibru. Și în acest caz, creșterea continuă încetinește pentru restul timpului de reacție, până când randamentul FGPr atinge un platou. La 150°C, există o creștere bruscă a randamentului FGPr, în numai 15 minute până la pseudo-echilibru, apoi se înregistrează o scădere continuă a randamentului FGPr până la sfârșitul timpului de reacție.

Tabelul 10. Randamentele FGPr la pseudo-echilibru și la finalizarea procesului

Raport molar Fu/IPGPr = 2:1	Temperatura, °C	Pseudo-echilibru		Final (360 min.)
		Timp, min.	Randament FGPr, %	Randament FGPr, %
1	80	60	51,0	61,8
	120	30	61,1	70,0
	150	15	60,2	51,1
2	100	20	63,1	70,0
	120	15	70,4	86,7
	150	10	80,3	78

Procesul de sinteză a FGPr este endoterm, prin urmare, pe măsură ce crește temperatura de lucru, crește randamentul, până se ajunge la o stare de pseudo-echilibru. Procesul este mult mai complicat, datorită cel puțin a două etape concurente sintezei, și anume descompunerea produsului dorit, mai rapidă la temperaturi mai ridicate, și îndepărtarea acetonei prin distilare reactivă, care promovează conversii mai mari prin deplasarea echilibrului termodinamic la produs, făcând astfel posibilă creșterea randamentului acestuia.

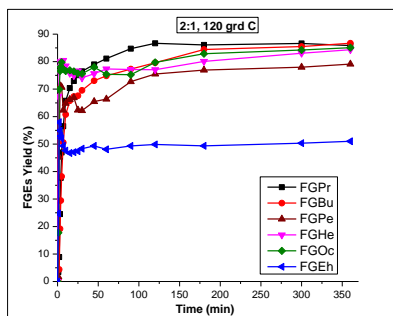


**Figura 25.** Efectul temperaturii de reacție asupra randamentului FGPr, la raportul molar Fu/IPGPr de 2:1

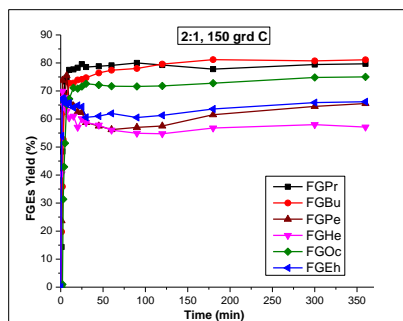
La raportul molar Fu / IPGPr de 2:1, randamentele FGPr sunt mai mari decât la raportul stoechiometric, așa cum se arată în Fig. 2 și Tabelul 2. Cu toate acestea, comportamentul procesului este similar, cu excepția randamentului FGPr la 150°C, care are un profil ușor în scădere pentru ultima jumătate a timpului de reacție, în loc să se ajungă la un platou (vezi comportament similar la 150°C în Fig. 2.). Avantajele folosirii furfuralului în exces sunt diminuate de necesitatea de separare și de reciclare a acestuia, cu toate că furfuralul poate fi îndepărtat cu ușurință din FGPr brut prin distilare la vid.

Într-unul dintre experimente, s-a realizat sinteza FGPr la 25°C, și la raportul molar Fu / IPGPr de 2: 1. După 24 de ore, randamentul FGPr a fost prea mic pentru a fi de interes.





**Fig. 26.** Compararea evoluției randamentelor la următorii FGEs: FGPr, FGBu, FGPe, FGHe, FGOc, FGEh, la 120°C și la raport molar Fu / IPGPr de 2: 1



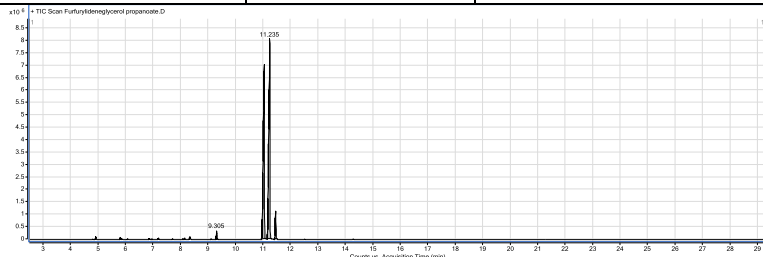
**Fig. 27.** Compararea evoluției randamentelor la următorii FGEs: FGPr, FGBu, FGPe, FGHe, FGOc, FGEh, la 150°C și la raport molar Fu / IPGPr de 2: 1

Figurile 26 și 27 prezintă evoluția randamentelor la un număr de 6 compuși cu structura de FGEs, la temperaturi de 120°C și 150°C. Se constată micșorarea randamentelor, în condițiile creșterii temperaturii, datorită vitezelor ridicate ale reacțiilor de degradare.

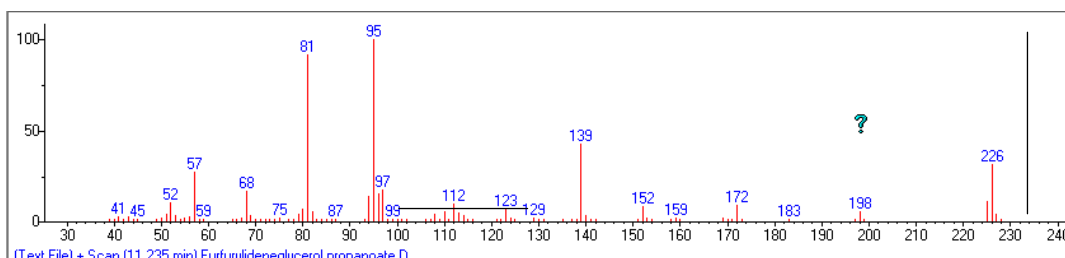
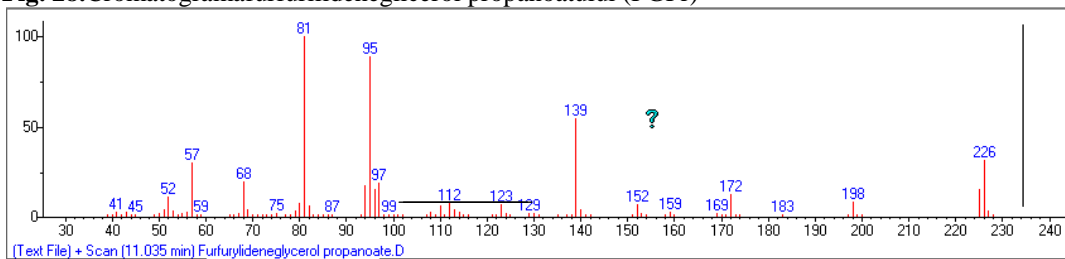
### 3.2.2.2. Caracterizarea produselor sintetizate

Furfurilideneglicerol esterii (FGEs) sunt un amestec de izomeri, *cis* și *trans* cu structuri de 1,3-dioxolani substituiți. Confirmarea structurilor acestora a fost realizată prin cromatografie de gaze cuplata cu spectrometrie de masă (GC / MS), folosind un GC-MS / MS TRIPLU QUAD (Agilent 7890 A) cu coloană capilară DB-5MS (30 m lungime, 0,25 mm diametru interior, grosime 0,25 μm film) și heliu ca gaz purtător la 1 ml / min. Spectrele de masă individuale au fost comparate cu Biblioteca de Spectre de Masa NIST 08 versiunea 2011, dar nu s-au identificat spectrele corespunzătoare, confirmându-se noutatea acestor compuși. Semnalele ionului molecular caracteristic M, au confirmat structurile izomerilor FGEs.

Peak Number	RT	Area	Area %	Height	Area Sum %
1	9,305	590131	2,33	349184	1,19
2	11,035	21732566	85,96	7027027	43,69
3	11,235	25281871	100	8043919	50,82
4	11,451	2142190	8,47	1138235	4,31



**Fig. 28.** Cromatogramă furfurilideneglicerol propanoatului (FGPr)



**Fig. 29.** Spectrele de masă ale izomerilor furfurilideneglicerol propanoatului (*cis* și *trans*)

### III.4 Elaborarea unei tehnologii de acilare enzimatică a hidroximetilen furfuralului respectiv a dihidroximetilen furfuralului cu acizi grași.

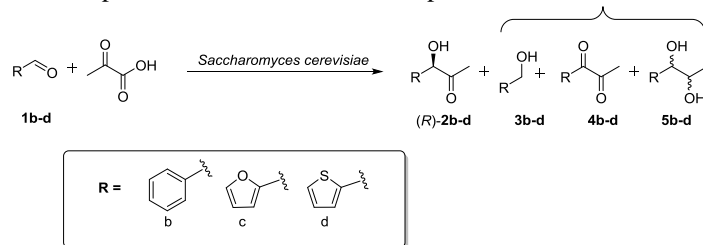
Investigatiile privind utilizarea hidroximetilen furfuralului provenit din melase in rute biocatalitice pentru obținerea a unor compenenti ai biodieselului, au urmărit pe de o parte condensarea aciloinica a acestuia cu acidul piruvic precum si reactia de esterificare a hidroximetilen furfuralului respectiv a 2,5 dihidroximatilen furanului cu acizi grași.

#### III.4.1. Investigatii privind condensarea aciloinică mediată de *Saccharomyces cerevisiae* a hidroximetilen furfuralului cu acidul piruvic.

Reacția de condensare aciloinică a piruvatului cu hidroximetilen furfuralul ar putea fi interesantă deoarece ne putem aștepta ca excesul enantiomeric al produsului să fie ridicat, caz în care acesta să-și găsească utilizarea ca sinton in diferite sinteze. De asemenea compusul rezultat poate fi utilizat în urma acilării enzimaticice drept aditiv pentru biodiesel.

In scopul studiului posibilitatii utilizarii tulpinii native de *Saccaromyces cerevisiae* drept biocatalizator pentru condensarea aciloinică s-au testat in prealabil substraturi cunoscute in literatură că dau reactia respectiva în condiții chemocatalitice.

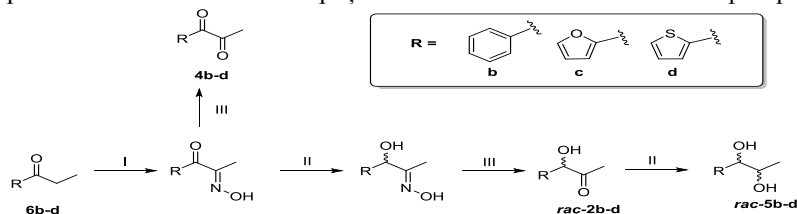
Astfel, s-a investigat condensarea acidului piruvic(sub forma de piruvat de sodiu) cu compusi 1b, 1c, 1d, mediata de celule intregi de drojdie comerciala *Saccharomyces cerevisiae* (Schema 2) pentru obtinerea aciloinelor 2b-d. Pentru evaluarea excesului enantiomeric al produsilor și a conversiei substraturilor in hidroxiketonele corespunzatoare, s-a efectuat sinteza chimică a aciloinelor 2b-d si a produsilor secundari de reactie 3b-d,4b-d si 5b-d . Compusi obtinuti au fost utilizati pentru a atribui semnalele compuşilor în separarea cromatografica . Parametrii studiati au fost pH-ul mediului de reactie si raportul molar între substrat si acid piruvic.



Schema 3. Condensarea acidului piruvic cu compusi 1a, 1b, 1c mediata de drojdia *Saccharomyces cerevisiae*

#### Sinteza chimica a aciloinelor 2b-d si a produsilor secundari

S-a realizat sinteza chimica a aciloinelor 2b-d si a produsilor secundari pornind din propiofenonele 6b-d prin reactiile prezentate in Schema 4. Compuşii obtinuti au fost caracterizati complet prin spectrometrie de rezonanță magnetică nucleară.



Schema 4. Sinteza chimica a aciloinelor racemice si a produsilor secundari. Reactivi si conditii:

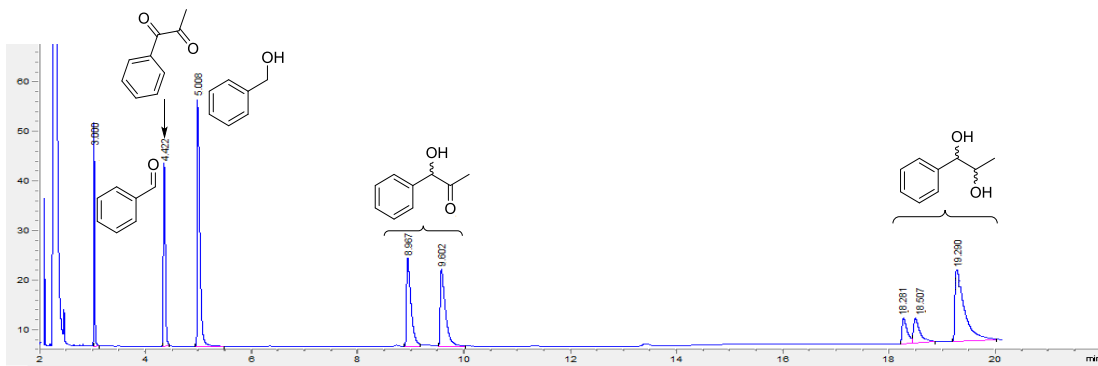
I. n-BuONO, CH<sub>3</sub>OH, 10M HCl, 60°C; II. NaBH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, r.t.; III. CH<sub>2</sub>O, HCl, reflux

#### Stabilirea metodei de separare cromatografica

In scopul urmaririi progresului reactiilor de condensare si determinarii excesului enantiomeric al aciloinelor formate, s-a efectuat separarea cromatografica pe coloana chirala(B-DM) a substratului si a produsilor de reactie utilizand cromatografia de gaze cuplata cu detector de ionizare in flacara. Conditiiile de separare si timpii de retentie pentru fiecare compus sunt prezentate in **Tabelul 1**. In **Figura 1** este prezentata separarea cromatografica a substratului **1b**, a aciloinii racemice **rac-2b** si a produsilor secundari **3b,4b, rac-5b**.

**Tabelul 10.** Separarea cromatografica a compusilor obtinuti. a. *Separare partială a diastereomerilor 5b*; b.n.d.- nedeterminat

<b>Conditii de separare</b>	Coloana Astec B-DM , program de temperatura: 130°C izoterm timp de 13 min., incalzire cu 10°C/min. la 150°C, 150°C izoterm timp de 8 min.				
<b>Compus</b>	<b>1b</b>	<b>rac-2b</b>	<b>3b</b>	<b>4b</b>	<b>rac-5b<sup>a</sup></b>
<b>T<sub>R</sub> (min)</b>	3.0min	8.9min;9.6min	5.0min	4.4min	18.2min; 18.5min; 19.3min
<b>Conditii de separare</b>	Coloana Astec B-DM , program de temperatura: 100°C izoterm timp de 13 min., incalzire cu 10°C/min. la 150°C, 150°C izoterm timp de 8 min				
<b>Compus</b>	<b>1c</b>	<b>rac-2c</b>	<b>3c</b>	<b>4c</b>	<b>rac-5c</b>
<b>T<sub>R</sub> (min)</b>	3.5min	15.7min; 15.9 min	6.1min	6.8min	14.3min; 14.55min; 14.8 min; 14.9min
<b>Conditii de separare</b>	Coloana Astec B-DM , program de temperatura: 100°C izoterm timp de 13 min., incalzire cu 10°C/min. la 150°C, 150°C izoterm timp de 8 min				
<b>Compus</b>	<b>1d</b>	<b>rac-2d</b>	<b>3d</b>	<b>4d</b>	<b>rac-5d</b>
<b>T<sub>R</sub> (min)</b>	3.3min	14.6min; 14.75min	6.5min	n.d. <sup>b</sup>	n.d. <sup>b</sup>



**Figura 30.** Separarea cromatografică a substratului 1b, a aciloinei racemice rac-2b și a produsilor secundari 3b,4b, rac-5b.

### Investigarea condensării aciloinice a substraturilor model mediate de *Saccharomyces Cerevisiae*

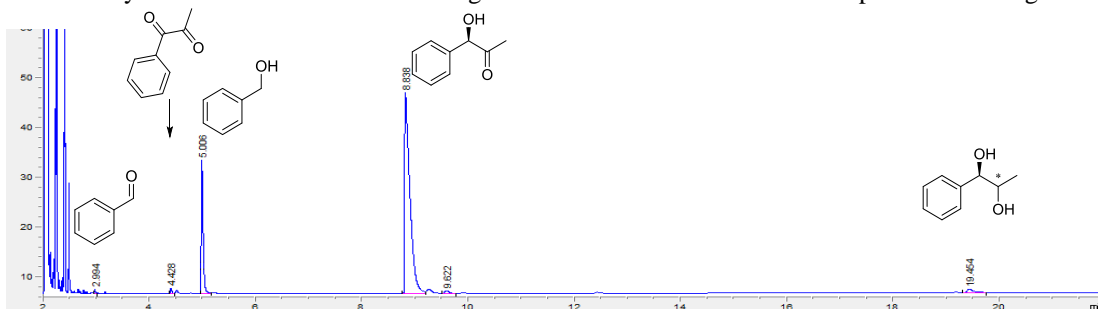
Investigarea reacției de condensare aciloinică a substraturilor propuse s-a efectuat în sistem nefermentativ cu suspensie apoasă de celule liofilizate de drojdie *Saccharomyces cerevisiae* (pH7), utilizând ca sursă de piruvat pentru reacția de condensare piruvatul de sodiu. Reacțiile au fost incubate într-un agitator cu termostatare la temperatura de 25 C și 250 rpm, iar progresul reacțiilor a fost monitorizat prin cromatografie pe strat subțire și cromatografie de gaze cu metoda determinată anterior.

S-a studiat influența raportului molar între substrat și piruvatul de sodiu adăugat în mediul de reacție (Tabelul 11) și s-a determinat un raport molar optim de 1:10 pentru conversia maximă a substratului 1b în aciloina 2b. În cazul substraturilor 1c și 1d s-a identificat formarea compusilor aciloinici dar conversia acestora a fost sub 5% în toate cazurile indiferent de cantitatea de piruvat de sodiu adăugată în reacție, produsele majoritare detectate în amestecul de reacție fiind alcooli 3c, respectiv 3d. Excesul enantiomeric determinat în cazul aciloinei 2b a fost în toate cazurile mai mare de 98%. De asemenea, variația pH-ului mediului de reacție cu două unități de pH nu a influențat semnificativ conversia sau excesul enantiomeric.

Raport molar substrat 1b:piruvat de sodiu	1:0	1:0.1	1:1	1:2	1:5	1:10
Conversia în aciloina 2b (%)	33	25	24	35	49	62

Tabelul 11. Variația conversiei în aciloina a substratului 1b în raport cu variația concentrației de piruvat în mediul de reacție.

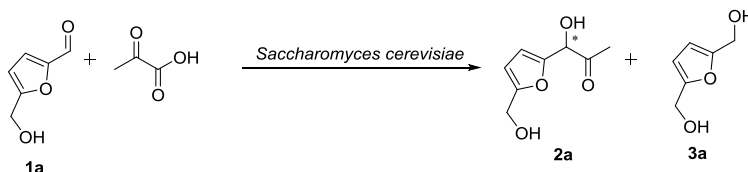
În urma studiilor efectuate, s-a obținut o conversie maximă de 62% a benzaldehidei în produsul de condensare 1b, după 4 ore de reacție la temperatura de 25 C, pH 7 și utilizarea unui raport molar de benzaldehida:acid piruvic de 1:10 utilizând drojdia *Saccharomyces cerevisiae*. Analiza cromatografică a amestecului de reacție este prezentată în Figura 31.



**Figura 31.** Analiza cromatografică a amestecului de reacție a condensării aciloinice a substratului 1b după 4 ore de reacție.

### Investigarea condensării aciloinice a 5-hidroximetilen furfuralului mediate de *Saccharomyces Cerevisiae*

Utilizând condițiile determinate anterior, s-a investigat condensarea aciloinică a 5-hidroximetilen furfuralului utilizând celule întregi de drojdie *Saccharomyces cerevisiae* (Schema 5). În urma analizei amestecului de reacție obținut, nu s-a putut identifica produsul de condensare 2b a 5-hidroximetilen furfuralului, produsul majoritar fiind 2,5-dihidroximetilen furanul 2c și alți produse secundare neidentificate.

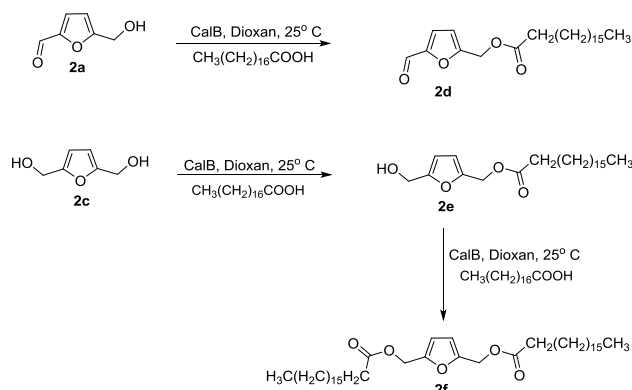


**Schema 5.** Condensarea acidului piruvic cu 5-hidroximetilen furfural mediate de *Saccharomyces cerevisiae*.

### Elaborarea unei metodologii de condensare a 5-hidroximetilen furfuralului cu acizi grași de origine naturală mediate de lipaze.

S-a studiat obținerea esterilor 5-hidroximetilen furfuralului și a 2,5-dihidroximetilen furanului cu acidul stearic prin utilizarea lipazei CalB din *Candida antarctica* (Novozyme 435) în solvent organic la temperatura de 25 C (Schema 4). Datorită solubilităților diferite ale compusilor cu structura furanică și a acizilor grași, s-a ales 1,4-dioxanul ca solvent organic pentru a facilita solubilizarea acestora.

Raportul molar între substraturile cu structura furanica și acidul stearic a fost de 1:1. Conversia maximă obținută a fost atinsă după 24 h de reacție.



**Schema 6.** Acilarea enzimatică a 5-hidroximetilen furfuralului și a 2,5-dihidroximetilen furanului cu acid stearic.

Producele obținute în urma reacției de acilare au fost izolați prin cromatografie pe silicagel, folosind ca fază mobilă diclorometan:metanol în raport de 95:5. Randamentele reacțiilor și caracterizarea acestora prin spectrometrie de rezonanță magnetică nucleară  $^1\text{H}$ -RMN și  $^{13}\text{C}$ -RMN sunt prezentate în Tabelul de mai jos (12).

Compus	Randament global	$^1\text{H}$ RMN	$^{13}\text{C}$ RMN
2d	30 %	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 9.65 (s, 1H), 7.23 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 6.60 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 5.14 (s, 2H), 2.36 (t, 2H), 1.63 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.26 (s, 28H), 0.88 (t, 3H).	$^{13}\text{C}$ NMR (101 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 177.96, 173.33, 155.81, 152.92, 121.82, 112.60, 57.76, 34.10, 32.05, 29.82, 29.79, 29.76, 29.71, 29.57, 29.49, 29.34, 29.19, 24.93, 22.82, 14.25.
2e	28%	$^1\text{H}$ NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 6.34 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 6.25 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 5.02 (s, 2H), 4.59 (s, 2H), 2.30 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.61 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.27 (s, 28H), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H).	$^{13}\text{C}$ NMR (101 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 173.67, 154.85, 149.75, 111.47, 108.79, 58.07, 57.65, 34.28, 32.06, 29.83, 29.79, 29.73, 29.59, 29.50, 29.38, 29.23, 24.99, 22.83, 14.26.
2f	24%	$^1\text{H}$ NMR (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 6.38 (s, 2H), 5.05 (s, 4H), 2.34 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.64 (p, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.28 (s, 56H), 0.90 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H).	$^{13}\text{C}$ NMR (151 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ 173.32, 150.18, 111.29, 57.78, 34.04, 31.84, 29.61, 29.57, 29.51, 29.37, 29.28, 29.16, 29.01, 24.77, 22.61, 14.03.

**Activitatea 3.5:** Diseminarea rezultatelor obținute pentru obținerea HMF prin participare la conferințe în domeniu

**Activitatea 3.6:** Redactare lucrări și publicarea rezultatelor

S-a prezentat tehnologia brevetată cu denumirea: "Biocarburant diesel pe bază de derivați ai furfuriliden glicerolului și procedeu pentru obținerea acestuia", elaborată în cadrul proiectului, la Salonul Internațional de Inventică PRO INVENT, Ediția a XIV-a Cluj-Napoca, 2016, fiind distinsă cu Diploma de excelență PRO INVENT.

Diseminarea rezultatelor cercetărilor s-a realizat prin susținerea comunicării științifice orale intitulate „New oxygenated fuel additives based on furfurylidene glycerol derivatives”, având ca autori: Emil Stepan, Sanda Velea, Elena Radu, Gabriel Vasilevici, Elena-Emilia Oprescu, Cristina-Emanuela Enășcuță, Adrian Radu, în cadrul conferinței naționale cu participare internațională, „A XXXIV-a Conferință Națională de Chimie”, Călimănești-Căciulata, 04-07 octombrie 2016.

De asemenea, s-a prezentat comunicarea științifică orală intitulată „New oxygenated fuel additives obtained by reactive distillation”, având ca autori: Emil Stepan, Sanda Velea, Elena Radu, Cristina Enășcuță, Gabriel Vasilevici, Elena Oprescu, Adrian Radu, în cadrul Simpozionului Internațional „PRIOCHEM”, Ediția a XII-a, București, 27-28 octombrie 2016.

S-a realizat diseminarea rezultatelor cercetărilor, prin redactarea și trimiterea spre publicare a articolului „A versatile method for obtaining new oxygenated fuel additives by reactive distillation”, având ca autori: Emil Stepan, Cristina-Emanuela Enășcuță, Elena-Emilia Oprescu, Elena Radu, Gabriel Vasilevici, Adrian Radu, Rusândica Stoica, Sanda Velea, Vasile Lavric, în revista *Fuel Processing Technology*.

Se prezintă în continuare rezumatul articolului:

#### Abstract

*Glycerol acetals/ketals and their esters, produced from renewable raw materials, are highly valuable compounds, being used as oxygenated fuel additives and ecological solvents. A new method for obtaining glycerol acetal/ketal esters, difficult to synthesize using classical techniques, was developed. The method is based on the reversible reaction of 1,2-O-isopropylidene-glycerol esters (IPGEs) with low volatility aldehydes/ketones, in the presence of a heterogeneous acid catalyst. To circumvent reaching equilibrium, the continuous removal of acetone (Ac) from the reaction mixture was done, the former being reused in the synthesis of IPGEs. The method viability was assessed by synthesis and characterization of eight new compounds from two classes: furfurylidene glycerol esters (FGEs) and ethyl levulinate glycerol ketal esters (ELGKES). A detailed kinetic study was done throughout an experimental program, first developed in Asia 330, a modular range flow chemistry system, and then in a continuous-flow process at micropilot scale.*

### DISEMINAREA REZULTATELOR ETAPEI III

#### Capitol de carte:

Florin Dan Irimie, Csaba Paizs, Monica Ioana Toşa, Laszlo Csaba Bencze: *Chapter 6. "Biodiesel a green fuel obtained through enzymatic catalysis"* in: *Biomass as renewable raw material for bioproducts*, Elsevier Press, in press 2016/2017

#### Articole științifice

1. Emil Stepan, Cristina-Emanuela Enășcuță, Elena-Emilia Oprescu, Elena Radu, Gabriel Vasilievici, Adrian Radu, Rusândica Stoica, Sanda Velea, Vasile Lavric: **A versatile method for obtaining new oxygenated fuel additives by reactive distillation**, *Fuel Processing Technology* **2016**, submitted

#### Patent:

1. Augustin Crucean, Ancuta Trifoi, Delia Dobre, **Procedeu de obținere a unui catalizator pe baza de Zn-ZSM-5 pentru sinteza hidroximetilfurfuralului din melasă**, cerere de brevet depus la OSIM cu nr. 559/16.11.2016

#### Conferințe internaționale:

1. Mihai Lăcătuș, Viktória Bódai, László Nagy-Győr, László-Csaba Bencze, Csaba Paizs, László Poppe, Florin-Dan Irimie: **Biocatalytic stereoselective acyloin condensations**, *Young Researchers' International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (YRICCCE I)*, ediția I, Mai, 2016, Cluj-Napoca, Romania (Poster)

2. Mihai Lăcătuș, Viktória Bódai, László Nagy-Győr, László-Csaba Bencze, Csaba Paizs, László Poppe, Florin-Dan Irimie: **Potential of some yeast strains in the stereoselective biosynthesis of acyloins**, *Biotransformations Int. Conf.* June, 2016, Varșovia, Polonia (Poster)

3. Mihai Lăcătuș, Viktória Bódai, László Nagy-Győr, László-Csaba Bencze, Csaba Paizs, László Poppe, Florin-Dan Irimie: **Stereoselective acyloin condensations of aromatic aldehydes with lyophilized yeast cells**, *CEEPUS Symposium and Summer School on Bioanalysis*, July 2016, Varșovia, Polonia (Poster)

4. Ancuta Trifoi, Augustin Crucea, SandaNelea, Rami Doukeh, Olimpiu Blajan, Dorin Bombos: **Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalysed by H-Zn-ZSM 5**, *34<sup>th</sup> Roumanian Chemistry Conference*, Caciulata, 4-7 October 2016 (Poster)

5. Ancuta Trifoi, Rami Doukeh, Augustin Crucean, Dorin Bombos: **Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalysed by different heterogeneous catalysts**, *PRIOCHEM 12<sup>nd</sup> International Conference*, 27-28 October 2016 (Poster)

6. Emil Stepan, Sanda Velea, Elena Radu, Gabriel Vasilievici, Elena Oprescu, Cristina Enascuta, Adrian Radu: **New oxygenated fuel additives based on furfurylidene glycerol derivatives**, *34<sup>th</sup> Roumanian Chemistry Conference*, Caciulata, 4-7 October 2016 (Oral presentation)

7. Emil Stepan, Sanda Velea, Elena Radu, Gabriel Vasilievici, Elena Oprescu, Cristina Enascuta, Adrian Radu: **New oxygenated fuel additives obtained by reactive distillation**, *PRIOCHEM 12<sup>nd</sup> International Conference*, 27-28 October 2016 (Oral presentation)

8. Emil Stepan, Sanda Velea, Gabriel Vasilievici, Elena Radu, Adrian Radu, Elena Oprescu, Cristina Enascuta: **Biocarburant diesel pe bază de derivați ai furfuriliden glicerolului și procedeu pentru obținerea acestuia** *Salonul Internațional de Inventică PRO INVENT, Ediția a XIV-a*, Cluj-Napoca, 23-25 martie 2016 (Prezentare orală, Diploma de excelență PRO INVENT)

Director proiect,  
Prof. Dr. Ing. Florin Dan IRIMIE