

Raport științific și tehnic

Etapa a IV-a 2017

I. Obiectivul etapei

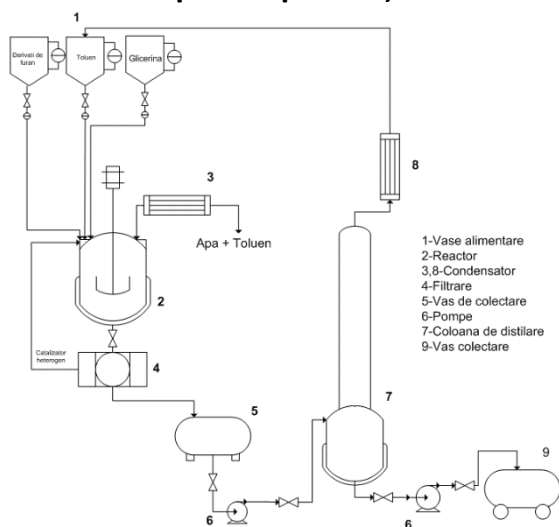
Obiectivul stabilit prin planul de realizare al proiectului îl constituie “Experimentarea modelului și dezvoltarea tehnologiei la nivel de laborator și pilot și studiu de soluție tehnologică pentru obținerea produșilor țintă prin transesterificare biochimică și/sau chimică”. Acest obiectiv a fost atins prin realizarea activităților dedicate de cercetare industrială dezvoltare industrială, elaborarea studiilor de fezabilitate precum și activitățile de diseminare a rezultatelor obținute în comunitatea științifică.

II. Rezumatul etapei

1. S-au realizat un studiu de soluție tehnologică la scară pilot privind obținerea catalitică a derivaților de alcoxifuran prin acetalizarea intermediarilor. S-a lucrat pe un reactor de 50 de litri, utilizat atât pentru producerea secvențială a 5-etoximetilfurfuralului cât și a glicerilacetalului corespunzător. S-a lucrat pe baza datelor de laborator, întocmindu-se bilanțul de materiale pentru tehnologia utilizată (4.1).
2. S-a investigat la nivel de laborator, în detaliu tehnologia de sinteză biochimică a mono- și didecanonaților formei reduse a hidroximetilen furfuralului (2,5-bis(dihidroximetil)furanului)
3. S-au elaborat și experimentat modelele și tehnologiile pentru scara pilot pentru obținerea de derivați de furan prin transesterificarea chimică și/sau biochimică a intermediarilor alcoolici, elaborându-se flow-sheet-urile, schema tehnologică și bilanțul de materiale. (4.6).
4. Caracterizarea intermediarilor și produșilor finali s-a făcut cu mijloace moderne: RMN (proton, carbon) precum și spectrometrie de masă. Eficiența sintezelor a fost evaluată în plus prin separarea componentelor masei de reacție prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC).
5. Elaborarea studiului de fezabilitate tehnica pentru obținerea derivaților de furan din melasă și glicerină pentru a fi utilizați ca biocombustibili

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

III.1. Studiu de soluție tehnologică și elaborarea unei tehnologii la scară pilot pentru producția alcoxi-furan derivaților prin acetalizare



Schema 1. Instalatia la scara pilot

Mod de lucru

În reactorul 2, prevăzut cu agitare acționată electric, manta de încălzire răcire și condensator, se dozează glicerina și toluenul din vasele de dozare 1. Se pornește agitarea și se introduce în reactor catalizatorul heterogen acid. Peste masa din reactor, se dozează derivații de furan. Se încălzește masa de reacție până începe distilarea amestecului azeotropic apa-toluen (84-85°C), care se condensează în condensatorul răcitor 3 și se separă, toluenul reintroducându-se în reactor, iar apa se măsoară și se îndepărtează. După 3 ore, nu se mai separă apă, iar amestecul de reacție se răcește și se îndepărtează prin filtrare catalizatorul superacid, care se poate refolosi la șarjele ulterioare. Amestecul de reacție filtrat este colectat în vasul 5, de unde este preluat

de pompa 6 și introdus în blazul de distilare 7, unde are loc îndepărtarea toluenului. Toluenu distilat se poate reutiliza la șarjele ulterioare.



Schema 2. Schema de obținere a glicerilacetalilor furanici

III.1.1. Introducere

Pentru obținerea a 10 kg gliceril acetali, s-au utilizat următoarele cantități de materiale:

Tabel. 1 bilanț materiale la obținerea glicerilacetalilor

Nr. crt.	Materiale	INTRAT, kg	IESIT, kg
1.	Sinteză		
1.1	EMF (63%)	8,00	
1.2.	Glicerină (99,5%)	3,00	
1.3	Toluen	24,00	
1.4	Catalizator heterogen	0,20	
1.5	Apă		0,33
1.6	Amestec reacție (cu catalizator)		34,4
1.7.	Pierderi		0,47
	Total	35,20	35,20
2.	Filtrare catalizator		
2.1	Amestec reacție (cu catalizator)	34,4	
2.2	Amestec reacție		34,08
2.3	Catalizator umed		0,22
2.4	Pierderi		0,10
	Total	34,4	34,4
3.	Distilare		
3.1.	Amestec reacție	34,08	
3.2.	Toluen recuperat		23,27
3.3.	Gliceril-derivați de furan		10,51
3.4	Pierderi		0,3
	Total	34,08	34,08

III.2 Obținerea derivaților esterici a 2,5-bis(hidroxiometil)furanului (BHMF) cu acizi grași naturali mediată de lipaze

A fost studiată obținerea biocatalitică a derivaților esterici a 2,5-bis(hidroxiometil)furanului cu acizi grași saturați, prin esterificare mediată de lipaze în solvent organic.

III.2.1. Sinteza chimică a 2,5-bis(hidroxiometil)furanului (BHMF) și a derivaților mono și diesterici cu acizi grași

Pentru obținerea 2,5-bis(hidroxiometil)furanului la nivel de laborator s-a utilizat ca substrat 2,5-hidroxi-metilfurfuralul (HMF). Reducerea chimică a HMF s-a efectuat la scară preparativă în metanol utilizând ca agent de reducere borohidrua de sodiu. În vederea monitorizării reacțiilor de esterificare enzimatică a BHMF-ului și a determinării conversiilor, a fost necesară sinteza chimică a mono și diesterilor cu acizi grași. Pentru obținerea monoesterilor (2a-e) s-a efectuat acilarea chimică (Figura 1) a HMF cu clorura acidă a acidului gras în prezența de DMAP ca și catalizator, urmata de reducerea monoester aldehydei obținute cu borohidrua de sodiu. Diesterii s-au obținut printr-o reacție de acilarea chimică a ambelor grupări hidroxil cu doi echivalenți de clorura acidă a acidului gras, în prezența de DMAP în diclorometan.

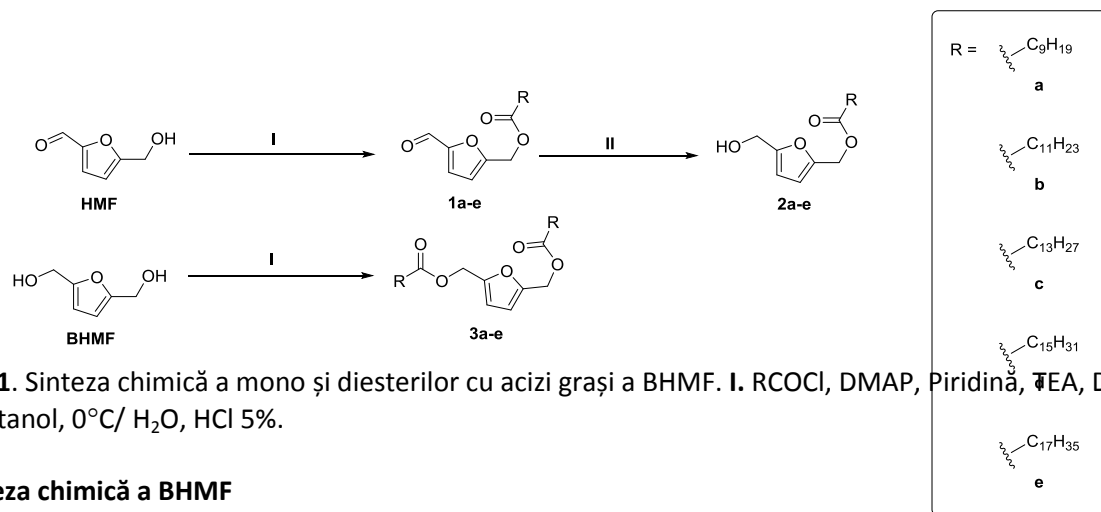


Figura 1. Sinteza chimică a mono și diesterilor cu acizi grași a BHMF. I. $RCOCl$, DMAP, Piridină, TEA, DCM / H_2O II. $NaBH_4$, Metanol, $0^\circ C$ / H_2O , HCl 5%.

III.2.1. Sinteza chimică a BHMF

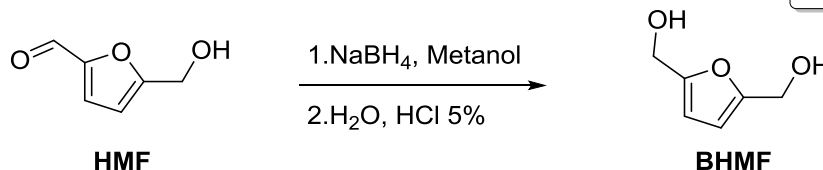


Figura 2. Reducerea chimică a hidroximetilfurfuralului

La o soluție de HMF (1,2 g, 1 echiv.) în metanol (50 ml) la $0^\circ C$, se adaugă treptat $NaBH_4$ (0,72 g, 2 echiv.) până la reducerea completă a substratului (monitorizare prin TLC, diclorometan:metanol, 9:1, vizualizare prin colorare cu soluție de p-anisaldehydă). După finalizarea reacției (10 min.), reacția este prelucrată prin adăugare de apă distilată (10 ml) și corectarea pH-ului la $pH=7$ cu soluție de acid clorhidric 5%, urmata de evaporarea la presiune scăzută a metanolului. Datorită solubilității foarte mari a produsului în apă, separarea produsilor secundari s-a realizat prin extracția fazei apoase cu hexan (1 x 10 ml) și diclorometan (2 x 10 ml). Faza apoasă rămasă este evaporată la presiune scăzută cu obținerea unui solid alb-galben care este spălat cu acetona (2 x 5 ml), sarurile insolubile îndepărtate prin filtrare, iar faza organică obținută este evaporată la presiune scăzută cu obținerea produsului BHMF ca un solid alb-galben cu un randament de 79% și puritate de 97%. Structura a fost confirmată prin 1H și ^{13}C RMN: 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 6.19 (s, 2H), 4.52 (s, 4H), ^{13}C NMR (151 MHz, $CDCl_3$) δ 154.09, 108.65, 57.34.

III.2.2 Sinteza chimică a monoesterilor 2a-e

Procedura generală: La o soluție de HMF (1,5 mmoli, 1 echiv.) în diclorometan (10 ml) la $25^\circ C$, se adaugă clorura acidului gras (2,25 mmoli, 1,5 echiv.), trietilamina (3 mmoli, 2 echiv.) și o cantitate catalitică de DMAP în piridină (0,5 ml, soluție 1% DMAP în piridină). După conversia totală a substratului (monitorizare prin TLC, n-hexan-acetat de etil, 8:1, v/v, vizualizare prin colorare cu soluție de p-anisaldehydă sau molibdat de ceriu și amoniu), reacția se oprește prin adăugarea de apă distilată (10 ml), urmata de extracție cu acid clorhidric 5% (2 x 10 ml) și spălarea fazei organice cu apă distilată (3 X 20 ml). Solventul din faza organică obținută este evaporat, obținându-se monoester aldehydele 1a-e ca solide cu aspect ceros galben-portocaliu.

Monoester aldehydele 1a-e au fost supuse reducerii cu borohidrua de sodiu în metanol (25 ml) la $0^\circ C$, până la reducerea completă a substratului (monitorizare prin TLC, n-hexan-acetat de etil, 8:1, v/v, vizualizare prin colorare

cu solutie de p-anisaldehyda sau molibdat de ceriu si amoniu). Dupa finalizarea reactiei, reactia este prelucrata prin adaugare de apa distilata(10 ml) si corectarea pH-ului la pH=7 cu solutie de acid clorhidric 5% si precipitarea unui solid galben datorita solubilitatii reduse a esterului in solutii apoase. Solidul se filtreaza, se spala cu apa distilata si este uscat prin liofilizare. Se obtin monoesterii 2a-e sub forma unui solid galben ceros care sunt purificati prin cromatografie pe silicagel folosind ca eluent un amestec hexan:acetat de etil (8:1) rezultand solide albe cristaline. Structura a fost confirmata prin ¹H si ¹³C RMN :

Decanoat de (5-(hidroximetil)furan-2-il)metil (2a)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 6.34 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.25 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 5.02 (s, 2H), 4.59 (s, 2H), 2.31 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.61 (p, J = 7.3 Hz, 2H), 1.32-1.20 (m, 12H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 173.45, 154.64, 149.52, 111.26, 108.57, 57.86, 57.42, 34.06, 31.77, 29.32, 29.16, 29.06, 29.01, 24.77, 22.58, 14.03.

Dodecanoat de (5-(hidroximetil)furan-2-il)metil (2b)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 6.34 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.26 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 5.03 (s, 2H), 4.60 (s, 2H), 2.32 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.61 (p, J = 7.2 Hz, 2H), 1.32-1.20 (s, 16H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 173.43, 154.62, 149.57, 111.25, 108.59, 57.86, 57.47, 34.08, 31.83, 29.52, 29.37, 29.26, 29.16, 29.02, 24.79, 22.61, 14.04.

Tetradecanoat de (5-(hidroximetil)furan-2-il)metil (2c)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 6.34(d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.25 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 5.03 (s, 2H), 4.59 (s, 2H), 2.32(t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.61 (q, J = 7.3 Hz, 2H), 1.32-1.20 (m, 20H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 173.42, 154.64, 149.56, 111.25, 108.57, 57.86, 57.46, 34.08, 31.85, 29.60, 29.57, 29.52, 29.38, 29.28, 29.19, 29.17, 29.03, 24.79, 22.62, 14.05.

Palmitat de (5-(hidroximetil)furan-2-il)metil (2d)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 6.35 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.25 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 5.03 (s, 2H), 4.59 (s, 2H), 2.32 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.61 (q, J = 7.3 Hz, 2H), 1.32-1.20 (m, 24H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 173.43, 154.62, 149.57, 111.25, 108.59, 57.86, 57.47, 34.08, 31.83, 29.52, 29.37, 29.26, 29.16, 29.02, 24.79, 22.61, 14.04.

Stearat de (5-(hidroximetil)furan-2-il)metil (2e)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 6.35 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.25 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 5.03 (s, 2H), 4.59 (s, 2H), 2.32 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.61 (t, J = 7.4 Hz, 3, H), 1.32-1.20 (m, 28H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 173.44, 154.64, 149.58, 111.25, 108.58, 57.87, 57.46, 34.09, 31.86, 29.63, 29.59, 29.53, 29.39, 29.29, 29.17, 29.03, 24.79, 22.62, 14.05.

III.2.3. Sinteza chimică a diesterilor 3a-e

La o solutie de BHMf (1,5 mmoli , 1 echiv.) in diclorometan (10 ml) la 25°C, se adauga clorura acidului gras (4,5 moli, 3 echiv.) , trietilamina (6 mmoli, 4 echiv.) si o cantitate catalitica de DMAP in piridina(1 ml, solutie 1% DMAP in piridina). Dupa conversia totala a substratului (monitorizare prin TLC, n-hexan-acetat de etil, 8:1, v/v, vizualizare prin colorare cu solutie de p-anisaldehyda sau molibdat de ceriu si amoniu), reactia se opreste prin adaugarea de apa distilata (10 ml), urmata de extractie cu acid clorhidric 5 % (2 x 10ml) si apa bidistilata(3 X 20 ml). Solventul din faza organica obtinuta este evaporat , obtinandu-se un solid cu aspect ceros care se purifica prin cromatografie pe silicagel folosind ca eluent un amestec hexan:acetat de etil (8:1). Se obtin diesterii 3a-e ca solide albe cu aspect ceros. Structura a fost confirmata prin ¹H si ¹³C RMN :

Bisdecanoat de furan-2,5-diilbis(metilen) (3a)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 6.36 (s, 2H), 5.03 (s, 4H), 2.32 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.61 (p, J = 7.4 Hz, 4H), 1.32-1.20(m, 24H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 173.36, 150.18, 111.32, 57.81, 34.06, 31.78, 29.33, 29.18, 29.16, 29.01, 24.78, 22.59, 14.04.

Didodecanoat de de furan-2,5-diilbis(metilen) (3b)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 6.35 (s, 2H), 5.03 (s, 4H), 2.32 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.62 (p, J = 7.4 Hz, 4H), 1.32-1.20(m, 32H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃d): δ 173.32, 150.20, 111.30, 57.80, 34.07, 31.84, 29.53, 29.38, 29.27, 29.17, 29.03, 24.79, 22.62, 14.05.

Ditetradecanoat de de furan-2,5-diilbis(metilen) (3c)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃)δ 6.35 (s, 2H), 5.03 (s, 4H), 2.32 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.62 (q, J = 7.4 Hz, 4H), 1.32-1.20 (m, 40H), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 6H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 173.33, 150.20, 111.30, 57.81, 34.07, 31.86, 29.61, 29.58, 29.53, 29.38, 29.29, 29.18, 29.03, 24.79, 22.63, 14.05.

Dipalmitat de de furan-2,5-diilbis(metilen) (3d)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 6.36 (s, 2H), 5.03 (s, 4H), 2.32 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.62 (p, J = 7.4 Hz, 4H), 1.32-1.20 (m, 48H), 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 6H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 173.33, 150.21, 111.30, 57.81, 34.07, 31.87, 29.63, 29.62, 29.59, 29.53, 29.39, 29.30, 29.18, 29.04, 24.80, 22.63, 14.06.

Distearat de de furan-2,5-diilbis(metilen) (**3e**)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 6.35 (s, 2H), 5.03 (s, 4H), 2.32 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.62 (p, J = 7.3 Hz, 4H), 1.32-1.20(m, 56H), 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 6H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃): δ 173.33, 150.20, 111.30, 57.80, 34.07, 31.86, 29.63, 29.61, 29.59, 29.53, 29.39, 29.30, 29.18, 29.03, 24.79, 22.63, 14.05.

III.2.4 Dezvoltarea metodei analitice de monitorizare si determinare a conversiei reactiilor de esterificare enzimatica.

III.2.4.1 Metoda HPLC

Pentru monitorizarea reactiilor de esterificare enzimatica a BHMf cu acidul decanoic, s-a dezvoltat o metoda de separare NARP-HPLC (Non-aqueous reverse phase) sau PORP-HPLC (Polar organic reverse phase), utilizand ca faza mobila polara un amestec de metanol:acetonitril in raport 98:2, cu un debit de 0,5 mL/minut si o coloana apolara Phenomenex *Gemini-NX* 5 μm C18, cu detectie in UV la o lungimea de unda de 208 nm. Timpii de retentie obtinuti pentru separarea cromatografica (Figura 3) sunt prezentati in Tabelul 1. Aceasta metoda a putut fi aplicata cu succes in cazul reactiilor de esterificare enzimatica a BHMf-ului cu acidul decanoic, dar nu si in cazul utilizarii acizilor grasi cu catena mai lunga datorita *insolubilitatii esterilor in faza mobila*.

Tabelul 2. Timpii de retenție pentru separarea cromatografica

Condiții de separare	NARP-HPLC Phenomenex <i>Gemini-NX</i> 5 μm C18, eluent: MeOH-ACN, 98:2, v/v, 0,5 mL /min		
	1b	3a	3b
T_R (min)	3.18	3.74	5.60

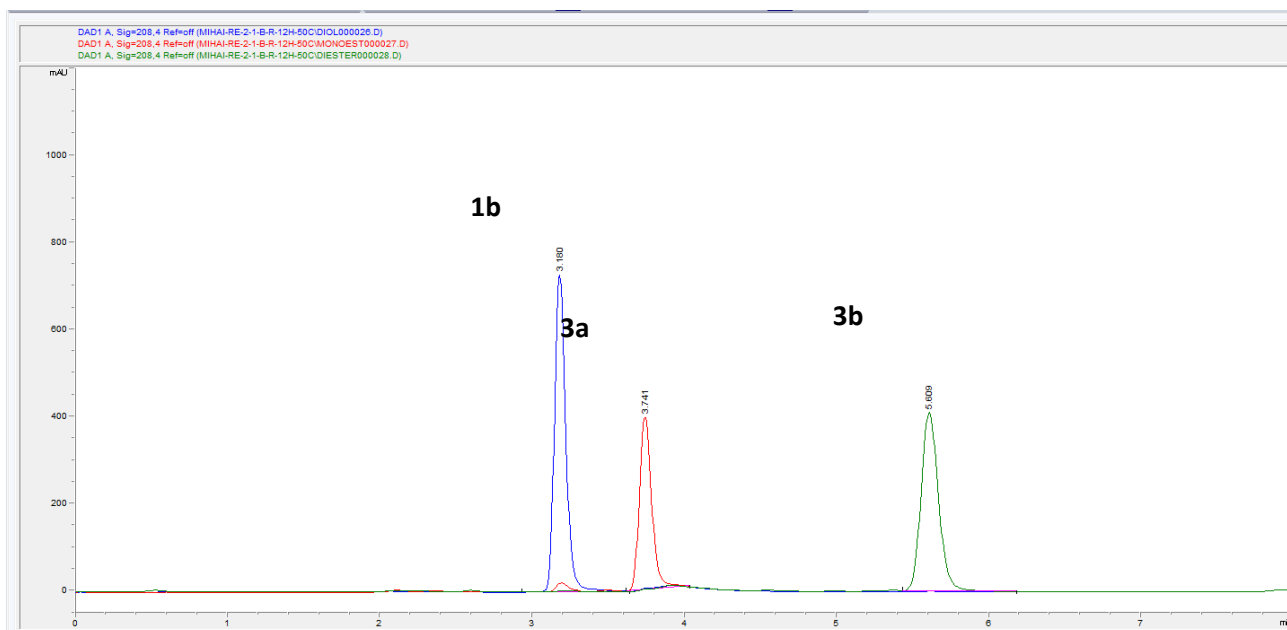


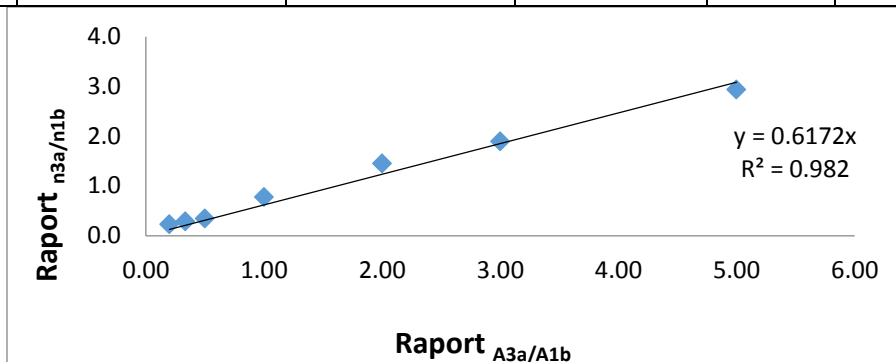
Figura 3. Separarea cromatografica a compusilor **1b**, **3a** si **3b**

Pentru evaluarea conversiilor a fost necesara determinarea factorilor de raspuns a mono (**2a**) si diesterului raport cu BHMf la lungimea de unda de 208 nm. In acest sens s-au masurat ariile obtinute pentru diverse rapoarte BHMf si monoester (Tabelul 3), respectiv diester (Tabelul 4). S-a obtinut un factor de raspuns al monoesterului in

raport cu BHMf de $R_f=0,6172$ (Graficul 1), respectiv un factor de raspuns al diesterului in raport cu BHMf de $R_f=0,852$ (Graficul 2).

Tabelul 3 .Determinarea factorului de raspuns a compusului 2a in raport cu BHMf

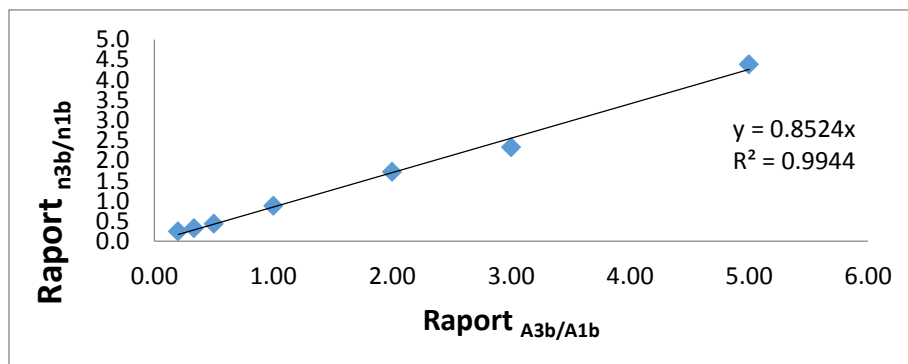
Moli BHMf	Moli Monoester	Raport molar	Arie BHMf	Arie ME	Raport Arie
1	1	1.00	4189	3227	0.7704
1	2	2.00	3994	5780	1.4472
2	1	0.50	8114	2770	0.3414
1	3	3.00	3323	6294	1.8941
3	1	0.33	10984	3111	0.2832
1	5	5.00	3807	11164	2.9325
5	1	0.20	13993	3179	0.2272



Graficul 1. Determinarea factorului de raspuns a compusului 2a in raport cu BHMf

Tabelul 4. Determinarea factorului de raspuns a compusului 3a in raport cu BHMf

Moli 1b	Moli 3b	Raport molar 3b/1b	Arie 1b	Arie 3b	Raport Arie 3b/1b
1	1	1.00	3996	3505	0.8771
1	2	2.00	3806	6526	1.7147
2	1	0.50	6958	3041	0.4371
1	3	3.00	4199	9775	2.3279
3	1	0.33	9832	3192	0.3247
1	5	5.00	3796	16640	4.3836
5	1	0.20	15276	3765	0.2465



Graficul 2. Determinarea factorului de raspuns a compusului 3a in raport cu BHMf

III.2.4.2 Metoda ¹H-RMN

În cazul reacțiilor enzimatiche de esterificare a BHMf cu acizii grași b-e, monitorizarea și determinarea conversiilor s-a făcut prin spectroscopie ¹H-RMN. Pentru a realiza determinarea conversiilor, s-au înregistrat spectrele de proton a BHMf, a monoesterilor 2a-e și a diesterilor 3a-e. Spectrul ¹H-RMN al BHMf prezintă un singlet la valoarea de 6.19 ppm corespunzătoare celor doi protoni aromatici a și b ai nucleului furanic (Figura 4-A). În cazul diesterilor 3a-e, semnalul generat de protonii furanici a' și b' apare tot ca un singlet dar la o valoare ușor modificată de 6.34-6.35 ppm (Figura 4-B). Protonii aromatici a'' și b'' analizați ai monoesterilor 2a-e apar ca o pereche de dubleti (protonul a'' la o valoare de 6.25 ppm și protonul b'' la o valoare de 6.35 ppm, Figura 4-C). Prin integrarea semnalelor analizate, a fost posibilă determinarea raportului molar între cele 3 componente în amestecurile de reacție. Datorită faptului că semnalul a''-b'' a diesterilor se suprapune cu semnalul protonului b'' a monoesterilor, a fost necesară corectarea ariei obținute prin integrarea semnalului a''-b'' prin scăderea ariei corespunzătoare semnalului a' care este echivalentă cu cel al protonului b' care se suprapune.

Pentru a verifica validitatea metodei propuse, o reacție enzimatică a BHMf cu acid decanoic a fost analizată atât prin metoda HPLC cât și prin metoda ¹H-RMN. Rezultatele obținute (prezentate în Tabelul 5) au confirmat că nu există diferențe semnificative între cele două metode.

Tabelul 5. Compararea metodelor HPLC și ¹H-NMR pentru determinarea rapoartelor molare și a conversiei reacției de esterificare

Metoda	Raport molar (%)			Conversie (%)
	BHMf	ME 2a	DE 3a	BHMf
HPLC	0.2	3.6	96.1	99.8
¹ H-NMR	0.0	3.4	96.6	100.0

III.2.5. Esterificarea enzimatică a 2,5-bis(hidroximetil)furanului (BHMf) cu acizi grași

III.2.5.1. Testarea lipazelor pentru reacțiile enzimatiche de esterificare a BHMf

Pentru a alege biocatalizatorul potrivit pentru efectuarea reacției de esterificare s-a investigat reacția dintre BHMf și acidul decanoic ca și reacție model.

Datorită polarității foarte diferite a BHMf și acidului decanoic, respectiv a produsilor de esterificare (mono și diester) a fost necesară efectuarea unor teste de solubilitate pentru identificarea unui solvent optim pentru solubilizarea atât a BHMf-ului cât și a acidului decanoic. S-a identificat că fiind un solvent optim 2-Metiltetrahidrofuranul, un solvent care se poate obține din resurse regenerabile, în care reactanții au avut solubilitatea dorită.

Utilizând 2-Metiltetrahidrofuranul, s-au testat o serie de lipaze (imobilizate și neimobilizate) în vederea evaluării activității enzimatiche de esterificare a BHMf-ului (Figura 1). Reacțiile au fost efectuate la scară analitică utilizând 0,05 mmoli (6,3 mg, 1 echiv.) de BHMf, acid decanoic 0,2 mmoli (34,5 mg, 4 echiv.), 100 mg sită moleculară 3Å, 1 ml de solvent și 25 mg enzima imobilizată, respectiv 10 mg enzima neimobilizată. Condițiile de reacție au fost: agitare la 1000 RPM la temperatura de 30°C timp de 24 h. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 6.

Tabelul 6. Esterificare mediată de lipaze a BHMf cu acid decanoic după 24 h de reacție.

Nr.Crt.	Lipaza	Molar ratio of components (%)			Conversion (%)
		BHMf	ME 2a	DE 3a	BHMf
1	PS-C Amano II IM	95.4	4.6	0	5
2	Cal B (Novozyme 435)	0.1	5.8	94.1	99.9
3	PS Amano (liof.)	-	<4	0	<5
4	PS Amano IM	-	<4	0	<5
5	AK Amano (liof.)	-	<4	0	<5
6	AK sol gel-celite	-	<4	0	<5
7	Amano Acylase (liof.)	-	<4	0	<5
8	Amano Lipase AYS (liof.)	-	<4	0	<5
9	PPL (liof.)	-	<4	0	<5
10	PLE (liof.)	-	<4	0	<5

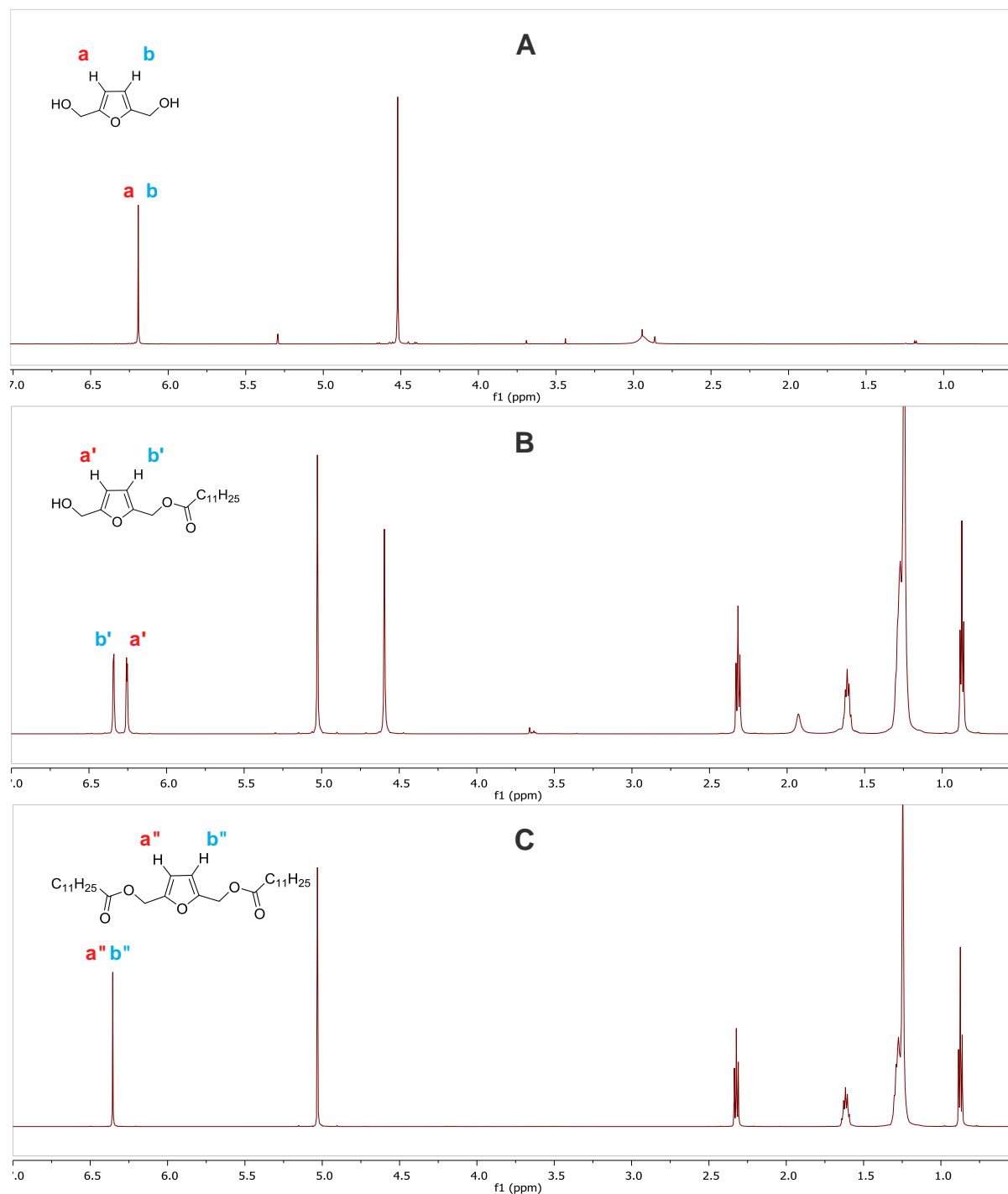


Figura 4. Spectrele ^1H -RMN a BHMf (**A**), a monoesterului **2b** (**B**) si a diesterului **3b** (**C**).

Din rezultatele obtinute s-a putut observa ca doar lipaza B din *Candida antarctica* (Novozyme 435 a prezentat o activitate excelenta dupa 24 h de reactie , cu o conversie completa a substratului si obtinerea ca produs majoritar a diesterului. In continuare, s-au investigat parametrii reactiei pentru optimizarea acesteia.

III.2.5.2. Investigatii privind raportul molar intre acidul decanoic si BHMf

In urma rezultatelor obtinute , s-a investigat efectul raportului molar intre BHMf exces si si acidul decanoic. au fost efectuate la scara analitica utilizand 0,05 mmoli (6,3 mg, 1 echiv.) de BHMf , acid decanoic in diferite rapoarte 100 mg sita moleculara 3Å, 1 ml de solvent (Metil-THF) si 25 mg enzima(Novozym 435). Conditile de reactie au fost:

1000 RPM la temperatura de 30°C timp de 24 h cu prelevarea a 50 µl proba, evaporarea solventului, redizolvare in analiza NARP-HPLC. Rezultatele obtinute sunt prezentate in Tabelul 7. Conversia acidului decanoic s-a calculat pe de compusi 2a si 3a obtinuta.

Tabelul 7. Esterificare BHMf mediata de Novozyme 435 cu diferite rapoarte molare de acid decanoic dupa 24 h de reactie la 30°C.

Nr. Crt.	Raport molar		Raport molar dupa 24 h de reactie		Conversie %		
	BHMf	Acid decanoic	BHMf %	ME %	DE %	Acid decanoic	BHMf
1	1	0.25	80.3	18.3	1.4	84.2	19.7
2	1	0.5	61.4	32.7	5.9	89.1	38.6
3	1	1	26.5	48.2	25.2	98.7	73.5
4	1	1,5	7.8	43.6	48.6	93.9	92.2
5	1	2	3.4	31.9	64.6	80.6	96.6
6	1	4	0.5	6.3	93.3	48.2	99.5
7	1	6	0.3	5.9	93.8	32.3	99.7

III.2.5.3. Investigatii privind efectul temperaturii

Pentru a determina temperatura optima pentru reactia de esterificare enzimatica, s-au realizat reactii la scara analitica utilizand 0,05 mmoli (6,3 mg, 1 echiv.) de BHMf, acid decanoic 0,2 mmoli (34,5 mg, 4 echiv.), 100 mg sita moleculara 3Å, 1 ml de solvent (Metil-THF) si 25 mg enzima (Novozym 435) la temperaturi intre 20° C si 60° C, timp de 24 h. In urma rezultatelor obtinute (Figura 4), s-a ajuns la conversia completa a BHMf in toate experimentele efectuate, temperatura neinfluentand valoarea finala a conversiei substratului, dar are un efect pozitiv asupra distributiei produsilor de reactie, cantitatea de diester 3a fiind maxima la o temperatura de 50 °C si 60 °C.

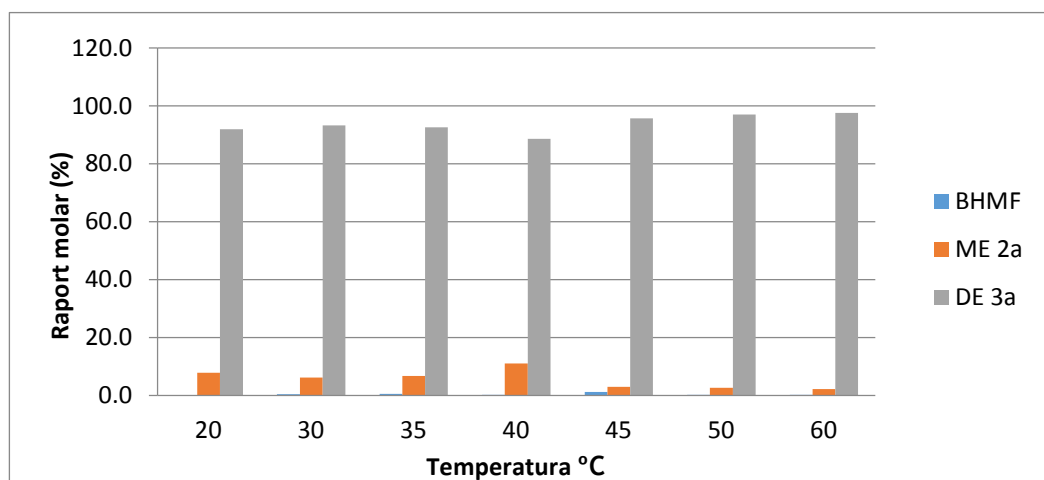


Figura 5. Efectul temperaturii asupra reactiei de esterificare a BHMf cu acidul decanoic

III.3. Elaborarea si experimentarea modelelor si a tehnologiilor la scara pilot pentru obtinerea de derivați de furan prin esterificarea chimică a intermediarilor alcoolici

În reactorul 2, se dozează diclormetan (CH_2Cl_2), peste care se adaugă soluția de HMF. Se pornește agitarea, iar când amestecul ajunge la 25°C , se dozează clorura acidului decanoic, ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OCl}$) și trietilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$) și catalizatorul DMAP în piridină.

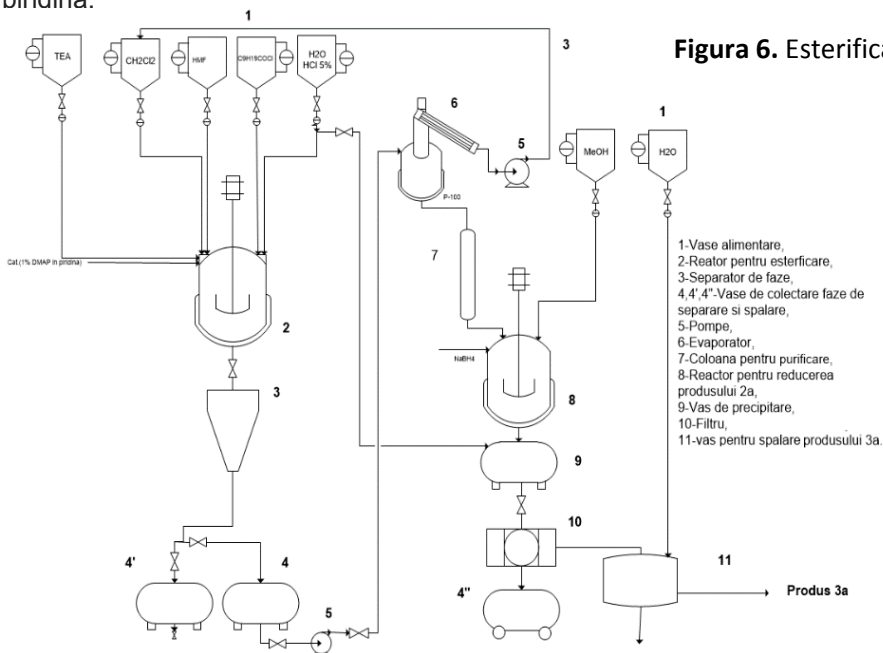


Figura 6. Esterificarea derivatilor alcoolici furanici

Se continuă agitarea încă 1 h, după care reacția se oprește prin adăugarea de apă distilată. Se adaugă HCl 5% pentru extracție. În vasul 3 are loc separarea fazelor, iar faza organică este transportată din vasul 4, la etapa de evaporare, în evaporatorul 6. Solidul (2a) obținut în urma evaporării solventului este introdus în continuare în reactorul 8, pentru reducerea cu NaBH_4 . În reactorul 8 se dozează metanolul. Se pornește agitarea, iar când amestecul ajunge la $0-2^\circ\text{C}$ (cu ajutorul chillerului), se dozează treptat NaBH_4 (timp de 15 min). După dozarea NaBH_4 , se continuă agitarea încă 30 minute, până la reducerea completă a substratului. Se adaugă apă și HCl 5% până la pH 7. Se observă formarea unui precipitat (monoesterul decanoic al BHMf). Solidul se separă în centrifuga 10 și este introdus în vasul de spălare 11, unde se spală cu apă distilată.

Monoesterul decanoic a BHMf (compusul 3a) este uscat prin liofilizare.

Rețeta de lucru pentru o șarjă de 200 g monoester decanoic a BHMf și bilanțul de materiale sunt redate în tabelul 8:

Tabelul 8. Bilanțul de materiale la obținerea monoesterului decanoic al BHMf

Nr. crt.	Materiale	INTRAT, kg	IESIT, kg
1.	Esterificare		
1.1	HMF (97%)	0,2	
1.2.	Diclormetan (CH_2Cl_2)	30,22	
1.3	Clorura acid decanoic ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OCl}$)	0,45	
1.4	Trietil amină ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$)	1,28	
1.5.	DMAP în piridină	1,25	
1.6.	Masă de reacție		33,4
	Total	33,4	33,4
2.	Extracție și separare faze		
2.1	Masă de reacție	33,4	
2.2	Apă	100	
2.3	HCl 5%	50	
2.4	Fază organică		32,5
2.5	Fază apoasă		149,2
2.6.	Pierderi		1,7
	Total	183,4	183,4
3.	Evaporare fază organică		
3.1	Fază organică	32,5	
3.2.	Monoester decanoic a BHMf		0,19

3.3.	Diclorometan (CH ₂ Cl ₂)		29,7
3.4.	Pierderi		2,61
	Total	32,5	32,5

III.4. Caracterizarea intermediarilor si produsilor finali obtinuti la transesterificarea derivatilor furanici in cataliza chimica

Temperaturile de fierbere ale compusilor noi sintetizați în cadrul proiectului, de tip furfurilideneglicerol esteri (FGEs) și de tip ELGKEs, mai jos enumerați, au fost determinate cu ajutorul metodei calorimetrice de scanare diferențială (DSC). Compusii de tip FGEs au fost: furfurilideneglicerol propanoat (FGPr), furfurilideneglicerol butanoat (FGBu), furfurilideneglicerol pentanoat (FGPe), furfurilideneglicerol hexanoat (FGHe), furfurilideneglicerol octanoat (FGOc), furfurilideneglicerol 2-etilhexanoat (FGEh), iar compusii de tip ELGKEs au fost: etil levulinat glicerol cetal propanoat (ELGKPr) și etil levulinat glicerol cetal hexanoat (ELGKHe).

Măsurătorile s-au efectuat cu sistemul DSC 823 achiziționat de la Mettler Toledo operând cu un debit de azot ml.min⁻¹. Din termogramele rezultate, temperaturile măsurate la fierbere au fost transformate în puncte normale de (BP) cu ajutorul ecuației Sidney Young [103 - OECD Guidelines for the Testing of Chemicals (adopted by the Council 1995)].

Metoda DSC a fost utilizată și pentru măsurarea punctelor de congelare ale acelorasi produse (FGE și ELGKE). Măsurătorile au fost efectuate cu sistemul DSC Q2000 de la TA Instruments, operand cu flux de heliu cu debit de 30 mL min⁻¹, în mod răcire și în mod încălzire.

Tabel 9. Puncte normale de fierbere NBP (°C) și puncte de congelare PP (°C), (în mod răcire și încălzire) pentru FGEs si ELGKEs

Nr.	FGEs și ELGKEs	NBP (°C), la 99,8 kPa	PP (°C), în mod răcire	PP (°C), în mod încălzire
1	FGPr	287,1	-72,7	-70,8
2	FGBu	308,3	-79,6	-77,4
3	FGPe	312,5	-81,7	-79,8
4	FGHe	324,5	-86,9	-85,4
5	FGOc	358,5	-84,8	-83,5
6	FGEh	334,0	-79,4	-78,1
7	ELGKPr	300,1	-84,7	-82,1
8	ELGKHe	344,7	-90,0	-88,2

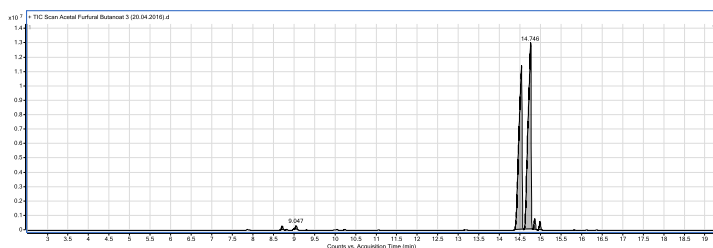
III.4.1. Analiza tehnica detaliata si caracterizarea spectrala completa a derivatilor furanici obtinuti

Confirmarea structurii derivatilor furanici sintetizati s-a efectuat prin:

- cromatografie în fază gazoasă cuplată cu spectrometrie de masă (GC/MS)
- spectroscopie ¹H-RMN and ¹³C-RMN

III.4.1.1 Caracterizarea prin GC/MS

- La stabilirea structurilor derivatilor furanici de tip FGEs și ELGKEs s-a utilizat un GC-MS / MS TRIPLE QUAD (Agilent 7890 A) cu coloană capilară DB-5MS (lungime 30 m, diametru interior de 0,25 mm, grosimea peliculei de 0,25 pm) și heliu ca gaz purtător la debit constant de 1 ml / min. Temperatura cuptorului a fost inițial setată la 100° C și crescută la 270° C cu 7° C / minut timp de 5 minute. Linia de transfer a fost încălzită la 250° C, iar sursa de ionizare cu impact de electroni a funcționat la 150° C, cu o energie de coliziune de 70 eV. Domeniul de scanare pentru m / z de 10-500 a fost setat. Spectrele individuale de masă ale FGEs și ELGKEs au fost comparate cu versiunea 2011 a Bibliotecii de spectre de masă NIST 08, dar nu au fost identificate spectre în colecția respectivă, confirmând astfel noutatea compușilor sintetizați. Semnalele ionului molecular caracteristic M, au confirmat structurile izomerilor FGEs. Se exemplifica cromatograma și spectrele de masă ale izomerilor furfurilideneglicerol butanoatului (*cis* și *trans*) și respectiv cromatograma și spectrele de masă ale izomerilor etil levulinat glicerol cetal propanoatului (*cis* și *trans*).



Peak Number	RT	Area	Area %	Height	Area Sum %
1	8,705	806300	1,19	294147	0,6
2	9,047	693131	1,02	277031	0,52
3	14,524	60534554	89,01	11374732	45,38
4	14,746	68005209	100	12945166	50,98
5	14,846	1836395	2,7	780584	1,38
6	14,972	1517647	2,23	615003	1,14

Fig. 7. Cromatograma furfurilideneglicerol butanoatului (FGBu)

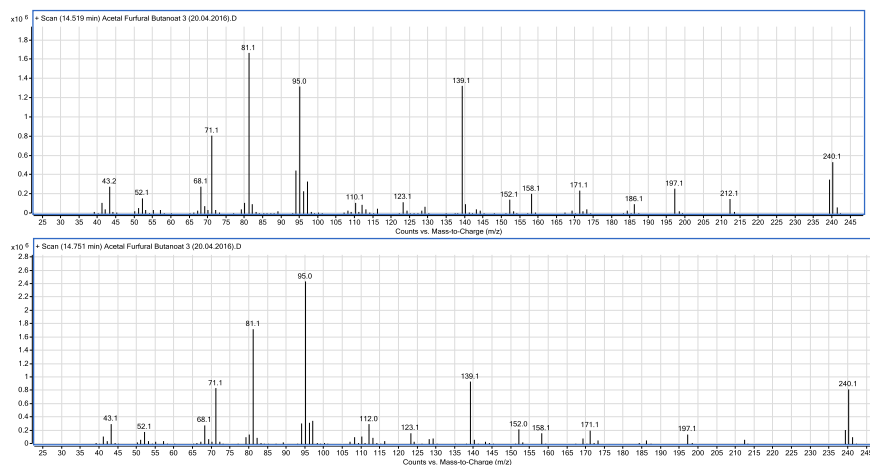
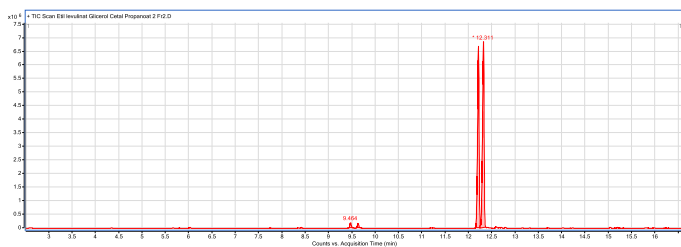


Fig. 8. Spectrele de masă ale izomerilor furfurilideneglicerol butanoatului (*cis* și *trans*)



Peak Number	RT	Area	Area %	Height	Area Sum %
1	9,464	485346	2,93	208369	1,43
2	9,628	427815	2,58	184193	1,26
3	12,205	16592574	100	6683291	49,04
4	12,311	16331689	98,43	6857750	48,27

Fig. 9. Cromatograma etil levulinat glicerol cetal propanoatului (ELGKPr)

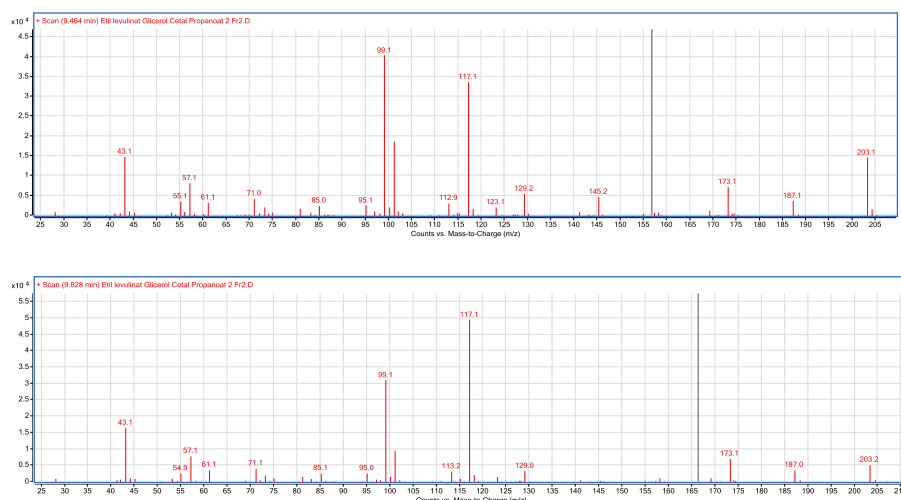


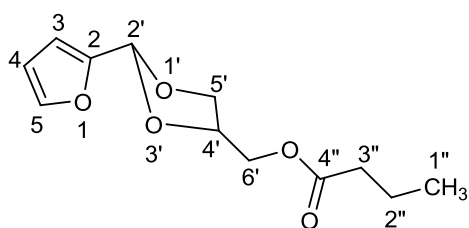
Fig. 10. Spectrele de masă ale izomerilor etil levulinat glicerol cetal propanoatului (*cis* și *trans*)

3.4.1.2. Caracterizarea prin $^1\text{H-RMN}$ și $^{13}\text{C-RMN}$

Spectrele RMN ale FGEs și ELGKEs au fost înregistrate pe un instrument Bruker Avance DRX 400 care funcționează la 400,1 și 100,6 MHz pentru ^1H și respective pentru ^{13}C . Deplasările chimice sunt raportate în unități δ (ppm) și au fost raportate la TMS ca standard intern pentru deplasări chimice ^1H și la solventul deuterat intern pentru deplasări chimice ^{13}C (CDCl_3 referință la 77,0 ppm). S-au realizat atribuții de semnal RMN ^1D neechivoc pe baza de homo- și heterocorelației RMN 2D. Au fost înregistrate experimente H,H-COZY, H,C-HSQC și H,C-HMBC utilizând secvențe de puls standard în versiunea cu gradienti z, așa cum au fost livrate de Bruker cu software de control și prelucrare a spectrometrului TopSpin 1.3 PL10.

Se exemplifică spectrele $^1\text{H-RMN}$ și $^{13}\text{C-RMN}$ ale furfurilidene-glicerol butanoatului (FGBu) și ale etil levulinat glicerol cetal propanoatului.

Furfurilidene-glicerol butanoat (FGBu)

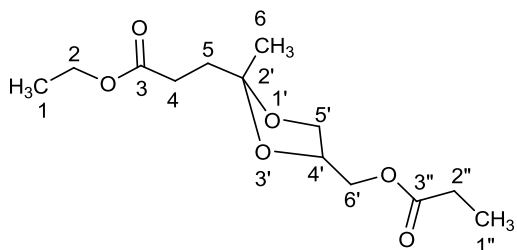


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.78-0.82 (6H, m, 2 x H-1''), 1.48-1.54 (4H, m, 2 x H-2''), 2.15-2.20 (4H, m, 2 x H-3''), 3.63 (1H, dd, $J = 7.9$ Hz, 6.2 Hz, H-5'A de la *cis* sau *trans*), 3.78 (1H, dd, $J = 7.9$ Hz, 5.7 Hz, H-5'A' de la *cis* sau *trans*), 3.91 (1H, t, $J = 8.0$ Hz, H-5'B' de la *cis* sau *trans*), 4.05-4.11 (5H, m, H-5'B de la *cis* sau *trans* and 2 x H-6'), 4.24 (1H, quintet, $J = 5.6$ Hz, H-4' de la *cis* sau *trans*), 4.36 (1H, quintet, $J = 5.8$ Hz, H-4' de la *cis* sau *trans*), 5.76 (1H, s, H-2' de la *cis* sau *trans*), 5.89 (1H, s, H-2', de la *cis* sau *trans*), 6.20 (2H, m, H-4), 6.30 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-3 de la *cis* sau *trans*),

6.34 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, H-3 de la *cis* sau *trans*), 7.28 (2H, bs, H-5).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 13.0 (2 x CH_3), 17.7 (CH_2 -2'' de la *cis* sau *trans*), 17.8 (CH_2 -2'' de la *cis* sau *trans*), 35.2 (CH_2 -3'' de la *cis* sau *trans*), 35.3 (CH_2 -3'' de la *cis* sau *trans*), 63.1 (CH_2 -6' de la *cis* sau *trans*), 63.4 (CH_2 -6' de la *cis* sau *trans*), 66.3 (CH_2 -5' de la *cis* sau *trans*), 66.6 (CH_2 -5' de la *cis* sau *trans*), 73.4 (CH-4' de la *cis* sau *trans*), 73.8 (CH-4' de la *cis* sau *trans*), 97.5 (CH-2' de la *cis* sau *trans*), 97.8 (CH-2' de la *cis* sau *trans*), 108.3 (CH-3 de la *cis* sau *trans*), 108.7 (CH-3 de la *cis* sau *trans*), 109.6 (CH-4 de la *cis* sau *trans*), 109.7 (CH-4 de la *cis* sau *trans*), 142.7 (CH-5 de la *cis* sau *trans*), 142.8 (CH-5 de la *cis* sau *trans*), 149.9 (C-2 de la *cis* sau *trans*), 150.4 (C-2 de la *cis* sau *trans*), 172.6 (COO-6'' de la *cis* sau *trans*), 172.7 (COO-6'' de la *cis* sau *trans*).

Etil levulinat glicerol cetal propanoat (ELGKPr)



$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.81 (6H, t, $J = 7.5$ Hz, 2 x H-1''), 0.93 (6H, t, $J = 7.1$ Hz, 2 x H-1),

0.99 (3H, s, H-6 de la *cis* sau *trans*), 1.03 (3H, s, H-6 de la *cis* sau *trans*), 1.66 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, H-5 de la *cis* sau *trans*), 1.71 (2H, t, $J = 7.6$ Hz, H-5 de la *cis* sau *trans*), 2.02-2.08 (8H, m, 2 x H-2'' and 2 x H-4), 3.36-3.44 (2H, m, H-5' de la *cis* sau *trans*), 3.76-3.89 (9H, m, 1 x H-5' *cis* sau *trans*, 2 x H-6' and 2 x H-2), 3.96 (1H, quintet, $J = 5.6$ Hz, H-4' de la *cis* sau *trans*), 4.04 (1H, quintet, $J = 5.6$ Hz, H-4' de la *cis* sau *trans*).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.2 (2 x CH₃-1''), 13.4 (2 x CH₃-1), 22.9 (CH₃-6 de la *cis* or *trans*), 23.9 (CH₃-6 de la *cis* sau *trans*), 26.4 (CH₂-2'' de la *cis* sau *trans*), 26.5 (CH₂-2'' de la *cis* sau *trans*), 27.9 (CH₂-4 de la *cis* sau *trans*), 28.4 (CH₂-4 de la *cis* sau *trans*), 33.1 (CH₂-5 de la *cis* sau *trans*), 33.3 (CH₂-5 de la *cis* sau *trans*), 59.4 (CH₂-2 de la *cis* sau *trans*), 59.5 (CH₂-2 de

la *cis* sau *trans*), 63.3 (CH₂-6' de la *cis* sau *trans*), 63.5 (CH₂-6' de la *cis* sau *trans*), 65.7 (2 x CH₂-5'), 72.8 (CH-4' de la *cis* sau *trans*), 73.6 (CH-4' de la *cis* sau *trans*), 109.4 (C-2' de la *cis* sau *trans*), 109.6 (C-2' de la *cis* sau *trans*), 172.5 (COO-3 de la *cis* sau *trans*), 172.6 (COO-3 de la *cis* sau *trans*), 173.1 (COO-3'' de la *cis* sau *trans*), 173.2 (COO-3'' de la *cis* sau *trans*).

III.5.5. Elaborarea studiului de fezabilitate tehnica pentru obținerea derivaților de furan din melasa si glicerina pentru a fi utilizați ca biocombustibili

Cap. 1. Date generale:

1.1 Obiectivul activitatii

Obiectivul activitatii este colectarea datelor necesare, analiza si interpretarea acestora in scopul elaborarii unui studiu de fezabilitate pentru tehnologia de fabricare a biocarburantului pe baza de glicerol acetalul 5-metoximetil furfuralului.

1.2 Necesitatea si oportunitatea investitiei

Investitia este necesara si oportuna pentru valorificarea unor deseuri la fabricarea unui biocarburant diesel. Deseurile care se vor procesa pe cale chimica, sunt constituite din melasa, rezultata de la fabricarea zaharului si glicerina bruta, obtinuta ca produs secundar excedentar (fara utilizare) de la fabricarea biodieselului.

1.3. Amplasare obiectiv

Se propune amplasarea instalatiei productive pe platforma SC ICPAO s.a. Medias, partener in cadrul proiectului, intr-o hala existent avand dimensiuni de 30m x 12m x 6m

1.4 Profilul si capacitatea instalatiei:

Instalatia intra in categoria de sinteza fina pentru produse chimice, cu utilizare ca biocarburant diesel. Se estimeaza o capacitate de 300 t/an, pentru o instalatie discontinua cu un fond de timp de 300 zile/an si 8 ore/zi.

Cap. 2. Solutii tehnologice

2.1 Descrierea fluxului tehnologic

Tehnologia de fabricare a biocarburantului pe baza de glicerol acetalul 5-metoximetil furfuralului comporta etapele urmatoare: obtinerea 5-metoximetil furfuralului si condensarea acestuia cu glicerina. 5-Metoximetil furfuralul s-a obtinut prin deshidratat melasei in prezenta HCl 37%, a metanolului, a unui co-catalizator heterogen puternic acid, de tip PUROLITE CT 275 și a cloroformului ca solvent. 5-Metoximetil furfuralul format s-a extras in cloroform, masa de reactie a fost filtrată pentru indepartarea catalizatorului, iar filtratul a fost decantat. Solutia cloroformica a 5-metoximetil furfuralul a fost spalata cu apa, iar cloroformul se poate indeparta prin distilare, sau se poate utilize Solutia cloroformica la etapa urmatoare de sinteza, dupa determinarea analitica a continutului de 5-metoximetil furfural. 5-Metoximetil furfuralul a fost condensat cu glicerina, in raport stoechiometric, utilizand un catalizator heterogen puternic acid, de tip PUROLITE CT 275 și cloroform ca solvent. Deplasarea favorabilă a echilibrului reacției s-a realizat prin îndepărtarea apei din sistem, prin distilare azeotropică. Se indeparteaza catalizatorul prin filtrare si cloroformul prin distilare. Final rezultă un amestec de 4 izomeri, respectiv 2 izomeri *cis*- și *trans*-2-(2-metoximetilfuralil)-5-hidroxi-1,3-dioxan și 2 izomeri *cis*- și *trans*-2-(2-metoximetilfuralil)-4-hidroxi-1,3-dioxolan.

Reacțiile de baza pentru cele 2 etape ale procesului sunt:

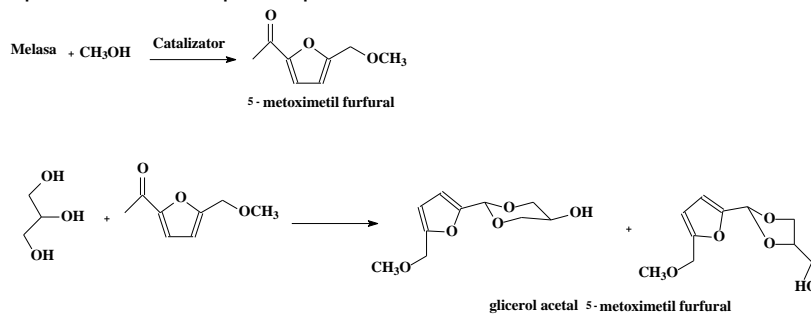


Figura 11. Obținerea glicerolacetal metilfurfuralului

2.2 Diagrama fluxului tehnologic

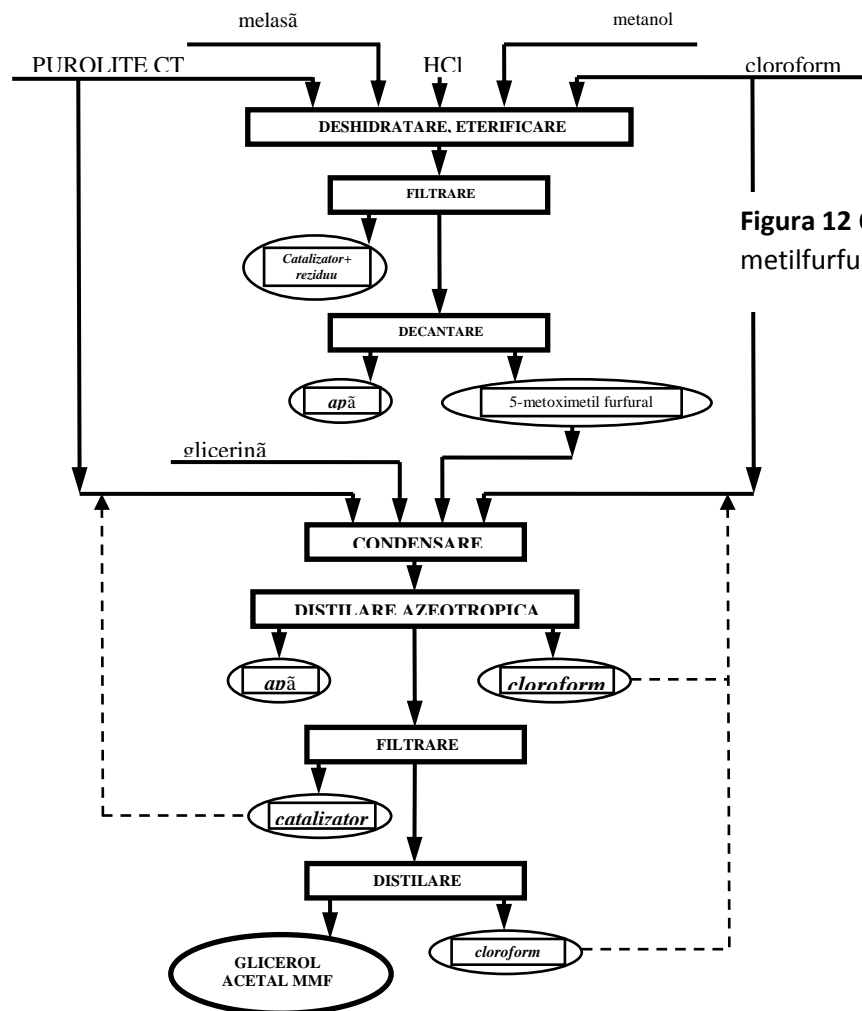


Figura 12 Obținerea glicerolacetal metilfurfuralului

2.3 Produs finit

- Biocarburant diesel pe baza de glicerol acetalul 5-metoximetil furfuralului (aditiv pentru motorina).

2.4 Materii prime si materiale – caracteristici, consumuri specifice

S-au elaborat bilanțurile de materiale pe fiecare dintre etapele procesului și bilanțul global. În baza acestor bilanțuri s-au calculat consumurile specifice de materii prime și materiale și s-au dimensionat principalele utilaje componente ale instalației.

Tabel 10. Consumurile specifice ale materiilor prime

Nr. crt.	Materii prime si materiale	Consumuri specifice, t/t
1	Melasa, 50% s.a.	2,342
2	Metanol	0,588
3	HCl 37%	0,288
4	Catalizator-PUROLITE CT 275	0,003
5	Cloroform	0,012
6	Glicerina bruta de la biodiesel	0,479

2.5 Produse secundare

2.5.1 Reziduu

- din process rezulta cca. 0,31 t/t, reziduu ce contine acizi humici si fulvici. Se va valorifica prin procesare ulterioara ca biostimulant pentru culturi agricole

2.5.2 Ape acide

- din process rezulta cca. 1,7 t/t ape acide, cu continut de HCl. Se va valorifica in cadrul altui process.

2.6 Lista utilajelor tehnologice (Tabelul 11)

Nr. crt.	Poz.	Denumire utilaj	Caracteristici
1.	V1	Vas stocare melasa 50%	Otel INOX
2.	V2	Vas stocare metanol	Otel INOX
3.	V3	Vas stocare HCl 37%	polipropilena
4.	V4	Vas stocare cloroform	Otel INOX
5.	V5	Vas stocare 5-metoximetil furfural	Otel INOX
6.	P1	Pompa cu roti dintate, melasa	Otel
8.	P2	Pompa centrifuga metanol	Otel
9.	P3	Pompa HCl 37%	polipropilena
10.	P4	Pompa centrifuga cloroform	Otel
11.	P5	Pompa centrifuga 5-metoximetil	polipropilena
12.	R1	Reactor deshidratare, eterificare	Otel INOX; abur 2 at. in manta
13.	R2	Reactor condensare (acetalizare)	Otel INOX; abur 2 at. in manta
14.	F1	Filtru 1- catalizator + reziduu	Otel INOX; tip Nuce
15.	F2	Filtru 2 - catalizator	Otel INOX; tip Nuce
16.	D1	Decantor	Otel INOX
17.	C1	Condensator, racitor	Otel INOX
18.	C2	Condensator racitor	Otel INOX
19.	C3	Condensator racitor	Otel INOX
20.	B1	Blaz distilare	Otel INOX
		Butoaie 200 L	10

2.7 Utilitati tehnologice

In baza bilanturilor energetice se estimeaza costurile instalatiilor electrice, apa-canalizare, incalzire-ventilatie si consumurile specifice de utilitati. Apa de racire se asigura din puturile proprii ale firmei.

Cap. 3. Personal deservire instalatie

Instalatia va fi deservita de 2 tehnicieni chimisti, detasat de la alte instalatii ale firmei.

- Salariul brut lunar: $2 \times 1.800 = 3.600$ lei/luna.
- Cheltuieli salariale lunare: $2 \times 2.211 = 4.422$ lei/luna
- Cheltuieli salariale /t produs: 176,88 lei/t

Cap.4. Costul investiției și planul de finanțare

Valoarea totală a investiției este estimată la 1.540.000 lei.

Finanțarea investiției se va face din fondurile proprii ale intreprinderii precum și prin accesare de fonduri nerambursabile privind sprijinul IMM-urilor pentru dezvoltare.

Durata normală de funcționare a activelor fixe de tip "utilaje și instalații pentru industria chimică organică", cod clasificare 2.1.5.3.4 este de 9-12 ani, în conformitate cu "Catalogul privind clasificarea și duratele normale de mijloacelor fixe - 2016". Se consideră o durată de funcționare de 10 ani.

Cap. 5 Analiza economico-financiară

5.1 Preț producție (Tabel 12)

Denumire cheltuială	lei/t
Materii prime și materiale	1.778,18
Aprovizionare (5% din materii prime)	88,91
Utilități	11,40
Cheltuieli salariale	176,88
Rata amortizare capital fix	513,30
Întreținere și reparații (1% din valoare	5,13

Regie (25% din cheltuieli salariale și utilități)	47,07
Preț producție	2.620,87

Pret productie i.: 2.621 lei/t biocarburant diesel

5.2 Estimare preț producție biocarburant (dupa valorificare produse adiacente valorificabile) (Tabel 13)

Produse rezultate	t/t	Pret unitar lei/t	Pret total lei
Reziduu cu acizi humici si	0,31	200	-62
Ape acide	1,7	20,5	-35
Biocarburant diesel i.	1,00	2.378	+2.621
Total (lei)			2.524

Pret productie final biocarburant diesel: 2.524 lei/t

5.3 Pret de vanzare biocarburant diesel: 3.144 lei/t

5.4 Indicatori economici (indicatori economici)

Nr.	Indicatori	UM	Valoare
1.	Valoare investiție	lei	1.540.000
2.	Producție anuală	t/an	Produse principale: - 300 t biocarburant (aditiv furfural) Produse secundare -93 t reziduu cu acizi humici si furfural -10 t ape acide
3.	Preț de producție biocarburant	lei/t	2.524
4.	Preț vanzare biocarburant	lei/t	3.144
5.	Venituri anuale	lei	943.200
6.	Costuri anuale	lei	757.200
7.	Profit brut anual	lei	186.000
8.	Profit net anual	lei	167.400
9.	Rentabilitatea veniturilor la profit brut	%	19,72
10.	Rentabilitatea veniturilor la profit net	%	17,75
11.	Randamentul investitei	%	10,87
12.	Personal	persoane	2
13.	Durata de recuperare a investiției din profitul brut	ani	8,28
14.	Productivitatea muncii	t/an/persoan	150,0

Concluzii:

În conformitate cu indicatorii economici rezultați, se poate concluziona că tehnologia de obținere a biocarburantului diesel pe baza de glicerol acetalul 5-metoximetil furfuralului, elaborată în cadrul proiectului este fezabilă din punct de vedere economic

Colectare, analiza, interpretare date necesare

Studiu de evaluare a ciclului de viata pentru obtinerea derivatilor de furan din melasa si glicerina in scopul de a fi utilizati ca biocombustibil

Obiectivul principal al acestui studiu a fost de a face o comparație între producția unui biocarburant pe baza de furan, din melasa și glicerina și respectiv a unui biocarburant din alte materii prime utilizate la obținerea de în considerare de către EU-RED (European Union- Renewable Energy Directive 2009/28/EC). Aceste cerințe impun acoperire cel puțin 20% din necesarul total de energie cu energie regenerabilă până în anul 2020. Toate țările U.E. asigure până în 2020 cel puțin 10% din combustibilii utilizați în domeniul transporturilor din surse regenerabile. U.E. un set de criterii dezvoltare durabilă pentru a asigura că utilizarea biocombustibililor (utilizați în transport) și biolichide pentru electricitate și încălzire) se realizează într-un mod care să garanteze economii reale privind emisiile de dioxid de carbon și să protejeze biodiversitatea. Numai biocarburanții și biolichidele care respectă criteriile pot primi sprijin sau pot contribui la îndeplinirea obiectivelor naționale referitoare la energia obținută din surse regenerabile. (<https://ec.europa.eu/energy/node/73>)

Metodologia utilizata a fost cea de evaluare a ciclului de viata (Life Cycle Assessment - LCA), o metodologie aplicată pe scară largă pentru evaluarea impactului, și reglementată prin normative specifice, din seria ISO 14040 (ISO 14040/14044 - 2006), respectiv standardul CEN / TC 383, referitor la biomasa produsă în mod durabil pentru aplicații energetice. [CEN/TC 383 - Sustainably produced biomass for energy applications]. LCA este frecvent utilizat ca mijloc de comparare a diverselor procese, metode de producție și/sau a sistemelor, din punct de vedere al impactului asupra mediului la nivel global. Această metodologie poate fi utilizată și pentru: (i) estimari asupra riscurilor de mediu și economice / puncte slabe în cadrul unui ciclu de viață al produsului; (ii) înțelegerea implicațiilor în amonte și în aval ale diferitelor opțiuni de design; (iii) informarea și ghidarea procesului de luare a deciziilor în faza de proiectare, asupra sistemelor inovative legate de fabricarea unui produs și în mod concret a biocombustibililor din biomasa algală.

Prezentul studiu LCA a fost realizat în patru etape distincte, în conformitate cu seria de standarde ISO 14040 (ISO 14040/14044-2006): (1) **scopul și domeniul de aplicare**, corespunzând scopului și domeniului de aplicare al proiectului, după definirea unității funcționale și a limitelor sistemului; (2) **inventarul ciclului de viață**, care implică colectarea de date și modelarea sistemului de producție, precum și descrierea și verificarea datelor; (3) **evaluarea impactului ciclului de viață**, cu scopul de a evalua contribuția impactului asupra diferitelor categorii; (4) **interpretarea**, implicând analiza contribuțiilor majore, analiza de sensibilitate și de incertitudine. Evaluarea ciclului de viață a fost făcută pentru tehnologia propusă pentru producerea biocombustibilului pe baza de derivați de furan, din melasa și glicerina. datele obtinute in laborator in cadrul proiectului, comparativ cu valorile de referință ale emisiilor pentru lanțul de producție - cultivare și prelucrare pentru obtinerea de biocombustibili din alte materii prime bioregenerabile (ex. biodiesel din soia) utilizand un software dedicat GREET v.1.3., Argonne N.L. (Greenhouse gases Regulated Emissions and Energy use in Transportation). Pentru a calcula emisiile au fost luate în calcul resursele, tehnologiile și procesele utilizate pentru producerea acestor combustibili. Considerand ca biocombustibilul pe baza de derivați de furan, din melasa și glicerina, reprezintă o alternativă viabilă la combustibilii fosili, prin studiul LCA a fost estimat impactul asupra mediului al producției industriale de biocombustibil furanic, pentru a se asigura că lanțul valoric global conduce la o reducere netă a emisiilor de dioxid de carbon.

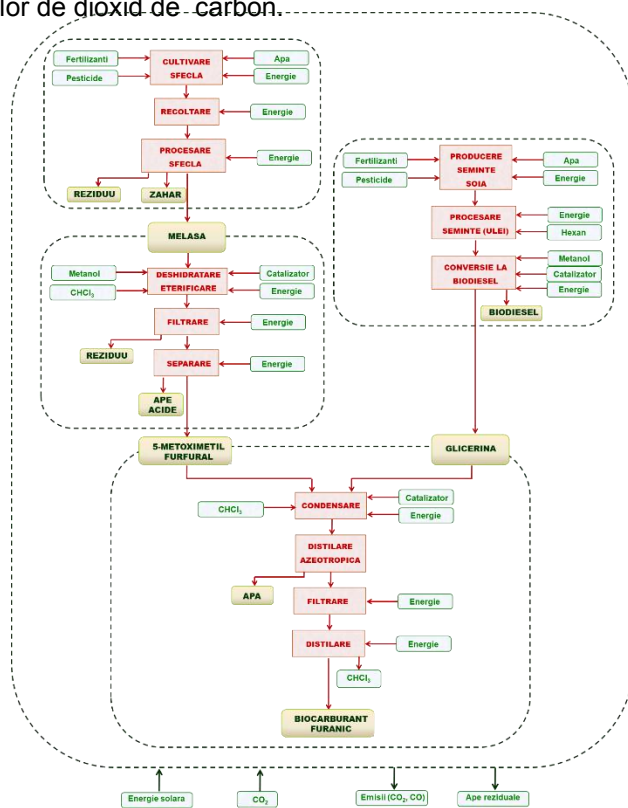


Figura 13. Limitele sistemului pentru studiul LCA

Scopul și domeniul de aplicare – a fost realizat un studiu LCA “leagan-poarta” și “poarta-groapa” pentru a identifica diferențele pe întreg lanțul de producție între obținerea biocombustibilului furanic și obținerea biocombustibililor din alte materii prime regenerabile (ex. biodiesel). Pentru analiza “leagan-groapa” au fost definite limitele sistemului (fig. 13). Sistemul de producere a biocombustibilului furanic a fost împărțit în următoarele unități funcționale: a) recoltarea sfecele de zahăr, obținerea zahărului împreună cu melasa ca produs secundar și transportul acesteia, b) de semințe soia, transport, procesare semințe soia (ulei) și conversia la biodiesel și glicerina c) procesare melasa

producere de 5-metoximetil furfural, d) condensare 5-metoximetil furfural cu glicerina pentru producere de biocarburant pe baza de glicerol acetalul 5-metoximetil furfuralului.

Analiza pentru comparatie a ciclului de viață al biodieselului a fost impartita in urmatoarele subsisteme: (a) producere de seminte soia, b) transport, c) procesare seminte soia (ulei), d) conversia la biodiesel si glicerina, e) transport biodiesel. S-a cuantificat energia totala si fractia aferenta biodieselului, impreuna cu fractia de energie fosila pt. biodiesel. Continutul energetic al materiilor prime si a materialelor utilizate, cum ar fi ingrasamintele, pesticidele si altele substante chimice, au fost incluse in inventar. Efectul adaugarii energiei utilizate pentru construirea instalatiilor de producere a biodieselului si utilajele agricole folosite a fost neglijat.

Inventarul ciclului de viață

a) Cultivarea, recoltarea sfeclei de zahar, obtinerea zaharului impreuna cu melasa ca produs secundar si transportul acesteia

Consumul energetic la producerea zaharului din sfecla de zahar este estimat la 5.100 MJ/t (Renouf, M.A. et al, (2007), *Proc. Aust. Soc. Sugar Cane Technol.*, 29, 1-16). La 1 t zahar rezulta cca. 0,183 t melasa 50%, astfel incat se poate estima un consum energetic specific de **0,467 MJ / kg pentru melasa**

b) Producerea de seminte soia, transport, procesare seminte soia (ulei) si conversia la biodiesel si glicerina

Tabelul 15. Utilizarea energiei pentru producerea de biodiesel si glicerina si fractia de energie fosila, cu alocarea produselor secundare, ajustata cu factorii de eficienta energetica (Pradhan,A. et al, (2011), *Transactions of the ASABE*, 54(3), 1031-1039

Subsisteme	Energia fosila utilizata, MJ/L	
	Total	Fractia pentru
Producere seminte soia	6,0	1,0
Transport seminte soia	1,2	0,2
Procesare seminte soia (ulei)	6,3	1,1
Conversia la biodiesel si glicerina ^{a)}	4,0	3,3
Transport biodiesel	0,3	0,3
Total	17,8	5,9
Total energie biodiesel, iesire		32,7
Fractia de energie fosila		5,5

^{a)}0,7 MJ/L sau **0,556 MJ/kg**, alocata pentru glicerina bruta, produs secundar de la producerea biodieselului.

c) Procesarea melasei pentru producere de 5-metoximetil furfural

Melasa 50% s.a se trateaza cu metanol, HCl 37%, catalizator (PUROLITE CT 275), cloroform si se supune unui proces de deshidratare, eterificare, la temperatura de reflux. Se separa prin filtrare, apoi se separa apele acide de solutia de 5-metoximetil furfural, careia i se determina concentratia prin metoda GC-MS.

d) Condensare 5-metoximetil furfural cu glicerina pentru producere de biocarburant pe baza de glicerol acetalul 5-metoximetil furfuralului

5-Metoximetil furfuralul se condenseaza cu glicerina, in prezenta de cloroform si catalizator (PUROLITE CT 275), la temperatura de reflux. Prin distilare azeotropica se indeparteaza apa din sistem. Catalizatorul se filtreaza iar cloroformul se indeparteaza prin distilare.

Valorificarea produselor secundare.

Valorificarea produselor secundare influenteaza pozitiv bilantul de energie si intrarile de materiale cat si impactul de mediu asociat productiei de biocarburant furanic. Astfel, rezulta un reziduu cu continut de acizi humici si fulvici. Se va valorifica prin procesare ulterioara ca biostimulant pentru culturi agricole. De asemenea se obtin ape acide, cu continut de HCl, care se pot valorifica in alte procese.

Tabelul 16. Principalii parametri selectati pentru descrierea procesului

Proces	Materiale/ utilitati		Valoare parametru
	Intrari		
Cultivarea, recoltarea sfeclei de zahar, obtinerea zaharului impreuna cu melasa ca produs secundar si transportul acesteia		Fertilizanti	
		Pesticide	
		Apa	
		Energie fosila utilizata pt. melasa	0,467 MJ / kg

	Iesiri	MELASA	
		Zahar	
		Reziduu	
Producerea de seminte soia, transport, procesare seminte soia (ulei) si conversia la biodiesel si glicerina	Intrari	Fertilizanti	
		Pesticide	
		Apa	
		Energie fosila utilizata pt. glicerina	0,556 MJ / kg
	Iesiri	GLICERINA	
Procesarea melasei pentru producere de 5-metoximetil furfural	Intrari	Melasa	2,342 t/t
		Acid clorhidric 37%	0,288 t/t
		Metanol	0,588 t/t
		Cloroform	0,006 t/t
		Purolite CT 275	0,002 t/t
		Consum de energie electrica	0,32 kwh/kg
	Iesiri	5-METOXIMETIL FURFURAL	
		Reziduu – acizi humici	0,31 t/t
	Ape acide	1,7 t/t	
Condensarea 5-metoximetil furfuralului cu glicerina pentru producere de biocarburant pe baza de glicerol acetalul 5-metoximetil furfuralului	Intrari	5-Metoximetil furfural	
		Glicerina	
		Cloroform	0,006 t/t
		Purolite CT 275	0,001 t/t
		Consum de energie electrica	0,43 kwh/kg
	Iesiri	BIOCARBURANT PE BAZA DE GLICEROL ACETALUL 5-METOXIMETIL FURFURALULUI	

Indicatorii pentru analiza intregului ciclu de viata sunt calculati pentru o unitate functionala de 50 MJ de biocarburant de aviatie (cca. 1,4 L, biocarburantul avand 43,02 MJ/kg), toate intrarile si iesirile de materiale si energie se raporteaza la aceasta. Au fost efectuate doua tipuri de analize a ciclului de viata. Pentru biocarburantul pe baza de glicerol acetalul 5-metoximetil furfuralului comparative cu biodieselul din soia (combustibil din resurse regenerabile) si respectiv prin extinderea comparatiei cu un carburant din titei (combustibil fosil).

Consumul de electricitate in acest studiu LCA a fost modelat conform datelor de productie din 2014 din Romania si anume carbune 27% din total surse, hidro (32%), nuclear (19%), gaze (13%) si eolian (9%).

Tabel 17. Emisii calculate pentru o unitate functionala de 50MJ biodiesel

Emisii	Biocarburant furanic	Biodiesel din soia
CO ₂ total	0,72 kg	0.8 kg
Resurse total	33 MJ	37 MJ
Resurse din surse regenerabile	17 MJ	18 MJ
GES	0,12 kg	0,18 kg

Tabel 4. Emisii calculate pentru o unitate functionala de 50MJ carburant de aviatie

Emisii	Biocarburant	Biodiesel din	Carburant din titei
Energia totala consumata (resurse)	33 MJ	37 MJ	41 MJ
Resurse din surse regenerabile	17 MJ	18 MJ	-
GES	0,12 kg	0,18 kg	0,71 kg

Emisiile de gaze cu efect de sera (CO₂ in principal) pentru procesul analizat de obtinere a biocarburantului furanic sunt ceva mai mici, dar comparabile cu cele din procesul de fabricare a biodieselului, inasa numai 16,9% din emisiile carburantului obtinut din titei. Micsorarea emisiilor de gaze cu efect de sera, in cazul biocarburantului furanic comparativ cu carburantii clasici din titei reprezinta un efect benefic important.

DISEMINAREA REZULTATELOR 2017

1. Mihai Lăcătuș, László Csaba Bencze, Monica Ioana Toșa, Csaba Paizs, Florin-Dan Irimie: “ Eco-friendly enzymatic approach for the production of 2,5-bis-(hydroxymethyl)furan fatty acid esters”, submitted to *Bioresource Technology*, 2017
2. Stepan E., Velea S., Vasilevici G., Radu E., Radu A., Oprescu E., Enascuta C. «*Biocarburant diesel pe baza de derivati ai furfuriliden glicerolului si procedeu pentru obtinerea acestuia*», cerere de brevet RO131789 A2, publicată în BOPI OSIM nr. 4/2017
3. Mihai Lăcătuș, Monica Ioana Toșa, Csaba Paizs,Florin-Dan Irimie: “An eco-friendly enzymatic approach for the production of 2,5-bis-(hydroxymethyl)furan fatty acid esters”, *Young Researchers in Sciences Conference, 14-18 August 2017, Cluj-Napoca, ROMÂNIA*, oral presentation
4. Emil Stepan, Sanda Velea, Gabriel Vasilevici, Elena Radu, Adrian Radu, Cristina Emanuela Enascuta, Elena Emilia Oprescu, Vasile Lavric :“ New biofuels based on glycerol ketal esters", *20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering - RICCE 20*, 06-09 septembrie 2017, Poiana Brașov, România, poster
5. László Csaba Bencze, Judith Hajnal Bartha-Vári, Gabriel Katona, Monica Ioana Toșa, Csaba Paizs, Florin-Dan Irimie: „Nanobioconjugates of *Candida antarctica* lipase B and single-walled carbon nanotubes in biodiesel production”, *13th International Symposium on Biocatalysis and Biotransformation, Biotrans 2017*, 9-13 iulie 2017, Budapesta, Ungaria, poster P-369