



UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” din BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ: CHIMIA APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR

Nr. Decizie..... din

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

Noi soluții privind integrarea transesterificării catalitice cu separarea în tehnologia biodieselului

New solutions regarding catalytic transesterification integration with separation in biodiesel technology

Autor: Ing. Cristian Eugen RĂDUCANU

Conducător de doctorat: Prof.dr.ing. Tănase DOBRE

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. dr. ing. Văireanu Dănuț-Ionel	de la	Universitatea Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof. dr. ing. Dobre Tănase	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Conf.dr.ing. Pârvulescu Oana Cristina	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof.dr.ing. Mămăligă Ioan	de la	Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași
Referent	Prof.dr.ing. Bomboș Dorin	de la	Universitatea Petrol și Gaze din Ploiești

BUCUREȘTI
2020

CUPRINS REZUMAT TEZA DE DOCTORAT

1. INTRODUCERE	3
2. CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT	4
3. STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT	6
4. REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT	8
5. DATE EXPERIMENTALE	9
6. CONCLUZIILE TEZEI DE DOCTORAT	62
7. CONTRIBUȚII ORIGINALE	63
8. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ	66
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ.....	67

1. INTRODUCERE

Soluțiile alternative la combustibilii fosili există deja la acest moment, cu unele aplicații ridicate deja la scară industrială, cu referire la bioetanol, biodiesel, motoare alimentate hibrid, motoare alimentate cu hidrogen sau motoare alimentate cu energie electrică (baterii sau supercondensatoare). La acest moment însă (anul 2020) singurul motiv pentru care se produce biodiesel în România este respectarea *aquis-ului comunitar*, impus de altfel, referitor la cei ~6% prezență biodiesel în total diesel #2 vândut/produs, cu posibilă creștere din 2020.

În acest context au fost mai multe considerente care ne-au inspirat și ne-au mobilizat în startul acestei cercetări:

- i) Să readucem în atenție și ușurința cu care acesta poate fi produs și chimia relativ simplă a biodieselului, precum și multiplele sectoare unde acesta ar putea fi utilizat: agricultură, transport interurban, domeniul militar (simulări, exerciții militare), domeniul industrial (încălzire, generatoare electrice), rezidențial (încălzire, generatoare electrice), în România.
- ii) Ne-am dorit ca prin prezenta lucrare să readucem în atenție proprietățile biodieselului, similare cu cele ale dieselului #2 și scoaterea în evidență a biodegradabilității acestuia și a reducerii semnificative, în funcție de procentul utilizat, de emisii CO₂ la utilizare;
- iii) Ne-am dorit să adăugăm alte metode a produce biodiesel, care să se adune la multele dintre cele deja existente (peste 16 tehnici și metode – vezi Cap 2.), tocmai pentru a inspira o creștere a interesului pentru producția de biodiesel;
- iv) S-a dorit scoaterea în evidență încă o dată a capacității României de a-și asigura materiile prime pentru procese de producție din domeniul energetic și mai ales în domeniul bio-combustibililor, precum și relativ simpla abilitate de a le adapta acestor procese;
- v) S-a dorit evidențierea faptului că biodieselul oricum vine, în cazul României, în completarea combustibililor fosili, România fiind producător de țiței, însă B20 (20% biodiesel-80% petrodiesel), agreat de unii producători auto, ar putea fi agreat de întregul parc auto din toate domeniile sau de întreg parcul de utilaje cu motoare tip diesel;
- vi) Am dorit să ne arătăm respectul, prin continuarea muncii depuse de cercetătorii din acest domeniu, adăugând și rezultatele și recomandările cercetării noastre experimentale;
- vii) Am dorit de asemenea să demarăm pregătirea pentru o etapă ulterioară de cercetare și/sau aplicații în domeniu, asigurând o parte din baza de pornire, motiv pentru care am atașat numeroase imagini (poze) din diversele stadii de cercetare, pentru a le prezenta într-un mod cât mai descriptiv;
- viii) Nu în ultimul rând întreaga teză de doctorat se dorește un manifest pentru *green chemistry*, un manifest pentru *green energy*, un manifest pentru producerea intensivă a bio-combustibililor convenționali, dar mai ales non-convenționali și în special un manifest pentru *independența noastră energetică*, atât de ușor de îndeplinit dacă ți-o propui ca *target*, din moment ce România are toate atuurile la îndemână: cercetare, personal calificat, climă adecvată și atât de mulți inovatori care, istoric, și-au pus amprenta asupra ambiției, pasiunii și, de ce nu, asupra ADN-ului românesc.

Teza aduce contribuții originale orientate pe cele trei direcții de cercetare abordate: I. Studiul, urmat de construcția catalizatorului eterogen, asupra catalizei eterogene pentru conversia uleiurilor vegetale la biodiesel, prin reacția de transesterificare a trigliceridelor cu metanol; II. Studiul, urmat de simulare și modelare, asupra catalizei omogene pentru transesterificarea trigliceridelor cu metanol și obținerea de biodiesel; III. Sinteza biodieselului în cataliză eterogenă, utilizând catalizatorul preparat, în reactor de tip *batch* cu amestecare perfectă și în reactor catalitic în strat fix.

2. CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

CUPRINS

CAPITOLUL 1	9
INTRODUCERE	9
1.1. INTRODUCERE	9
1.2. CONTEXTUL MOTIVAȚIONAL.....	11
1.3. OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT	13
1.4. STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT.....	14
CAPITOLUL 2	17
ANALIZA DOCUMENTARĂ	17
2.1. BIODIESELUL – PROPRIETĂȚI, CHIMIE, CATALIZATORI, REACTANȚI ȘI PRODUȘI.....	17
2.1.1. Chimia biodieselului.....	19
2.1.2. Catalizatori și mecanism de reacție în transesterificarea trigliceridelor la biodiesel	21
2.1.2.1. Catalizatori omogeni.....	21
2.1.2.1.a. Catalizatori omogeni acizi	21
2.1.2.1.b. Catalizatori omogeni bazici	23
2.1.2.2. Catalizatori eterogeni.....	25
2.1.2.2.a. Catalizatori eterogeni bazici – mecanism și clasificare	25
2.1.2.2.b. Catalizatori eterogeni acizi – mecanism și clasificare	29
2.1.2.2.c. Catalizatori eterogeni bifuncționali.....	35
2.1.2.3. Catalizatori enzimatici – mecanism și clasificare.....	38
Mecanism	38
2.1.2.4. Catalizatori lichide ionice	41
2.1.3.1. Trigliceridele.....	45
2.1.3.1.a. Surse convenționale	45
2.1.3.1.b. Surse non-convenționale.....	47
2.1.3.2. Alcoolii	48
2.1.4. Producții de proces la conversia trigliceridelor la biodiesel.....	50
2.1.4.1. Biodieselul.....	50
2.1.4.1.a. Proprietățile fizice și chimice principale ale biodieselului	50
2.1.4.2. Glicerolul – principalul produs secundar în procesul de obținere a biodieselului	56
2.2. DOMENIILE DE UTILIZARE ALE BIODIESELULUI.....	59
2.3. TEHNOLOGII ACTUALE DE PRODUCERE A BIODIESELULUI.....	64
2.3.1. Tehnologii convenționale de obținere a biodieselului.....	64
2.3.1.1. Transesterificarea în cataliză omogenă bazică (I).....	65
2.3.1.2. Transesterificarea în cataliză omogenă acidă (II).....	67
2.3.1.3. Transesterificarea omogenă acido-bazică în două etape (III).....	69
2.3.2.1. Procesul de obținere a biodieselului în cataliza eterogenă bazică (IV).....	71
2.3.2.2. Transesterificarea în cataliză eterogenă acidă (V).....	73
2.3.2.3. Transesterificarea cu catalizatori bifuncționali (VI).....	74
2.3.2.4. Procese catalizate enzimatic (VII).....	75
2.3.2.5. Procese catalizate de lichide ionice (VIII).....	77
2.3.2.6. Procesul non-catalitic Biox (IX).....	78
2.3.2.7. Procese cu ultrasunete (X).....	79
2.3.2.8. Procese supercritice (XI).....	81
2.3.2.9. Procese cu microunde (XII).....	83
2.3.2.10. Procese de distilare reactivă (XIII).....	85
2.3.2.11. Procese de sinteză a biodieselului în reactoare cu membrană (XIV).....	87
2.3.2.12. Hidroprocese de conversie a uleiurilor vegetale la biodiesel (XV).....	89
2.3.2.13. Procese de conversie a uleiurilor vegetale la biodiesel utilizând mixerul static ca reactor (XVI).....	91
CAPITOLUL 3	94
DEZVOLTAREA SUPTULUI CATALITIC PENTRU PREPARAREA CATALIZATORULUI	
ETEROGEN UTILIZAT LA OBȚINEREA BIODIESELULUI	94
3.1. BIOMASA LIGNOCELULOZICĂ REZIDUALĂ ȘI BIOMASA ALGALĂ REZIDUALĂ PENTRU	
DEVOLTAREA DE SUPT CATALITIC	96
3.1.1. Biomasa lignocelulozică reziduală.....	96

3.1.2. Residual algal biomass	100
3.2. PYROLYSIS AND ASSOCIATED PROCESSES FOR CATALYTIC SUPPORT PREPARATION	102
3.2.1. Pyrolysis	103
3.2.1.1. Materials in pyrolysis process	103
3.2.1.2. Experimental method	105
3.2.1.2.a. Pretreatment of raw material	105
3.2.1.2.b. Experimental set-up and procedures in pyrolysis process	108
3.2.1.3. Results and discussions	113
3.2.1.4. Conclusions	120
3.2.2. Activation – End process in carbon-type catalytic support preparation	122
3.2.2.1 Materials used in activation process	122
3.2.2.2 Experimental method	123
3.2.2.2.a. Pretreatment operations	124
3.2.2.2.b. Procedure and experimental set-up	125
3.2.2.3. Results and discussions	127
3.2.2.4. Conclusions and recommendations	130
3.2.3 Adsorption - process, testing and characterization	132
3.2.3.2. Materials	132
3.2.3.3. Experimental method	132
3.2.3.4. Results and discussions	136
3.2.3.5. Conclusions	138
3.3. RAW RESIDUAL LIGNOCELLULOSIC BIOMASS FOR CATALYTIC SUPPORT PREPARATION	139
3.3.1. Introduction and objectives	139
3.3.2. Materials	140
3.3.3. Experimental method	140
3.3.3.1. Physico-mechanical treatment	140
3.3.3.2. Chemical treatment	143
3.3.3.2. Drying process	144
3.4. BIOCELLULOSE – MATERIAL FOR CATALYTIC SUPPORT PREPARATION	146
3.4.1. Introduction and objectives	146
3.4.2. Materials	148
3.4.3. Experimental method	148
3.4.3.1. Biocellulose cultivation	148
3.4.3.1. Biocellulose post-cultivation treatment	149
3.4.4. Results and discussions	151
3.4.1. Conclusions	154
CHAPTER 4	155
GUANIDINE SYNTHESIS FOR USE AS BASE CATALYST FOR CATALYTIC SUPPORT	
IMPREGNATION	155
4.1. INTRODUCTION	155
4.2. MATERIALS	158
4.3. EXPERIMENTAL METHOD	159
4.3.2. Ammonolysis with alcohol-bonded guanidine formation	161
4.3.3. Distillation	162
4.3.4. Precipitation as final stage for alcohol-bonded guanidine formation	164
4.3. RESULTS AND DISCUSSIONS	165
4.5. CONCLUSIONS	169
CHAPTER 5	170
HETEROGENEOUS CATALYST SYNTHESIS FOR BIODIESEL PRODUCTION	170
5.1. INTRODUCTION	170
5.2. MATERIALS	171
5.3. EXPERIMENTAL METHOD	171
5.3.1. Heterogeneous catalyst from guanidine and carbon-based catalytic support (commercial carbon and pyrolyzed biomass-based carbon)	172
5.3.1.1. Functionalization with inorganic acids	172
5.3.1.1.a. Commercial activated carbon functionalization by sulfonation	173
5.3.1.1.b. Pyrolytic carbon functionalization by nitration	174
5.3.1.2. Functionalization with strong bases	175
5.3.1.2.a. Carbon functionalization with potassium hydroxide by impregnation and thermal activation	175
5.3.1.2.b. Heterogeneous catalyst from guanidine and both activated and functionalized carbon	176

5.3.2. Heterogeneous catalyst from guanidine and raw lignocellulosic biomass (fruit stones)	177
5.3.3. Heterogeneous catalyst from guanidine and BC	178
5.3.3.1. Catalyst from simple BC treated with potassium hydroxide	179
5.3.3.2. Catalyst from simple BC and guanidine	180
5.3.3.3. Catalyst from simple BC-methanol and guanidine	181
5.4. RESULTS AND DISCUSSIONS	181
5.5. CONCLUSIONS	186
CHAPTER 6	188
BIODIESEL IN HOMOGENEOUS CATALYSIS - SIMULATION AND MODELLING	188
6.1. SIMULATION AND MODELING OF BIODIESEL PRODUCTION PROCESS IN HOMOGENEOUS CATALYSIS	188
6.1.1. Introduction	188
6.1.2. Biodiesel synthesis modelling using a batch reactor with external recirculation simultaneous with separation	188
6.1.2.1. Considerations regarding the management of transesterification process and reactors type	188
6.1.2.1. Transesterification kinetics in homogeneous base catalysis	190
6.2. RESULTS AND DISCUSSIONS	195
6.3. CONCLUSIONS	205
CHAPTER 7	206
BIODIESEL IN HETEROGENEOUS CATALYSIS - CATALYSTS TESTING, BIODIESEL SYNTHESIS, STATISTICAL MODEL	206
7.1. INTRODUCTION	206
7.2. MATERIALS	206
7.3. EXPERIMENTAL METHOD	206
7.3.1. Biodiesel using heterogeneous catalyst from sulfonated activated carbon in perfect mixed reactor	206
7.3.2. Biodiesel using heterogeneous catalyst from KOH-functionalized activated carbon in fixed layer catalytic reactor	208
7.3.3. Biodiesel with heterogeneous catalyst from BC-Gu and SC _{SF} -Gu in batch reactor with perfect mixing	211
7.3.4. Biodiesel with heterogeneous catalyst from SC _{SF} .cai-Gu in batch reactor with perfect mixing	213
7.3.5. Biodiesel with heterogeneous catalyst from guanidine and BC _{KOH} in batch reactor with perfect mixing	214
7.4. RESULTS AND DISCUSSIONS	217
CONCLUSIONS	220
GENERAL CONCLUSIONS	220
ORIGINAL CONTRIBUTIONS	221
FUTURE RESEARCH PERSPECTIVE	223
REFERENCES	224

3. STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT

Prezenta teză de doctorat a fost abordată similar articolelor publicabile în cazul diseminării rezultatelor experimentale, cu structura formată, în general, dintr-un abstract, o scurtă introducere (fiind necesare atașarea de referințe bibliografice specifice fiecărui capitol în parte, acestea neputând fi tratate integral în partea introductivă a tezei), o prezentare scurtă a materialelor și materiilor prime, experimentul în sine cu metoda de lucru și instalația experimentală, urmată de rezultate și discuții și la final de concluzii și recomandări. Noțiunea de abstract a fost însă înlocuită la unele capitole, fiind preferată o introducere în care este abordat descriptiv capitolul, cu o scurtă detaliere pe operații sau proceduri, urmată de o parte introductivă din literatura în domeniu, pentru a cita, cu respect, metode utilizate.

Capitolul 1 prezintă o sinteză a situației economico-politice la nivel global și cum s-ar integra biodieselul în această *ecuație* și insistă în partea **1.1. Introducere** asupra oportunității și a necesității dezvoltării domeniului de producție al biodieselului. Capitolul 1.1. este susținut de **Capitolul 1.2.** prin *contextul motivațional*, care evidențiază motivele din spatele cercetării

experimentale. La **Capitolul 1.3.** sunt descrise obiectivele cercetării, în concordanță cu motivația, ancorate la realitatea actuală, iar **Capitolul 1.4.** prezintă pe scurt structura tezei de doctorat. Cu **Capitolul 2** se intră deja în partea de analiza documentară, în care se descrie *biodieselul*, se subliniază, elaborându-se asupra chimiei acestuia, modalitatea relativ facilă de obținere, cu reacția de transesterificare pe care se bazează procesul și cu reactanții participanți, precum și cu descrierea tipurilor de catalizatori și condițiile de proces. Cu excepția proceselor non-catalitice, neconvenționale, în celelalte procese reacția dintre trigliceride și alcool se desfășoară în prezență de catalizator. Fără catalizatori procesul se desfășoară *painfully slow* [8]. Cataliza omogenă presupune metode specifice de separare, nu neapărat costisitoare, dar care pot fi evitate în cazul catalizei eterogene, aceasta din urmă fiind unul din cei *doi piloni* de la baza acestei cercetări și de aceea se insistă asupra acestora în Capitolul 2. Tot în Capitolul 2. se menționează multiplele tehnici sau metode de a se obține biodieselul, peste 16 la număr, incluzându-le aici și pe cele convenționale, numărul acesta mare fiind dovada existenței multiplelor soluții de obținere de bio-combustibil din surse regenerabile. Proprietățile și caracteristicile sunt prezentate și descrise ulterior în acest capitol, în scopul evident de a cunoaște în detaliu biodieselul și pentru a se cunoaște și ce-l apropie atât de mult de petrodiesel. Dezvoltarea ca subiect a studiului catalizatorilor eterogeni vine ca suport documentar ce stă la baza temei prezente de cercetare, referitor la strategiile catalizatori/separare finală a produșilor. Se insistă de asemenea (și cu imagini – *1000 de cuvinte*) pe domeniile de utilizare ale biodieselului și pe posibilitatea de a utiliza mai mult de minimul de 6% biodiesel în amestec cu petrodiesel, impus de *aquis-ul comunitar*. Capitolul 2. se încheie cu prezentarea produșilor, biodieselul respectiv glicerina, precum și cu câteva soluții pentru un glicerol mai pur deja din timpul procesului.

Cu **Capitolul 3** se intră în cercetarea experimentală proprie și după *abstract* sau după o scurtă introducere, ce nu a putut fi acoperită la Cap 2., se prezintă *strategia de construcție a suportului catalitic*, dusă pe două direcții: (I) utilizarea unui material biomasic lignocelulozic *transformat total*, prin procedee termo-chimice, respectiv (II) utilizarea aceluiași tip de material *ca atare*, în forma brută, dar supus totuși anumitor tratamente pentru pentru a-l pregăti pentru etapa următoare de utilizare. **Capitolul 3.1.** dezvoltă subiectul general referitor la biomasa lignocelulozică și disponibilitatea ei și descrie experimentele prin care se poate ajunge la construcția unui suport catalitic cu proprietățile așteptate. **Capitolul 3.2.** se axează pe strategia de transformare totală a biomasei și reprezintă o primă direcție a cercetării, fiind la rândul ei subdivizată pe multiple stagii, cu operații ce au ca scop obținerea unui material cu proprietăți diferite de cele avute inițial și pliate pe aplicația pe care noi am urmărit-o în prezenta lucrare. **Capitolul 3.3.** dezvoltă utilizarea brută a biomasei lignocelulozice la construcția suportului catalitic și prezintă *a doua direcție a cercetării*, respectiv obținerea pe altă cale a unui material diferit, cu aceeași destinație. **Capitolul 3.4.** abordează bioceluloza ca posibil material cu destinație de suport catalitic, și este și ultimul sub-capitol al Capitolului 3, iar la finalul acestuia din urmă se regăsesc evident concluziile, dar și recomandări sau observații proprii la partea experimentală și la prelucrarea datelor.

Dacă la Capitolul 3 s-a descris construcția suportului catalitic, la **Capitolul 4** se prezintă *sinteza catalizatorului bazic*, care, deus pe suportul catalitic, va rezulta în catalizatorul eterogen final ce va putea fi folosit în reacțiile propuse, conform protocolului de operații din cercetarea experimentală. Sinteza a fost *governată de chimia organică*, de la rețetă și până la purificare, iar produsul obținut a fost exact cel urmărit, respectiv o *superbază*, urmând a se profita de proprietățile particulare ale acesteia. Sinteza este descrisă în amănunt, deoarece s-a urmărit și partea didactică a acestei teze.

Cu **Capitolul 5** se rămâne, cu prima parte, tot în zona construcției catalizatorului și se prezintă strategiile de combinare a suportului catalitic cu catalizatorul bazic și de creare a

catalizatorului final, cu proprietăți bazice, ca punct central în *strategia de integrare a catalizatorului eterogen cu separarea la obținerea biodieselului*.

Capitolul 6 dezvoltă simulare și modelare în cazul transesterificării în cataliza omogenă, ca prim contact cu ce înseamnă chimie, cinetică, strategii de sinteză legate de biodiesel.

Cu **Capitolul 7** se intră în testarea catalizatorului, la obținerea de biodiesel prin conversia uleiurilor vegetale. Discuțiile sunt separate, pe obținerea biodieselului în cataliză eterogenă, cu descrierea celui *de-al doilea pilon* al *cercetării experimentale cu integrarea separării*, respectiv cu introducerea unui echipament în instalația de obținere a biodieselului și utilizându-se pe două tipuri diferite de reactor.

Concluziile încheie practic prezenta lucrare cu partea de **Concluzii generale**, care scot în evidență, plecând de la motivație și obiective, ce s-a reușit în această cercetare de doctorat, conținând și câteva recomandări pe care le-am considerat necesare, ca urmare a desfășurării experimentelor, pe principiul că teoria este extraordinară, dar *empiricul experimental* parcă este mai aproape de realitate. Acestea sunt urmate de **Contribuții originale** cu elaborarea acestora și apoi de **Perspectivile viitoare de cercetare**, care evidențiază stadiul în care s-a ajuns cu această cercetare și, concret, etapele de cercetare viitoare.

4. REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CAPITOLUL 1

Capitolul 1 este relevant în ce privește aspectele ce țin de motivație, precum și de obiectivele propuse în această cercetare de doctorat. Astfel, după prezentarea pe scurt a contextului politico-economic, necesar pentru *a ancora în actualitate* prezenta lucrare, se expune și contextul motivațional, din care reținem, în rezumat, readucerea în atenție a caracteristicilor de *biocombustibil* al biodieselului, ușurința cu care acesta poate fi produs și chimia relativ simplă a biodieselului, precum și multiplele sectoare unde acesta ar putea fi utilizat: agricultură, transport interurban, domeniul militar (simulări, exerciții militare), domeniul industrial (încălzire, generatoare electrice), rezidențial (încălzire, generatoare electrice). În același context motivațional am inclus și faptul că întreaga teză de doctorat se dorește un manifest pentru *green chemistry*, un manifest pentru *green energy*, un manifest pentru producerea intensivă a bio-combustibililor convenționali, dar mai ales non-convenționali și în special un manifest pentru *independența noastră energetică*. Obiectivele propuse sunt orientate către integrarea catalizei eterogene la transesterificarea uleiurilor vegetale cu metanol, la utilizarea reactorului cu mod de operare *batch* și a reactorului catalitic în strat fix.

CAPITOLUL 2

Capitolul 2 tratează chimia biodieselului, cu reacția principală de transesterificare și cu tipurile de cataliză utilizabile și, destul de elaborat, tehnicile și tehnologiile actuale de sinteză a biodieselului, peste 16 la număr, convenționale (3) dar mai ales non-convenționale, unele la scară de laborator, iar altele ridicate deja la scara industrială. S-a insistat de asemenea pe domeniile de utilizare a biodieselului, în care deja acesta este oricum folosit ca B6 (6% biodiesel/94% petrodiesel), menționându-se și recomandări din partea producătorilor auto, în sprijinul afirmațiilor că utilizarea B20 este, dacă nu recomandabilă, cel puțin posibilă, fără modificări la motor, noi

pledând însă cu această lucrare pentru utilizarea cel puțin a B20 pentru întreg parcul auto din România.

5. DATE EXPERIMENTALE

CAPITOLUL 3

DEZVOLTAREA SUPORTULUI CATALITIC PENTRU PREPARAREA CATALIZATORULUI ETEROGEN UTILIZAT LA OBTINEREA BIODIESELULUI

Cu Capitolul 3 se intră în partea experimentală a prezentei lucrări.

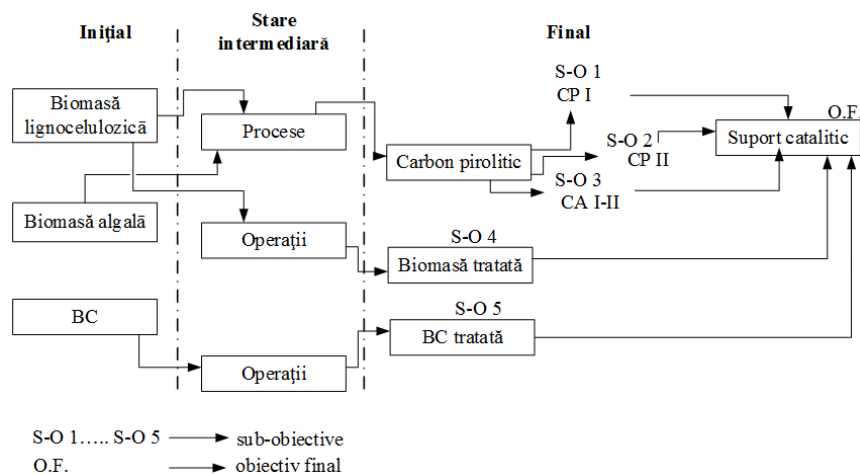


Fig. 3.1. Obiectivele pentru etapa de dezvoltare a suportului catalitic

Obiectivul principal propus pentru acest stadiu al cercetării a fost evident *obținerea suportului catalitic*. S-au utilizat însă în acest scop mai multe tipuri de materiale astfel că obiectivul a fost divizat în *sub-obiective* (Fig. 3.1.).

Studiul materialelor de tipul *biomasei lignocelulozice*, *biomasei algale* și al *biocelulozei (BC)* a urmărit atingerea unui singur *target*, respectiv obținerea unor proprietăți superioare ale materialului și s-a derulat pe două direcții: I. Transformarea totală, prin procedee termice – piroliză urmată de activarea termo-chimică, în cazul biomasei și II. Utilizarea ca atare a biomasei lignocelulozice brute și a BC, prin eliminarea unor compuși chimici în urma unor tratamente termo-chimice, dar cu păstrarea proprietăților principalilor polimeri componenți.

Pentru prima direcție (I) s-a optat pentru utilizarea *carbonului pirolitic (CP)* ca suport catalitic. Pentru direcția a doua (II) de cercetare experimentală referitoare la tipul de suport catalitic s-a utilizat *biomasa lignocelulozică din fructe* (sâmburii), peste care s-a intervenit cu diferite tratamente, *biomasa algală*, precum și *bioceluloza*, de asemenea supusă unor pretratamente înainte de combinarea finală cu catalizatorul.

3.1. BIOMASA LIGNOCELULOZICĂ REZIDUALĂ ȘI BIOMASA ALGALĂ REZIDUALĂ PENTRU DEVOLTAREA DE SUPORT CATALITIC

3.1.1. Biomasa lignocelulozică reziduală

Cantitatea de materie primă (sâmburii de fructe) utilizabilă se poate corela cu producția anuală din fructul respectiv, cifrele sau procentele în ce privește raportul masă sâmbure/masă fruct, deși calculate empiric aici (Fig. 3.7.), trebuie privite totuși orientativ.

Tab. 3.1. Raportul masă sâmbure/masă fruct

Nr. crt.	Tip fruct	FPr [g]	FSp	Apa reținută	Apa reținută/masă F	FSp după 1 zi		PuF cu RRRPF	S cu RRRPF	S fără RRRPF	Raport masă S/masă F	S uscați total		Raport masă S/masă F
		Masă [g]	Masă [g]	Masă [g]	[%]	Masă [g]	Pierdere umid. [%]	Masă [g]	Masă [g]	Masă [g]	[%]	Masă [g]	Pierdere umid.S [%]	[%]
1	Piersici/nectarine	125.46	125.6	0.12	9.56E-04	110.51	-12.00	102.61	6.90	6.81	5.42	5.24	-23.05	4.18
		106.62	106.7	0.06	5.63E-04	102.72	-3.71	93.30	5.94	5.59	5.24	4.04	-27.73	3.79
		106.51	106.6	0.08	7.51E-04	100.49	-5.72	92.89	8.26	7.54	7.07	5.40	-28.38	5.07
2	Caise	77.42	77.47	0.05	6.46E-04	74.04	-4.43	67.63	5.51	5.17	6.67	3.21	-37.91	4.15
		59.33	59.36	0.03	5.06E-04	57.35	-3.39	52.72	3.83	3.90	6.57	2.74	-29.74	4.62
		42.96	43.02	0.06	1.40E-03	41.65	-3.18	36.80	3.93	3.81	8.86	2.56	-32.81	5.96
3	Măslina	9.16	9.18	0.02	2.18E-03	8.88	-3.27	6.99	1.59	1.37	14.92	1.03	-24.82	11.24
		9.12	9.14	0.02	2.19E-03	8.89	-2.74	7.25	1.42	1.14	12.47	0.87	-23.68	9.54
		7.70	7.73	0.03	3.90E-03	7.59	-1.81	6.20	1.38	1.09	14.10	0.80	-26.61	10.39
4	Cireșe	5.42	5.43	0.01	1.85E-03	5.32	-2.03	4.52	0.56	0.42	7.73	0.27	-35.71	4.98
		13.29	13.32	0.03	2.26E-03	13.03	-2.18	11.34	0.84	0.60	4.50	0.43	-28.33	3.24
		10.20	10.22	0.02	1.96E-03	10.01	-2.05	8.53	0.54	0.45	4.40	0.31	-31.11	3.04
5	Corcodușe	17.66	17.68	0.02	1.13E-03	17.51	-0.96	16.40	0.95	0.77	4.36	0.64	-16.88	3.62
		16.62	16.63	0.01	6.02E-04	16.5	-0.78	15.24	0.88	0.81	4.87	0.63	-22.22	3.79
		19.50	19.53	0.03	1.54E-03	19.38	-0.77	18.22	1.01	0.87	4.45	0.69	-20.69	3.54
6	Prune	93.64	93.68	0.04	4.27E-04	92.75	-0.99	90.67	1.28	1.12	1.20	0.74	-33.93	0.79
		51.51	51.53	0.02	3.88E-04	50.77	-1.47	47.71	2.46	2.06	4.00	1.39	-32.52	2.70
		90.48	90.53	0.05	5.53E-04	88.72	-2.00	88.23	1.06	1.01	1.12	0.73	-27.72	0.81

FSp - fruct spălat FPr - fruct proaspăt F - fruct
 RRRPF - resturi reziduale pulpă fruct PuF - pulpă fruct S - sâmbure

Pentru un potențial proces tehnologic ce ar utiliza sâmburii ca materie primă ciferele sunt rezonabile, după un *minim studiu efectuat în prezenta lucrare*, deși variază, chiar la extrem, de la o specie la alta și chiar în interiorul aceleiași specii (Tab. 3.1.).



Fig. 3.7. Etape în evaluarea raportului masă sâmbure/masă fruct

3.1.2. Biomasa algală reziduală

Pentru prezenta lucrare specia *Cystosteira barbata*¹, ca biomasă reziduală, a fost utilizată în procesul de piroliză pentru obținerea carbonului, după ce a trecut prin toate etapele de prelucrare, până la crearea ca suport catalitic.



Fig. 3.8. Abundența naturală a algelor privity ca o problemă ce necesită soluții de rezolvare [278-283]



Fig. 3.9. Soluții pentru utilizarea algelor [284-286]

¹ *Cystosteira barbata* este o specie protejată, dar extrem de abundentă pe plajele de la țărmul românesc al Mării Negre, astfel că s-a lucrat cu cantități obținute de pe plaje și nu din habitatul ei.

Astfel, carbonul activat din biomasa algală, obținut experimental prin piroliză, a fost mai departe funcționalizat și dirijat către obținerea de biodiesel în această calitate de suport catalitic.

3.2. PIROLIZA ȘI PROCESE CORELATE PENTRU DEZVOLTAREA SUPORTULUI CATALITIC

Scopul evident în direcția în care s-a optat pentru transformarea totală a biomasei lignocelulozice și a biomasei algale a fost acela de se construi baza, carbonul pirolitic I și II (CP_I, CP_{II}), de la care să începem dezvoltarea unui prim tip de suport catalitic din cele propuse. Această bază a fost creată utilizând procesul de piroliză a sămăturilor și a algelor, cu un minim pre-tratament al materiei prime, în condiții similare de proces, profitând de experiența proceselor anterioare în ce privește condițiile de proces [295-298]. Baza odată creată a permis ulterior *up-grade*-ul la CA_I respectiv CA_{II}, materiale cu proprietăți superioare, conform schemei din Fig. 3.10.

3.2.1. Piroliza

Materia solidă, carbonul, respectiv materialul de interes pentru această lucrare, reprezintă aproximativ 30-45%².

3.2.1.1. Materiale și materii prime în procesul de piroliză

Tab. 3.2. Materii prime utilizate în procesul de piroliză

Nr.crt.	Tip MP
1	Sămburi piersici/nectarine (S.pi/n)
2	Sămburi caise (S.cai)
3	Sămburi măsline (S.m)
4	Sămburi cireșe (S.ci)
5	Sămburi corcodușe (S.co)
6	Sămburi prune (S.p)
7	Alge <i>Cystosteira barbata</i> (A.Cyb)

MP - materie primă

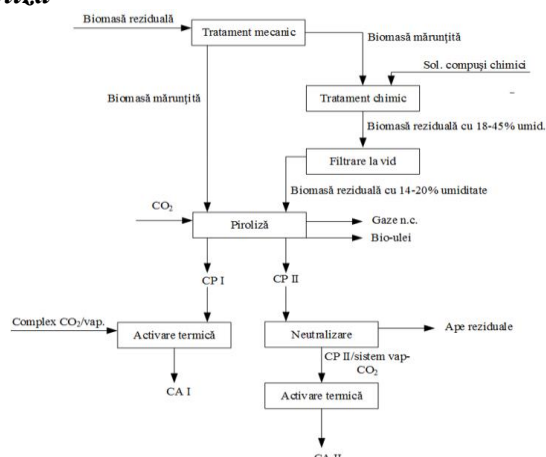


Fig. 3.10 Schema de operații pentru dezvoltarea suportului catalitic CP_{I-II} și CA_{I-II}

Specia de macroalge *Cystosteira barbata* (Fig. 3.11.) a fost selectată pentru dezvoltarea suportului catalitic.



Fig. 3.11. Biomasă algală prelucrabilă pentru alimentarea în coloana de piroliză

3.2.1.2. Date experimentale

3.2.1.2.a. Pre-tratamentul materiei prime

În ce privește obținerea carbonului pirolitic s-a optat, de asemenea, pentru două strategii: *i*) piroliza materiei prime uscate, cu un minim tratament mecanic (doar în situația în care a fost cazul, de exemplu la sămăturii mari, de piersici/nectarine și de caise) și care ulterior a fost alimentată în coloană, conform schemei de operații din Fig. 3.12.a) și *ii*) utilizarea unui tratament chimic pentru a forța crearea de noi canale în material, conform schemei de operații din Fig. 3.12.b).

² Obținute în laboratorul de TM, la ICB - CASM, UPB.

Tab. 3.3. Cantitățile de MP netratate alimentate în coloana de piroliză

Nr.crt.	Tip MP	MP alim. [g]
1	Sâmburi piersici/nectarine (S.pi/n)	60.58
2	Sâmburi caise (S.cai)	120.00
3	Sâmburi măslina (S.m)	41.11
4	Sâmburi cireșe (S.ci)	100.00
5	Sâmburi corcoduse (S.co)	55.63
6	Sâmburi prune (S.p)	50.08
7	Alge <i>Cystosteira barbata</i> (A.Cyb)	100.00

MP - materie primă

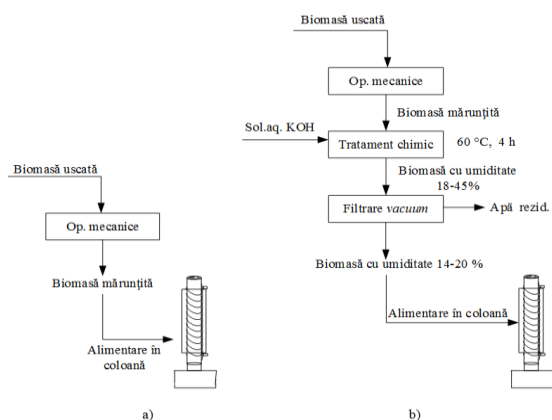


Fig. 3.2. Schema de operații la tratamentul MP: a) fără tratament chimic b) cu tratament chimic.

La tratamentul chimic utilizat pentru a influența variația ariei suprafeței specifice s-a optat pentru tratarea cu soluție de KOH 1M a materiei prime, înainte de alimentarea acesteia în coloana de piroliză.

Tab. 3.2. Materia primă și diferențele masice la alimentarea în coloană, la piroliza materialelor tratate chimic

Nr.crt.	Tip MP	MP alim. [g]	Sol.aq. KOH:H ₂ O:CH ₃ OH [g]	MP/sol.aq.alc.		MP/sol.aq.alc. după filtr. vac.		Rest [%]
				[g]	%	[g]	%	
1	S.pi/n	41.54		47.51	14.37	46.66	-1.79	12.58
2	S.cai	40.06		51.96	29.71	49.95	-3.87	25.84
3	S.m	20.31		25.69	26.49	24.66	-4.01	22.48
4	S.ci	40.11	8.4:94.6:50	54.06	34.78	51.21	-5.27	29.51
5	S.co	40.19		51.14	27.25	51.03	-0.22	27.03
6	S.p	40.16		47.25	17.65	45.39	-3.94	13.72
7	A.Cyb	40.50	10.85:196:60.69	192.14	374.37	70.00	-	72.84

3.2.1.2.b. Modul de lucru și instalația experimentală în procesul de piroliză

Materia primă s-a alimentat în coloana de piroliză (1) (de diametru $d_{COL} = 4$ cm, înălțime $H_{COL} = 50$ cm și cu o grosime pentru peretele ceramic $\delta_{COL} = 0.4$ cm), pe stratul de inele de grafit de înălțime $h_{1\ INELE} = 6$ cm. Coloana a fost fixată pe un soclu (2) din material rezistent la temperaturi ridicate și atașată la un stativ, fixat pe un cadru-suport (3). Peste materia primă s-a așezat de asemenea un strat de inele de grafit, de înălțime similară $h_{2\ INELE} = 6$ cm. Energia necesară procesului de piroliză a fost asigurată de o rezistență electrică (4) din Ni-Cr³, de rezistivitate ridicată $\rho_{REZ} = 1.10 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$ și conductivitate $\sigma_{REZ} = 9.09 \cdot 10^5 S/m$, menținută de mantaua modulară (5) din sticlă, de înălțime $H_{man} = 42$ cm, diametru $d_{man} = 10$ cm și grosime $g_{man} = 0.5$ cm, alimentată electric de un transformator (6), alimentat la rândul lui la 220 V. Debitul de CO₂, la valori între $G_{VCO_2} = 60-120$ L/h, măsurat și monitorizat cu ajutorul unui rotametr (7), a fost asigurat de un rezervor presurizat de CO₂ (8). Temperaturile din procesul de piroliză au fost măsurate cu ajutorul a trei termocupluri (9), din cromel⁴-alumel, primul situat la bază, în interiorul coloanei (temperatura în strat t_s), un al doilea la mijlocul coloanei, situat la exterior și cel de-al treilea termocuplu atașat la vârful coloanei. Datele referitoare la temperaturile procesului integral de piroliză s-au colectat cu înregistratorul de date (10), ce a efectuat o conversie a semnalului ce a putut fi preluată de sistemul hardware, prelucrabilă cu ajutorul softului *Microsif* (Fig. 3.19.)

³Aliaje nichel-crom, foarte des utilizate, datorită rezistivității ridicate și ne-oxidării la temperaturi foarte ridicate;

⁴ Tipul K, $\varepsilon_{AB} \sim 45 \mu V/K$, $T_{max} = 1200$ °C, unde A și B sunt materialele componente;

Gazele produse în timpul pirolizei și evacuate din coloană au ajuns în condensator (11), de unde o parte din ele a condensat (bio-ulei) și, utilizând sistemul de vid (12-13), au putut fi colectate în recipientul gradat (14), iar cealaltă parte, sub formă de gaze non-condensabile, a fost evacuată (15), utilizarea acestora în alte scopuri⁵ nefăcând obiectul prezentei lucrări.

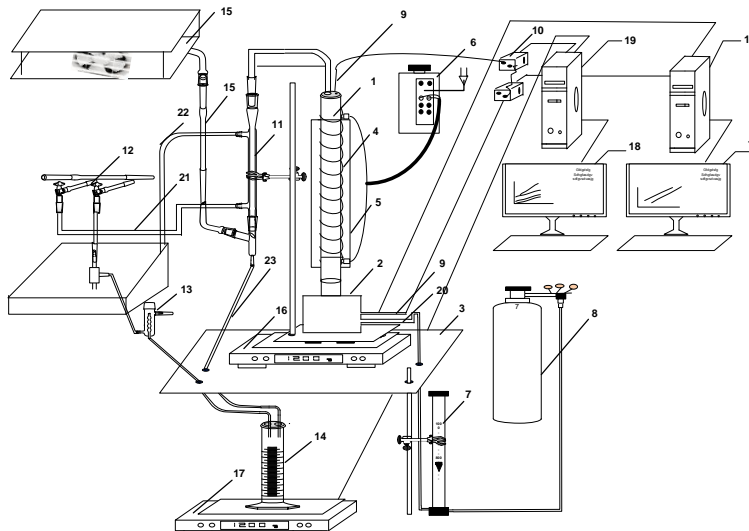


Fig. 3.17. Schema concretă instalației experimentale de piroliză: 1- coloană piroliză; 2- soclu coloană; 3- cadru-suport instalație; 4- rezistență electrică; 5- manta coloană; 6- transformator; 7- rotametrul; 8- tanc CO₂; 9- termocuple; 10- înregistrator; 11- condensator (refrigerent Liebig); 12- sursă apă; 13- sist. vid; 14- recipient colectare bio-ulei; 15- evacuare gaze n.c.; 16- balanță masă carbon; 17- balanță masă bio-ulei; 18- monitorizare timp real; 19- sistem hardware; 20- alimentare CO₂ în coloană; 21- alimentare agent răcire condenser; 22- evacuare agent răcire condenser; 23- colectare bio-ulei.



Fig. 3.18. Instalția de piroliză de laborator: instalație coloană piroliză, vas bio-ulei, colectare și prelucrare date

Pentru obținerea carbonului pirolitic din biomasa netratată (CP I și CP II), materia primă utilizată și condițiile de proces sunt prezentate în Tab. 3.5. și în Tab. 3.6. Procesul s-a desfășurat în condiții similare pentru toate tipurile de biomasă, în termeni de operare.

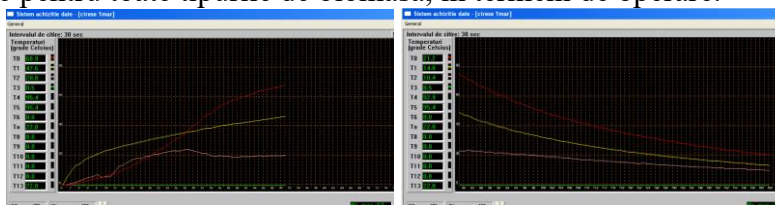
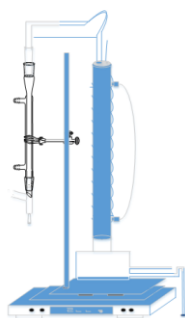


Fig. 3.13. Temperatura de proces monitorizată cu aplicația *Microsif*: interfață (stânga-piroliză S.ci; dreapta-răcire)

⁵ Colectare, studiu, reutilizare ca sursă de energie în proces etc



V_{reactor}	311.02 cm ³
$Aria_{\text{reactor}}$	428.83 cm ²
Temp. reacție	520 - 750 °C
Durata de operare	1.03 h
$H_{\text{strat.carbon}}$	18 cm
Manta ((module x (H x diam x gros.))	3 x (14 x 10 x 0.5 cm)

Fig. 3.21. Date tehnice ale coloanei de piroliză

Tab. 3.5. Materii prime și condiții de proces la Piroliza I

Nr.crt.	Tip MP	MP alim. [g]	G_v [L/h]	U [V]
1	S.pi/n	60.58	60	120
2	S.cai	120.00	60	165
3	S.m	41.11	35	140
4	S.ci	100.00	60	165
5	S.co	55.63	60	130
6	S.p	50.08	60	155
7	A.Cyb	100.00	120	165

MP - materie primă

Tab. 3.6. Materii prime și condiții de proces la Piroliza II

Nr.crt.	Tip MP	MP alim. [g]	G_v [L/h]	U [V]
1	S.pi/n	46.66	60	120
2	S.cai	49.95	60	120
3	S.m	24.66	35	120
4	S.ci	51.21	60	120
5	S.co	51.03	60	120
6	S.p	45.39	60	120
7	A.Cyb	70	35	120

MP - materie primă

3.2.1.3. Rezultate și discuții

Caracteristicile produșilor obținuți au fost oarecum anticipate, date fiind experimentele efectuate în lucrări anterioare.

Cele două metode de tratament termo-chimic, piroliza cu materia primă *netratată* și piroliza cu materie primă *cu tratament*, au dat naștere la produși cu diferențe semnificative în termeni de dimensiuni ale particulelor de carbon pirolitic (diametru particulă CP), masă și compoziție bio-ulei, textură (suprafața externă) a CP (Fig. 3.22.), dispunere (aranjament) a particulelor de carbon pirolitic. Carbonul pirolitic (materialul solid), ca produs al procesului de piroliză, a fost cel care ne-a interesat în mod particular, astfel că randamentul în carbon a fost cel urmărit și comparat între cele două metode diferite de a utiliza materia prima pentru piroliză.



Fig. 3.22. Carbon pirolitic din sâmburi de fructe:
rândul de jos piroliza I (s. netratați) ; rândul de sus piroliza II (s. tratați)

În cazul pirolizei I (P I) procente mai ridicate de solid au fost obținute în cazul algelor (39.80%), urmate de sâmburii de măslin (~28%), ceea ce le-ar recomanda pentru obiectivele acestei teze (Tab 3.7.). Însă o testare suplimentară a comportării lor în prezența unor compuși chimici, a fost evident necesară și efectuată ulterior în această lucrare. La polul opus sâmburii de corcodușe și cei de caise au rezultat în 21.70% respectiv 21.05% solid la transformarea prin piroliză și în procente mai ridicate în bio-ulei, decât algele și măslinile, 44.22% respectiv 48.58%.

În cazul algelor, particulele de carbon pirolitic au evoluat de la dimensiuni ale diametrului situate în intervalul 1-3 mm, în P I, la aglomerări (*bulk*) cu diametrul de 4-7 ori mai mare în piroliza

II (P II), aceste diferențe regăsindu-se în Tab. 3.9. CP II din algele tratate au avut o textură poroasă (macroporoasă), de culoare negru închis și sfărâmicioasă, specifică de altfel la toate tipurile de CP II. Spre deosebire de acestea, tipurile de CP I au avut suprafața externă mai compactă, de culoarea bronzului și și-au păstrat *geometria* de dinainte de piroliză.

Tab. 3. 3. Piroliza I (mp. netratată) și produșii de piroliză

Nr.crt.	Tip MP alim.	MP alim. [g]	Tip CP I	CP I		Bio-ulei		Gaze n. c.	
				[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
1	S.pi/n	60.58	CP I S.pi/n	13.37	22.07	22.90	37.80	24.31	40.13
2	S.cai	120.00	CP I S.cai	25.26	21.05	58.30	48.58	36.44	30.37
3	S.m	41.11	CP I S.m	11.60	28.22	14.70	35.76	14.81	36.03
4	S.ci	100.00	CP I S.ci	24.54	24.54	44.30	44.30	31.16	31.16
5	S.co	55.63	C P I S.co	12.07	21.70	24.60	44.22	18.96	34.08
6	S.p	50.08	C P I S.p	17.30	34.54	19.60	39.14	13.18	26.32
7	A.Cyb	100.00	C P I A.Cyb	39.80	39.80	31.30	31.30	28.90	28.90

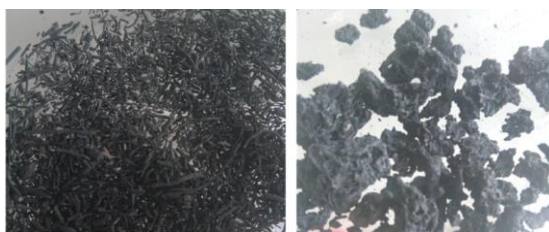


Fig. 3.23. CP I din alge netratate (stânga) și CP II din alge tratate

De cealaltă parte la P II, formarea de solid a avut o variație semnificativ schimbată și putem deduce că impregnarea a influențat comportamentul materiei prime în procesul de piroliză (Tab. 3.8.), valorile pentru masele de bio-ulei fiind mai ridicate, dar anticipat întrucâtva, dat fiind procentul de soluție alcoolică apoasă prezentă în sămburi și alge. Mai interesantă a fost însă dinamica masei de solid, în sensul că procente au fost mai ridicate, însă nu la toate tipurile sămburi (Fig 3.24.).

Tab. 3. 4. Piroliza II (mp. tratată chimic) și produșii de piroliză

Nr.crt.	Tip MP alim.	MP alim. [g]	Tip CP II	C II		Bio-ulei		Gaze n.c.	
				[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
1	S.pi/n	46.66	CP II S.pi/n	13.32	28.55	15.60	33.43	17.74	38.02
2	S.cai	49.95	CP II S.cai	14.55	29.13	28.50	57.06	6.90	13.81
3	S.m	24.66	CP II S.m	6.98	28.30	11.13	45.13	6.55	26.56
4	S.ci	51.21	CP II S.ci	14.94	29.17	22.60	44.13	13.67	26.69
5	S.co	51.03	CP II S.co	13.19	25.85	21.30	41.74	16.54	32.41
6	S.p	45.39	CP II S.p	13.83	30.47	17.20	37.89	14.36	31.64
7	A.Cyb	70.00	CP II A.Cyb	19.94	28.49	34.20	48.86	15.86	22.66

Tab. 3.5. Diferențe de caracteristici fizice ale carbonului pirolitic: comparație P I și P II

Nr.crt	Tip sursă CP	Piroliza I		Tip sursă CP	Piroliza II	
		dp [cm]	Supraf. ext.		dp [cm]	Supraf. ext.
1	C I S.pi/n			C II S.pi/n		
2	C I S.cai			C II S.cai		Sfărâmicioasă
3	C I S.m	Geom.	Compactă	C II S.m	Geom.păstrată	Aspect
4	C I S.ci	păstrată		C II S.ci	parțial	cărbunos
5	C I S.co			C II S.co		Sămburi spărți
6	C I S.p			C II S.p		
7	C I A.Cyb	0.1-0.2		C II A.Cyb	0.4-1.4	

La CP II din S.pi/n, S.cai, S.ci și S.co masa de solid a fost mai ridicată ca valoare decât cea din P I, cu procente între 4 și 7%, în timp ce în cazul algelor și al sămburilor de prune masele din P I au

fost mai mari cu 4-11%. Masa de solid la carbonul pirolitic din măsline a fost similară în ambele tipuri de piroliză.

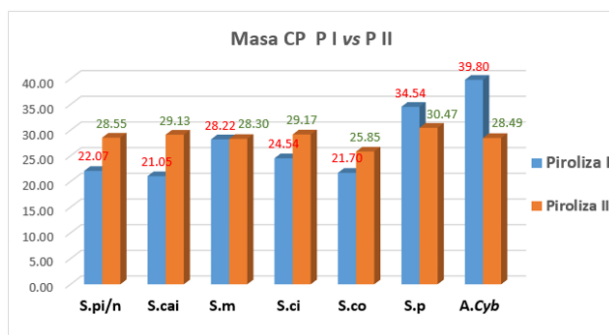


Fig. 3.4. Masa de solid (%) la final de piroliză: comparație P I și P II

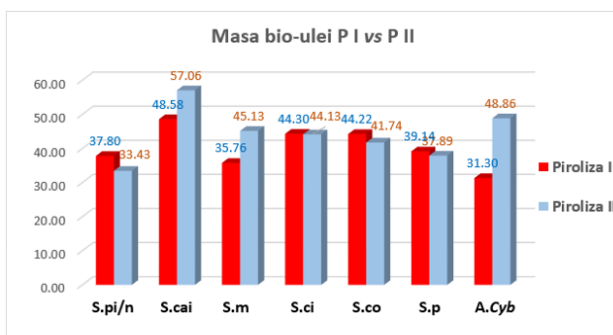


Fig. 3.5. Masa de bio-ulei (%) la final de piroliză: comparație P I și P II

În cazul masei de bio-ulei la final de proces se pot face aceleași observații (Fig. 3.25.), menționând totuși că acesta este un caz particular de tehnică de piroliză, proporția de *conținut apos* fiind mai mult decât semnificativă, la start de proces și în amestec cu bio-uleiul rezultat. La CP II din S.cai, S.m și A.Cyb masele de bio-ulei în procente au fost mai ridicate, cu valori între 8.5-18 %, în timp ce la restul au fost mai mici (2.4-4.3%).

Folosind aceleași proceduri la operare, în special în ce privește asigurarea unei temperaturi minime în stratul biomasei încărcate în coloană, variația temperaturii în timp și masele de carbon pirolitic, respectiv de bio-ulei (Fig. 3.17), au avut similarități în cadrul aceleași tehnici de utilizare a materialului (piroliza I și II).

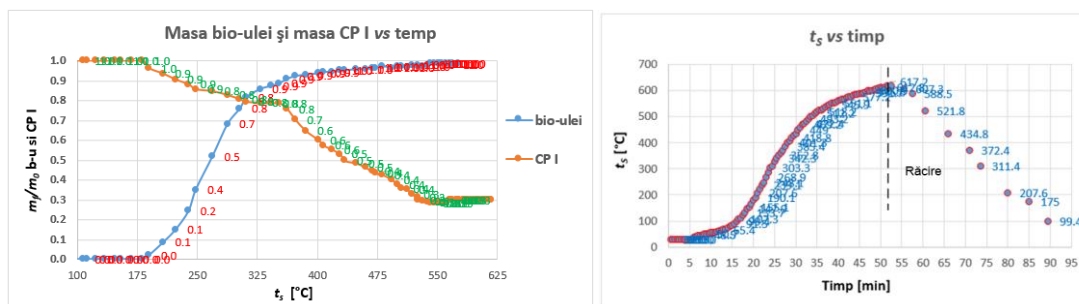


Fig. 3.6. Variația masei de CP I (stânga) și variația CP II cu t_s (dreapta)

O atenție deosebită a fost acordată CP I și CP II având ca sursă de proveniență biomasa algală, pentru a reuși o extindere a ciclului de utilități ale algelor, urmărind ca transformarea totală prin tratament termo-chimic să reprezinte un start nou în ce privește utilitatea acestora. S-a efectuat de asemenea o analiză elementală a CP I din alge, știut fiind că în cazul materialului organic CP conține atomi (elemente) de la precursori.

Din analiza elementală efectuată (EDAX Apex) prezentată în Fig. 3.27. regăsim heteroatomii, prezenți, dispersați și (unii) în proporții semnificative, de asemenea de anticipat, deoarece piroliza s-a derulat pe tot parcursul la temperatura în strat t_s sub 1000 de °C. Ori heteroatomii sunt prezenți până la temperaturi mult mai ridicate.

În cazul particular al algelor, trebuie considerate de asemenea mediul marin în care se regăsesc și, aspectul cel mai important, sunt organisme multicelulare, ceea ce implică existența proceselor metabolice, ceea ce explică de altfel prezența *peak*-urilor (sau cel puțin existența) destul de pregnante ale elementelor.

CP_I din algele pirolizate, la $t_s = 617.5$ °C prezintă o morfologie caracterizată de simetrie și de un număr relativ redus de canale (pori), așa cum este arătat în Fig 3.28.-1.a. Similarități se regăsesc și la Fig 3.28.- 2.a. și 3.a. (alge din același lot), CP fiind obținut în aceleași condiții de

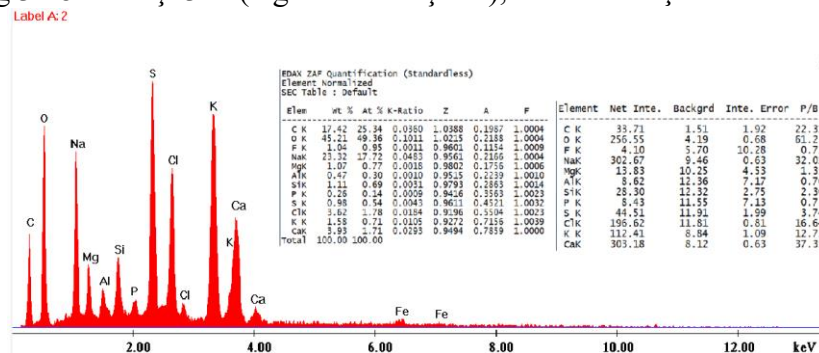


Fig. 3.7. Analiza elementală a CP_I din algele pirolizate în P I

operare. Prin descompunerea pirolitică a materialului de la care se pornește, carbonul elementar rezultat se grupează prin reticulare pe straturi de compuși poliaramatici, într-o manieră aleatorie. Dacă se merge în detaliu în Fig.3.28.-1.b, 2.b. și 3.b se observă exact acest aspect. Aglomerări în zona muchiilor (marginilor) precum și interstițiile rezultate în urma acestor legări între ei a acestor compuși.

Analiza BET pentru CP_I din algele pirolizate, efectuată în scopul caracterizării ariei suprafeței specifice S_{BET} și a porozității CP, s-a realizat utilizând *ASAP 2020 Micromeritics*, valoarea determinată fiind $S_{BET} = 55.49$ m²·g⁻¹. În cazul CP_I din S.ci (Fig. 3.29.), analiza SEM ne-a relevat de asemenea o suprafață specifică compactă, cu zone de pori relativ reduse [294].

3.2.1.4. Concluzii

Biomasa reziduală, algală sau lignocelulozică, vine cu mai multe atuuri atunci când este luată în considerare a fi utilizată pentru dezvoltarea unor materiale cu funcțiuni (funcționalități) noi, ca urmare a prelucrării ei. Tratamentele termo-chimice asupra biomasei au reușit să creeze aceste caracteristici ale materialelor, piroliza (urmată de regulă și de o activare la temperaturi superioare pirolizei) suprapunând aplicațiile la care pot participa aceste materiale nou create (prin piroliză). Cele două abordări în ce privește folosirea biomasei, *cu* sau *fără tratament*, au avut ca rezultat crearea a două tipuri, cu diferențe destul de semnificative în ce privește caracteristicile lor. Presupunerea că dezlocuirea post-piroliză a moleculelor de KOH, din soluția de tratament, va favoriza crearea unei rețele mai dezvoltate de pori, urma a fi validată prin procesul ulterior de activare la care materialele obținute au fost supuse. S-a obținut astfel un material (CP_I și CP_{II}) pentru suportul catalitic propus a fi realizat, utilizat mai departe la alte funcționalizări.

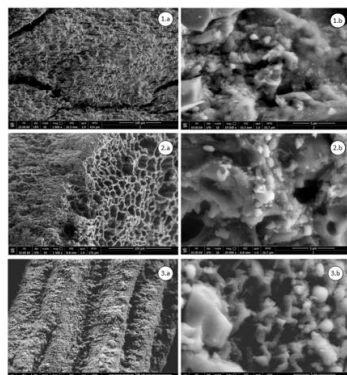


Fig. 3.19. SEM efectuat pentru algele pirolizate: 1.a. și 1.b alge studiate în această lucrare; 2.a. și b. și 3.a și b –alge din același lot, pirolizate în aceleași condiții de operare.

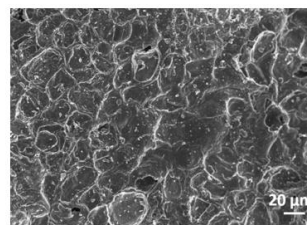


Fig. 3.20. SEM efectuat pentru CP_I din S.ci

3.2.2. Activarea – Proces final în dezvoltarea suportului catalitic de tip carbon

Activarea termică, ca strategie de îmbunătățire a proprietăților carbonului, se situează după procesul de piroliză prin care acesta se obține și înainte de funcționalizarea prin diferite metode, cu specificități modelate pe aplicații.

3.2.2.1 Materiale și materii prime utilizate la procesul de activare

Tab. 3.10. Materii prime la activarea I (A_I)

Nr.crt.	Tip MP	MP alim. [g]	G _v [L/h]	U [V]
1	CP _I S.pi/n	5.8	5	140
2	CP _I S.cai	7.5	5	140
3	C _I S.m	8.0	5	140
4	C _I S.ci	10.01	5	190
5	C _I S.co	10.03	10	165
6	C _I S.p	8.2	5	150
7	C _I A.Cyb	8.0	5	160

MP - materie primă

Tab. 3.11. Materii prime la activarea II (A_{II})

Nr.crt.	Tip MP	MP alim. [g]	G _v [L/h]	U [V]
1	CP _{II} S.pi/n	6.20	20	165
2	CP _{II} S.cai	7.13	20	160
3	CP _{II} S.m	4.50	20	165
4	CP _{II} S.ci	7.50	20	165
5	CP _{II} S.co	6.07	20	130
6	CP _{II} S.p	5.80	20	150
7	CP _{II} A.Cyb	5.33	20	160

MP - materie primă

3.2.2.2 Date experimentale

În Fig. 3.31. se regăsește schema de operații pentru sectorul acesta de cercetare, care descrie modul în care se reiau experimentele după procesul de piroliză.

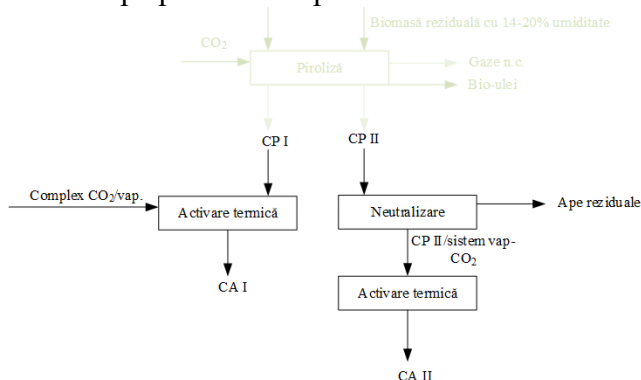


Fig. 3.8. Schema simplificată de operații la up-grade-ul carbonului prin activare termo-chimică

3.2.2.2.a. Operații de pre-tratament

Activarea carbonului pirolitic

La finalul procesului pirolitic carbonul a fost depozitat în condiții optime, fără acces la umiditate atmosferică. Astfel că pentru activare, acesta s-a utilizat ca atare, fără alt tratament.

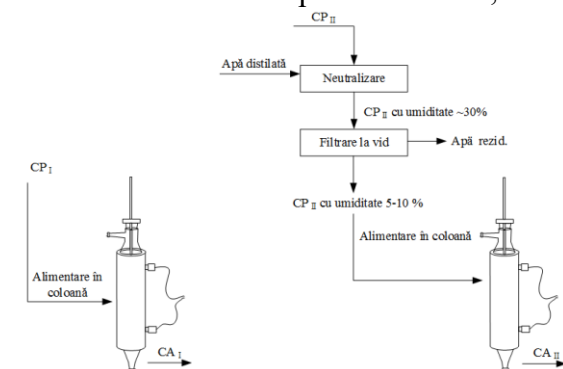


Fig. 3.9. Schema de operații la activarea carbonului CP_I și CP_{II}

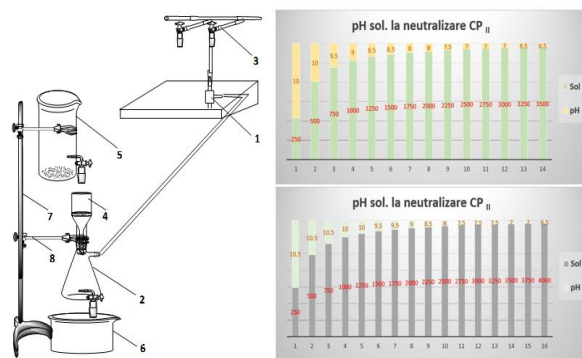


Fig. 3.10. Instalația de neutralizare și variația de pH (pH la neutr. CP_I S.ci-sus; CP_I S. A.Cyb -jos): 1) pompă de vid; 2) vas trompă; 3) sursă apă; 4) pâlnie frittă; 5) vas 2 L apă distilată; 6) vas colectare apeziduale; 7) stativ; 8) clemă

Activarea carbonului tratat chimic

CP obținut în urma unui tratament chimic a fost supus neutralizării și pentru a dezlocui de KOH porii carbonului pirolitic, astfel încât în urma activării să fie posibilă extinderea și rearanjarea porilor într-o rețea diferită. Valorile de pH ale soluției de neutralizare au fost $\text{pH}=10$ la startul imersării CP, cu spălări succesive, ajungând la final la pH -ul apei distilate (Fig 3.32.). Carbonul astfel tratat a fost pregătit pentru alimentarea ulterioară în coloana de activare termică.

3.2.2.2.b. Modul de lucru și instalația experimentală

Temperatura de activare în strat t_{sa} s-a măsurat cu ajutorul unui termocuplu. Durata procesului de activare a fost de 1.5 h, formată din timpul necesar pentru atingerea temperaturii de 837.5-1200 °C, la care s-a adăugat timpul efectiv utilizat la obținerea proprietăților urmărite prin activare.

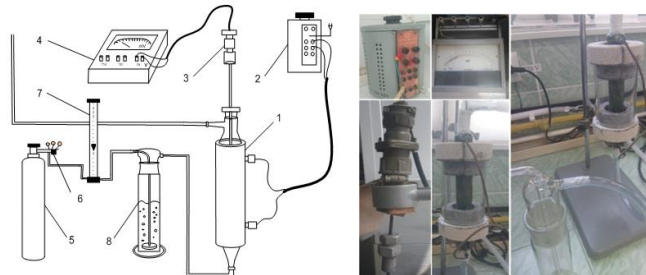
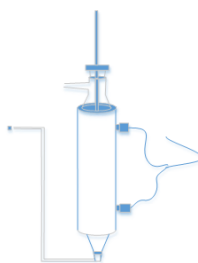


Fig. 3.11. Instalația experimentală pentru activarea termo-chimică a CP I și CP II (1) coloană activare termică; (2) autotransformator; (3) termocuplă; (4) voltmetru; (5) rezervor CO₂; (6) valve; (7) rotametrul; (8) barbotor.



V reactor	67.54 cm ³
Aria _{reactor}	141.37 cm ²
Temp. reacție	937.5 °C
Durata de operare	0.92 h
H _{strat carbon}	12 cm
Manta (H x diam x gros.)	14 x 10 x 0.5 cm

Fig. 3.12. Date tehnice ale coloanei de activare termo-chimică

Tab. 3.12. Mase de CP I și condiții de proces la activarea A I

Nr.crt.	Tip MP	MP alim. [g]	CO ₂ [L/h]	U transf. [V]	U Voltm. [mV]	Temp [C]
1	CP I S.pi/n	5.8	5	140	37	925.0
2	CP I S.cai	7.5	5	140	35	875.0
3	CP I S.m	8.0	5	140	35	875.0
4	CP I S.ci	10.01	5	190	48	1200.0
5	CP I S.co	10.03	10	165	38	950.0
6	CP I S.p	8.2	5	150	37	937.5
7	CP I A.Cyb	8.0	5	160	37	937.5

Tab. 3.13. Mase de CP II și condiții de proces la activarea A II

Nr.crt.	Tip MP	MP alim. [g]	CO ₂ [L/h]	U transf. [V]	U Voltm. [mV]	Temp [C]
1	CP II S.pi/n	6.20	20	165	37.0	925.0
2	CP II S.cai	7.13	20	160	37.5	937.5
3	CP II S.m	4.50	20	165	38.5	962.5
4	CP II S.ci	7.50	20	165	38.0	950.0
5	CP II S.co	6.07	20	130	35.5	887.5
6	CP II S.p	5.80	20	150	35.5	887.5
7	CP II A.Cyb	5.33	20	160	37.2	930.0

3.2.2.3. Rezultate și discuții

S-a încercat inițial și activarea CP I, direct, ca produs solid de la piroliză, în scopul de a păstra centrul bazic ca rezultat al tratării biomasei cu metoxid de potasiu apos, însă punctul de topire al KOH fiind de ~360 °C, iar cel de fierbere de 1327 °C, a fost de așteptat ca, succesiv condensării apei, topitura de KOH să fi fost sechestrată în porii CP în formare (Fig. 3.36.).



Fig. 3.13. CP I la final de P I, cu urme de KOH pe suprafața externă

Spălările post-piroliză pentru eliminarea pulberilor au fost transformate practic în neutralizări, pH -ul soluției apoase la inițierea neutralizării fiind de 10-10.5, pentru ca abia la final să ajungă la valori apropiate de pH -ul apei distilate (Fig. 3.33.). Astfel că dezlocuirea particulelor de KOH a reușit la aceste neutralizări ale carbonului pirolitic CP II, cu diferențe în masa de CA II

Tab. 3.14. Mase de CP I și condiții de proces la activarea A I

Nr.crt.	Tip MP	MP alim. [g]	Tip CA I	Masă CA I [g]	%
1	CP I S.pi/n	5.80	CA I S.pi/n	5.40	-6.90
2	CP I S.cai	7.50	CA I S.cai	6.90	-8.00
3	CP I S.m	8.00	CA I S.m	7.28	-9.00
4	CP I S.ci	10.01	CA I S.ci	8.94	-10.69
5	CP I S.co	10.03	CA I S.co	9.64	-3.89
6	CP I S.p	8.20	CA I S.p	7.91	-3.54
7	CP I A.Cyb	8.00	CA I A.Cyb	7.62	-4.75

Tab. 3.15. Mase de CP II și condiții de proces la activarea A II

Nr.crt.	Tip MP	MP alim. [g]	Tip CA II	Masă CA II [g]	%
1	CP II S.pi/n	6.20	CA II S.pi/n	5.40	-12.90
2	CP II S.cai	7.13	CA II S.cai	6.49	-8.98
3	CP II S.m	4.50	CA II S.m	3.95	-12.22
4	CP II S.ci	7.50	CA II S.ci	7.01	-6.53
5	CP II S.co	6.07	CA II S.co	5.69	-6.26
6	CP II S.p	5.80	CA II S.p	5.43	-6.38
7	CP II A.Cyb	5.33	CA II A.Cyb	4.76	-10.69

Dacă CP I S.p și CP I S.co s-au contractat cu valori ale procentelor masice de 3.54 respectiv 3.89, trebuie remarcat la polul opus CP I S.ci, cu o contracție de ~11%, ceea ce confirmă comportamentul deosebit al sursei (sâmburii de cireșe) de-a lungul acestor tratamente.

De partea cealaltă, la activarea CA II, regăsim diferențe mai mari față de CP II, dar explicabile după cum s-a mai menționat, prin porii ocupați inițial și apoi eliberați la operațiile de spălare/neutralizare.

La fel ca la piroliza desfășurată în condiții similare de operare și la activare s-a observat un comportament similar în ce privește variația t_{Sa} în strat, așa cum se poate remarca în Fig.3.37.

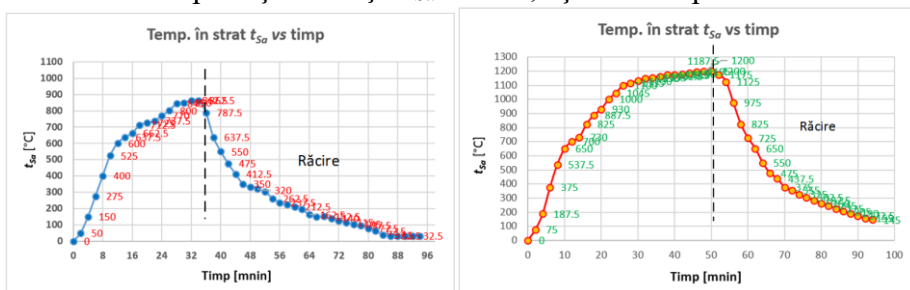


Fig. 3.14. Dinamica masei de carbon pirolitic la activare: CP I S.m (stânga) CP I S.ci (dreapta)

Condițiile de activare au fost identice pentru toate tipurile de carbon obținut prin piroliza biomasei reziduale provenită din toate sursele.

Analiza elementală efectuată și în cazul CA I din alge relevă schimbări minore cu privire la prezența heteroatomilor, deoarece și activarea s-a derulat pe tot parcursul la temperatura în strat t_{Sa} sub 1000 °C.

În ce privește morfologia CA I din alge, din imaginile SEM din Fig. 3.39. se observă o diferență între suprafața CA I A.Cyb (Fig.3.39.- CA.a și cea a carbonului pirolitic CP A.Cyb (Fig.3.39.-1.a.), chiar dacă nu semnificativ, la conformația pereților și a canalelor ce par nou create, o diferență mai pregnantă obținându-se probabil în condițiile unor temperaturi mai ridicate decât

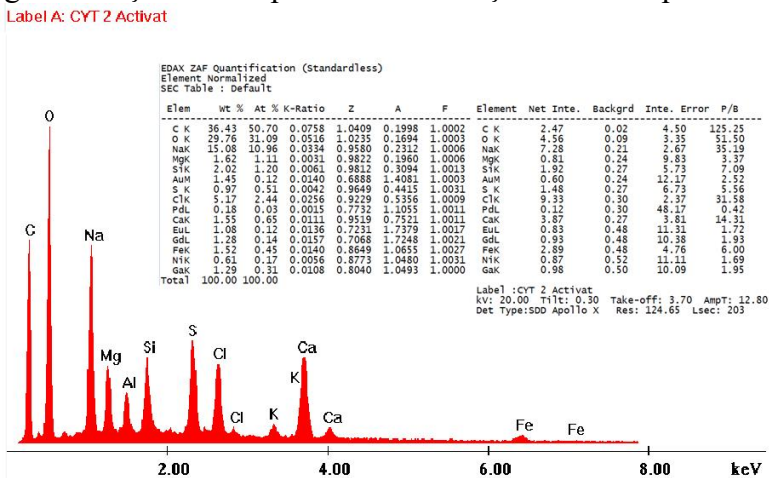


Fig. 3.15. Analiza elementală a C I A.Cyb

t_{Sa} de 945 °C. Dacă se merge mai în detaliu se poate trage aceeași concluzie referitoare la prezența aceluorași canale nou create.

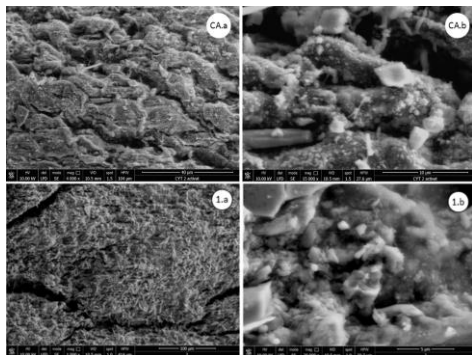


Fig. 3.39. Analize SEM pentru carbonul activat din alge CA I A.Cyb: CA.a (x4000) și CA.b de detaliu (x15000), comparativ cu carbonul pirolitic din alge CP I A.Cyb: 1.a și 1.b de detaliu (x20.000)

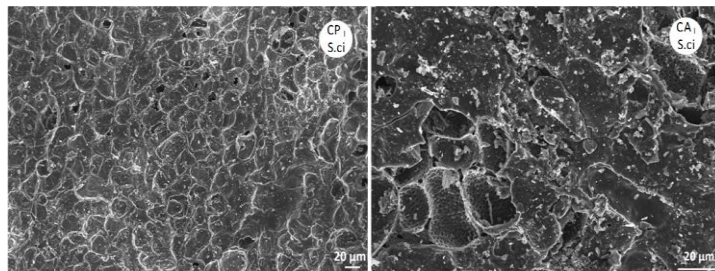


Fig. 3.16. Analize SEM pentru carbonul activat din sămburi de cireșe CA I S.ci, comparativ cu carbonul pirolitic din alge CP I S.ci

Și în cazul CA I S.ci analiza SEM a morfologiei suprafeței (Fig. 3.40.) relevă diferențe în structura porilor în termeni de dimensiuni, mai mari în cazul CA I S.ci, comparativ cu CP I S.ci, dar și ca formă a rețelei de pori, cu o prezență mai numeroasă a acestora.

3.2.2.4. Concluzii și recomandări

Utilizarea biomasei lignocelulozice pentru dezvoltarea unui suport catalitic printr-un proces de transformare totală și ulterior prin *up-gradare* a dus la obținerea unor materiale cu proprietățile așteptate, în ce privește stabilitatea termo-chimică sau suprafața specifică internă, reprezentată de o rețea de diferite dimensiuni, ca viitori *centri gazdă* pentru cazul contactării cu moleculele diferitelor substanțe la prelucrări ulterioare.

În urma procesului pirolitic masa materialului obținut per șarjă, în cazul biomasei brute netratate chimic, a avut valori între 50-150 *g/batch* și s-a situat ca randament între nivelurile așteptate, datorită metodei din lucrări anterioare și aplicate aici, scoase în evidență la cap 3.2.1.3. Rezultate și discuții.

Noutatea față de studiile noastre anterioare a fost introducerea aceluși procent de umiditate care să fie prezent în timpul pirolizei, în dauna totuși a compoziției bio-uleiului, care astfel ar trebui prelucrat suplimentar (separări și *up-grade*), însă cu influență evidentă atât pe suprafața externă a materialului cât și în cea internă, aspect pe care le vom nota ca recomandări.

Discuția este interesantă și din perspectiva tipului de material biomasic utilizat. *S.cai* sau *S.pi/n* au avut un comportament diferit față de *S.m* de exemplu, astfel că, în ce privește materialul utilizat recomandarea este ca în procesul de piroliză în care materia primă este cea de tipul *S.cai*, temperatura de proces de 600 °C este suficientă, aspect evident în corelație și cu un consum energetic mai mic, deci cu un cost mai redus în final.

De asemenea în cazul biomasei, diferențele între proprietățile materialelor obținute la piroliza materiei tratate, respectiv a celei netratate chimic, sugerează o abordare viitoare spre *tratamentul* materiei, în condițiile în care caracteristicile referitoare la suprafața specifică și volum de pori au fost semnificativ crescute în cazul acesteia din urmă, ceea ce permite ca recomandarea noastră să fie în acest sens.

Diferențele între tipurile de biomasă s-au putut face în acest stadiu doar în ce privește caracteristicile lor și nu și calitatea lor de suport catalitic, aceasta din urmă putând fi caracterizată doar în stadiile ulterioare de cercetare, la impregnare respectiv la testarea lor.

Prin atingerea obiectivelor propuse pentru acest stadiu, obținerea CP_{I-II} și CA_{I-II}, s-a construit astfel suportul catalitic de tip *carbon*, dar sub forma mai multor materiale (Fig.3.41.)



Fig. 3.41. Material catalitic din biomasă lignocelulozică obținut în urma pirolizei și activării termice

3.2.3 Adsorbția - proces, testare și caracterizare

3.2.3.2. Materiale și materii prime

Materialele folosite în acest stadiu au fost silicagelul, pentru uscarea agentului antrenant (aerul atmosferic), compusul organic volatil utilizat a fost Tricloroetilena⁶ (TCE), iar materialul adsorbant a fost cel obținut la Cap 3.2.2. respectiv CA I și CA II.

3.2.3.3. Date experimentale

În acest context celor două tipuri de carbon activat CA I și CA II le-a fost testată capacitatea de adsorbție la echilibru [301], ca abilitate, pe de-o parte, la activitățile ulterioare de funcționalizare sau de combinare a acestui tip de suport catalitic cu un catalizator în sensul abilității de a reține fizic sau chiar prin chemosorbție diferiți compuși chimici și, de cealaltă parte, ca metodă de obținere, în sensul verificării oportunității operațiilor suportate de material în P I și P II și în A I și A II.

CA I și CA II au fost pe rând adsorbantii utilizați (Tab. 3.16 și Tab. 3.17.). Timpul între măsurători a fost setat la 1 min, iar temperatura de proces 40 °C, condițiile de proces fiind menținute în cazul utilizării fiecărui tip de CA. A fost luată în considerare înălțimea stratului de adsorbant H_{Sad} în coloană și debitul volumetric de aer G_v măsurat de rotamentru.

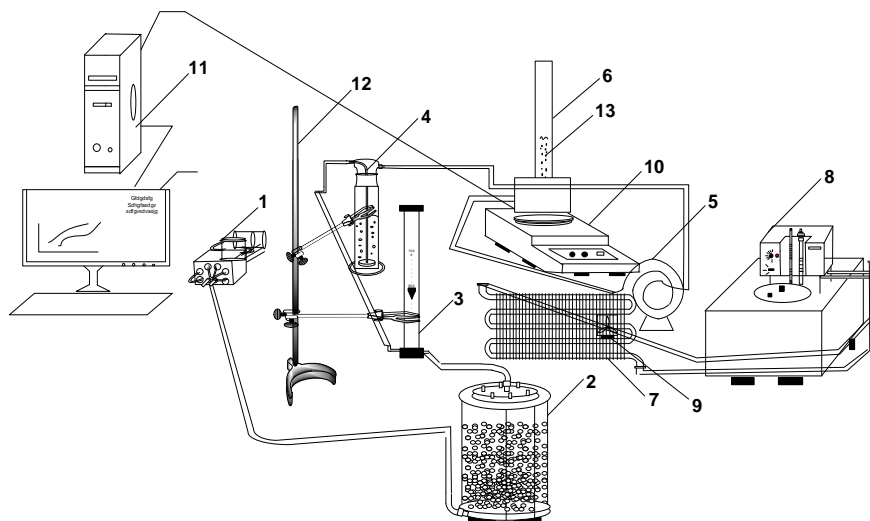


Fig. 3.17. Schema concretă a instalației de adsorbție de laborator: (1) – compresor; (2) - cameră sigilată cu silicagel; (3) – rotamtru; (4) – barbotor; (5) - schimbător de căldură circular până la (6) - coloana de adsorbție din sticlă; (7) - schimbător de căldură cu aripioare; (8) - baie termostată; (9) - ventilator (9); (10) - balanță analitică; (11) - sistemul de achiziție a datelor (computer) (11). (12) – stativ; (13) – adsorbant carbon activat.

⁶ ClCH=CCl₂, M_{TCE} = 131.38 g/mol, ρ_{TCE} =1.46 g/cm, p.f.= 87.2 °C, p.vap.=7.8 kPa la 20 °C.



Fig. 3.18. Schema reală a instalației de adsorbție de laborator: Intergral, cameră cu coloana de adsorbție, compressor, barbotor, cameră silicagel



V_{reactie}	41.55 cm ³
$Aria_{\text{reactor}}$	80.57 cm ²
Temp. reacție	40 °C
Durata de operare	1.30 h
$H_{\text{strat carbon}}$	10 cm
Grosime perete	0.5 cm

Fig. 3.19. Date tehnice pentru coloana de adsorbție

Tab. 3.6. Mase de CA_I și condiții de la adsorbție

Nr.crt.	Tip CA	Masa CA alim. [g]
1	CA _I S.pi/n	5.20
2	CA _I S.cai	6.00
3	CA _I S.m	5.90
4	CA _I S.ci	8.00
5	CA _I S.co	6.30
6	CA _I S.p	5.60
7	CA _I A.Cyb	10.00

Tab. 3.7. Mase de CA_{II} și condiții de proces proces la adsorbție

Nr.crt.	Tip CA	Masa CA alim. [g]
1	CA _{II} S.pi/n	4.51
2	CA _{II} S.cai	4.58
3	CA _{II} S.m	5.60
4	CA _{II} S.ci	6.02
5	CA _{II} S.co	4.12
6	CA _{II} S.p	6.11
7	CA _{II} A.Cyb	3.29

În cazul utilizării unor cantități de 20 g de adsorbant (carbon activat comercial), durata de operare s-a situat în intervalul 90-110 min, iar în cazul utilizării a 10 g, de aproximativ 50-80 min., influențată fiind și de temperatura de proces (25-40 °C)⁷. Sub aceste valori ale cantităților de adsorbant alimentat în coloană, durata de operare s-a redus până la 30-45 de min, iar însumat cu timpul alocat operării ante- și post-proces, s-a situat în intervalul per total/1 șarjă de 1.5-2.5 h

3.2.3.4. Rezultate și discuții

Valorile obținute după proces se regăsesc în Tab. 3.18 și 3.19

Tab. 3.8. Adsorbție de COV pe CA_I - rezultate

Nr.crt.	Tip CA	CA				Barbotor		G_{vaer} [L/h]	Temp. [°C]
		m_i [g]	$d_{m,p}$ cm	H_{Sad} [cm]	m_f [g]	m_{bi} [g]	m_{bf} [g]		
1	CA _I S.pi/n	5.20	0.6	11	5.36	467.12	459.2	15	40
2	CA _I S.cai	6.00	0.50	9.00	6.22	459.20	452.80	30	40
3	CA _I S.m	5.90	0.35	9.00	6.07	422.30	416.40	15	40
4	CA _I S.ci	8.00	0.25	10.00	8.31	416.40	406.10	15	40
5	CA _I S.co	6.30	0.25	11.00	6.48	364.50	369.20	20	40
6	CA _I S.p	5.60	0.45	11.00	5.73	387.12	382.24	20	40
7	CA _I A.Cyb	10.00	0.15	10.00	10.26	382.24	373.20	15	40

Tab. 3.9. Adsorbție de COV pe CA_{II} - rezultate

Nr.crt.	Tip CA	CA				Barbotor		G_{vaer} [L/h]	Temp. [°C]
		m_i [g]	$d_{m,p}$ cm	H_{Sad} [cm]	m_f [g]	m_{bi} [g]	m_{bf} [g]		

⁷ Adsorbții de COV realizate anterior în laboratorul de TM, ICB, CASM, UPB

1	CA II S.pi/n	4.51	0.8	11	4.81	398.04	389.30	30	40
2	CA II S.cai	4.58	0.50	9	4.94	365.20	353.55	30	40
3	CA II S.m	5.60	0.50	9	5.92	353.55	342.20	30	40
4	CA II S.ci	6.02	0.30	10	5.60	401.39	388.70	30	40
5	CA II S.co	4.12	0.30	11	4.40	417.82	410.42	30	40
6	CA II S.p	6.11	0.50	11	5.94	432.50	424.31	30	40
7	CA II A.Cyb	3.29	0.70	10.0	3.62	356.89	347.47	30	40

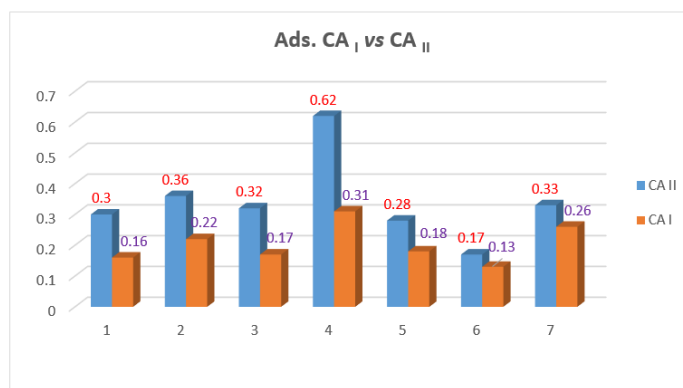


Fig. 3.20. Dinamica capacității de adsorbție a TCE pe adsorbantii de tip CA I și CA II

Ce ne-a interesat în urma acestui test a fost capacitatea de adsorbție a CA II, prin determinarea coeficientului de distribuție la adsorbția TCE.

Determinarea coeficientului de distribuție la adsorbția TCE pe CA II A.Cyb

Datele experimentale de adsorbție a tricloroetilenei pe CA II A.Cyb (Fig. 3.46.) au fost efectuate utilizând instalația experimentală din Fig. 3.43. Înregistrările la 60 sec. ale variației masei de CA II A.Cyb alimentat în coloană arată că aici are loc un proces de fixare a TCE vaporizate din curentul de aer ce trece prin strat.

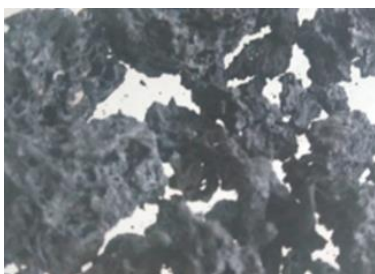


Fig. 3.46. CA II A.Cyb ca tip de adsorbant la adsorbția de COV (TCE) pe carbon activat

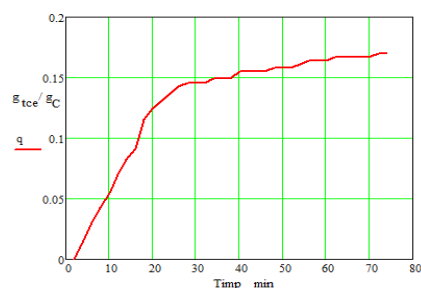


Fig. 3.47. Dinamica saturării stratului de CA II A.Cyb cu TCE

Tinând cont de masa de adsorbant $m_{iCA II A.Cyb} = 3.29$ g din strat, s-a obținut dinamica de saturare a stratului fix prezentată în Fig.3.47.

Se constată că se ajunge la saturație la $q_{\infty} = 0.165$ g_{tce}/g_C. Ținând cont de datele experimentale concentrația de TCE în aer în experiment, exprimabilă prin relația din Ec.3.1, a fost de 0.76 g_{tce}/l_{aer} poluat.

$$c_{\infty} = \frac{m_{b0} - m_{bf}}{G_v \tau_f}$$

Ecuția 3.1.

$$k_d = \frac{q_{\infty}}{c_{\infty}}$$

Ecuția 3.2.

Conform relației din Ec.3.2. coeficientul de distribuție al TCE la adsorbția pe CA II A.Cyb are valoarea de 0.224 $I_{\text{aer poluat}}/gC$. Este o valoare bună în cazul în care se utilizează acest material adsorbant (aici CA II A.Cyb) la depoluarea gazelor cu conținut de componenți organici volatili, caracteristică ce avantajează selecția acestui tip de adsorbant, sau în cazul nostru de material catalitic ce ulterior va fi folosit la combinarea cu catalizatorul bazic utilizat în această lucrare.

3.2.3.5. Concluzii

Capacitatea de adsorbție a variat semnificativ între cele două tipuri de adsorbant utilizate, ceea ce arată că prelucrarea materialelor, abordată diferit, a dat rezultate.

Un caz particular a fost acela al CA_{II} S.ci, la care capacitatea de adsorbție a fost ridicată, însă mai mult decât atât, la desorbție procesul s-a derulat pe *jumătate*, 0.23 față de 0.5 (valori în g ale masei de adsorbant), ceea ce înseamnă că se poate discuta deja de sechestrare a compusului organic volatil.

3.3. BIOMASA LIGNOCELULOZICĂ REZIDUALĂ BRUTĂ PENTRU DEZVOLTAREA SUPORTULUI CATALITIC



Fig. 3.48. Tipuri de fructe, cu sâmburii caracteristici ca biomasă lignocelulozică reziduală

Selectarea materialului lignocelulozic s-a finalizat cu menținerea, pentru studiu și cercetare experimentală, a șase tipuri de materiale lignocelulozice reziduale, respectiv din sâmburi de la șase soiuri de fructe sâmburoase, prezentate în Tab. 3.20.

3.3.2. Materiale și materii prime – reactanți în proces

Materiile prime se regăsesc în Tab. 3.20., iar pentru a le aduce la o formă *operabilă*, s-au supus unor operații. Astfel, după separarea *endocarpului*, acesta a trebuit în continuare prelucrat pentru îndepărtarea resturilor de pulpă, urmată de tratarea cu o soluție alcoolică ușor bazică, pentru decontaminare și *inițiere* utilizare a grupării $-OCH_3$ din acest stadiu al materialului, urmate succesiv de tratamente de finisaj pentru suprafața externă.

Tab. 3.10. Materii prime utilizate la dezvoltarea suportului catalitic

Nr.crt.	Tip MP
1	Sâmburi piersici/nectarine (S.pi/n)
2	Sâmburi caise (S.cai)
3	Sâmburi măsline (S.m)
4	Sâmburi cireșe (S.ci)
5	Sâmburi corcodușe (S.co)
6	Sâmburi prune (S.p)

MP - materie primă



Fig. 3.49. Endocarpul ca biomasă lignocelulozică reziduală de interes

3.3.3. Date experimentale

3.3.3.1. Tratamentul fizico-mecanic

Tratamentele de natură fizico-mecanică au fost aplicate cu scopul de a obține maximul de finisaj în ce privește capacitatea de a modela materialul, în sensul obținerii de caracteristici care să permită realizarea etapei următoare de tratament, respectiv tratamentul chimic.

O serie de operații au fost efectuate într-o ordine impusă oarecum de starea materialului imediat după desprinderea endocarpului din fruct (Fig. 3.50), respectiv prezența unor resturi de mezocarp, sau existența unor porțiuni texturale mai puțin dure sau neatașate bine (care, la anumite tratamente sau în timpul reacției, se pot desprinde relativ ușor, contaminând mediul de reacție sub forma unor particule solide, cu acțiune posibilă de inhibitori sau generatoare de operații suplimentare de centrifugare pentru îndepărtare – Fig. 3.51.) etc.

Astfel, după desprindere, s-au îndepărtat manual reziduurile de mezocarp (cantitățile de sâmburi nefiind atât de mari, în caz contrar fiind necesare echipamente de amestecare simultan cu spălarea reziduurilor) și ulterior s-a procedat la uscarea sâmburilor, pentru a-i pregăti pentru etapa



Fig. 3.50. Fruct și endocarp (sâmbure) desprins, cu reziduuri de pulpă ce necesită operație suplimentară de îndepărtare



Fig. 3.51. Particule solide în mediul de reacție, cu acțiune posibilă de inhibitori sau generatoare de operații suplimentare de centrifugare

următoare de uscare. S-a preferat uscarea la termobalanță, mai rapidă și mai ușor de monitorizat. Regăsim în schema de operații din Fig. 3.52. condițiile de uscare, de 5 h la temperatura de 50 °C, precum și operațiile ulterioare de șlefuire și polișare, necesare pentru finisarea suprafeței externe. Diferențele în material au fost vizibile în urma operației de șlefuire, materialul obținut având suprafața relativ netedă, caracterizată de lipsa resturilor inițiale. Sâmburii de piersici/nectarine și-au păstrat totuși canalele specifice, la fel și sâmburii de măline, șlefuirea nefiind dusă la extrem. În rest, vârfurile care s-ar fi putut desprinde ușor, muchiile în diverse poziții etc au putut fi îndepărtate în acest mod. O spălare doar, a sâmburilor nu ar fi fost suficientă, ci doar ar fi înmuiat fără să îndepărteze aceste resturi. Polișarea fost la rândul ei importantă, fiind necesară îndepărtarea pulberilor (particulelor foarte fine) rămase în urma șlefuirii abrazive, însă o parte din acestea au fost îndepărtate și în urma spălării cu soluții chimice. La scară de laborator aceste operații n-au fost foarte complexe, iar comportamentul ulterior al acestor materiale ne-a dovedit însă că au fost necesare.

La finalul uscării și al acestor operații s-a obținut un material lingnocelulozic *intermediar* (Fig.3.52), pregătit pentru etapa următoare de tratament chimic.

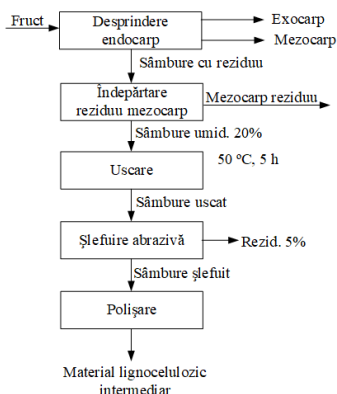


Fig. 3.52. Schema de operații fizico-mecanice cu prelucrarea sămburilor



Fig. 3.53. Material biomasic lignocelulozic, înainte și după prelucrarea ca suport catalitic

3.3.3.2. Tratamentul chimic

Tratamentul chimic aplicat nu a fost unul foarte complex; s-a ținut doar o *spălare decontaminantă*, astfel ca s-a preferat o concentrație de 0.1 M KOH, soluție alcoolică apoasă. Procedura a fost similară pentru toate tipurile de sămburi. Astfel, o cantitate de aproximativ 40 de g (la mășline de aprox. 20 g) din fiecare tip de sămburi a fost introdusă, separat, într-un balon cu fund rotund (1), fixat la un stativ (2), peste care s-a adăugat soluția alcoolică de KOH.



Fig. 3. 21. Tratament (*spălare decontaminantă*) al sămburilor de fructe



Fig. 3.22. Instalația experimentală pentru tratamentul biomasei lignocelulozice: 1) balon reacție 1 L; 2) stativ; 3) refrigerent cu bule; 4) agitator magnetic cu încălzire; 5) clemă; 6) apă intr.; 7) apă ieș.; 8) reductor; 9) termometru reacție.

Rezultatul final a fost în forma suportului catalitic de tip sămburi SC_{SF} .

3.4. BIOCELULOZA – MATERIAL PENTRU DEZVOLTAREA SUPORTULUI CATALITIC

Bioceluloza sau celuloza bacterială (BC) este celuloza *bio-produsă* de către o serie de bacterii, fungi⁸, sau chiar unele tipuri de alge⁹ [303-306].

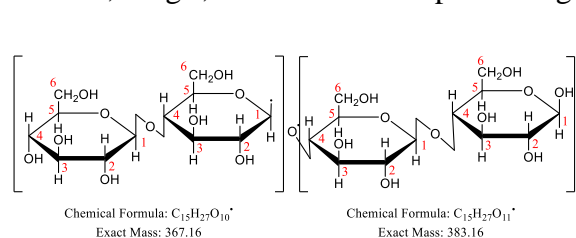


Fig. 3.56. Celuloza

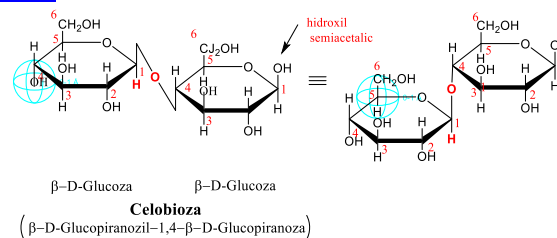


Fig. 3.57. Celobioza, ca unitate structurală de bază a celulozei

⁸ *Saprolegnia*, *Dictystelium discoideum* [304]

⁹ *Valonia ventricosa*, *Chaetomorpha melagonicum*, *Glaucocystis*, specii de alge de apa dulce, [311]

Legăturile cele mai frecvente la oligoglucidele reducătoare sunt legăturile C₁-C₄, deoarece hidroxilul de la C₄ se găsește în poziția *para* față de hidroxilul semiacetalic al aceleiași molecule și este mai reactiv [313]. Toate aceste caracteristici nu fac decât să faciliteze construcția de multiple strategii de sinteză¹⁰ în cazurile în care se utilizează materiale ce au în componență celuloză, cum este cazul biomasei reziduale (ligno)celulozice selectate pentru prezenta lucrare.

Utilizarea biocelulozei (BC) drept suport catalitic se înscrie în aceeași strategie de *a înverzi* chiar mai mult procesul de obținere a biodieselului și a fost preferată respectiv pentru *permisivitatea* grupărilor OH ale resturilor glicozidice de a te lega chimic la ele, adică exact ce și-ar dori orice chimist.

Obiectivul a fost obținerea unui al patrulea tip de suport catalitic. Punctul de plecare a fost producerea de bioceluloza (BC), iar etapa finală a fost aducerea la stadiul de material suficient prelucrat, astfel încât să faciliteze tranziția la construcția catalizatorului final cu proprietăți bazice.

3.4.2. Materiale și materii prime

Materialele folosite în această etapă: au fost metanol (~99.8% Honeywell, Germania), hidroxid de potasiu, pelete (Lachema Brno, Cehia), glucoză, extract de drojdie, peptonă, fosfat disodic anhidru, acid citric monohidrat, acid acetic, apă distilată (distilator de laborator Millipore Q-Gard A2 AFS 15E), BC produsă în Laboratorul de Transfer de Masă din Departamentul de Inginerie Chimică și Biochimică, Facultatea de Chimie și Știința Materialelor, Universitatea Politehnica din București.

3.4.3. Date experimentale

3.4.3.1. Obținerea biocelulozei

Pentru prezenta lucrare s-a optat pentru producerea biocelulozei (BC) în mediu static, utilizând condiții de obținere a BC din lucrări anterioare [314-317], însă tratamentul ulterior obținerii de BC s-a abordat diferit, pe specificul obiectivelor acestei teze.

Celuloza bacteriană a fost obținută în cultură statică, într-un recipient cilindric acoperit cu un înveliș de tifon, pentru a permite aerarea probei, utilizând ca mediu de cultură mediul Hestrin-Shramm (HS)¹¹. Acest mediu a conținut 2% glucoză, 0.5% extract de drojdie, 0.5% peptonă, 0.27% fosfat disodic anhidru și 0.15% acid citric monohidrat. pH-ul a fost adus la valoarea ~5, utilizând o soluție de acid acetic 1 N (Schramm și Hestrin, 1954).

În principiu prin utilizarea acestei tehnici de producție, într-un reactor în mediu static, la o temperatură medie de 26 °C (sau ziua 30-32 °C și noaptea 18-24 °C), fără termostatare, temperatură considerată în intervalul optim de dezvoltare a culturii de BC, perioada de 7-10 zile a fost suficientă pentru obținerea unei membrane de BC de diametru 110 mm, grosime (înălțime) de 8 mm și masă finală de 108 g, care, după tratamentele post-producere, să ajungă, după operația de uscare, la un diametru de 80 mm grosime de 2.5 mm și pentru o umiditate de 99,4% (determinată experimental), o masă de BC ce corespunde la 0.648 g de BC uscată. În prezenta lucrare perioada alocată procesului de obținere a BC a fost extinsă însă la 24-28 zile, iar la finalul acesteia caracteristicile membranei au avut diferențe evidente, atât în masa de material proaspăt cât și, evident, la final de uscare.

¹⁰ Reacții de eterificare, esterificare, obținere de aminoglucide etc, precedate de hidroliză utilizând *celulaza* sau alte metode de rupere a legăturilor glicozidice ale celulozei (în Fig.3.57. regăsim ruperea legăturilor 1,4-B glicozidice sub acțiunea enzimatică a *celulazei*) a fungilor de copaci (lemn) - toți fungii de copaci (lemn) secretă *celulaza*



¹¹ Numit astfel în onoarea celor doi cercetători care l-au dezvoltat în 1954

3.4.3.1. Tratamentul post –producere BC

O etapă deosebit de importantă a fost tratamentul chimic aplicat imediat după scoaterea membranei din reactor la final, pentru îndepărtarea bacteriilor, tratament ce constă de regulă într-o pre-spălare (i), urmată succesiv de un tratament cu utilizarea de compuși chimici alcalini, în condiții de temperatură ridicată (ii), o spălare cu apă distilată până la pH neutru (iii) și depozitare prin imersare totală în soluție de acid acetic, în așteptarea prelucrării ulterioare (iv) [314-317]. S-a preferat însă în cercetarea prezentă operația de pre-spălare urmată de tratamentul chimic cu utilizarea unei soluții apoase de KOH de 0.1 M, la temperatura ridicată, însă s-a optat pentru depozitarea în metanol, în încercarea de se înlocui moleculele de apă cu gruparea $-OCH_3$ încă în acest stadiu, ca în schema de operații din Fig.3.59.

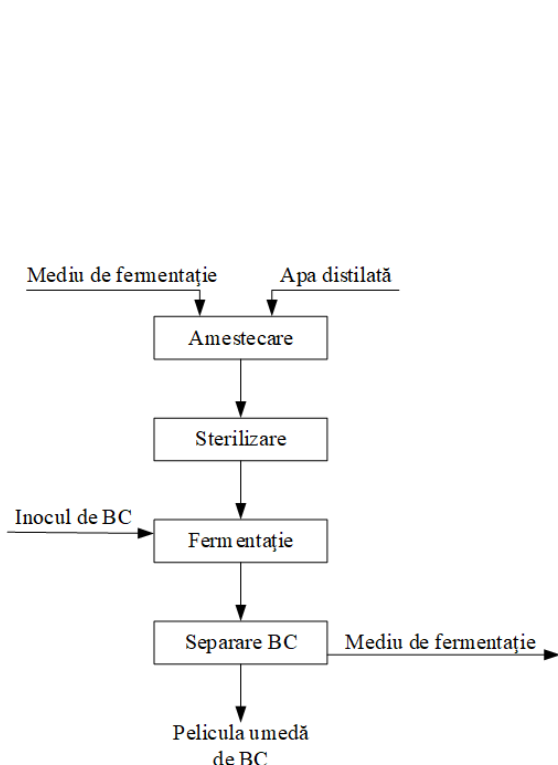


Fig. 3.58. Schema simplificată a operațiilor de producere a BC

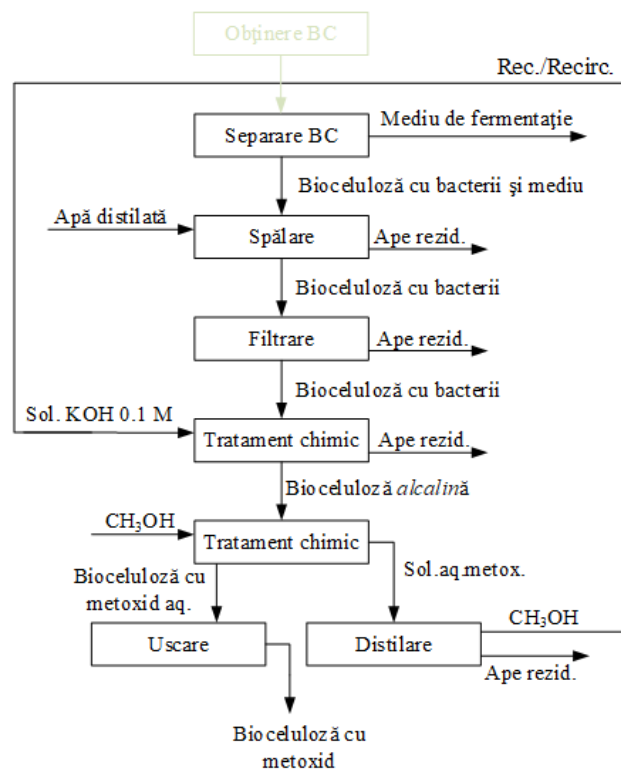


Fig. 3.59. Schema operațiilor post-producere BC

S-a preparat astfel o soluție alcalină de 0.1 M prin dizolvarea a 11.2 g KOH în 2 L de apă distilată în care s-a introdus membrana BC și s-a menținut la temperatura de 100 °C timp de 2 h. S-a omis însă etapa de spălare după tratamentul chimic și s-a optat pentru filtrarea la vid în scopul îndepărtării unei cantități cât mai mari de soluție alcalină apoasă, după care membrana BC a fost introdusă direct în metanol până la inițierea uscării.

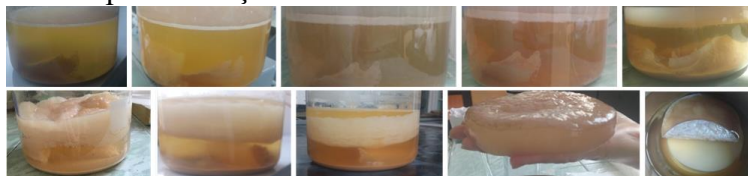


Fig. 3.60. BC în mediul de cultivare: 3-28 zile

În etapa următoare, anterior procesului de uscare, s-a procedat la distilarea soluției de amestec de compuși în care a stat membrana, pentru recuperarea metanolului. Cantitățile de metanol recuperate au fost reutilizate în același scop, după obținerea celorlalte membrane biocelulozice.

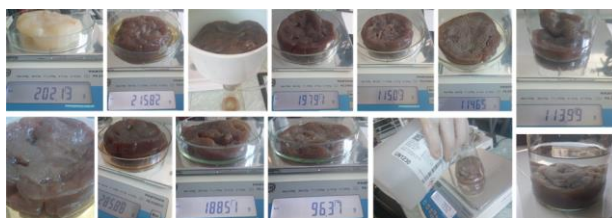


Fig. 3.61. Etape în prelucrarea BC, după tratamentul antimicrobian: deshidratare prin filtrare vid și imersare în metanol

3.4.4. Rezultate și discuții

Un caz particular (în sensul că bioceluloza pirolizată nu putut fi utilizată ulterior în această cercetare) l-a constituit piroliza BC, prin același mod ca la piroliza biomasei: într-un prim proces, BC cu masa de 13.70 g a fost alimentată în coloana de piroliză și pirolizată la $t_s = 650$ °C, fără a utiliza dioxid de carbon (CO_2), timp de 80 min (timp cumulați încălzire/staționare/răcire), la final rezultând 4.01 g carbon pirolitic CP_{BC} și $m_{\text{CPBC}} = 3.7$ g bio-ulei; într-un al doilea proces cu BC alimentată având masa de 16.53 g, temperatura $t_{sa} = 647$ °C și CP_{BC} rezultat având masa 3.60 g, iar bio-uleiul cu masa de 4 g. Interesant de remarcat masele de produși în condițiile în care doar participarea CO_2 ca inert a fost singurul parametru care a variat, în rest toți ceilalți fiind identici.

După piroliză, BC rezultată $m_{\text{CPBCin}} = 1.71$ g s-a alimentat în coloana de activare termică și menținută la 650 °C. ($U_{\text{volm}} = 40$ mV, $U_{\text{transf}} = 155$ V) timp de 90 min (timp cumulați încălzire/staționare/răcire), la final rezultând carbonul activat CA_{BC} cu masa $m_{\text{CABCout}} = 1.71$ g (Fig.3.62.)



Fig. 3.62. BC înainte și după piroliză

Caracteristicile fizice ale acestui carbon pirolitic însă, în special cele referitoare la densitate și grosime, nu au corespuns cerințelor cerute de operațiile sau sintezele ulterioare din această cercetare, materialul BC fiind foarte ușor și subțire, similar pulberilor fine de carbon și ar fi creat o etapă în plus (centrifugarea), în loc de reducerea (dorită) numărului de etape sau operații într-un proces.

Morfologia membranelor obținute s-a studiat cu ajutorul spectroscopiei electronice de baleiaj (SEM) atât pentru probe uscate, cât și pentru probe liofilizate de BC, utilizând un echipament *FEI Quanta Inspect F*. Regăsim prezentată în Fig. 3.63. imaginea SEM a unei membrane de BC uscate, înainte de a fi purificată. Se observă, pe lângă rețeaua fibrilară a celulozei și prezența bacteriilor acetice prinse între fibrilele de BC.

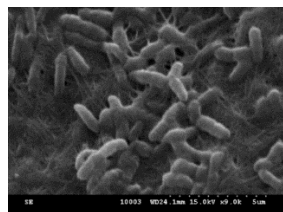


Fig. 3.63. Imagine SEM cu BC uscată înainte tratamentul antimicrobian

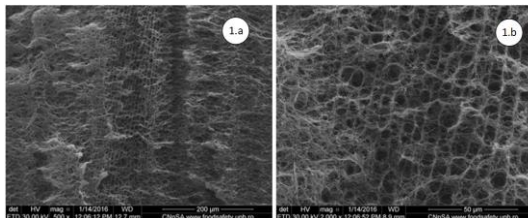


Fig. 3.64. Imagini SEM ale CB liofilizată după purificare
a) mărire x500 și b) mărire x2000.

Analiza de spectroscopie în infraroșu cu transformata *Fourier* a fost efectuată la membranele obținute în toate variantele experimentale, utilizând aparatul *JASCO FT/IR-6200*. Scanarea s-a efectuat de la 4000 cm^{-1} la 500 cm^{-1} pentru fiecare probă. În Fig. 3.64 sunt prezentate două imagini SEM la mărituri diferite pentru BC purificată și apoi liofilizată. În acest caz este vizibilă rețeaua tridimensională a fibrilelor de BC, mai ales în Fig. 3.64 -1.b.

Difracția cu raze X s-a realizat cu un difractometru Shimadzu XRD 6000. Spectrul de raze X pentru BC purificată și uscată este prezentat în Fig. 3.65. Se observă că CB prezintă picuri Briggs la 14.44° , 16.77° and 22.7° , care sunt raportate și în literatura de specialitate pentru CB (Park și colab., 2010).

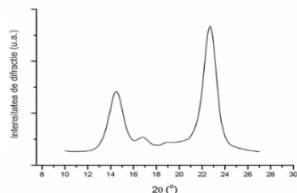


Fig. 3.65. Spectrul de raze X pentru BC purificată și uscată

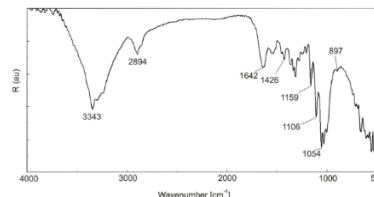


Fig. 3.66. Spectru FTIR al unei membrane de CB uscate, obținută în cultură statică.

În Fig. 3.66. este prezentat spectrul unei membrane de BC uscată după spălare alcalină și spălare cu apă distilată până la pH neutru. Din figură se observă la lungimea de undă 3343 cm^{-1} vibrațiile de întindere ale grupelor OH. Banda de la 2899 cm^{-1} reprezintă vibrația de întindere a legăturilor C – H alifatic.

Peak-ul format la 1642 cm^{-1} este datorat vibrațiilor simetrice de deformare ale moleculelor de apă (umiditatea celulozei). *Peak*-urile de la lungimile de undă 1054 cm^{-1} , $1365,35\text{ cm}^{-1}$ și 1432 cm^{-1} pot fi atribuite întinderii legăturilor C-O, deformării C-H și, respectiv, încovoierii simetrice a legăturii C-H. Banda de la 1159 cm^{-1} poate fi atribuită încovoierii asimetrice a legăturilor C-O-C. *Peak*-urile de la 1315 și 1426 cm^{-1} pot fi atribuite întinderii simetrice și deformării grupelor CH_2 . Spectrul obținut este similar cu datele de literatură raportate pentru bioceluloză (Wu și colab., 2012).

3.4.1. Concluzii

Metoda de producere a BC în 24-28 de zile a avut ca rezultat obținerea unui material biocelulozic cu proprietăți adecvate prelucrării ulterioare, precum stabilitate în mediul alcalin sau capacitate de adsorbție (chemosorbție) în soluții cu compuși chimici de interes.

Producerea de bioceluloză în reactorul de tip static a fost caracterizată de *continuitate*, în sensul păstrării aceluiași condiții de la inițierea primului ciclu de obținere a primei membrane timp de cinci (șase - cu diferențe) cicluri, dar cu adăugarea unei anumite cantități de nutrienți.

CAPITOLUL 4

SINTEZA GUANIDINEI PENTRU UTILIZAREA DREPT CATALIZATOR BAZIC PENTRU DEPNUNEA PE SUPORTUL CATALITIC

Trecerea de la un proces convențional de obținere a biodieselului, la un proces guvernat de *chimia verde* începe exact cu această selectare a catalizatorului: în cazul unei materii prime cu FFA sub 1%, este suficient ca bazicitatea catalizatorului să fie comparabilă cu cea a KOH sau a NaOH^{12} , însă acest catalizator trebuie să fie caracterizat de proprietăți *verzi*, cele mai importante fiind biodegradabilitatea, toxicitatea post-proces redusă, cumva opusul NaOH sau KOH în termeni de *environmental friendly*.

Superbazele se identifică foarte des cu bazele organice, chiar dacă acestea din urmă sunt limitate *ad literam* la amine [318].

¹²pK_{bKOH} = 13.6

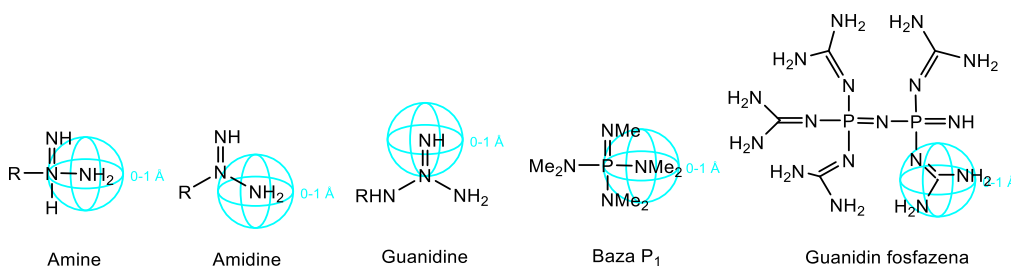


Fig. 4.1. Amine și organosuperbaze cu bazicitate ridicată

S-a ajuns astfel în prezenta lucrare la selectarea *guanidinei* drept catalizator bazic datorită atuurile care caracterizează acest compus chimic, utilizabil în acest scop: *i*) este organic și biodegradabil¹³; *ii*) este atât produs cât mai ales precursor: bazicitatea guanidinei, utilizată *tale quale*, este de 13.6, însă către derivați ai guanidinei, ca de exemplu TMGF [4,5-bis (tetrametilguanidin) fluoren] sau TBD (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene), bazicitatea (exprimată în pK_{aH}) poate atinge valori de până la 27-28 (Tab. 4.1.); *iii*) calea pentru sinteza exclusiv din aceasta lucrare a avut doi produși de reacție, ambii cu utilitate finală, precum și posibilitatea recuperării și reutilizării reactivilor secundari participanți.

Guanidina este un amino-derivat într-o clasă de compuși la care, cu introducerea unei grupe funcționale imino- (=NH) la C₁ al aminelor, se poate crește bazicitatea [318], iar guanidina, având două grupe amino- (-NH₂) și o grupă imino- (=NH), arată bazicitatea cea mai ridicată între acești amino-derivați [318, 323].

Există mai multe căi de sinteză a guanidinei, plecând de la diverși compuși chimici, însă pentru această lucrare a fost preferată adaptarea¹⁴ rețetei lui E.Roberts și J. Griffiths (1949) [325], datorită unor factori ce au ținut de condițiile de sinteză precum și de utilizarea ulterioară a produsului principal.

4.2. MATERIALE ȘI MATERII PRIME – REACTANȚI ÎN PROCES

Tab. 4. 1 Materiale utilizate la sinteza a guanidinei

Materiale	Formula chimică	Denumire în teză	Masă molară [g/mol]	Punct fierbere [°C]	Utilizare
Dimetil sulfat	(CH ₃ O) ₂ SO ₂	M ₂ SO ₄	126.13	187.7	Reacție
Uree	CO(NH ₂) ₂	U	60.06	132.7	Reacție
Metanol	MeOH	MeOH	32.04	64.7	Solubilizare
Amoniac soluție 25%	NH ₅ ·H ₂ O	NH ₃ (aq)	35.05	38.0	Aminare
Hidroxid de potasiu	KOH	KOH	56.11	-	Precipitare
Roșu de metil	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂	RM	269.30	182.0	Indicator pH
Apă distilată		AD			Ajustare/Spalare

4.3. DATE EXPERIMENTALE

Sinteza guanidinei s-a desfășurat în trei trepte, cu reacții succesive de metilare, amonoliză (precedată de neutralizare) și precipitare.

4.3.1. Obținerea de *O*-metil-izouree hidrogen metil sulfat

Prima etapă cu reacția de metilare (Fig 4.2.) a implicat inițierea reacției plecând de la uree (1) și dimetil sulfat (2). Operațiile de montare a instalației experimentale (Fig 4.3.) au început cu

¹³Biodegradabilitatea guanidinei

¹⁴Inițierea de la dimetil sulfat, metilare, oprirea la guanidina alcoolică.

alimentarea băii cu etilenglicol, pentru a putea asigura și menține temperatura de reacție la peste 100 °C. Ulterior s-a cântărit un mol (126.16 g) de dimetil sulfat (A) și s-a adăugat într-un balon de 1 L cu fund rotund cu 3 gâturi (1). În paralel s-a cântărit într-un pahar Berzelius un mol (60 g) de uree (B), iar la atingerea temperaturii de 100 °C a dimetil sulfatului, în balon s-a adăugat ureea, treptat, timp de 15 minute, sub amestecare viguroasă continuă. Reacția a fost exotermă și ca atare temperatura de reacție a crescut, fiind necesară menținerea acesteia în intervalul de temperatură de 110-120 °C. Temperatura a crescut de la 100 °C la 115 °C în 8 minute (variația temperaturii băii termice și a amestecului de reacție se regăsește în Fig. 4.4.). După adăugarea întregii cantități de uree, amestecul de reacție a fost menținut la aceeași temperatură de 115 °C încă 25 min pentru finalizarea reacției, după care s-a scăzut temperatura băii până la 80 °C prin alimentarea de etilenglicol rece în baie. Amestecul de reacție a fost lăsat ulterior la răcit la temperatura camerei și s-au extras probe (Proba 1) pentru analiză. Produsul rezultat a fost *O-metil izoureee hidrogen metil sulfat* (C)

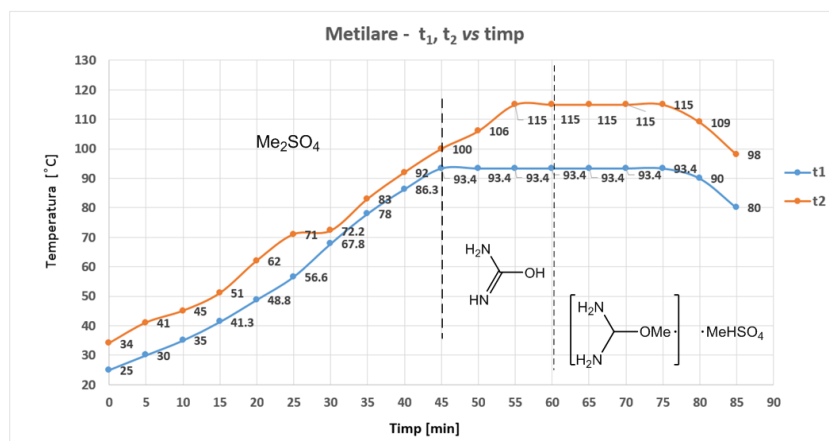


Fig. 4.2. Variația temperaturii în timp la etapa I de sinteză a guanidinei: t₁ – temperatura băii termice; t₂- temperatura de reacție.

4.3.2. Amonoliza cu formarea de guanidină legată de alcool

Soluția de *O-metil izoureee hidrogen metil sulfat* (C) conținea metil uree bazică, ca sare de hidrogen metil sulfat, fiind în același timp acidă, (cca. 25-26 g (m/v) hidrogen metil sulfat [320]), astfel că reacția de amonoliză a fost precedată de neutralizarea cu soluție amoniacală.

Utilizând aceeași instalație s-a ridicat, cu ajutorul băii, temperatura amestecului de reacție la 25 °C, după care s-a inițiat reacția de neutralizare, prin adăugarea a 25 mL (26 v/m față de metil sulfat) soluție NH₃ 25%, timp de 30 min.

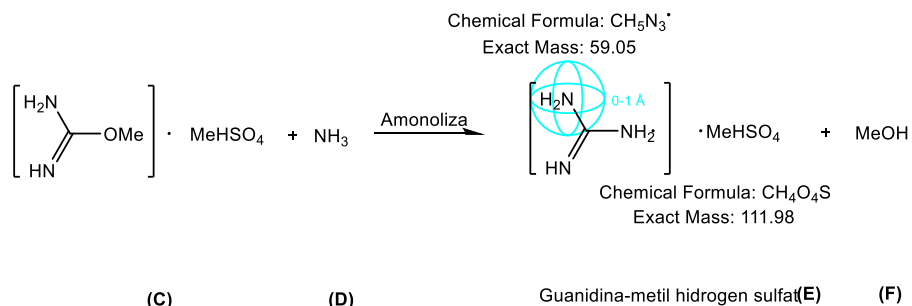


Fig. 4.3. Etapa II de sinteză a guanidinei, cu reacția de amonoliză

În timpul neutralizării temperatura amestecului de reacție a fost adusă la 60 °C, moment în care s-a inițiat reacția de amonoliză prin adăugarea în mediul de reacție a 50 mL soluție NH₃ 25%, după care s-a menținut la această temperatură timp de 3 h.

Reacția de amonoliză a dus la formarea grupării amino- (-NH₂), iar produsul de reacție rezultat, guanidină-metil hidrogen sulfat (E), a avut un aspect limpede, de culoare maroniu deschis, nu foarte viscos (Fig.4.7.).

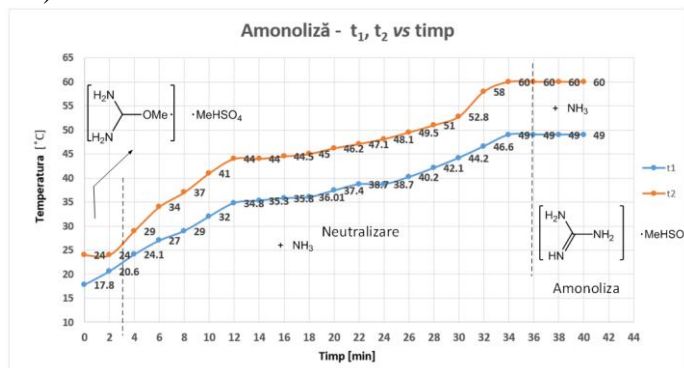


Fig. 4.4. Variația temperaturii în timp la etapa II de sinteză a guanidinei: t₁ – temperatura băii termice; t₂ – temperatura de reacție.



Fig. 4.5. Amestec de reacție la sinteza guanidinei, de la stânga la dreapta: inițiere reacție –formarea guanidină hidrogen metil sulfat

4.3.3. Distilarea

Obținerea de guanidină-metil hidrogen sulfat s-a realizat prin concentrare la finalul reacției de amonoliză, când s-a efectuat operația de distilare, necesară îndepărtării soluției apoase alcoolice rezultate în urma reacției.

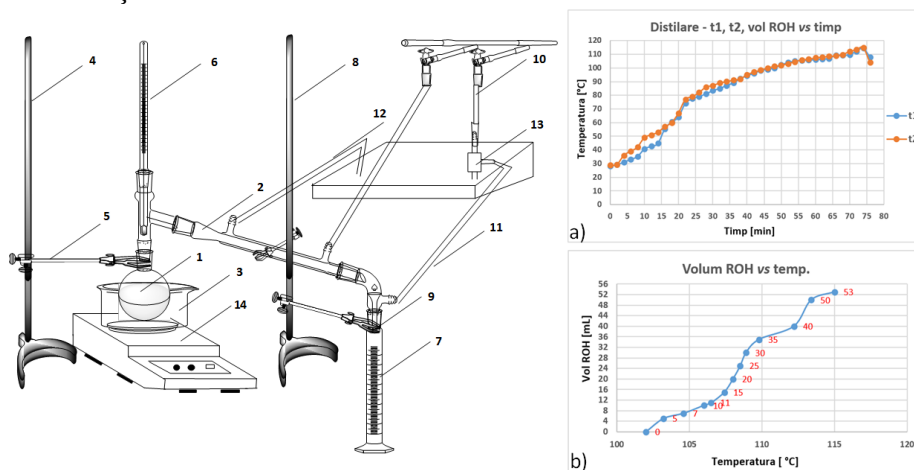


Fig. 4.6. Instalația experimentală de purificare a guanidină-metil hidrogen sulfat alcoolic

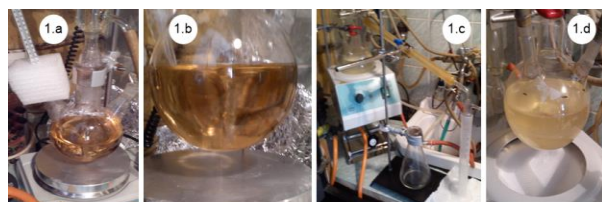


Fig. 4.7. Distilarea după amonoliză: 1.a, 1.b-încălzire; 1.c-distilare; 1.d-distilare intermediară.



Fig. 4.8. Amestecul de reacție la final de distilare, – răcire la t_{mediu}, aspect ceros, bej-marou deschis

4.3.4. Precipitarea ca etapă finală a obținerii guanidinei alcoolice

Guanidina pură este relativ dificil de menținut în această stare, astfel că se preferă ca ea să fie legată de un compus chimic, din care ulterior, funcție de aplicație, să participe în reacții chimice.

Pentru prezenta lucrare s-a optat pentru obținerea de guanidină legată de alcool (metilic), participând din această poziție mult mai ușor la reacții datorită grupării $-CH_3$

Am dizolvat astfel ulterior produsul de distilare în 1000 mL de metanol prin încălzire (Fig. 4.11.), iar după dizolvare amestecul de reacție s-a adus la temperatura de 25 °C.



Fig. 4.9. Inițiere reacție de precipitare: încălzire în baia de etilenglicol și dizolvare în metanol



Fig. 4.10. Precipitarea cu metoxid: 1.a.- amestec de reacție dizolvat; 1.b - preparare metoxid; 1.c -alimentare metoxid; 1.d - reacție; 1.e, 1.f – precipitare.

S-a trecut la baia cu apă pentru a opera mai ușor reducerea temperaturii și în paralel s-a preparat o soluție de 470 mL, ce a conținut 11.34 g de KOH (m/v) la 100 mL de metanol (v/v). Soluția astfel preparată s-a adăugat, treptat, sub agitare și răcire între 10-20 °C, iar în urma acestui tratament a precipitat metil sulfatul de potasiu (Fig. 4.12.).

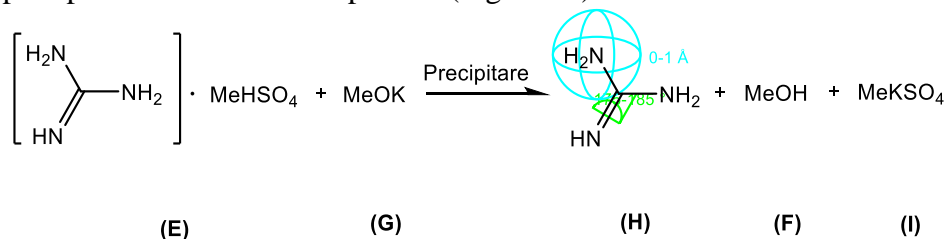


Fig. 4.11. Etapa finală de reacție cu precipitarea sulfatului și obținerea guanidinei alcoolice

Precipitatul astfel obținut s-a filtrat ulterior prin spălări succesive cu metanol (rece), până la eliberarea guanidinei; în ce privește guanidina, s-a optat pentru păstrarea ei în soluția alcoolică.

4.3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Sinteza guanidinei *multi-step* a implicat formarea deci a doi intermediari, iar pentru a ne asigura că sunt intermediarii *care trebuie*, au fost colectate probe pe rând pe măsura formării acestora.

Analiza FTIR s-a realizat utilizând tehnica ATR¹⁵ la un spectrometru FTIR Nicolet 6700 -Thermo Scientific, pe un domeniu al lungimilor de undă de la 4000 cm^{-1} la 500 cm^{-1} și a fost efectuată pentru a evidenția grupele funcționale prezente la guanidină la final de reacție. Regăsim în figură la lungimea de undă 3357 cm^{-1} posibile vibrații de întindere ale grupelor N-H (amine primare), de intensitate ridicată (strong intensity)¹⁶, la lungimea de undă 1658 cm^{-1} posibile vibrații de

¹⁵ ATN - atenuarea reflexiei totale.

¹⁶ <https://www.orgchemboulder.com/Spectroscopy/irtutor/aminesir.shtml>

încovoiere înafara planului (asimetrică)¹⁷ ale grupelor N-H (amine primare) și la lungimea de undă 761 cm^{-1} posibile vibrații de încovoiere asimetrică ale grupelor N-H (amine secundare).

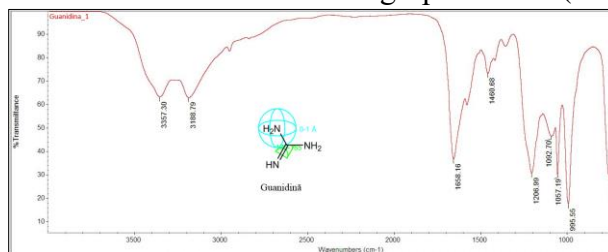


Fig. 4.12. Spectru FT-IR al guanidinei

Analiza HR-MS (*high resolution mass spectrometry*) efectuat pentru cuantificarea compușilor chimici, s-a realizat cu ajutorul spectrometrului de masă HR cu magnet supraconductor de 15T (*SolariX-XR, QqqFT-ICR HR, Bruker Daltonics*), de tip Fourier-Transform Ion-Cyclotron-Resonance (FT-ICR). Utilizând tehnica de ionizare de tip *ESI pozitiv (electrospray ionisation)*, s-a introdus proba prin infuzie directă, cu ajutorul unei pompe *Hamilton 250ul*, cu setarea debitului probei la $120\ \mu\text{L/h}$ și a parametrilor pentru gazul de nebulizare (azot), respectiv presiunea la 1.2 bari, temperatura de $200\ ^\circ\text{C}$ și un debit de $4\ \text{L/min}$. Dizolvarea probelor s-a făcut în metanol (HPLC grade Merck Millipore). Pentru spectre s-a folosit metoda *mase mici*, cu domeniul de masă în intervalul *low m/z* – 46.07 , *high m/z* – 3000 uam, cu acumulare în secunde *Accum* - 0.020 și la o tensiune a sursei de $4500\ \text{V}$.

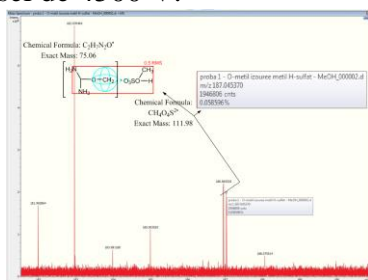


Fig. 4.13. Spectru ESI-MS pentru primul intermediar *O*-metil-izoureea-*H*-metil-sulfat.

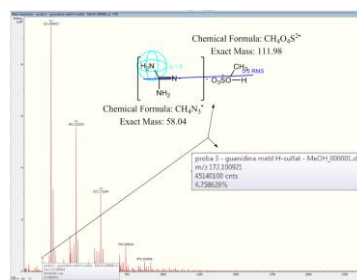


Fig. 4.14. Spectru ESI-MS pentru al doilea intermediar *H*-metil-sulfat guanidina.

S-au identificat astfel compușii chimici obținuți pe rând în etapele sintezei și regăsim în Fig.4.15. primul intermediar, *O*-metil-izoureea-*H*-metil sulfatul la $m/z=187.05$, pe domeniul de intensitate $I \times 10^6$ și al doilea intermediar în Fig.4.16., pe domeniul de intensitate $I \times 10^8$, la $m/z=172.10$, guanidina metil H sulfat.

În ce privește produșii de reacție în Fig. 4.17. s-a identificat MeKSO_4 la $\text{Intens} \times 10^6$, la $m/z=151.57$, considerat în reacție drept principalul produs secundar, sulfatul obținut la reacția de precipitare, iar în Fig.4.18. guanidina (în alcool), în domeniul de intensitate 10^7 la $m/z=60.85$.

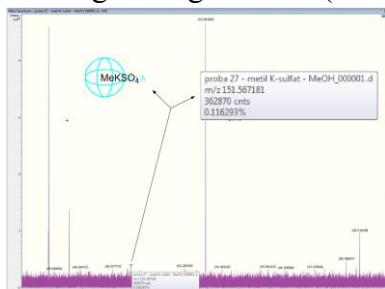


Fig. 4.15. Spectru ESI-MS pentru produsul secundar

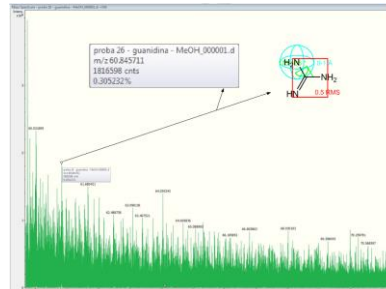


Fig. 4. 16. Spectru ESI-MS al guanidinei metil sulfat de potasiu.

¹⁷ <https://www.orgchemboulder.com/Spectroscopy/irtutor/aminesir.shtml>

4.5. CONCLUZII

S-a reușit sinteza guanidinei, un compus chimic organic de bazicitate ridicată, plecând (și adaptând) de la rețeta lui E.Roberts și J.Griffiths (1949), de la Me_2SO_4 și uree. Condițiile de reacție le-am considerat moderate (presiuni atmosferice și temperaturi rezonabile de 120-160 °C pentru reacții la scară de laborator), cu randament în guanidină peste 60% față de uree și cu bazicitate comparabilă cu cea a hidroxidului de potasiu.

Pentru produsul secundar (Fig. 4.19.), MeKSO_4 cercetarea nu a fost aprofundată, urmând însă, ca în cercetări în perspectivă, a se studia și aciditatea acestuia, având avantajul unui compus chimic, cu aciditate ridicată, solid.



Fig. 4.17. Produși finali la sinteza guanidinei: MeKSO_4 - stânga, guanidină - dreapta.

În ce privește guanidina (Fig. 4.19.), aceasta a fost practic catalizatorul bazic lichid utilizat la construcția *catalizatorului bazic eterogen* prin combinarea cu tipurile de suport catalitic obținute la Cap 3.

CAPITOLUL 5

PREPARAREA CATALIZATORULUI ETEROGEN BAZIC PENTRU OBTINEREA DE BIODIESEL

Pentru lucrarea de față s-a optat pentru metoda combinării unui suport catalitic, care s-a dezvoltat în Cap 3, respectiv cele trei tipuri diferite de material, cu un compus chimic cu proprietăți bazice, care s-a sintetizat la Cap. 4, respectiv guanidina. Obiectivul în acest stadiu al cercetării experimentale a fost așadar combinarea acestora și construcția catalizatorului final (Fig. 5.1).

5.2. MATERIALE ȘI MATERII PRIME

Trei tipuri de materii prime reprezentând suportul catalitic au fost obținute și destinate îmbinării cu guanidina: 1. carbonul pirolitic activat (din biomasa tratată termo-chimic); 2. biomasa lignocelulozică reziduală brută (sâmburii) și 3. bioceluloza (BC), după ce au suferit fiecare o serie

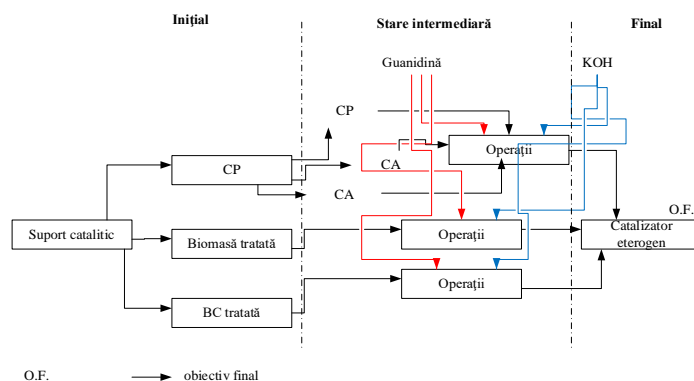


Fig. 5.1. Obiectivele pentru stadiul de dezvoltare al catalizatorului bazic eterogen

Tab. 5.1. Materiale utilizate în etapa de construcție a catalizatorului eterogen bazic

Materiale	Formula chimică	Densitate g/cm^3	Masă molară $[\text{g/mol}]$	Punct fierbere $[\text{°C}]$	Utilizare
-----------	-----------------	---------------------------	------------------------------	------------------------------	-----------

Acid sulfuric	H ₂ SO ₄	1.83	98.79	337	Sulfonare/Funcționalizare
Acid azotic	HNO ₃	1.51	63.01	83	Funcționalizare
Metanol	MeOH	MeOH	32.04	64.7	Solubilizare
Hidroxid de potasiu	KOH	KOH	56.11	-	Impregnare
Apă distilată		AD			Ajustare/Spălare
Guanidina/ROH	CNH(NH ₂) ₂				Impregnare

de tratamente, în scopul creșterii performanțelor în termeni de stabilitate termică, arie a suprafeței specifice, posibilitatea creării de legături chimice, diverse *site*-uri sau centri (bazici de regulă, dar nu numai) etc. Regăsim aceste materii prime în Tab.. 5.2

Tab. 5.2. Materii prime utilizate ca suport catalitic la combinarea cu guanidina

MP	Tip MP
CA _{I-II}	CA _{I-II} S.pi/n, S.cai, S.m, S.ci, S.co, S.p, A.Cyb
SC _{SF}	S.pi/n, S.cai, S.m, S.ci, S.co, S.p,
BC	

5.3. DATE EXPERIMENTALE

S-a optat în acest stadiu al cercetării și pentru utilizarea unui carbon activat comercial CA_{COM}, cu o arie a suprafeței nu foarte mare, dar cu o valoare ce depășea aria suprafeței specifice a carbonului pirolitic obținut de noi la piroliză.

5.3.1. Catalizator eterogen din guanidină și suport catalitic din carbon (comercial și din biomasă pirolizată)

Obiectivul acestei etape de dezvoltare a catalizatorului eterogen s-a sub-divizat astfel la rândul său în alte 3 sub-obiective majore: *i*) legarea chimică a soluției catalitice la grupele funcționale, fără a altera proprietățile bazice ale acesteia, realizabilă printr-o funcționizare a suportului catalitic; *ii*) impregnarea efectivă a soluției catalitice, păstrând proprietățile bazice catalitice necesare în reacția ce va fi ulterior catalizată eterogen; *iii*) conservarea proprietăților nou create printr-un tratament termic. Operațiile de tratament termic au fost însă necesare și pe parcursul etapelor de la sub-obiectivele *i*) și *ii*).

5.3.1.1. Funcționalizarea cu acizi anorganici

5.3.1.1.a. Funcționalizarea carbonului activat comercial prin sulfonare¹⁸

Scopul a fost de a obține o activitate catalitică ridicată și stabilitate pentru acest suport catalitic, posibil datorate densității mari de site-uri acide, hidrofobicității care previne hidratarea speciilor (-OH), grupelor funcționale hidrofilice (-SO₃H) care pot îmbunătăți accesul metanolului la trigliceridă și FFA și porilor mari care pot asigura mai multe site-uri acide reactanților [331].

50 g CA_{COM} s-au spălat cu apă distilată pentru îndepărtarea eventualelor pulberi, după care s-au uscat la temperatura de 150 °C timp de 4 h. Masa cântărită s-a alimentat apoi într-un balon cu fund rotund cu 3 găuri, iar apoi s-a turnat acidul sulfuric (1:4 m/m carbon/H₂SO₄). S-a ținut ulterior la reflux, la 170 °C, timp 7 h, după care s-a lăsat la răcit la temperatura camerei, timp de 24 h. Ulterior carbonul a fost supus spălării, filtrării și uscării, pentru ca la final să rezulte o valoare pentru masa de material de 54.2 g., care s-a depozitat în condiții anhidre. Ulterior o cantitate de 3 g de CA_{COM}S s-a tratat cu hidroxid de potasiu prin impregnare, după o prealabilă uscare la etuvă, prin introducerea în soluție alcalină alcoolică de 1M, 1.5M, 2M și 3M. Condițiile de proces au fost

¹⁸ Lucrarea a fost prezentată în Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society, Vol. 3, No. 1, 2016 ISSN 2360-4697 [332]

temperatura $t_D = 50\text{ }^\circ\text{C}$ pentru dizolvare pelete de KOH și prepararea soluției alcoolice și timp reacție $t_D = 45\text{ min}$, iar pentru impregnarea după adăugarea CA_{COMS} în soluție, $t_F = 100\text{ }^\circ\text{C}$ și $t_f = 90\text{ min}$. Uscarea timp de 180 min, la $130\text{ }^\circ\text{C}$ a fost ultima etapă, în urma căreia a rezultat catalizatorul final $CA_{COMS}/\text{metoxid}$ (notat în continuare CA_{COMS}/K , Fig. 5.3.1.d.)

5.3.1.1.b. Funcționalizarea carbonului pirolitic activat prin nitrare

Tratarea carbonului pirolitic activat, într-o primă fază, cu acid azotic concentrat [333], a vizat ca rezultat formarea cu preponderență a grupelor nitro $-\text{NO}_2$, de care ulterior s-ar putea lega chimic, prin chemosorbție, compușii din a doua etapă de funcționalizare. Concentrațiile 2M și 4M de acid azotic testate inițial n-au reușit să asigure crearea de astfel de grupe funcționale, la o testare efectuată într-o reacție de transesterificare, astfel că întreg tratamentul cu HNO_3 s-a efectuat utilizându-se acid azotic 70%. Funcționalizarea s-a efectuat cu aceleași operații ca cele din diagrama de la Fig. 5.2, într-o instalație similară, iar operațiile derulate au fost spălarea inițială a materialului, urmată de uscare și alimentarea în balonul de reacție. Ulterior s-a adăugat HNO_3 ,

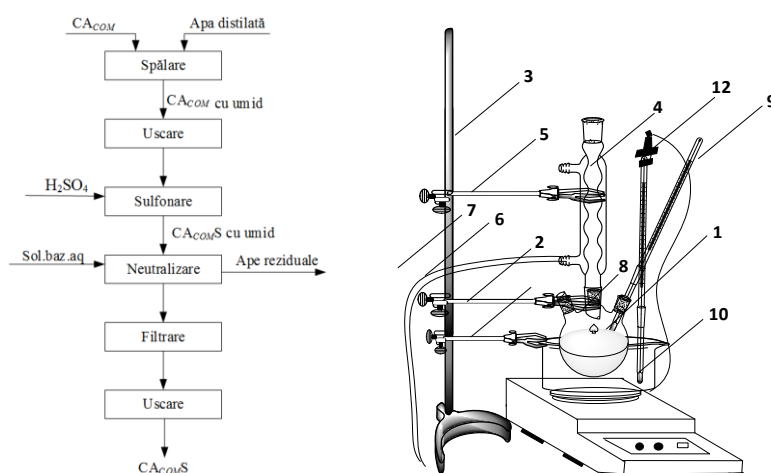


Fig. 5.2. Diagrama simplificată a operațiilor de sulfonare a CA_{COM} și instalația experimentală de laborator la sulfonare: 1) balon reacție 1 L; 2) clemă balon; 3) stativ; 4) refrigerent cu bule; 5) clemă refrigerent; 6) apă intr.; 7) apă ieș.; 8) reductor; 9) termometru reacție; 10) baie termică $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 11) agitator magnetic cu încălzire; 12) termometru cu termostat.

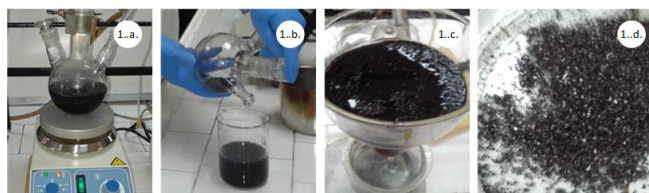


Fig. 5.3. Etape în reacția de sulfonare: 1.a.- reacția; 1.b. și 1.c. - separare; 1.d. - produs final



Fig. 5.4. Imagini de la funcționalizarea cu acid azotic: inițiere reacție și parcurg reacție

raportat la masa de carbon: $CA_{II\text{S.ci}}/\text{HNO}_3$ 1:10.66 m/m ($m_{CA_{II\text{S.ci}}} = 11.45\text{ g}$), C_{COM}/HNO_3 1:9.62 ($m_{C_{COM}} = 2.6\text{ g}$) C_{COM}/HNO_3 1:3.83 m/m ($m_{C_{COM}} = 5.36\text{ g}$), $CA_{II\text{S.ci}}/\text{HNO}_3$ m/m 1:5.82 ($m_{CA_{II\text{S.ci}}} = 4\text{ g}$) $CA_{II\text{S.co}}/\text{HNO}_3$ 1:6.9 m/m ($m_{CA_{II\text{S.co}}} = 3.80\text{ g}$), $CA_{II\text{S.cai}}/\text{HNO}_3$ 1:7 m/m ($m_{CA_{II\text{S.cai}}} = 3.5\text{ g}$) Temperatura s-a menținut la $t_N = 65\text{ }^\circ\text{C}$, reacție la reflux, iar timpul de reacție $t_N = 120\text{ min}$, acest mod de operare fiind repetat pentru fiecare tip de material supus nitrării. Toate tipurile de material și-au dublat masa la îndepărtarea din amestecul de reacție, iar filtrarea și uscarea au fost operațiile finale pentru carbonul funcționalizat cu acid azotic (CA_N)

5.3.1.2. Funcționalizarea cu baze tari

5.3.1.2.a. Funcționalizarea carbonului cu hidroxid de potasiu prin impregnare și activare termică¹⁹

Operația s-a desfășurat în două etape, prima fiind impregnarea suportului cu hidroxid, iar cea de-a doua tratarea termică (activare termică) a materialului impregnat.

S-au folosit aceleași instalații experimentale pentru impregnare din Fig 5.2, iar derularea procesului a început cu o uscare inițială a materialului și ulterior imersarea în soluția alcalină alcoolică 2M și ținut la temperatura $t_{1}^{\circ}C = 80^{\circ}C$, $t_{2}^{\circ}C = 100^{\circ}C$ sub amestecare, timp de $t_{1}^{\circ}C = 2$ și $t_{2}^{\circ}C = 3$ h. La final nu s-a mai uscat total, ci s-a menținut un anumit procent de umiditate.

În etapa a doua, de activare termică, s-a utilizat instalația din Fig. 3.34. și aceeași procedură de operare descrisă la Cap. 3.2.2.2.b. S-a obținut astfel catalizatorul final CA_{KA} (Fig. 5.5).



Fig. 5.5. Catalizator final de tip carbon CA_{KA}



Fig. 5.6. Combinare guanidină cu suportul catalitic de tip carbon, prin impregnare și distilare

5.3.1.2.b. Catalizator eterogen din guanidină și carbon activat și funcționalizat

Etapa aceasta a fost cea finală de construire a unui tip de catalizator în care suportul catalitic a fost în forma carbonului comercial (CA_{COM}) activat și în forma carbonului pirolitic activat (CA_{II}).

Operațiile s-au succedat în mare măsură similar celorlalte impregnări realizate mai sus, cu diferența că pentru acest stadiu s-a optat pentru reflux și distilare ca metode de impregnare (Fig. 5.6.) Instalația experimentală folosită pentru refluxare a fost cea din Fig 5.2 iar pentru distilare s-a folosit instalația experimentală din Fig. 4.8.

Guanidina a fost folosită drept Gu-ROH, din soluția alcoolică în care a fost păstrată la final de sinteză a ei, cu 7.5 g (m/v) la 100 mL de Gu-ROH. Pentru impregnări ale materialului de tip carbon, ca de altfel și pentru celelalte materiale, s-au utilizat ca reactanți, C_X (g), metanol (mL) și Gu-ROH (mL). Astfel, cantitățile utilizate au fost pentru CA_N într-un raport între reactanți 1:3:12; $C_{COM}/Gu-ROH/Me$ a avut masa $m_{COM} = 3$ g, iar pentru restul materialelor cantitățile au avut valori ale maselor între 3.5 - 5.5 g.

Ca mod de operare s-a ținut carbonul în mediul de reacție, la reflux, la temperatura $t^{\circ}C_{CX} = 68^{\circ}C$ și timpul $t_{CX} = 180$ min, după care s-a trecut la procesul de distilare la vid, în același reactor, la care s-a atașat condensatorul (Fig.5.7.), iar la condensator s-a atașat un cilindru gradat cu șlif, pentru etanșeizare și asigurarea presiunii de vid $p_{pv} = 25$ mmHg. Distilarea avut temperaturile $t_i^{\circ}C_{DCX} = 78$ și $\Delta t = 23^{\circ}C$, iar durata de proces a fost $t_{DCX} = 90$ min.

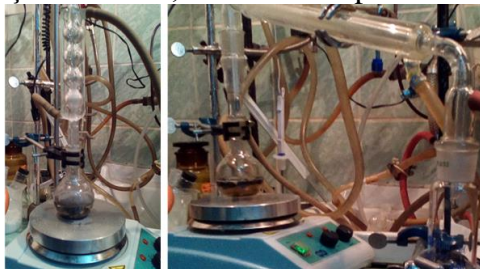


Fig. 5.7. Carbon X la impregnarea cu Gu-ROH: impregnare urmată de distilare



Fig. 5.8. Material lignocelulozic de tip SC_{SF} , utilizat la combinarea cu guanidina alcoolică

¹⁹ Lucrarea a fost prezentată în Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society, Vol. 4, No. 2, 2017 ISSN 2360-4697[334]

Au rezultat catalizatorii finali C_X-Gu și CA_{II}-Gu.

5.3.2. Catalizator eterogen din guanidină și biomasă lignocelulozică brută (sâmburi de fructe)

Suportul catalitic utilizat a fost cel obținut la Cap. 3.3, de tip SC_{SF} (suport catalitic sâmburi fruct), iar ca metodă de combinare cu guanidina s-a folosit tot impregnarea, printr-o reacție la reflux, succedată de distilare. Pentru sâmburii mari s-a preferat fragmentarea, pentru ca ulterior să aibă loc în reactor pentru sintezele următoare, iar sâmburii mici au fost păstrați întregi.

Suport catalitic cu mase cu valori în intervalul 5-9 g s-au adăugat în balonul de reacție după același tipar, în amestec cu Gu-ROH și metanolul pur. Condițiile de reacție au fost $t^{\circ}_{ISCSF} = 68^{\circ}C$, $t_{ISCSF} = 180$ min.

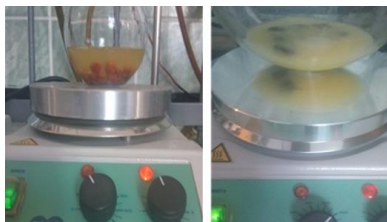


Fig. 5.9. Impregnare prin reacție la reflux: SC_{SF.ci} (stânga), SC_{SF.cai} (dreapta)
Au rezultat în final tipurile de catalizator eterogen bazic SC_{SF}-Gu.

5.3.3. Catalizator eterogen din guanidină și BC

În cazul utilizării biocelulozei (BC) drept suport catalitic, au fost construite trei tipuri de catalizator, dată fiind compoziția chimică a BC, ce ar permite strategii de legare chimică cu diferiți compuși, cu formare de diferite grupe funcționale noi. Schema de operații din debutul cercetării a prevăzut o serie de sinteze la care BC ar fi participat ca material sau suport catalitic, astfel că, pe lângă metoda din Cap 3.4, s-a procedat în paralel și la obținerea de BC în cicluri de 7-10 zile, alternat cu ciclurile de 24-28 zile, pentru a asigura BC ca materie primă pentru procese multiple, cantitatea de BC evoluând de la 6-7 g inițial prevăzut la peste 70 g BC uscată.

5.3.3.1. Catalizator din BC simplă²⁰, tratată cu hidroxid de potasiu

Primul tip de suport BC utilizat a fost cel care a fost tratat cu hidroxid de potasiu 5% și 10%, fără a fi uscată în prealabil după obținere, dar înainte de imersarea în metanol de la Cap. 3.4.3.2. Astfel s-au preparat, în mai multe cicluri, soluții de KOH 5% și 10%, în care s-a introdus BC, în raport 1:3 m/v BC neuscată/sol. KOH (BC umedă de masă 800 g, 600 g etc, Fig. 5.10.).

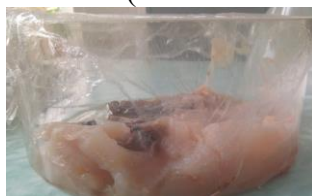


Fig. 5.10 Cristalizor 3 L cu BC umedă (1400 g) la tratarea cu soluții de hidroxid de potasiu

BC astfel tratată s-a menținut la temperatura mediului timp de 3-5 zile pentru fiecare ciclu de tratament, după care a fost supusă uscării și depozitării în condiții anhidre. Bioceluloza rezultată a fost considerată catalizator final de tip BC_{KOH 5%} și BC_{KOH 10%} (Fig.5.11 și Fig.5.12.)

²⁰ Simplă = scoasă din mediul de cultivare, tratată anti-bacterial cu 0.1 M KOH la 100 °C și neuscată (folosit direct, umedă).

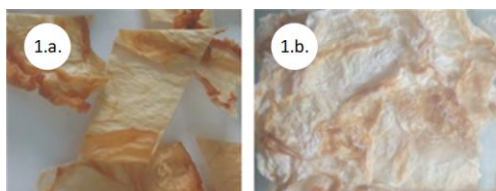


Fig. 5. 11. BC tratată cu soluții 5% și 10%:
1.a.- BC cu 5% KOH; 1.b.- BC cu 10% KOH



Fig. 5. 12. Catalizator final $BC_{KOH\ 5\%}$ și $BC_{KOH\ 10\%}$

5.3.3.2. Catalizator din BC simplă²¹ BC cu guanidină. Acest tip de catalizator s-a preparat utilizând ca suport bioceluloza imediat după producere, BC nesuportând decât tratamentul antimicrobian din Cap. 3.4. Obținerea acestui tip de catalizator a derivat din metoda de obținere pentru suport, prezentată la Cap 3.4., iar pentru metoda de combinare s-a efectuat impregnarea cu aceeași tehnică, cu o reacție la reflux, asociată cu distilarea. Condițiile de reacție au fost: temperatura $t_{IBC} = 65\ ^\circ\text{C}$ și ținută sub amestecare, timpul $t_{IBC} = 180\ \text{min}$, Pentru analize s-a procedat și la uscare, însă pentru sinteza pentru care s-a construit, ar fi putut intra direct în reacție din mediul de impregnare. S-a obținut catalizatorul final BC-Gu.

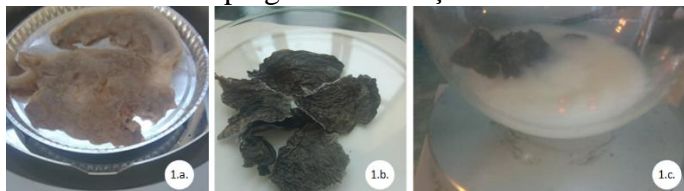


Fig. 5. 13 BC la impregnarea cu Gu-ROH: 1.a.- după obținere, la uscare termobalanță; 1.b.- BC uscată înainte de impregnare; 1.c.- BC în mediul de reacție la impregnarea cu Gu-ROH



Fig. 5. 14. BC depozitată în metanol, uscată și tratată cu Gu

5.3.3.3. Catalizator din BC simplă²² în metanol BC cu guanidină

Pentru crearea acestuia s-a repetat procedura de la 5.3.3.2., iar în loc de BC simplă s-a utilizat BC simplă ținută în metanol (Fig.5.14).

5.4. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Carbonul funcționalizat s-a comportat diferit în timpul impregnării, fiind evidențiată în această situație influența sursei de proveniență.

În cazul carbonului comercial, cu aria suprafeței specifice evident mai mare, durata distilării a fost similară, însă capacitatea de adsorbție a carbonului a fost mai ridicată decât în cazul celorlalte tipuri de *carbon*.

Timpul pentru realizarea impregnării a fost același în toate cazurile, iar temperaturile de proces relativ apropiate, astfel că un anumit comportament al catalizatorului în și *post*-reacție, sau diferențele în ce privește caracteristicile, nu s-ar fi datorat influenței acestor parametri de proces.

Reușita în ce privește performanțele procesului de impregnare s-au confirmat la analizele SEM efectuate.

S-au efectuat astfel analize SEM pentru morfologia suprafeței pentru catalizatorul de tip $SC_{SFCi-Gu}$ și regăsim în Fig. 5.15. o suprafață caracterizată de o porozitate deosebită, în termeni de număr și dimensiuni, cu o rețea de pori acoperită în întregime de compusul de îmbinare (superbaza formată din guanidina și hidroxidul de potasiu), acoperire ce pare uniformă, ceea ce poate ar putea descrie un compus omogen, adică superbaza care s-a sperat a se obține și care pare răspândită pe întreaga suprafață a suportului catalitic.

²¹ Simplă = scoasă din mediul de cultivare, tratată antimicrobian cu 0.1 M KOH la 100 C și uscată.

²² Simpla = scoasă din mediul de cultivare, tratată antimicrobian cu 0.1 M KOH la 100 C și ținută 7 zile în metanol în loc de acid acetic (oțet).

În Fig. 5.16. este prezentată evolutiv, de la o imagine SEM de ansamblu și până la o imagine de detaliu, prezența compusului depus pe suportul catalitic cu prezența *cristalelor* de compus bazic în Fig. 5.16.1.a. și 5.16.1.b., în timp ce în Fig. 5.16.1.c. regăsim răspândirea de *sit-uri* cu compus bazic alături de *sit-uri* ce par să nu fi intrat în contact.

Analiza SEM în cazul $SC_{SF}cai-Gu$ din Fig. 5.17. relevă în imagini o suprafață cu o geometrie diferită de cea a suportului catalitic provenit din $SC_{SF}ci-Gu$. Regăsim însă și același format de *cristale* caracteristic compusului bazic, de asemenea distribuit uniform pe suprafață, cu diferențe în tipul de acoperire, vizibil în imaginea de detaliu 5.17.1.c.

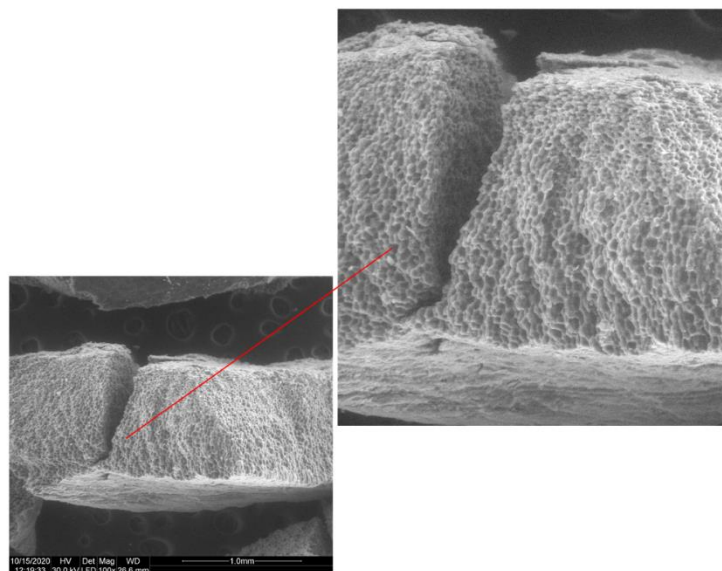


Fig. 5.15 Imagine SEM cu $SC_{SF}ci-Gu$

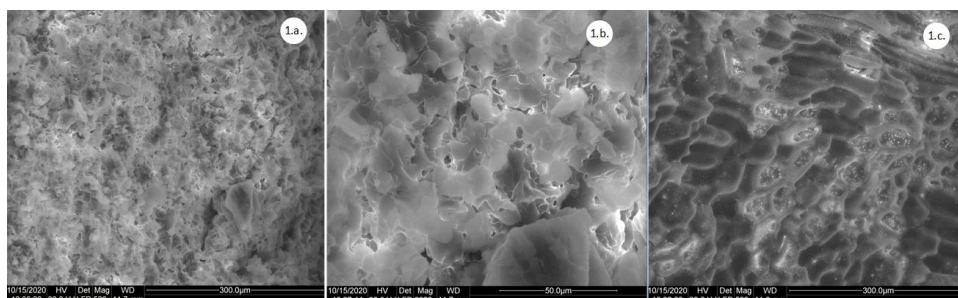


Fig. 5.16. SEM cu $SC_{SF}ci-Gu$: 1.a.- 1.b. depuneri sub forma unor nanoparticule; 1.c. sit-uri ocupate de compusul bazic

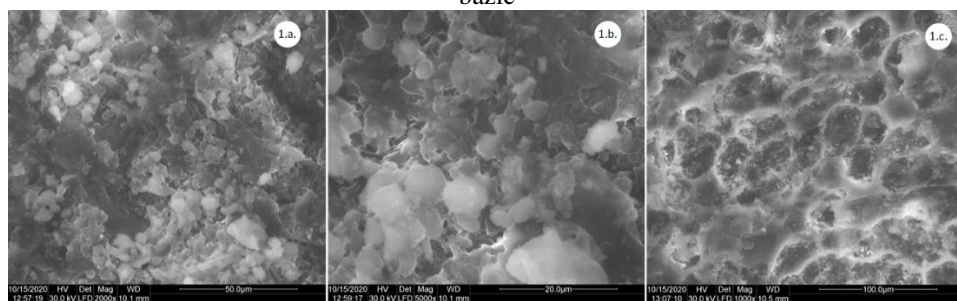


Fig. 5.17. Analize SEM cu $SC_{SF}cai-Gu$: 1.a și 1.b nanoparticule de compus bazic;

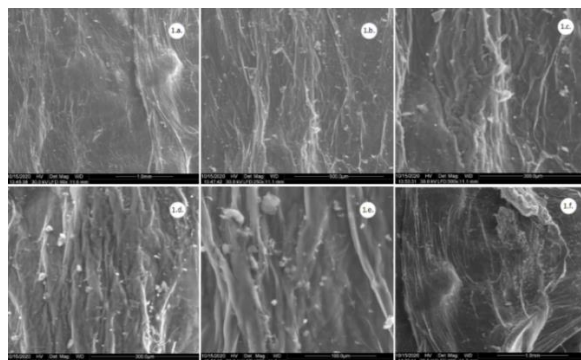


Fig. 5. 18. SEM cu BC_{KOH}: 1.a.-1.c. fibrile de celuloză, cu nanoparticule de KOH; 1.d, 1.e nanoparticule de KOH pregnante în rețeaua BC

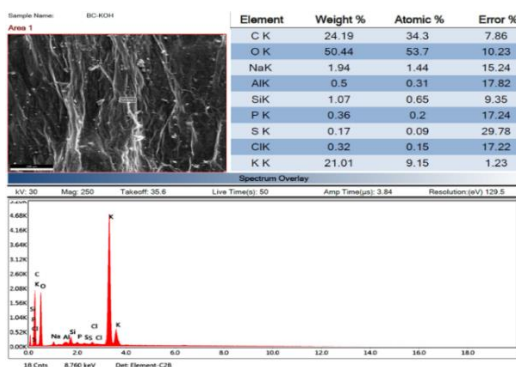


Fig. 5. 19. Analiza elementală a BC_{KOH}

În cazul catalizatorului BC_{KOH} (cazul impregnării BC cu hidroxidul de potasiu), imaginile SEM din Fig. 5.18. ne arată, în imaginea 1.a. și 1.b. din această figură, nanoparticule de hidroxid printre fibrilele de celuloză, iar în imaginea Fig. 5.18.1.d. regăsim mai în detaliu aceleași particule, observând totuși că nu se poate face o paralelă între forma acestora și cea a nanoparticulelor de pe suprafețele în care hidroxidul de potasiu era prezent alături de guanidină (deci *teoria superbazei* ar sta în picioare).

Analiza elementală efectuată pentru catalizatorul BC_{KOH} confirmă prezența potasiului într-o manieră convingătoare, *peak*-urile înregistrate fiind corelate cu masa procentuală pe care o regăsim tabelată în Fig. 5.19.

În cazul analizei SEM pentru BC-Gu s-a preferat de asemenea o prezentare evolutivă a imaginilor SEM, până la detaliu, a suprafeței BC-Gu. Regăsim astfel în Fig. 5.20. 1.a., 1b., și 1.c. fibrilele de celuloză, pentru ca în imaginile din fig 5.20.1.d și 1.e. să observăm depunerea compusului bazic pe fibrilele de celuloză, iar în imaginea din Fig. 5.20.1f. compusul bazic pare *înfășurat* pe fibrile, simulând o perspectivă de omogenitate cu acestea, pentru ca și mai în detaliu, pe imaginile SEM 1.h. și 1.i. din Fig.5.20., să observăm nanoparticule de compus, asemănătoare întrucâtva nanoparticulelor observate în imaginile SEM de la celelalte suporturi din Fig. 5.16. și Fig. 5.17.

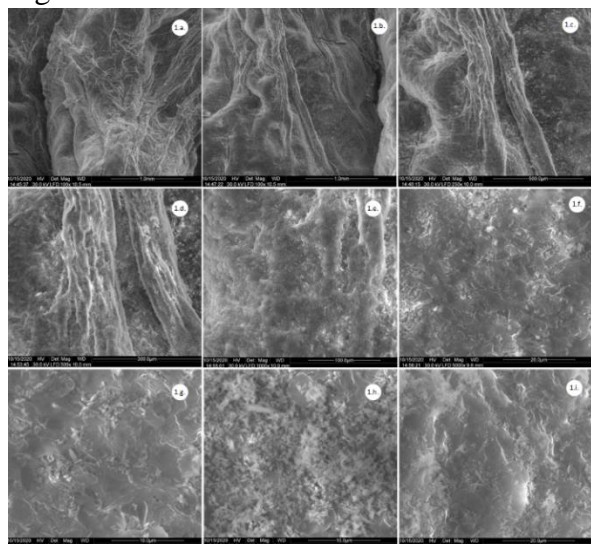


Fig. 5. 20. SEM cu BC-Gu: 1.a, 1.b rețea fibrile BC; 1.e nanoparticule înfășurate pe fibrile de BC

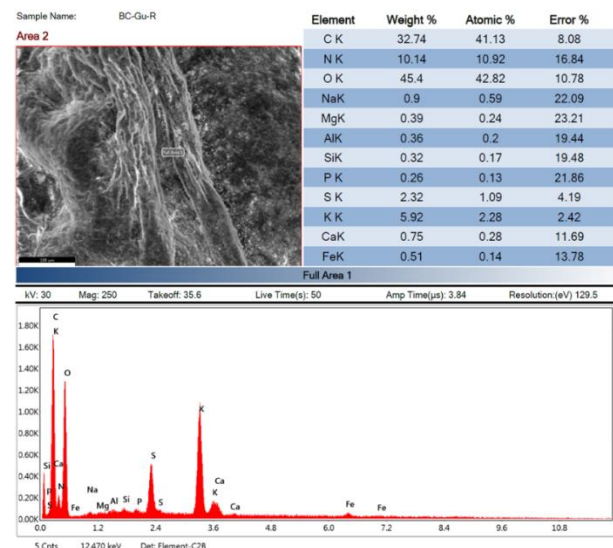


Fig. 5. 21. Analiza elementală a BC-Gu

Și în acest caz analiza elementală efectuată pentru BC-Gu confirmă observațiile la identificarea compusului bazic de la interpretarea imaginilor SEM, prin prezența azotului în proporție semnificativă, comparativ cu BC-KOH²³.

5.5. CONCLUZII

Obiectivele atinse în capitol ne-au adus în situația în care am putut dezvolta, o dată în plus, niște proprietăți ale unor materiale, pliate pe cerințele noastre. Astfel, pentru diversele tipuri de carbon activat, s-a procedat la funcționalizarea suprafețelor specifice, în scopul introducerii unor grupe funcționale necesare la legarea chimică ulterioară a guanidinei. Utilizarea unor acizi tari a fost efectuată în scopul schimbării *răspunsului chimic* la ulterioarele reacții cu anumiți compuși chimici. Diferențele de la starea inițială la post-funcționalizare au fost scoase în evidență la Cap.5.4.

CAPITOLUL 6

BIODIESEL ÎN CATALIZA OMOGENĂ – SIMULARE ȘI MODELARE

6.1. SIMULARE ȘI MODELARE PROCES OBȚINERE BIODIESEL ÎN CATALIZA OMOGENĂ

Conversia uleiurilor la biodiesel prin reacția de transesterificare a trigliceridelor cu metanolul este o reacție la echilibru și se poate încerca influențarea obținerii unui randament cât mai ridicat cel puțin în două moduri: 1) prin deplasarea echilibrului către dreapta (obținerea de alchil esteri), prin utilizarea unui reactant în exces și 2) prin îndepărtarea unui produs din mediul de reacție, pe măsură ce acesta se formează. Reactoarele industriale care utilizează această cataliză sunt reactoare cu amestecare perfectă (discontinue, semi-continue și continue), spre deosebire de cele în stadiu de cercetare sau pilot (reactor ultrasonic, reactor cu membrană, reactor cu metanolul în fază de vapor etc).

6.1.2. Modelarea sintezei de biodiesel în reactor *batch* cu recirculare externă simultană cu separarea

6.1.2.1. Considerații privind managementul procesului de transesterificare și tipul de reactoare

Considerații de bază privind procesul de transesterificare și managementul sau în cazul unor tipuri diferite de reactoare:

- i) Procesul de transesterificare în cataliză alcalină este de fapt un process eterogen, în care la interfața metanol/catalizator, ca picături sau filme, dispersate în masa de ulei. Aici începe procesul de reacție (ecuația de reacție (1)) simultan cu un complicat fenomen de transport (reacțiile succesive (2) și (3) de proces), care apare în faza de metanol, odată cu îndepărtarea glicerolului datorită solubilității scăzute în această fază unde este acumulat esterul [337]
- ii) amestecare viguroasă a masei de reacție determină spargerea picăturilor din faza de metanol datorită curenților de *difuzie Eddy* formați și o fază omogenă similară emulsiei se dezvoltă aici; reacțiile de proces au loc fără vreun fenomen important de transport asociat, excluzându-le pe acelea de separare a glicerolului în system.
- iii) Conform mecanismului de mai jos și datorită cineticii vitezelor de reacție, reactorul de tipul *plug flow* nu este recomandat, deoarece nu poate controla separarea fazelor.
- iv) Toate tipurile de reactoare ce operează cu sau fără amestecare perfectă pot fi recomandate pentru controlul transesterificării în sinteza de biodiesel.
- v) Selecția între operațiile discontinue, respectiv continue, ale unui reactor cu amestecare perfectă reprezintă un fenomen complex: cea mai relevantă diferență între procesele *batch* și continue constă în dimensiunea operației (ar mai fi și cea legată de modul de operare, dar nu

²³ O premeditată comparație între cele două, **BC_{KOH}** și BC-Gu

influențează așa mult). Alte aspecte ca cererea sezonieră, facilitățile de depozitare, operațiunile ce țin de natura toxică, *durata de viață* a produsului, operațiile cu forța de muncă, ar trebui de asemenea considerate pentru a reuși o alegere corectă. Flexibilitatea este un atu al procesului *batch* față de cel continuu. De exemplu în cazul *batch* aceleași echipamente pot fi folosite în multiple cicluri de operații și de asemenea, funcție de cerere, reactorul *batch* poate funcționa în orice perioadă a anului. De cealaltă parte procesele continue, pentru a fi profitabile, trebuie să aibă capacități mari ale instalațiilor și să opereze cât mai mult într-un an, iar capacitățile de depozitare să depășească disponibilitatea materiilor prime și cererea sezonieră, însă toate acestea ar ridica costurile de producție [335, 336].

vi) O competiție reală se manifestă pe piața instalațiilor de biodiesel între cele de capacitate redusă pentru un producător de petrol și cele de capacitate mare.

În această lucrare se prezintă performanțele obținute în cazul mai multor transesterificări ale uleiurilor vegetale cu metanolul, în reactoare cu amestecare perfectă. S-a considerat acceptată cinetica reacțiilor pentru mediul reacției chimice în cataliza omogenă.

6.1.2.1. Cinetica transesterificării în cataliza omogenă bazică

Numeroase studii tratează cinetica procesului de transesterificare în cataliză omogenă. Acest tip de proces este asociat cu un anumit tip de uleiuri vegetale, cu un anumit raport molar între reactanți sau cu o anumită concentrație de hidroxid (de potasiu sau de sodiu) în masa de reacție și desigur o anumită temperatură de reacție. În unele dintre aceste studii [337-344] modelul cinetic adoptat consideră mecanismul de reacții (1) - (3), prin care uleiul vegetal considerat ca trigliceridă (TG) rezultă în ester al acidului gras (E) și diglicerida corespondentă (DG), care continuă esterificarea la (E) și monoglicerida corespondentă (MG), care, prin esterificare, eliberează glicerolul (G) și esterul acidului gras (E).



Din (1) – (3) rezultă că toate reacțiile de transesterificare sunt reversibile. Considerând notațiile cu *subscript* pentru constantele vitezelor de reacție, 1 pentru metanol (ME), 2 pentru (TG), 3 pentru (DG), 4 pentru (MG), 5 pentru (G) și 6 pentru (E), vom avea vitezele de reacție pentru procesele (1)-(3) descrise în ecuațiile (4) - (6).

$$v_{r1} = k_1 c_1 c_2 - k_2 c_3 c_6 \quad (4)$$

$$v_{r2} = k_3 c_1 c_3 - k_4 c_4 c_6 \quad (5)$$

$$v_{r3} = k_5 c_1 c_4 - k_6 c_5 c_6 \quad (6)$$

$$k_j = k_{j0} \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right) \quad j = 1, 2 \dots 6 \quad (7)$$

Constantele de viteză ale fiecăreia dintre cele șase reacții au o dependență a temperaturii de tip *Arrhenius*. Într-o reacție de transesterificare concretă se arată că uleiul vegetal este un amestec de trigliceride și fiecare reacționează în felul ei. În cazul de față au fost folosiți parametrii cinetici E_j and k_j din literatură [337-344], ce corespund uleiului de *Jatropha*, uleiului de palmier, uleiului de soia, care au fost transesterificate cu metanol, în condițiile utilizării unui raport molar metanol:ulei de 6/1, la o temperatură de reacție de 30-60 °C și 1% catalizator m/m KOH.

În Tab. 6.1. regăsim intervalul de valori pentru cei 12 parametri cinetici (6 constante de viteză și 6 energii de activare). Energiile entalpiilor de activare sunt calculate din entalpiile de formare [344] și sunt $\Delta H_R = -5.07 \cdot 10^3$ J/mol, pentru fiecare reacție de la ecuațiile (1)-(3). Entalpia aceasta redusă a reacției exotermice simplifică modelul matematic al reactorului prin neglijarea echilibrului termic, în cazul în care reactanții sunt alimentați la o temperatură special selectată, iar masa de reacție este ținută la această temperatură.

Este de menționat că, deși nu sunt semnalate în literatură la transesterificarea în cataliza alcalină a uleiurilor vegetale, modelele matematice din clasa celor eterogene, noi apreciem că acest lucru este posibil mai ales că glicerina, care este produs de reacție, este aproape complet nemiscibilă cu sistemul omogen ulei-metanol-ester. Aglomerarea glicerinei în microparticule și coalescența acestora este un proces ce poate controla cinetica reacției (3) din cele mai sus menționate. Și de aici poate veni controlul cinetic al întregului proces. Cu observația că această problemă, aproape complet nouă, a modelelor eterogene la transesterificarea alcalină a uleiurilor vegetale nu face obiectul acestui capitol, precizăm încă o dată că, în dezvoltarea ce urmează, cinetica considerată a fost cea mai sus menționată (trei reacții reversibile, caracterizate de 6 constante de viteză și 6 energii de activare).

Tab. 6. 1. Valorile parametrilor cinetici la transesterificarea unor uleiuri vegetale (catalizator: NaOH 1% m/m în metanol) [344].

j	1	2	3	4	5	6
k_{j0}	13.04±4.16	27.21±5.63	104.87±9.89	90.88±7.69	0.078±0.0056	0.957±0.11
l/(mol min)						
E_j	16,377±1567	19,202±2056	17,867±1536	19,283±2093	4,282±375	15,302±1447
KJ/mol						

Modelul matematic al operării reactoarelor cu amestecare perfectă

Modelul matematic al operării reactorului cu amestecare perfectă consideră că procesul decurge izoterm, iar impunerea cerinței ca în reactor să existe amestecare perfectă este asigurată. Schema alimentărilor și evacuărilor din reactor este prezentată în Fig. 6.3. Aceasta permite următoarele 9 cazuri de exploatare a reactorului de sinteză a biodieselului:

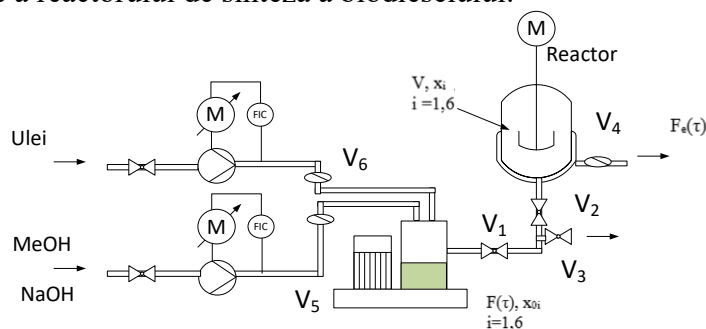


Fig. 6. 1. Schema simplificată a unei instalații cu reactor cu amestecare perfectă pentru sinteza biodieselului

- i) cu V_5 , V_6 , V_1 și V_2 deschise, se încarcă foarte repede reactorul, la volumul de regim conform raportului molar agreeat între reactanți și se operează în șarjă (reactor discontinuu cu amestecare perfectă (*batch reactor*)); glicerina după separare și apoi biodieselul se scot prin V_3 deschis;
- ii) cu V_5 , V_6 , V_1 și V_2 deschise se încarcă foarte repede reactorul, la volumul de regim conform raportului molar agreeat între reactanți și se operează în șarjă cu evacuare glicerină prin deschiderea V_3 sau V_4 (reactor discontinuu cu amestecare perfectă și evacuare glicerină (*batch reactor with glycerine flow*));
- iii) cu V_5 , V_6 , V_1 și V_2 deschise se încarcă reactorul, volumul acestuia crescând pe toată durata alimentării, simultan cu desfășurarea reacției de transesterificare (reactor discontinuu cu amestecare perfectă și alimentare continuă (*fed batch*)); glicerina după separare și apoi biodieselul se scot cu V_3 deschis;

iv) cu V_5, V_6, V_1 și V_2 deschise se încarcă reactorul, volumul acestuia crescând pe toata durata alimentării, simultan cu desfășurarea reacției de transesterificare și cu deschiderea V_4 pentru evacuare glicerină, pe măsura separării acesteia (reactor discontinuu cu amestecare perfectă și alimentare continuă și evacuare glicerină (*fed batch with glycerine flow*)); glicerina după separare și apoi biodieselul se scot cu V_3 deschis;

v) cu V_6, V_1 și V_2 deschise se încarcă repede în reactor volumul calculat de ulei vegetal, apoi cu V_5, V_1 și V_2 deschise se alimentează metanolul cu catalizator pe toata durata sarjei (*fed batch with methanol feed*); glicerina după separare și apoi biodieselul se scot cu V_3 deschis;

vi) cu V_6, V_1 și V_2 deschise se încarcă repede în reactor volumul calculat de ulei vegetal; apoi cu V_5, V_1 și V_2 se alimentează metanolul cu catalizator pe toată durata șarjei când se deschide și V_4 pentru evacuarea glicerinei, pe măsura formării și separării acesteia (*fed batch with methanol feed and glycerine flow*);

vii) cu V_5, V_1 și V_2 deschise se încarcă repede în reactor volumul calculat de metanol, apoi cu V_6, V_1 și V_2 se alimentează metanolul cu catalizator pe toata durata șarjei (*fed batch with oil feed*);

viii) cu V_5, V_1 și V_2 deschise se încarcă repede în reactor volumul calculat de metanol, apoi cu V_6, V_1 și V_2 se alimentează metanolul cu catalizator pe toata durata șarjei și se evacuează glicerina prin deschiderea V_4 (*fed batch with oil feed and glycerine flow*).

ix) cu V_6, V_1, V_2 și V_4 deschise se poate opera în regim staționar, după aducerea reactorului în această situație, prin trecerea printr-o operare discontinuă cu alimentare (*fed batch*)

În lucrare mai este analizată și operarea continuă în două reactoare de același volum prin trecerea fiecăruia dintre acestea printr-o operare discontinuă (nestaționară) cu alimentare (*fed batch*)

În condițiile din Fig. 6.3. și ale celor mai sus prezentate privind operarea, se poate scrie un model matematic destul de general, asociat acestei sinteze în reactor cu amestecare perfectă, care apoi, prin simplificare și o foarte atentă alegere a debitelor alimentate în reactor și respectiv evacuate din acesta, să se poată genera cazurile de exploatare mai sus menționate. Se evidențiază că atât prin alimentarea aleasă (spre exemplu metanol peste ulei), cât și prin scoaterea de glicerină din reactor, să se realizeze deplasarea echilibrului de reacție în sensul dorit și de aici un randament de reacție cât mai bun. Modelul matematic asociat reactorului în operare *fed batch* cu eliminare de glicerină conține relația de bilanț total de materiale (8) și relațiile de conservare a cinci din cele șase specii implicate în proces (9). De asemenea, pentru cazul în care relația de bilanț total de materiale este folosită într-o formă integrală, modelul poate utiliza toate ecuațiile de bilanț parțial de specie (10).

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{F(\tau)}{\rho_m} - \frac{F_e(\tau)}{\rho_m} \quad (8)$$

$$\frac{dx_j}{d\tau} = \frac{F}{\rho_m V} (x_{oj} - x_j) + \frac{\phi_j}{\rho_m V}, j = 1, 2, 4, 6 \quad (9)$$

$$\frac{dx_j}{d\tau} = \frac{F}{\rho_m V} (x_{oj} - x_j) + \frac{\phi_j}{\rho_m V} - \frac{F_e(\tau)}{\rho_m}, j = 5 \quad (10)$$

În relația de bilanț de specie, așa cum este scrisă ea în forma (9), prin ϕ_j $j = 1, 2, 6$ s-a exprimat participarea speciei j ($j = 1$ – metanol, $j = 2$ – ulei (trigliceridă), $j = 3$ digliceridă, $j = 4$ – monogliceridă, $j = 5$ – glicerină, $j = 6$ – esterul metanolic) la procesele de reacție asociate formulării date prin relațiile (1) – (3). Relațiile (11) - (16) prezintă acest fapt. Aici prin $M_1, M_2, ..M_6$ se exprimă masele moleculare ale celor șase participanți la procesul cinetic de transesterificare.

$$\phi_1 = -(v_{r1} + v_{r2} + v_{r3})VM_1 \quad (11)$$

$$\phi_2 = -(v_{r2})VM_2 \quad (12)$$

$$\phi_3 = (v_{r1} - v_{r2})VM_3 \quad (13)$$

$$\phi_4 = (v_{r2} - v_{r3})VM_4 \quad (14)$$

$$\phi_5 = (v_{r3})VM_5 \quad (15)$$

$$\phi_6 = (v_{r1} + v_{r2} + v_{r3})VM_6 \quad (16)$$

Se apreciază că în relațiile de mai sus densitatea medie a masei de reacție, respectiv masa moleculară a acesteia, se pot obține prin mediere aritmetică ponderată, așa cum arată relațiile (17) și (18)

$$\rho_m = \sum_1^6 \left(\frac{x_j}{\rho_j} \right)^{-1} \quad (17)$$

$$M_m = \sum_1^6 \left(\frac{x_j}{M_j} \right)^{-1} \quad (18)$$

Se poate vedea ușor că modelul matematic mai sus precizat conține 7 ecuații diferențiale ce se asociază cu relațiile de legătură, pentru exprimarea unor termeni din model. Pentru o situație fixată în ce privește dinamica debitului de alimentare a reactorului, precum și a compoziției acestei alimentări, condițiile inițiale asociate modelului mai trebuie să specifice volumul inițial de masă de reacție din reactor, împreună cu compoziția acestuia.

6.2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Simularea cazurilor de operare și compararea rezultatelor

În dezvoltarea simulărilor cazurilor de operare s-au luat variabile: a) temperatura de lucru de 60 °C, ca fiind cea mai des utilizată în operările la presiune atmosferică; în sprijinul acestei considerații Tab. 6.1 arată valorile constantelor k_i la 40 și la 60 °C; b) în toate cazurile volumul util al reactorului cu amestecare perfectă a fost de 20 m³; c) în toate cazurile, mai puțin cele de trecere la regim staționar, durata reacției a fost fixată la 80 min, pentru că aceasta este durata de timp, acceptată de regulă pentru desfășurarea reacției de transesterificare la nivel industrial; d) așa cum s-a arătat la stabilirea factorilor preexponențiali și energiilor de activare din Tab. 6.1., concentrația catalizatorului (KOH în metanol) a fost de 1% procente masice față de M; e) în cazurile de operare cu eliminare de glicerină, pornirea evacuării a fost după 5 minute de la începerea reacției, pentru ca aceasta să se acumuleze și să se separe în reactor; f) curgerea internă în reactor, apreciată ca fiind cu amestecare perfectă, are elemente de favorizare a separării glicerinei din masa de reacție.

Nu face obiectul prezentei teze prezentarea dinamicii câmpului de concentrație al componentilor procesului de transesterificare, iar în cele de mai jos se prezintă, pentru comparație, această dinamică (Fig. 6.4.) pentru cazurile de operare discontinuă cu evacuare de glicerină (*batch with glycerine flow*) respectiv operare cu alimentare cu metanol și evacuare de glicerină (*fed batch with methanol feed and glycerine flow*). În cele două reprezentări raportul molar al reactanților a fost ME/TG = 6. Se observă diferența netă între profilele de concentrație a reactanților cât și faptul că valorile concentrațiilor finale (după 80 min) de DG și MG sunt ceva mai mari în cel de al doilea caz de operare. Mai este de observat că valoarea concentrației de glicerină merge spre zero și că în cel de al doilea caz de operare debitul cu care ea este îndepărtată din sistem este ceva mai mare (21 kg/min față de 19 kg/min)

În acest stadiu, la fiecare din cazurile de operare mai sus menționate, s-au pus în evidență performanțele acestora în forma grafică și într-un tabel concentrat. În reprezentările grafice caracteristice s-a trecut alături de dinamica concentrațiilor și debitul masic de glicerină generat (G_{mG}), ca o variabilă ce arată mai bine viteza proceselor din reactor.

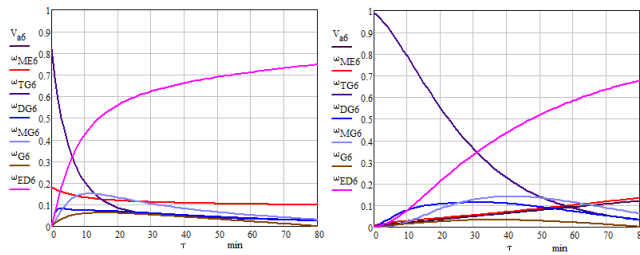


Fig. 6.2. Dinamica fracțiilor de masă sau componentelor și a volumului adimensional al reactorului în cazurile de operare discontinuă cu evacuare de glicerină (*batch with glycerine flow*), respectiv operare cu alimentare cu metanol și evacuare de glicerină (*fed batch with methanol feed and glycerine flow*) (dreapta, $F_c(\tau)= 21$ kg/min pt. $\tau>5$) la raport molar ME/TG =6

Operarea batch clasică (*batch reactor*), deși greu de crezut că ar putea fi reală (cum s-ar umple oare instant un reactor, dacă cinetica reacțiilor este destul de rapidă (80 minute), este puternic influențată de raportul molar al reactanților, așa cum rezultă acest fapt din Tab. 6.2, coloana cu randament. În ce privește dinamica concentrației participanților la proces și a debitului de glicerină produs rezultatele sunt concentrate în Fig. 6.5 - Fig.6.7.

Tab. 6.2. Ințrări date la operarea batch clasică (batch reactor) și randamentul rezultat pentru transesterificare

	ME/TG	X ₀₁	X ₀₂	X ₀₃	X ₀₄	X ₀₅	X ₀₆	X ₁₀	X ₂₀	X ₃₀	X ₄₀	X ₅₀	X ₆₀	F(τ)	F _c (τ)	Y
		kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/min	kgG/min
1	2	0	0	0	0	0	0	0.068	0.932	0	0	0	0	0	0	0.716
2	4	0	0	0	0	0	0	0.138	0.872	0	0	0	0	0	0	0.914
3	6	0	0	0	0	0	0	0.181	0.819	0	0	0	0	0	0	0.96
4	8	0	0	0	0	0	0	0.226	0.774	0	0	0	0	0	0	0.986

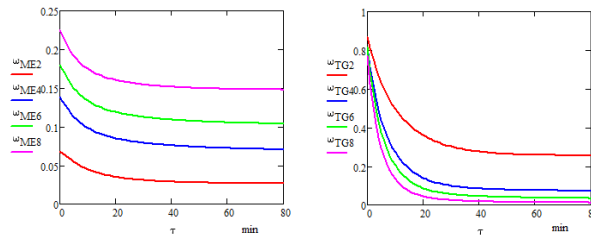


Fig. 6.3. Dinamica concentrației de ME și TG (fracții masice) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu) , 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea batch clasică (*pure batch operation*)

Fiecare din diagramele prezentate poate conduce la observații favorabile sau defavorabile acestui mod de operare. Putem adăuga doar că: *i*) peste rapoarte molare mai mari de 4 creșterile de randament și de puritate în ester și metanol ale produsului final nu sunt deosebit de mari; *ii*) dinamica concentrației TG și G este foarte redusă pentru rapoartele molare de reacție mai sus menționate ; *iii*) dinamica debitului de glicerină produsă scade drastic în reactorul de 20 m³ după 20 de minute de desfășurare a transesterificării.

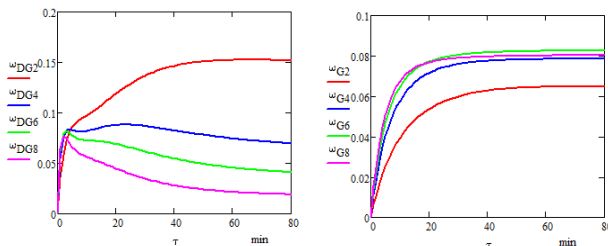


Fig. 6.4. Dinamica concentrației de DG și G (fracții masice) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu) , 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea batch clasic (*pure batch operation*)

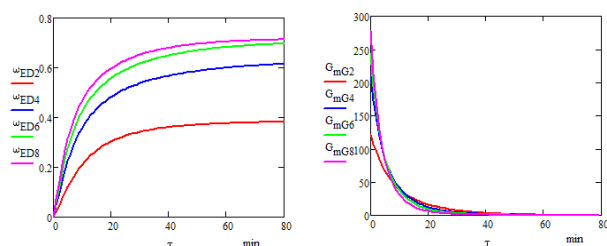


Fig. 6.5. Dinamica concentrației de E (fracții masice) și debitul de G (kg G/min) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu) , 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea batch clasică (*pure batch operation*)

Operarea batch cu evacuare de glicerină (*batch reactor with glycerol flow*) poate fi considerată și ea greu de pus în practică. Este de așteptat ca evacuarea de glicerină din reactor să deplaseze întrucâtva echilibrul de reacție. În plus ea scurtează considerabil post-procesarea după terminarea reacției. Datele din Tab. 6.3. arată condițiile de desfășurare a acestei operări și precizează și randamentele ce se obțin în acest caz. Prin raportare la Tab. 6.2., o creștere ușoară de randamente este observabilă. Funcția ce arată evacuarea de glicerină trebuie citită așa cum arată relația (19), care precizează că evacuarea de glicerină se face după 5 minute de la pornirea reacției.

$$F_e(\tau) = \begin{cases} 19 & \text{for } \tau > 5 \\ 0 & \text{for } \tau < 5 \end{cases} \quad (17)$$

Tab. 6.3. Intrări date la operarea batch cu evacuare de glicerină (*batch reactor with glycerol flow*) și randamentul rezultat pentru transesterificare

ME/TG	X ₀₁	X ₀₂	X ₀₃	X ₀₄	X ₀₅	X ₀₆	X ₁₀	X ₂₀	X ₃₀	X ₄₀	X ₅₀	X ₆₀	F(τ)	F _e (τ)	Y
	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/min	kgG/min	
1 2	0	0	0	0	0	0	0.068	0.932	0	0	0	0	0	15	0.716
2 4	0	0	0	0	0	0	0.138	0.872	0	0	0	0	0	18	0.921
3 6	0	0	0	0	0	0	0.181	0.819	0	0	0	0	0	19	0.97
4 0	0	0	0	0	0	0	0.226	0.774	0	0	0	0	0	18.5	0.993

Dinamica concentrației participanților la proces și a debitului de glicerină produs are rezultatele concentrate în Fig. 6.8 - Fig. 6.10.

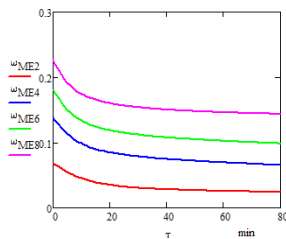


Fig. 6.6. Dinamica concentrației de ME și TG (fracții masice) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea *batch* cu evacuare de glicerină (*batch operation with glycerol flow*)

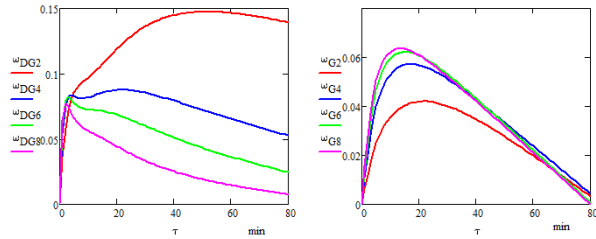


Fig. 6.7. Dinamica concentrației de DG și G (fracții masice) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea *batch* cu evacuare de glicerină (*batch operation with glycerol flow*)

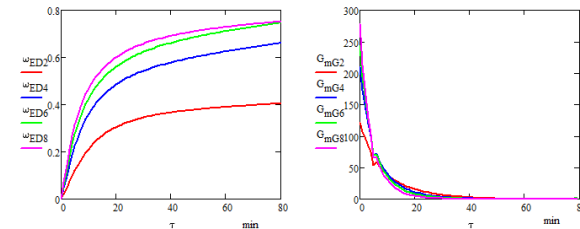


Fig. 6.8. Dinamica concentrației de E (fracții masice) și debitul de G (kg G/min) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea *batch* cu evacuare de glicerină (*batch operation with glycerol flow*)

Ar trebui remarcat față de cazul anterior: *i*) ușoară creștere de randamente de transesterificare, după cum s-a relatat mai sus; *ii*) faptul că și aici modificările de concentrații și randamente nu mai sunt suficient de interesante după rapoarte ME/TG peste 4; *iii*) absența glicerinei sau foarte puțină glicerină în produs (Fig. 6.9.); *iv*) mai puțină digliceridă în produs (Fig. 6.8); *v*) o bună concentrație (peste 0.7 kg ED/kg) a esterului în produs la rapoartele molare 6 și 8 (Fig. 6.10); *vi*) sesizarea clară în graficul ce dă debitul de glicerină produs al momentului în care începe evacuarea acesteia

Operarea cu alimentarea reactanților și trecerea la regim continuu (*fed batch with pass to continuous perfect mixing operation*) are în prezentare operarea tip *fed batch* și apoi, după umplerea reactorului, operarea continuă până la atingerea regimului staționar. Durata procesului aici este de 160 minute, operarea de timp continuu începând după 80 minute, când reactorul s-a umplut. Datele de intrare în simulator și randamentele obținute în acest caz sunt concentrate în Tab. 6.4.

Tab. 6.4. Intrări date la operarea cu alimentarea reactanților și trecerea la regim continuu (*fed batch with pass to continous perfect mixing operation*) și randamentul rezultat pentru transesterificare

ME/TG	X01	X02	X03	X04	X05	X06	X10	X20	X30	X40	X50	X60	F(τ)	F _c (τ)*	Y	
	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/min	kgG/min		
1	2	0.068	0.932	0	0	0	0	0.009	0.99	0.000	0.000	0.000	0.000	250	250	0.806
2	4	0.138	0.872	0	0	0	0	0.009	0.99	0.000	0.000	0.000	0.000	250	250	0.902
3	6	0.181	0.819	0	0	0	0	0.009	0.99	0.000	0.000	0.000	0.000	250	250	0.934
4	0	0.226	0.774	0	0	0	0	0.009	0.99	0.000	0.000	0.000	0.000	250	250	0.953

* doar după umplerea reactorului de 20 m³

Este de remarcat că aici randamentele sunt date ca pentru cazul operării continue în regim staționar a reactorului AP. În acest caz la ME/TG = 2 se obține o valoare a randamentului de transesterificare mai mare decât cea raportată în cazurile anterioare. Pentru celelalte rapoarte ME/TG randamentele sunt ceva mai mici decât cele raportate în primele două cazuri. Fig. 6.11 – Fig. 6.13. prezintă dinamica concentrației participanților la proces și a debitului de glicerină produs.

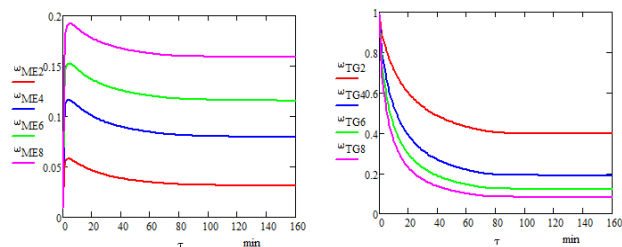


Fig. 6.9. Dinamica concentrației de ME și TG (fracții masice) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea cu alimentarea reactanților și trecerea la regim continuu (*fed batch operation with passing to continuous*)

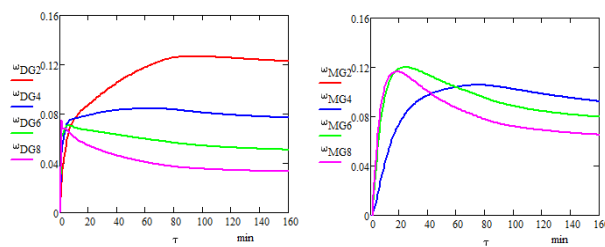


Fig. 6.10. Dinamica concentrației de DG și MG (fracții masice) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea cu alimentarea și trecerea la regim continuu (*fed batch operation with passing to continuous*)

Din Fig. 6.11. se constată că după 80 de minute, când reactorul s-a umplut, metanolul și triglicerida își mai schimbă foarte puțin concentrația, indicând astfel un regim de operare apropiat regimului staționar continuu. Și dinamica concentrației digliceridei, respectiv monogliceridei, indică trecerea de la regimul discontinuu la cel continuu nestaționar și apoi continuu staționar (Fig. 6.12). Se remarcă aici, ca și în cazurile anterioare, prezența importantă a digliceridei și trigliceridei în produs (la ME/TG = 6 acestea ajung să aiba 12%, în amestec cu ester, glicerină și metanol). În exprimarea randamentului după TG, aceasta prezență este mascată.

Fig. 6.13. arată, prin dinamica concentrației glicerinei, poziția de timp în care se trece de la operare *fed batch* la operarea continuă nestaționară. Datele prezentate pentru acest caz de operare răspund și la întrebarea cum se pune în funcțiune reactorul continuu cu amestecare perfectă, pentru sinteza biodieselului din uleiuri vegetale.

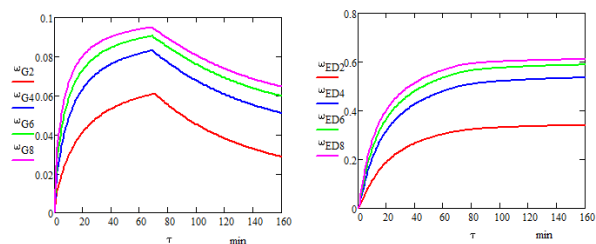


Fig. 6.11. Dinamica concentrației de E și G (fracții masice) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea cu alimentarea reactanților și trecerea la regim continuu (*fed batch operation with passing to continuous*)

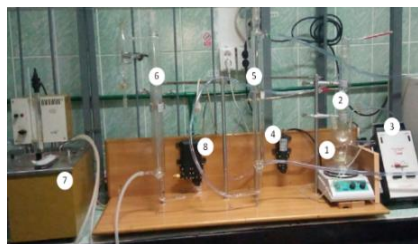


Fig. 6.12. Instalatie experimentală pentru sinteza *fed-batch with oil feed* (1- vas amestec reacție, 2 - condensator, 3 – pompă microdozatoare, 4 – pompă liq. 5, 6 – reactor (omogen, eterogen), 7 – baie termostată)

Operarea cu alimentare de ulei peste metanol (*fed batch with oil feed*) a fost experimentată de autori²⁴ (Fig.6.14.) și ea poate fi o soluție interesantă pentru conducerea acestui proces. În acest mod de operare peste metanolul încărcat în reactor se pompează uleiul încălzit, cu un debit astfel ales încât, pentru durata de operare fixată, să se asigure umplerea reactorului la volumul previzionat. Precizăm ca rezultatele experimentale obținute, lucrând cu instalația anterior menționată, regăsesc rezultatele simulărilor efectuate. Tab. 6.5. conține datele de *input* în simulare și randamentele obținute în acest caz.

Tab. 6.5. Intrări date la operarea cu alimentare de ulei peste metanol (*fed batch with oil feed*) și randamentul rezultat pentru transesterificare

ME/TG	X ₀₁	X ₀₂	X ₀₃	X ₀₄	X ₀₅	X ₀₆	X ₁₀	X ₂₀	X ₃₀	X ₄₀	X ₅₀	X ₆₀	F(τ)	F _e (τ)	Y
	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/min	kgG/min	
1 2	0	0.99	0.005	0.005	0	0	0.99	0.000	0.002	0.003	0.000	0.005	210	0	0.658
2 4	0	0.99	0.005	0.005	0	0	0.99	0.000	0.002	0.003	0.000	0.005	196	0	0.789
3 6	0	0.99	0.005	0.005	0	0	0.99	0.000	0.002	0.003	0.000	0.005	184	0	0.869
4 0	0	0.99	0.005	0.005	0	0	0.99	0.000	0.002	0.003	0.000	0.005	175	0	0.909

Fig. 6.15 – 6.19. concentrează datele privind caracterizarea dinamică acestui mod de operare. Randamentele mai mici obținute în acest caz și folosirea inadecvată a volumului de reacție par să facă acest mod de operare mai puțin atrăgător. Pentru condiții de laborator cuplarea acestei operări la sfârșit cu o perioadă de operare de tip *batch* pur, poate fi deosebit de interesantă, nu doar din punct de vedere didactic, cât mai ales pentru obținerea unor esteri din uleiuri exotice.

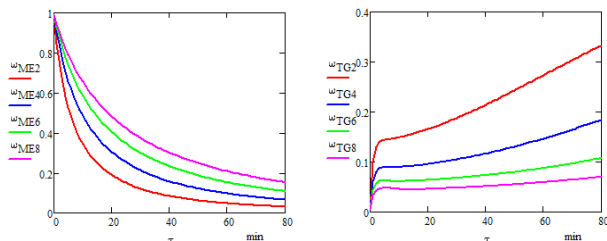


Fig. 6.13. Dinamica concentrației de ME și TG (fracții masice) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea cu alimentare de ulei peste metanol (*fed batch with oil feed*)

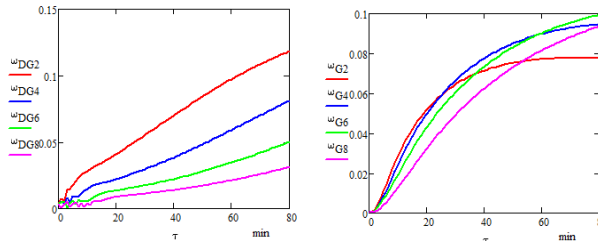


Fig. 6.14. Dinamica concentrației de DG și G (fracții masice) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea cu alimentare de ulei peste metanol (*fed batch with oil feed*)

Acest caz de operare pune bine în evidență faptul că sunt dorite doar cazurile în care ME/TG este 6 sau 8. Probabil că o încercare cu ME/TG la valoarea 10 ar fi mărit considerabil randamentul după TG, apropiindu-l de 0.98. Se vede că reacțiile pornesc lent și accelerează, ajungând la un maxim de ambalare poziționat în timp la 10 -15 minute (Fig. 6.17- dependența G_{mG} de timp)

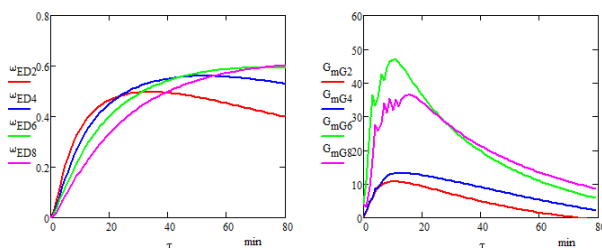


Fig. 6.15. Dinamica concentrației de E (fracții masice) și debitului de G (kg G/min) la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea cu alimentare de ulei peste metanol (*fed batch with oil feed*)

²⁴ Cristian Eugen Răducanu, Oana Cristina Părvulescu, Anghel Rodica, Tănase Dobre, Considerations on biodiesel synthesis with fed batch reactor, PRIOCHEM-International Symposium, 27-28 October 2016;

Operarea cu alimentare de metanol peste ulei (*fed batch with methanol feed*) a fost și ea experimentată de autorii lucrării, folosind o instalație similară cu cea prezentată în Fig. 6.14. În acest caz, peste uleiul cald din reactor se pompează metanolul, cu un debit astfel calculat încât să se respecte raportul ME/TG și să umple reactorul la finalul duratei de operare selectată. Tab. 6.6. conține datele de *input* în simulare și randamentele obținute în acest caz.

Tab. 6.6. Intrări date la operarea cu alimentare de metanol peste ulei (*fed batch with methanol feed*) și randamentul rezultat pentru transesterificare

ME/TG	X01	X02	X03	X04	X05	X06	X10	X20	X30	X40	X50	X60	F(τ)	F _e (τ)	Y
	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/min	kgG/mi	n
1 2	0.99	0	0	0	0	0.005	0	0.99	0.002	0.003	0.000	0.005	17	0	0.725
2 4	0.99	0	0	0	0	0.005	0	0.99	0.002	0.003	0.000	0.005	34	0	0.912
3 6	0.99	0	0	0	0	0.005	0	0.99	0.002	0.003	0.000	0.005	45	0	0.962
4 0	0.99	0	0	0	0	0.005	0	0.99	0.002	0.003	0.000	0.005	56	0	0.985

Prin prisma randamentelor, acest mod de operare este pe primele locuri. În plus are caracteristici ce-l fac fezabil, mai ales că poți distribui alimentarea cu metanol foarte bine în toată masa de ulei. Fig. 6.18. – Fig. 6.20. aduc datele privind caracterizarea dinamică acestui mod de operare.

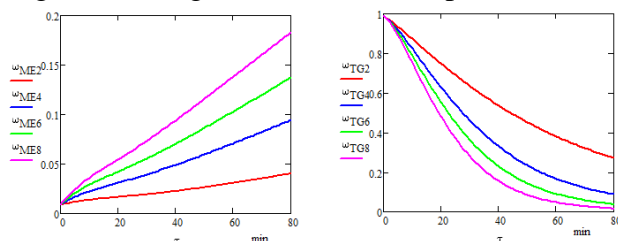


Fig. 6.16. Dinamica concentrației de ME și TG (fracții masice) la 60 °C și ME/TG = 2 la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea cu alimentare de metanol peste ulei (*fed batch with methanol feed*)

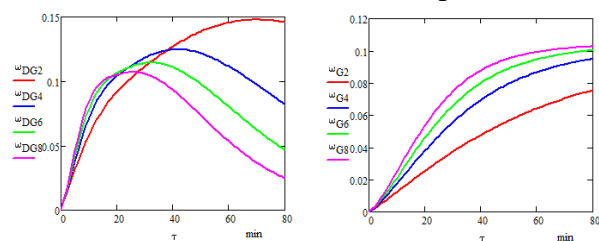


Fig. 6.17. Dinamica concentrației de DG și G (fracții masice) la 60 °C și ME/TG = 2 la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea cu alimentare de metanol peste ulei (*fed batch with methanol feed*)

Ca reprezentări deosebite după aspect, se distinge Fig. 6.19. pentru dinamica concentrației digliceridei și Fig. 6.20. pentru dinamica producției de glicerină. Ambalarea reacțiilor și apoi trecerea acestora la viteze mici este susținută, ca și în cazul anterior, de toate datele grafice, mai ales de cele menționate mai sus.

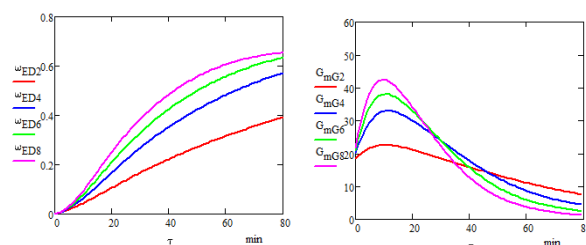


Fig. 6.18. Dinamica concentrației de E (fracții masice) și a debitului deglicerină G la 60 °C și ME/TG = 2 (roșu), 4 (albastru), 6 (verde) și 8 (magenta) la operarea cu alimentare de metanol peste ulei (*fed batch with methanol feed*)

6.3. CONCLUZII

A fost dezvoltat un model matematic aplicabil, cu particularizări de rigoare, la toate cazurile de conducere a reacției de transesterificare cu metanol a uleiurilor vegetale, folosind reactorul cu amestecare perfectă ca element cheie al instalației.

S-au ales datele cinetice necesare implementării concrete a modelului.

Utilizând schema propusă pentru o instalație de biodiesel, cu reactor cu amestecare, s-a arătat cum pot fi puse în practică nu mai puțin de 7 moduri de operare.

Pentru un reactor cu amestecare de volum industrial, din cele 7 moduri de operare s-au simulat 5, prezentând grafic și tabelat rezultatele obținute.

Toate cazurile simulate au evidențiat ca fezabilă utilizarea raportului de reacție ME/TG peste valoarea 4.

S-a arătat că operarea cu scoatere de glicerină din proces, pe măsura formării și separării acesteia, este o soluție de creștere a randamentului de separare.

CAPITOLUL 7

BIODIESEL ÎN CATALIZA ETEROGENĂ – TESTARE CATALIZATORI, SINTEZĂ BIODIESEL, MODEL STATISTIC

În această etapă s-au utilizat catalizatorii preparați la Cap 5. pentru sinteza biodieselului din uleiuri vegetale, *fresh* și uzate. Tipurile de reactoare au fost *batch cu amestecare perfectă* și *reactorul catalitic cu catalizator în strat fix*.

7.2. MATERII PRIME

Materiile prime au fost uleiul alimentar uzat, colectat, de tip fast-food sau din gospodării, (utilizat doar la prăjirea cartofilor), ulei proaspăt de floarea soarelui din *supermarket*, ca materie primă, pentru conversia la biodiesel și catalizatorii obținuți la Cap. 5.

7.3. DATE EXPERIMENTALE

7.3.1. Biodiesel cu catalizator eterogen carbon activat sulfonat în reactor cu amestecare perfectă

Pentru etapa aceasta de cercetare s-a optat pentru un proces de tip *batch*, în reactor cu amestecare perfectă și s-a utilizat catalizatorul CA_{COMS} funcționalizat la Cap. 5. Prima etapă a fost activarea catalizatorului, prin adăugarea acestuia în reactor metanolul, ținut la temperatura de 50 °C, pentru formarea metoxidului (activare). Peste metoxid s-a adăugat ulterior uleiul încălzit, pentru ca amestecul de reacție să ajungă mai rapid la temperatura de proces. Condițiile de proces raportul molar catalizator/ulei 12:1, timp reacție 75-240 min și procentul catalizator/ulei 5-7% m/m și randamentele în biodiesel (η_{ME}) și glicerină (η_G) se regăsesc în Tab. 7.1.

Tab. 7. 1. Biodiesel cu catalizator CA_{COMS}: condiții de proces și randamente produși

Nr.exp.	Tip ulei	Tip prelucr.cataliz KOH	Raport molar MeOH/ulei	Temp. reacție [°C]	Timp [h]	χ	Y_{ME} [%]	Y_G [%]
1		2M-1h	12:1	65	2	0.90	88.64	85.27
2		2M-1h	12:1	65	4	0.95	84.92	69.77
3		2M-0.5h	12:1	65	4	0.84	88.98	85.27
4		1.5M-0.5h	12:1	65	4	0.75	67.80	77.52
5		2M-1h	12:1	65	2	0.67	55.08	42.64
6		2M-1h	12:1	65	4	0.50	46.61	15.50
7		2M-1h	12:1	65	0.75	0.76	81.36	73.64
8	Uzat palmier	3M-1h	12:1	65	0.75	0.83	84.32	69.77
9		2M-1h	12:1	65	0.75	0.94	92.37	85.27
10		3M-1h	12:1	65	1	0.94	89.83	73.64
11		3M-1h	12:1	65	1	0.79	74.58	62.02
12		3M-1h	12:1	65	1	0.80	76.68	54.26
13		3M-1h	12:1	65	1	0.85	81.78	69.77
14		3M-1h	12:1	65	1	0.86	79.66	85.27
15		3M-1h	12:1	65	3	0.68	78.81	21.71
16		3M-1h	12:1	65	2	0.61	62.71	17.44
17		3M-1h	12:1	65	2	0.62	59.32	19.77

Notațiile utilizate : X = conversia, η_{ME} = randamentul procentual în metil ester, η_G = randamentul în glicerină

7.3.2. Biodiesel cu catalizator eterogen carbon activat funcționalizat cu KOH în reactor catalitic în strat fix

În acest stadiu al cercetării s-a utilizat instalația experimentală din Fig. 7.2.

Materia primă folosită pentru conversia la biodiesel a fost uleiul de floarea soarelui (200g/per batch), în raport molar de 1:6 cu metanolul. Astfel uleiul s-a alimentat într-un balon cu patru găuri (vas de alimentare a reactorului) (1) împreună cu metanolul, unde s-au format două straturi, datorită diferenței de densitate a reactanților, stratul de deasupra fiind cel cu metanol, din care, cu ajutorul unei pompe microdozatoare (2), s-a dirijat un debit timp de 2 min. în reactorul catalitic (3) tip coloană, cu catalizator în strat fix (4), pentru al activa. Temperatura de proces a fost asigurată cu ajutorul unei băi termostatate (5). Adăugarea unor echipamente noi la instalație, respectiv o pompă dozatoare și o pâlnie de separare (6), modificată cu un adaptor ce a permis recircularea în

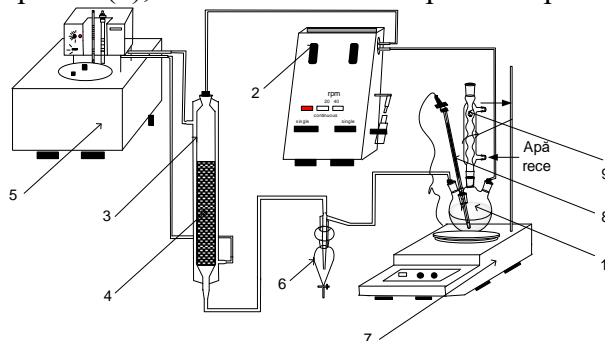


Fig. 7.1. Instalația experimentală cu reactor catalitic în pat fix pentru conversia uleiurilor la biodiesel:

- 1) - vas alimentare; (1) - pompă dozatoare; 3) - reactor cu pat catalitic fix;
- 4) – strat catalitic carbon activat; 5) – baie termostatată; 6) pâlnie separare;
- 7) – agitator magnetic cu încălzire

vasul de amestecare al reactanților, a optimizat separarea fazelor, intervenind și la final de reacție, prin menținerea glicerinei la decantare în pâlnia de separare, simultan cu formarea acesteia după debutul reacției de transesterificare. Vasul de alimentare a fost de asemenea încălzit cu ajutorul unui agitator magnetic cu încălzire (7).

În acest caz s-au selectat factorii caracteristici pentru procesul de transesterificare (Tab. 7.2.) și s-a realizat un design experimental bazat pe un plan factorial 2^3 (cu 3 factori și două nivele pentru fiecare factor) cu derularea a 8 experimente.

Tab. 7. 2. Factorii caracteristici pentru procesul de transesterificare

Factori caracteristici	Simbol	Valori selectate
1	înălțimea stratului catalitic	20 40 cm
2	viteza superficială	0.14 0.28 cm/s
3	Temperatura de operare	55 65 °C

Influența factorilor de proces asupra răspunsurilor în termeni de randament al biodieselului (Y_{FAME}), glicerolului (Y_G) și al timpului de formare al glicerinei (τ_G), s-au determinat procente în raport cu valorile teoretice ale maselor produșilor. Modelul statistic pentru performanțele procesului bazat pe planul factorial 2^3 are factorii de proces și răspunsurile descrise în Tab. 7.3., iar valorile adimensionale pentru factorii de proces sunt date de ecuațiile (Ec. 7.1.- Ec. 7.3.), unde $h_{cp}=30$ cm, $t_{cp}=60$ °C, $w_{cp}=0.21$ cm/s sunt valorile la centru.

$$x_1 = \frac{h-30}{10} \quad (7.1)$$

$$x_2 = \frac{t-60}{5} \quad (7.2)$$

$$x_3 = \frac{w-0.21}{0.07} \quad (7.3)$$

Coefficienții de regresie descriși de Ec.7.4., *i.e.*, β_i , ($i=1..N=8$, $j=1..3$), (Tab 7.3.) au fost determinați conform procedurii caracteristice planului factorial din Tab. 7.1. (1-8)

$$y_j = \beta_{1j} + \beta_{2j}x_1 + \beta_{3j}x_2 + \beta_{4j}x_3 + \beta_{5j}x_1x_2 + \beta_{6j}x_1x_3 + \beta_{7j}x_2x_3 + \beta_{8j}x_1x_2x_3 \quad (7.4)$$

Tab. 7.3. Semnificația coeficienților de regresie pentru Ec. 7.4.

<i>i</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
β_{11} (%)	93.65	0.5	-0.03	-0.088	0.533	-0.25	0.14	1.287
$y_{1,mn,cp}$ (%)					93.66			
$\sigma_{rp,1}$ (%)					0.052			
$\sigma_{\beta,1}$ (%)					0.018			
t_{11}	5089	27.17	1.630	4.755	28.94	13.59	7.608	69.97
$t_{11}-3.176$	>0	>0	<0	>0	>0	>0	>0	>0
β_{12} (%)	81.91	2.151	-3.481	-2.129	-1.269	-0.036	-1.464	-2.371
$y_{2,mn,cp}$ (%)					82.18			
$\sigma_{rp,2}$ (%)					1.31			
$\sigma_{\beta,2}$ (%)					0.463			
t_{12}	176.8	4.643	7.514	4.595	2.739	0.078	3.159	5.118
$t_{12}-3.176$	>0	>0	>0	>0	<0	<0	<0	>0
β_{13}	14.25	-6.25	-0.50	-0.25	1.00	-1.25	0	0
$y_{3,mn,cp}$ (min)					14.5			
$\sigma_{rp,3}$ (min)					0.577			
$\sigma_{\beta,3}$ (min)					0.204			
t_{13}	69.81	30.62	2.45	1.225	4.899	6.124	0	0
$t_{13}-3.176$	>0	>0	<0	<0	>0	>0	=0	=0

Pentru a determina semnificația coeficienților de regresie prin utilizarea testului *Student*, s-au mai efectuat 4 experimente la centru ($N_{cp}=4$) 9-12 în Tab. 7.1, iar parametrii caracteristici pentru aceste experimente, *valoarea medie de răspuns* ($y_{j,mn,cp}$), *deviația standard de reproductibilitate* ($\sigma_{rp,j}$) și *numărul gradelor de libertate* (ν_1), precum și *deviația standard* ($\sigma_{\beta,j}$) asociată coeficienților de regresie și variabilele aleatorii *Student* (t_{ij}), date de Ec. 7.5.- 7.9. se regăsesc în Tab. 7.2.

$$y_{j,mn,cp} = \frac{\sum_{k=1}^{N_{cp}} y_{jk,cp}}{N_{cp}} \quad (7.5)$$

$$\sigma_{rp,j} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{N_{cp}} (y_{jk,cp} - y_{j,mn,cp})^2}{\nu_1}} \quad (7.6)$$

$$\nu_1 = N_{cp} - 1 = 3 \quad (7.7)$$

$$\sigma_{\beta,j} = \frac{\sigma_{rp,j}}{\sqrt{N}} \quad (7.8)$$

$$t_{ij} = \frac{|\beta_{ij}|}{\sigma_{\beta,j}} \quad (7.9)$$

$$y_1 = Y_{FAME} = 93.65 + 0.5x_1 - 0.088x_3 + 0.533x_1x_2 - 0.25x_1x_3 + 0.14x_2x_3 + 1.287x_1x_2x_3 \quad (7.10)$$

$$y_2 = Y_G = 81.91 + 2.151x_1 - 3.481x_2 - 2.129x_3 - 2.371x_1x_2x_3 \quad (7.11)$$

$$y_3 = \tau_G = 14.25 - 6.25x_1 + x_1x_2 - 1.25x_1x_3 \quad (7.12)$$

În ce privește influența factorilor de proces asupra înălțimii stratului catalitic fix (x_1), a temperaturii de operare (x_2) și vitezei superficiale a reactantului (x_3), Ec. 7.10 - 7.12. evidențiază următoarele: (1) randamentul Y_{FAME} crește cu x_1 , x_1x_2 , x_2x_3 și $x_1x_2x_3$, dar în același timp scade cu creșterea în x_3 și x_1x_3 ; (2) Y_G crește cu x_1 și scade cu creșterea în x_2 , x_3 și $x_1x_2x_3$; (3) interacțiunea dintre $x_1x_1x_3$ influențează negativ timpul de formare τ_G , în timp ce interacțiunea x_1x_2 are o influență pozitivă.

Modelul statistic descris de Ec. 7.10 – 7.12. ar putea ajuta la estimarea performanțelor procesului de transesterificare pentru factorii de nivel, în intervalul considerat în analiza statistică, respectiv $h=20-40$ cm, $t=55-65$ °C și $w=0.14-0.28$ cm/s.

Referitor la randamentul acestui process, Y_{FAME} (91.60 - 95.74%) a variat în creștere cu h , ht , tw , htw și a scăzut cu o creșterea a interacțiunii dintre w și hw . Randamentul în glicerol (73.31 - 90.48%) a crescut cu h și a scăzut cu creșterea interacțiunii dintre t , w și htw . Timpul de formare a glicerinei (6-23 min) a fost influențat negativ de interacțiunea h and hw , în paralel cu un efect pozitiv dinspre interacțiunea ht .

7.3.3. Biodiesel cu catalizator eterogen din guanidină și BC-Gu și din guanidină și SC_{SF}-Gu, în reactor batch cu amestecare perfectă

Sinteza biodieselului utilizând catalizatorul alcătuit din suport și guanidină s-a realizat în reactor de tip *batch*, cu amestecare perfectă. Uleiul vegetal utilizat a fost cel de floarea soarelui uzat, iar cantitățile utilizate au fost similare în toate reacțiile, respectiv de $m_{TG}= 50$ g. Condițiile de reacție se regăsesc în Tab. 7.3.

S-a procedat la studiul utilizărilor BC-Gu și SC_{SF}-Gu datorită similarităților în operare și pentru a succeda ciclurile (sintezele), urmărind aplicarea aceluiași tipar.

Instalația experimentală utilizată a fost cea din Fig. 7.1.

Fig. 7. 2. Reactanți și condiții de reacție la sinteza de biodiesel cu catalizator BC-Gu și SC_{SF}-Gu

Nr.exp.	Tip ulei	Tip cataliz	Ulei [g]	Raport molar MeOH/ulei	Temp. reacție [°C]	Timp [h]	χ	$Y_{ME\ brut}$	$Y_{ME\ brut}$ [gl]
1		BC-Gu	50	6:1	65	1.5	0.94	0.96	48.2
2		SC _{SF} .ci-Gu	50	6:1	65	1.5	0.86	0.90	45.0
3	Uzat floarea soarelui	SC _{SF} .cai-Gu	50	6:1	65	1.5	0.93	0.94	47.0
4		SC _{SF} .m-Gu	50	6:1	65	1.5	0.88	0.84	41.8
5		SC _{SF} .p-Gu	50	6:1	65	1.5	0.74	0.77	38.4
6		SC _{SF} .pi/n-Gu	50	6:1	65	1.5	0.81	0.83	41.3
7		SC _{SF} .co-Gu	50	6:1	65	1.5	0.79	0.76	38.2

Fig. 7.4. prezintă rezultatele experimentale în urma efectuării de sinteze de biodiesel, în cataliză eterogenă, în care catalizatorul utilizat a fost cel din BC pe care s-a impregnat guanidina BC-Gu și tipurile de SC_{SF} -Gu. Ce s-a urmărit în aceste sinteze a fost strict conversia la biodiesel. În momentul în care aceasta este apropiată de 100% este de presupus (de multe ori confirmat) că și randamentul în metil esteri este proporțional. Timpii de formare pentru glicerină nu au fost studiați, ca în cazul sintezelor de la Cap. 7.3.2, deoarece aceștia vor face parte dintr-un protocol de studii și operații de viitor, în care se vor analiza, separat de condițiile de proces, reducerea masei totale de catalizator (suport plus catalizator), alături de influența acestuia asupra randamentului în metil esteri.

Conversiile obținute sunt rezonabile, ținând cont că acest studiu a fost *la debut*, destul de departe de momentul în care se intervine pentru optimizarea parametrilor de proces, care este totuși un obiectiv realizabil.

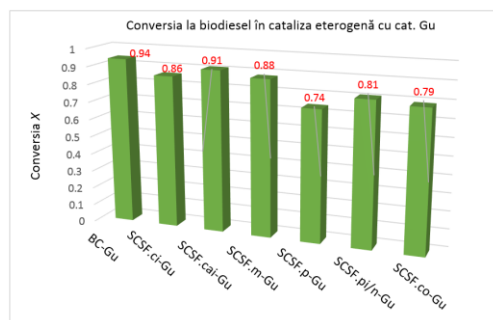


Fig. 7. 3. Conversii la sinteza biodieselului cu catalizator BC-Gu și SC_{SF} -Gu

7.3.4. Biodiesel cu catalizator eterogen din guanidină și SC_{SF} .cai-Gu în reactor *batch* cu amestecare perfectă

Aceste experimente au fost efectuate în scopul studierii activității catalitice în sensul reutilizării catalizatorului în mai multe cicluri de producție. Instalația experimentală pentru aceasta etapă a fost cea prezentată în Fig. 7.1.

Toate reacțiile de tip R (reutilizări ale catalizatorului) au avut un model comun și un comportament similar pe toată durata reacției. Modul de operare a fost următorul: după prima reacție, clasică, cu catalizator eterogen, amestecul de reacție a fost evacuat, dar catalizatorul a rămas în reactor, fiind alimentat doar metanolul pentru sinteza următoare (acesta a fost sensul reutilizării catalizatorului). Spre deosebire de prima reacție, însă toate celelalte au beneficiat de reziduuri, la finalul studiului concluzionându-se că acestea au părut să influențeze pozitiv: biodiesel rezidual și glicerină reziduală (și probabil și metanol etc.). Toate experimentele de tip R au avut același debut de reacție și același parcurs, în momentele de intrerupere a agitării, dar păstrând temperaturile de reacție, putându-se observa cum se desfășoară conversia la interfața metanol cu catalizator.

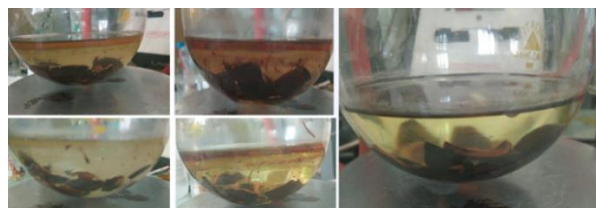


Fig. 7. 4. Parcurs reacție la sinteza biodieselului cu catalizator SC_{SF} .cai-Gu

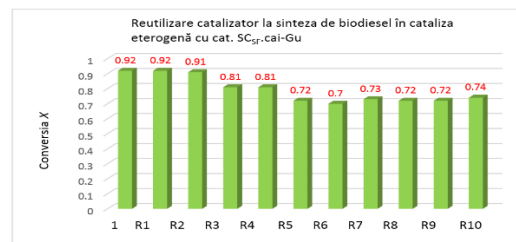


Fig. 7. 5. Variația conversiei la metil esteri vs. reutilizări în sinteze de reutilizare

După conversii de peste 0.9, chiar dacă acestea au evoluat către 0.7, este totuși de remarcant numărul de cicluri catalitice pentru acest tip de catalizator.

Acest studiu al reutilizării catalizatorului $SC_{SF.cai-Gu}$ a prezentat rezultate excelente în termeni de reutilizare a catalizatorului, anunțând o perspectivă viitoare interesant de abordat în ce privește cataliza etrogenă cu aceste tipuri de materiale.

7.3.5. Biodiesel cu catalizator eterogen din guanidină și BC_{KOH} în reactor *batch* cu amestecare perfectă

În acest stadiu al cercetării s-a efectuat sinteza de biodiesel prin transesterificarea uleiului de floarea soarelui cu metanol în cataliză bazică eterogenă, în reactor *batch* cu amestecare perfectă, utilizând drept catalizator BC_{KOH} . Condițiile de reacție se regăsec în Tab. 7.4., iar instalația experimentală este cea din Fig. 7.1.

Analiza datelor la obținerea biodieselului cu catalizator pe suport BC

Investigarea experimentală a influenței factorilor de proces asupra randamentului de obținere a biodieselului, exprimat ca randament în metilester, respectiv randament în glicerină, a urmat un program factorial cu 4 factori, fiecare la două nivele. Factorii de proces s-au referit la *soluția de obținere* a catalizatorului, respectiv la *conducerea reacției de transesterificare*. Astfel primul factor exprimat de *concentrația KOH* în soluția de saturare a biocelulozei (BC) și cel de al patrulea factor care precizează *temperatura la care s-a uscat BC saturată în KOH*, se referă la obținerea catalizatorului. Cel de al doilea factor ce arată *doza de catalizator în transesterificare* și cel de al treilea factor care precizează *raportul molar metanol/ulei*, se referă la desfășurarea reacției.



Fig. 7. 6. Etape în utilizarea BC drept catalizator eterogen pentru conversia uleiurilor vegetale la biodiesel: 1.a-c – tratament termic; 2.a-c – activare pre-reacție transesterificare; 3.a-c. – reacție transesterificare

Tab. 7.4. conține date ale programului experimental. Se observă aici 4 experimente în centrul planului factorial (exp. 17-20), scopul lor fiind acela de a stabili dispersia de reproductibilitate a metodei de lucru.

Tab. 7. 4. Plan factorial 2^4 pentru obținerea de biodiesel cu catalizator pe suport BC_{KOH}

Nr. Crt	KOH in BC-KOH %	Doza catalizator g/100 g	Raport molar metanol/ulei	Temperatura uscare BC-KOH	Randament biodiesel (ester)	Randament glicerină
1	5	2	6	75	94.8	71.1
2	5	2	4	75	95.1	69.4
3	5	4	6	75	91.7	80.1
4	5	4	4	75	93.6	74.6
5	10	2	6	75	94.1	83.3
6	10	2	4	75	93.6	89.1
7	10	4	6	75	93.5	86.2
8	10	4	4	75	93.3	85.3
9	5	2	6	105	95.2	91.1
10	5	2	4	105	95.7	88.2

11	5	4	6	105	94.0	93.0
12	5	4	4	105	93.3	89.6
13	5	2	6	105	94.2	98.4
14	5	2	4	105	94.5	83.8
15	5	4	6	105	94.5	97.4
16	5	4	4	105	94.4	94.0
17	7.5	3	5	90	92.9	89.1
18	7.5	3	5	90	92.2	87.7
19	7.5	3	5	90	93.8	86.7
20	7.5	3	5	90	93.4	87.2

7.4. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru un plan factorial 2^4 un răspuns y dependent de cei 4 factori este exprimat conform relației din Ec.7.13. Aici x_i exprimă valorile adimensionale ale factorilor de proces și acestea, conform relației din Ec.7.14., au valorile $+1$ și -1

$$y(x_1, x_2, x_3, x_4) = + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \sum_{k=j+1}^4 \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \beta_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 \quad (7.13)$$

$$x_i = \frac{z_i - z_{iC}}{\Delta z_i} = \frac{z_i - \frac{z_{i,\max} + z_{i,\min}}{2}}{\frac{z_{i,\max} - z_{i,\min}}{2}}, i = 1 \dots 4 \quad (7.14)$$

În identificarea coeficienților β din relația din Ec.7.13 se urmează un algoritm de calcul specific programelor experimentale de tip 2^n unde n reprezintă numărul de factori în proces. Această procedură include [Dobre T, Sanchez J.M, Chemical engineering modeling simulation and similitude): 1) trecerea matricii datelor experimentale de la forma cu factori în mărimi naturale (z_i în relația din Ec.7.14. la forma cu factori exprimați adimensional, 2) calculul tuturor factorilor β după relații specifice fiecăruia, 3) calculul dispersiei de reproductibilitate asociată metodei experimentale, 4) utilizarea dispersiei de reproductibilitate la calculul variabilei *Student* asociată fiecărui coeficient β , 5) eliminarea dintre coeficienții β a acelor pentru care variabila *Student* asociată este inferioară variabilei *Student* cu $n_c - 1$ grade de libertate (n_c număr experiențe în centrul planului experimental) la pragul de semnificație $\alpha = 0.05$, 6) utilizarea testului *Fischer* pentru a verifica adecvanța modelului ce rămâne după eliminarea coeficienților β ne semnificativi.

Particularizarea acestei proceduri în raport cu datele din Tab. 7.4. a condus la relațiile din Ec.7.15. și Ec.7.16. Ele exprimă dependența de factorii de proces pentru randamentul de metilester, respectiv a randamentului de glicerină, la utilizarea catalizatorului alcalin pe suport BC_{KOH} în transesterificarea uleiului de floarea soarelui.

$$\eta_E = 0.941 - 0.0057x_2 + 0.0043x_1x_2 + 0.00093x_3x_4 - 0.00575x_1x_2x_3x_4 \quad (7.15)$$

$$\eta_G = 0.859 + 0.038x_1 + 0.016x_2 + 0.017x_3 + 0.06x_4 - 0.0058x_1x_2 - 0.023x_1x_4 + 0.014x_3x_4 - 0.0095x_1x_2x_4 - 0.0076x_1x_3x_4 - 0.0066x_2x_3x_4 - 0.015x_1x_2x_3x_4 \quad (7.16)$$

Analiza dependenței randamentului în ester de factorii de proces arată că toți factorii au influență. Totuși valorile mici ale coeficienților ce multiplică factorii în relația din Ec. 7.15 pot sugera că această influență nu este extrem de puternică. Se pare că pentru x_3 și x_4 în centrul planului (raport molar 5 și uscare catalizator la $90^\circ C$) tehnica cu masa mică de catalizator și cu concentrație mică de KOH în prepararea catalizatorului duce la randamente în metilester spre 99%. Figura 7.9. susține această afirmație.

În cazul dependenței randamentului transesterificării după glicerină de factorii de proces, influența acestora este mult mai complexă. Avem în relația din Ec. 7.16. 11 termeni, adică toate influențele lineare, aproape toate influențele de interacțiune binară și ternară a factorilor de proces și chiar

interacțiunea tuturor celor 4 factori de proces. Această formă complexă a relației probabil că spune că peste reacția chimică de pe suprafața catalizatorului se adaugă procesul fizico-chimic de eliberare a glicerinei și apoi de coalescența și separarea acesteia. Unii coeficienți cu valori de peste 0.01 indică o puternică influență. Găsim astfel că factorul x_2 (doza de catalizator), factorul x_3 (raportul molar de reacție) și interacțiunea tuturor factorilor se află în această poziție de a influența puternic randamentul procesului, exprimat după capacitatea de separare a glicerinei.

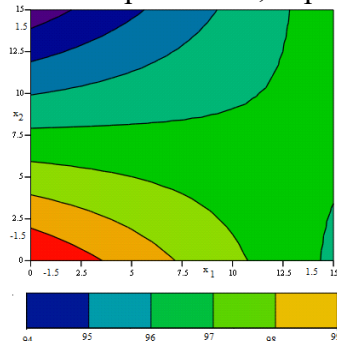


Fig. 7. 7. Dependenta randamentului în ester de factorii x_1 și x_2 pentru $x_3=x_4=0$

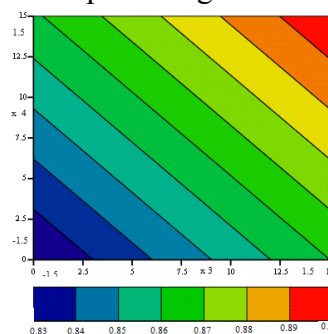


Fig. 7. 8. Dependenta randamentului în glicerina de factorii x_3 și x_4 pentru $x_1=x_2=0$

Influența importantă a factorilor x_3 și x_4 asupra randamentului de glicerina asupra transesterificării este redat grafic în Fig.7.10. Când x_1 și x_2 sunt în centrul planului este de remarcă că ajungem la randament de 0.9, dacă se lucrează cu catalizator bine uscat (uscarea la 105 °C a catalizatorului) și dacă avem raport molar mare metanol/ulei.

$$\frac{\partial \eta_G}{\partial x_1} = \frac{\partial \eta_G}{\partial x_2} = \frac{\partial \eta_G}{\partial x_3} = \frac{\partial \eta_G}{\partial x_4} = 0 \quad (7.17)$$

Întotdeauna interesul este de a maximiza randamentul de transesterificare. Cu referire la relația din Ec.7.16 maximizarea randamentului înseamnă a rezolva sistemul de ecuații (Ec.7.17). Rezolvarea acestui sistem găsește $x_1=1.51$, $x_2=3.129$, $x_3=1.51$, $x_4=0.362$ când $\eta_{Gmax}=0.965$. Chiar dacă valoarea x_2 nu este aproape de domeniul factorilor asociați Tab. 7.4 și chiar dacă x_1 și x_3 sunt la limita exterioară a acestui domeniu, rezultatul obținut impune: pentru obținerea unui randament mare, catalizatorul trebuie *concentrat* în KOH, se impune utilizarea unei *mase mari* de catalizator, cu *raportul molar la 6* și uscarea catalizatorului la *~90 grade Celsius*.

6. CONCLUZIILE TEZEI DE DOCTORAT

CONCLUZII GENERALE

La început de cercetare și ulterior la aproape toate capitolele din această lucrare, s-au propus niște obiective și pe măsură ce s-a avansat de la o etapă la alta, obiectivele au variat în îndeplinire dependent de acest avans.

Ne-am propus și am reușit, cu partea de analiză documentară, să lămurim foarte multe aspecte din *domeniul biodieselului*, chimie, materii prime, reactanți sau tehnici de sinteză, așa încât suntem convinși că biodieselul chiar a fost readus în atenția generală și chiar a devenit *ușor de descifrat*.

Să fim înțeleși: nu ne-ar deranja ca biodieselul în cataliză omogenă (cel comercial) să fie produs și folosit de cât mai mulți utilizatori, dar noi ne-am concentrat pe zona aceasta de cataliză eterogenă la sinteza de biodiesel, cu tentative de a găsi metode eficiente (în termeni de activitate catalitică) și, de ce nu, ieftine în același timp. Abundența este în general sinonimă cu prețul redus,

astfel că materiale ca biomasa lignocelulozică sau algală, BC produsă la scară de laborator, par a fi soluții ce se pliază pe acest tip de cataliză. Dacă mai adăugăm și un catalizator bazic care să fie depus pe aceste tipuri de suport, rețeta pare aproape completă.

În acest context s-a reușit astfel, de-a lungul a 3 capitole (Cap. 3, 4 și 5), să construim de la zero (de fapt de la sâmbure) materiale cu anumite caracteristici sau proprietăți, iar de unele am putut să profităm, în timp ce pe altele a trebuit să lucrăm, pentru a le crește performanțele. Astfel, materialele create la Cap. 3, (ieftine, abundente, de diferite tipuri) *au reușit să catalizeze reacția de transesterificare* a uleiurilor vegetale la metil esterii și unele chiar în multiple cicluri de reacții ($SC_{SF.cai-Gu}$). Etapele de construire a $SC_{SF.cai-Gu}$, de exemplu, au fost relativ ușor de realizat: la Cap 3., tratamente multiple, la Cap. 4. sinteza catalizatorului bazic ce urma să fie depus pe ele, iar Cap 5. cu metodele de combinare a lor.

Rezultatele au fost mai mult decât satisfăcătoare, ținând cont de la ce s-a plecat (sâmburi). Aprofundarea în ce privește metodele de combinare a suportului catalitic cu catalizatorul va duce probabil, sau va aduce probabil, satisfacții mai mari, dar ele se vor baza exact pe ce s-a reușit în această lucrare.

Capitolul 6 reușeste de asemenea să descifreze din mecanismele prin care se produce transesterificarea și a oferit de asemenea soluții sau strategii de creștere, de exemplu a unuia din randamente, sau recomandări în ce privește alimentarea sau evacuarea unuia dintre reactanți.

Iar Cap 7. încheie cumva ciclul acesta al dezvoltării de catalizator pentru transesterificarea în cataliza eterogenă (dar nu numai), prin testările, în mod practic, ale acestui tip de catalizator, în reacții de conversie a uleiurilor vegetale la biodiesel, cu rezultate, după cum am menționat, mai mult decât satisfăcătoare.

7. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Utilizarea biomasei cu tratament termic a permis dezvoltarea de noi materiale, de exemplu ca material solid, cu destinație de suport catalitic, ca în cazul acestei lucrări.

A fost evidentă posibilitatea de a se obține o arie mult mai mare a suprafeței specifice, atât în cazul carbonului pirolitic, cât mai ales în cazul carbonului pirolitic activat. Operații suplimentare de fărâmițare (sau mojarare la nivel de laborator) și un tratament ulterior, ar fi crescut performanțele materialului care derivă din aceasta caracteristică a materialului. Însă pentru aceasta lucrare aceste operații nu ar fi facilitat integrarea materialului în arhitectura procesului, ci din contra, ar fi cauzat operații cu costuri suplimentare, atât economice, prin introducerea etapelor de filtrare sau separare prin decantrare sau centrifugare, cât mai ales în termeni de randamente reduse datorate inhibării.

Tratamentul termic a avut astfel asociate și o serie de tratamente chimice aplicate materialului supus pirolizei și activării, începând cu tratamentul cu soluții alcaline sau acide și până la utilizarea unui procent relativ ridicat în umiditate, asigurat materialului înainte de inițierea pirolizei. Diferențele au fost semnificative în comparație cu materialul netratat și supus pirolizei în condiții similare de proces, în termeni de volum și dimensiune a porilor, diferențe confirmate de procesele de adsorbție utilizate sub formă de testări pentru produșii obținuți în urma procesului de piroliză.

Abordarea biomasei lignocelulozice (sâmburii de fruct) din prisma unor materiale cu potențial în diverse aplicații și adaptate aici prin dezvoltarea unor strategii de funcționalizare a acestora, în scopul depășirii nivelului de material biomasice rezidual, prin creșterea performanțelor în ce privește caracteristicile intrinseci în termeni de porozitate și compoziție chimică, ce permite legarea de acei compuși chimici care le cresc abilitatea de a participa inclusiv în sinteze chimice.

Abordarea biocelulozei, similar, din prisma unor materiale viabile și fiabile, capabile să participe la reacții, nu este o noutate, dar, ca să facă acest lucru în mod îndelungat, a fost necesară utilizarea unor tehnici cu costuri reduse de tratare sau funcționalizare, care ne-au permis, s-au mai degrabă ne-au deschis, drumul către integrarea BC în arhitectura procesului de obținere a biodieselului prin reacția de transesterificare și, de ce nu, în orice alt proces sau reacție ce necesită o matrice permisivă în a o accesa.

Pe partea de sinteză a compușilor chimici se poate evidenția obținerea unui compus organic deosebit, cu proprietăți bazice deosebite, respectiv prin sinteza guanidinei, printr-o reacție nu foarte complexă și cu condiții rezonabile de proces, moderate, și considerată aici reușită, prin valoarea produsului principal de reacție obținut pentru această cercetare, dar nu numai, precum și prin valoarea produsului secundar de reacție, considerat o variantă solidă a acidului sulfuric, ce-și poate găsi la fel de ușor reacții la care să participe.

Tot aici putem include și ideea și practica de a aduce *la masa materiilor prime* tipul acesta de materiale lignocelulozice (sâmburii de fructe), e adevărat, supuse unor tratamente multiple, dar care, odată ajutate să-și *crească* sau să-și *dubleze* atuurile (de exemplu de la porozitatea prezentă la porozitate funcțională, de la *disponibile* la *foarte disponibile* (prin participarea în starea brută a lor cât și ulterior, *la final de carieră*, prin piroliză, cu un nou *drum* de utilizări).

Mergând mai departe cu evaluarea în ce privește contribuțiile originale, am reușit aici, prin simulare și modelare, să asigurăm accesul la înțelegerea aspectelor ce țin de cinetica procesului de transesterificare, de metoda de cuantificare sau de evaluare a mecanismelor acestui tip de proces și de alegerile pe care le poți face în ce privește tehnica sau direcția spre care să te îndrepti în drumul de la precursori la produs.

Tot discutând despre piesele din *puzzle-ul biodieselului* (cataliză, catalizatori, transesterificare, ulei uzat), pare evident că ne-a reușit ce ne-am propus în debutul cercetării și anume readucerea în atenția generală a biodieselului și a celei mai importante calități a lui: *este cel mai ușor de sintetizat biocombustibil*, cu cele mai multe tipuri de materii prime din care se poate face conversia și cu cele mai moderate condiții de reacție, de la obținere și până la separare.

Și remarcăm în final, dar la fel de importante, soluțiile oferite de noi în ce privește tehnica recirculării unuia dintre reactanți, simultan cu separarea deja din timpul procesului, cu ajutorul unui echipament în plus la instalație, atât în cazul catalizei omogene, cât și în cazul catalizei eterogene de obținere a biodieselului.

Participare cu prezentări orale și postere la conferințe internaționale:

Tănase Dobre, Cristina Ionela Gogoasă, **Cristian Eugen Răducanu**, *Biodiesel Production Using a Sulphonated Activated Carbon-Based Catalyst*, **SICHEM** - Symposium of the Young Chemical Engineers, University POLITEHNICA of Bucharest, POLITEHNICA Central Library, **8 – 9 September, 2016**; - Comunicare orală

Cristian Eugen Răducanu, Oana Cristina Pârvulescu, Anghel Rodica, Tănase Dobre, *Considerations on Biodiesel Synthesis with Fed Batch Reactor*, **PRIOCHEM** - International Symposium, **27-28 October 2016**; - Comunicare orală

Cristian Eugen Răducanu, Adina Gavrilă, Oana Pârvulescu, Petre Chipurici, Tănase Dobre, *Alternative catalyst in transesterification of waste vegetable oils to biodiesel*, **RICCCE 20**-Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Poiana Brasov, **6-9 September 2017**; - Comunicare orală

Cristian Răducanu, Doinița Roxana Cioroiu, Bogdan Trică, Oana Pârvulescu, *Effects of Process Factors on Pyrolysis of Some Algae from Black Sea*, **Scientific Communications at**

Danube/Danube Delta-Black Sea (3D-BS) Cluster Blue Growth strategy-workshop: The Use of Algae from the Black Sea Coast, Ovidius Constanta University, **27 September 2017**; - Comunicare orală

Ali A. Abbas Al Janabi, **Cristian Eugen Răducanu**, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre, *Organic superbases as heterogeneous catalysts for biodiesel production*, **SICHEM** - International Symposium of Chemical Engineering and Materials, **6-7 September 2018**; - Poster

Cristian Eugen Răducanu, Adina Gavrilă, Oana Pârvulescu, Petre Chipurici, Tănase Dobre, *Modelling of batch biodiesel synthesis with external recirculation and simultaneous separation*, **RICCCE 21**-Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Constana Mamaia, **4-7 September 2019**; - Comunicare orală

B. Lista articole publicate în UPB Scientific Bulletin:

1. **Cristian Eugen Răducanu**, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre, *Modelling of Biodiesel Synthesis: Batch Mode With External Recirculation and Simultaneous Separation*, U.P.B. Sci. Bull., Series B, **2021**, ISSN 1454-2331.
2. Alina Georgiana Ciufu, Ali A. Abbas Al Janabi, **Cristian Eugen Răducanu**, Doinița Roxana Tîrpan, Tănase Dobre, *Natural Wool Fibers: A Viable Substitute to Commercially Available Oil Synthetic Sorbents*, U.P.B. Sci. Bull., Series B, 81 (4), **2019** ISSN 1454-2331
3. Bogdan Trică, Oana Cristina Pârvulescu, **Cristian Eugen Răducanu**, Tănase Dobre, *Thin Layer Convective Drying of Cystoseira Barbata Brown Macroalga*, U.P.B. Sci. Bull., Series B, 82 (2), **2020** ISSN 1454-2331

C. Articole publicate, indexate în baze de date internationale

1. **Cristian Eugen Răducanu**, Tănase Dobre, Cristina Gogoasă, *Biodiesel production using a sulphonated activated carbon-based catalyst*, Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society, 3 (1), 2016 ISSN 2360-4697
2. **Cristian Eugen Răducanu**, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre, *Transesterification of Vegetable Oils to Biodiesel in a Fixed Bed Catalyst Reactor: Experimental and Modelling*, Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society, 4 (2), 43-51, 2017, ISSN:2360-4697.
3. **Cristian Eugen Răducanu**, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre, T., Iuliana Dumitru, Florentina Drăgușin, *Air Drying of Aromatic Plants Coupled with Recovery of Volatile Compounds*, Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society, 5 (1), 58-67, 2018, ISSN:2360-4697.
4. Tănase Dobre, Oana Cristina Pârvulescu, **Cristian Eugen Răducanu**, Roxana Mihaela Lazăr, *Mathematical Model for Fixed Bed Sorbent Chromatography: Chromatographic Separator*, Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society, Vol. 6, No. 1, 2019 ISSN 2360-4697
5. Alexandru Boscornea, Tănase Dobre, Oana Cristina Pârvulescu, **Cristian Eugen Răducanu**, *Kinetics of Copper Etching with Ammonium Persulfate*, Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society, 5 (1), 83-91, 2018, ISSN:2360-4697.
6. Tănase Dobre, Oana Cristina Pârvulescu, **Cristian Eugen Răducanu**, Bogdan Trică, Gheorghita Jinescu, *Stochastic modelling of polysaccharide hydrolysis*, Journal of Engineering Sciences and Innovation, 3 (1), 25-38, 2018, ISSN:2601-6699.

D. Articole publicate în reviste indexate ISI Thomson Reuters

1. **Cristian Eugen Răducanu**, Adina Ionuța Gavrilă, Tănase Dobre, Petre Chipurici, *Study on Alumina Supported Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production*, REV.CHIM., 69 (8), **2018**; F.I. – **1.755**
2. Doinița Roxana Cioroiu, Oana Cristina Pârvulescu, Claudia Irina Koncsag, Tănase Dobre, **Cristian Răducanu**, Rheological Characterization of Algal Suspensions for Bioethanol Processing, Rev. Chim. (Bucharest), 68 (10), 2311-2316, **2017**, ISSN:0034-7752; F.I. – **1.755**.
3. Bogdan Trică, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre, Ali A.A. Al Janabi, **Cristian Răducanu**, Claudia Patrichi, *Modelling of Ethanol Fermentation Coupled with Product Recovery by Pervaporation*, Rev. Chim. (Bucharest), 68 (11), 2708-2715, **2017**, ISSN:0034-7752; F.I. – **1.755**.
4. Doinița Roxana Cioroiu, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre, **Cristian Răducanu**, Claudia Irina Koncsag, Alexandra Mocanu, Narcis Duțeanu, *Slow Pyrolysis of Cystoseira Barbata Brown Macroalgae*, Rev. Chim. (Bucharest), 69 (3), 553-556, **2018**, ISSN:0034-7752, F.I. – **1.755**
5. Petre Chipurici, Alexandru Vlaicu, **Cristian Eugen Răducanu**, Ștefania Daniela Bran, Adina Ionuța Gavrilă, *Biodiesel Production from Waste Oil and Its Blends with Glycerol Ketals*, REV.CHIM., 69 (7), **2018**; F.I. – **1.755**
6. Aurel Diacon, Alexandra Mocanu, **Cristian Eugen Răducanu**, Cristina Busuioc, Raluca Șomoghi, Bogdan Trică, Adrian Dinescu, Edina Rusen, *New carbon/ZnO/Li₂O nanocomposites with enhanced photocatalytic activity*, Scientific Reports, 2019 (9), 16840; F.I. – **3.998**
7. Alina Georgiana Ciufu, **Cristian Eugen Răducanu**, Oana Cristina Pârvulescu, Doinița Roxana Cioroiu, Tănase Dobre, *Natural Wool for Removal of Oil Spills from Water Surface*, Rev. Chim. (Bucharest), 70 (11), 3977-3980, **2019**, ISSN:0034-7752; F.I. – **1.755**
8. Alina Georgiana Ciufu, Ali A. Abbas Al Janabi, Oana Cristina Pârvulescu, Tănase Dobre, **Cristian Răducanu**, *Romanian Merino Wool Sorbent for Oil Spill Cleanup*, REV.CHIM., 69 (9) 2018; F.I. – **1.755**

Total F.I. – 16.283

8. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

În această cercetare s-au pus cumva doar *cărămizile de la bază*, deoarece o parte din ce ne-am propus ca experimentare și testare a reușit și trebuie aprofundat: recircularea unuia dintre reactanți, atât în cataliza omogenă cât și în cataliza eterogenă la conversia trigliceridelor la metil esterii, simultan cu separarea glicerinei (privită doar ca un mod de operare, dar nu singurul), ne indică direcția de urmat, respectiv zona de cataliză eterogenă, unde trebuie insistat pentru stabilirea unui raport suport catalitic/catalizator bazic oportun, în sensul creșterii capacității de legare pe suport în concentrații mai mari ale catalizatorului bazic la mase mai mici de material.

Extinderea ciclurilor la care un catalizator poate să participe (o creștere a activității catalitice) trebuie de asemenea aprofundată, în ambele tipuri reactoare, *batch* cu amestecare perfectă și reactorul catalitic cu catalizator în strat fix.

Dezvoltarea sau menținerea în continuare a acestor tipuri de materiale, ieftine, abundente dar în același timp viabile, pentru acest tip de proces, fie că este vorba de BC, cu mai multe atuuri în zona de legare chimică, fie că este vorba de alge sau biomasa lignocelulozică, intră de asemenea într-un proiect de viitor.

Aprofundarea în zona de cataliză eterogenă, în termeni de modelare și simulare, este de asemenea un deziderat pentru viitoarele cercetări.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [8] *B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde*, Transesterification Kinetics of Soybean Oil, *JAOCS*, Vol.
- [116] *M. Balat*, Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work, *Energy Conversion and Management* 52 (2011), 1479–1492;
- [275] <https://www.britannica.com/science/algae/Reproduction-and-life-histories>
- [276] *H.W. Yen, I.C. Hu, C.Y. Chen, S.H. Ho, D.J. Lee, J.S. Chang*, Microalgae-based biorefinery – From biofuels to natural products, *Bioresource Technology*, 2013 (135), 166-174;
- [277] *S.H. Ho, C.Y. Chen, D.J. Lee, J.S. Chang*, Perspectives on microalgal CO₂-emission mitigation systems — A review, *Biotechnology Advances*, 2011 (29), 189-198;
- [278] https://www.google.ro/search?q=algae&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiIggqyuyr7WAhXoCpoKHdLID7sQ_AUICigB&biw=1280&bih=670#imgrc=axWHxZvYJHdSfM:
- [279] https://www.google.ro/search?q=algae&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiIggqyuyr7WAhXoCpoKHdLID7sQ_AUICigB&biw=1280&bih=670#imgrc=TWVG-HfAwEd9GM:
- [280] https://www.google.ro/search?q=algae&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiIggqyuyr7WAhXoCpoKHdLID7sQ_AUICigB&biw=1280&bih=670#imgdii=zp4eNCBHlfxkEM:&imgrc=TM-1IRvWgTFiCM:
- [281] https://www.google.ro/search?q=algae&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiIggqyuyr7WAhXoCpoKHdLID7sQ_AUICigB&biw=1280&bih=670#imgrc=empizxYo8tf9WM:
- [282] https://www.google.ro/search?q=alge+pe+plaja&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwivv3Fwr_WAhXIK8AKHQXFBYkQ_AUICigB&biw=1280&bih=670#imgrc=NXwnga2IkWYtXM:
- [283] https://www.google.ro/search?q=alge+pe+plaja&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi-vv3Fwr_WAhXIK8AKHQXFBYkQ_AUICigB&biw=1280&bih=670#imgdii=PTi30H-Q52UTHM:&imgrc=tSZvFR02HG_aaM:
- [284] <https://www.nrel.gov/bioenergy/algae-biofuels.html>
- [285] <https://www.earthmagazine.org/article/green-it-gets-algae-biofuels>
- [286] <https://www.algenol.com/>
- [294] *A. Diacon, A. Mocanu, C. E. Răducanu, C. Busuioc, R. Șomoghi, B. Trică, A. Dinescu, E. Rusen*, New carbon/ZnO/Li₂O nanocomposites with enhanced photocatalytic activity, *Sci Rep* 2019 (9), 16840;
- [295] *T. Dobre, O.C. Pârvulescu, I. Rodriguez Ramos, L. Ceatră, M. Stroescu, A. Stoica, R. Mirea*, Global Reaction Kinetics and Enthalpy in Slow Pyrolysis of Vegetal Materials, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2012, 63 (1), 54-59;
- [296] *O.C. Pârvulescu, T. Dobre, L. Ceatră, G. Iavorschi*, Characteristics of Corn Grains Pyrolysis in a Fixed Bed Reactor, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2011, 62 (1), 89-94;
- [297] *D. R. Cioroiu, O. C. Pârvulescu, T. Dobre, C. R.C. I. Koncsag, A. Mocanu, Duteanu*, Slow Pyrolysis of *Cystoseira Barbata* Brown Macroalgae, *Rev.Chim.(Bucharest)*, 69, 3, 2018
- [298] *T., Dobre, O.C. Pârvulescu, G. Iavorschi, A. Stoica, M. Stroescu*, Catalytic Effects at Pyrolysis of Wheat Grains Impregnated with Nickel Salts, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8, 1968-1992, 2010, ISSN:1542-6580, WOS:000280497700003 (FI=1,059).
- [301] *T. Dobre, O.C. Pârvulescu, A. Jacquemet, V. A. Ion*, Adsorption and Thermal Desorption of Volatile Organic Compounds in a Fixed Bed – Experimental and Modelling, *Chem. Eng. Commun.*, 203 (12), 1554-1561, 2016, ISSN:0098-6445 (Print), ISSN:1563-5201 (Online), WOS:000387245100004 (FI=1,431).
- [303] *O. J. Rojas*, Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials *Advances in Polymer Science*, *Adv Polym Sci* (2016) 271 ISBN 978-3-319-26013-6,
- [304] *T. Dobre, A Stoica, O. C. Pârvulescu, M. Stroescu, G. Iavorschi*, Factors Influence on Bacterial Cellulose Growth in Static Reactors, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 59 (5), 191-195, 2008, ISSN: 0034-7752, WOS:000257684800023 (FI=1,605).
- [305] *R. Jonas, L. F. Farah*, Production and application of microbial cellulose Polymer degradation and Srabiliry 59 (1998) 101-106
- [306] *E. J. Vandamme, S. De Baets, A. Vanbaelen, K. Jori, P. De Wulf*, Improved production of bacterial cellulose and its application potential polymer Degrnddon and Sfabihty 59 (1998) 93-99
- [311] <https://www.algaebase.org/search/species/detail/?species>
- [312] *David L. Nelson, Michael M. Cox*, *Lehninger Principles of Biochemistry*, Fourth Edition, Ed.W.H.Freeman, 2004, 978-0-716-74339-2
- [313] *C. Boscornea*, *Curs Biochimie anul I master BBTC, CASM, Universitatea Politehnica din Bucuresti*, 2013-2014;

- [314] A. Stoica Guzun, M. Stroescu, S.I. Jinga, G. Voicu, A.M Grumezescu, A.M. Holban, Plackett–Burman experimental design for bacterial cellulose–silica composites synthesis, *Materials Science and Engineering: C*, 42, (2014), 280-288;
- [315] A. Stoica-Guzun, L. Jecu, A. Gheorghe, I. Raut, M. Stroescu, M. Ghiurea, M. Danila, I. Jipa, V. Fruth, Biodegradation of Poly(vinyl alcohol) and Bacterial Cellulose Composites by *Aspergillus niger*, *J. Polym. Environ.* 19 (2011), 69–79;
- [316] O. C. Parvulescu, G. Isopencu, C. Busuioc, C. Raducanu, A. Mocanu, I. Deleanu, A. Stoica-Guzun, Antimicrobial bacterial cellulose composites as textile materials
- [317] T. Dobre, A. Stoica, O.C Pârvulescu, M. Stroescu, G. Iavorschi, Factors Influence on Bacterial Cellulose Growth in Static Reactors, *Rev. Chim.*, 59, 5, (2008), 191-195, ISSN: 0034-7752;
- [318] T. Ishikawa, *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, John Wiley & Sons, 2009, ISBN 978-0-470-51800-7;
- [323] G. Haflinger, F.K.H Kuske, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Vol. 2 (eds S. Patai and Z. Rapport), John Wiley & Sons, Chichester, 1991, pp. 1–100.
- [322] Caubere, P. Unimetal super bases. *Chemical Reviews*, 93, 1993, 2317–2334.
- [319] R.W Alder, P.S Bowman., W.R.S. Steele, D.R. Winterman, (1968) The remarkable basicity of 1,8-bi(dimethylamino)naphthalene. *Chemical Communications*, 723–724;
- [320] Schwesinger, R. Extremely strong, non-ionic bases: syntheses and applications. *Chimia*, 39, 2, 1985, 69–272
- [321] J.G. Verkade, P.B. Kisanga, Proazaphosphatranes: a synthesis methodology trip from their discovery to vitamin A. *Tetrahedron*, 59, 2003, 7819–7858;
- [324] M. Avram, *Chimie Organica*, Editura Academica R.S.R., 1983,
- [325] E Roberts, J. Griffiths, *The Synthesis of Guanidin from Urea*, MS London, R (41) 1949;
- [331] H, Zhang, X., Luo, X., Li Chen, G.Z, He F. T, Wu, Preparation and Characterization of a Sulfonated Carbon-based Solid Acid Microspheric Material (SCSAM) and its use for the Esterification of Oleic Acid with Methanol, *Austin Chem. Eng.*, 1, (2016), 1024.
- [332] C. E. Răducanu, T. Dobre, C. Gogoasă, BIODIESEL PRODUCTION USING A SULPHONATED ACTIVATED CARBON-BASED CATALYST, *Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society*, Vol. 3, No. 1, 2016 ISSN 2360-4697
- [333] M. A. Atieh, O.Y. Bakather, B. A. Tawbini, A. A. Bukhari, F.A. Abuilawi, M. B. Fettouhi, Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on the Removal of Lead from Water. *Hindawi Publishing Corporation Volume 2010*, Article ID 603978, 9 pages
- [334] C.E. RĂDUCANU, O.C. PĂRVULESCU, T. DOBRE, TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS TO BIODIESEL IN A FIXED BED CATALYST REACTOR: EXPERIMENTAL AND MODELLING, *Bulletin of Romanian Chemical Engineering Society*, Vol. 4, No. 2, 2017 ISSN 2360-4697
- [335] A., Gorsek, P Glavic., Design of batch versus continuous processes. I. Single-purpose equipment. *Trans IChemE*, 75, 1997, 709–717.
- [336] A., Gorsek, P Glavic., Design of batch versus continuous processes. II. Multi-purpose equipment. *Trans IChemE*, 75, 1997, 718–723.
- [337] Zhang M., Wu H., Phase behaviour and fuel properties of bio-oil/glycerol/methanol blends, *Energy Fuels*, 28, 2014, 4650-4656
- [338] D.Y. Leung, X. Wu, M. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Appl. Energy* 87, 4, 2010, 1083–1095.
- [339] H.J. Berchmans, K. Morishita, T. Takarada, Kinetic study of methanolysis of *Jatropha curcas*-waste food oil mixture, *J. Chem. Eng. Jpn.* 43, 8, 2010, 661–670.
- [340] Ana S.R. Brásio, Romanenko A., Leal J., Santos O. L., Natércia C.P. Fernandes, Nonlinear model predictive control of biodiesel production via transesterification of used vegetable oils, *Journal of Process Control* 23 (2013) 1471– 1479
- [341] D., Darnoko M., Cheryan, Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor, *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77, 12, 2000, 1263-1267
- [342] Nouredini H., Zhu D., *Kinetics of Transesterification of Soybean Oil*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74, 1997, 1457-1462
- [343] A., Tuluc, P. Iancu, V. Plesu, J. Bonet-Ruiz., G. Bozga., G. Bumbac., Biodiesel plant optimization study using Aspen-HYSIS Process Simulator, *REV.CHIM (Bucharest)*, 66,4,2015, 565-569
- [344] M., Agarwal, Singh., P. S Chaurasia, Simulation and sensitivity analysis for biodiesel production in a reactive distillation column, *Polish Journal of Chemical Technology*, 14, 2012, 59–65