

UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIA PETROLULUI ȘI PETROCHIMIE

REZUMATUL TEZEI DE ABILITARE
Cercetări în domeniul procesării biomasei

Conf. dr. chim Oprescu Elena-Emilia

Ploiești

-2022-

REZUMAT

Capitolul **unu** prezintă informații relevante și concise despre activitățile de predare și cercetare.

În cadrul celui de al **doilea** capitol s-au realizat modele experimentale de cultivare a microalgelor selectate în condiții mixotrofe pe medii nutritive suplimentate cu ape glicerinoase și fotoautotrofe. În vederea optimizării parametrilor de creștere s-au studiat 5 medii de creștere cu compoziții diferite. S-a urmărit influența conținutului de NaHCO_3 și de glicerină asupra productivității în lipide și/sau carbohidrați. Rezultatele obținute indică faptul că productivitatea în lipide și carbohidrați este dependentă de compoziția mediului. Astfel, conținutul total de lipide variază pentru *Porphyridium purpureum* de la 26% până la 41,89 %.

Capitolul **trei** prezintă elaborarea modelelor experimentale privind testarea tehnicilor conventionale și neconventionale de extracție a lipidelor din biomasa algală. S-a realizat optimizarea condițiilor de extracție a lipidelor din biomasa algală umedă folosind atât metode conventionale cât și neconvenționale. De asemenea, s-au realizat modele experimentale privind conversia în două etape a lipidelor din alge în biodiesel pe catalizatori eterogeni. S-a elaborat un model numeric capabil să simuleze procesul de gazeificare. Datele experimentale indică faptul că, conținutul maxim în H_2 și CO a fost obținut la 800°C și 30% conținut de umiditate. Rezultatele demonstrează un potențial bun pentru gazeificarea bioamasei algale reziduale pentru producția pe scară largă de gaz de sinteză.

În capitolul **patru** s-a investigat sinteza într-o singură etapă a levulinatului de metil (ML) și etil din biomasă bogată în carbohidrați în prezența catalizatorului superacid solid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. S-a studiat influența diferiților parametri de reacție, cum ar fi temperatura de reacție, timpul de reacție și cantitatea de catalizator. În cele mai bune condiții, randamentul în esteri levulinici atinge valoarea de 87,52%. De asemenea, s-a studiat, pentru prima dată, conversia fructozei în levulinat de metil în prezența catalizatorului bifuncțional, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$. În condițiile optime de reacție, s-a atins un randament în ML de $95,17 \pm 0,21\%$.

Capitolul **cinci** prezintă valorificarea uleiului de pește cu aciditate ridicată extras din deșeurile de pește sub formă de trigliceride îmbogățite în acizi grași polinesaturați ω -3 și FAEE (biodiesel). Pentru a atinge aceste obiective, aciditatea uleiului de pește extras trebuie corectată. FFA au fost esterificați cu etanol pe un nou catalizator de tipul superacid pe bază de oxid mixt sulfatat. Randamentul maxim în FAEE atins a fost de $82,58 \pm 0,5\%$. Datele rezultate în urma

studiului cinetic susțin mecanismul propus. În continuare, uleiul pretrat a fost supus reacției de transesterificare cu etanol pentru a obține FAEE. Frația rezultată a fost separată prin rectificare pentru a separa conținutul saturat de cel nesaturat. FAEE saturat poate fi folosit ca biodiesel, în timp ce FAEE nesaturat a fost transesterificat cu glicerol pentru a obține trigliceride îmbogățite în ω -3 PUFA.

În **capitolul șase** s-a studiat piroliza lentă a digestatului condiționat pe catalizatorul $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ într-un sistem continuu folosind un reactor tubular de cuarț. Compoziția bio-uleiului, prezintă un număr mare de hidrocarburi alifatic liniare și ramificate, alcooli, fenoli și hidrocarburi alchil aromatice cu doi sau trei substituenți de tip metil. Componentele majoritare prezente în gazul de cracare sunt metanul și oxizii de carbon. În continuare, uleiul pirolitic a fost supus procesului de hidrotratere în prezența catalizatorului $CoMo/\gamma-Al_2O_3-HMS$. Pe baza rezultatelor obținute, la 320 °C și 40 bari, aciditatea totală a bio-uleiului a scăzut cu aproape 89%, iar conversia bio-uleiului a fost de 87,23%. În plus, pentru a evalua emisiile nocive rezultate din arderea fazei gazoase obținute în procesul de hidrotratere a fost dezvoltat un algoritm de modelare chimică.

Obiectivul general al **capitolului șapte** a fost valorificarea produselor și sub-produselor rezultate de la procesarea biomasei prin efectuarea unor studii experimentale de conversie a trigliceridelor în biodiesel și de procesare a glicerinei rezultate. Derivații de glicerină sintetizați au fost testați ca aditivi/componenți în amestecuri de motorină. Prezența acetalilor/cetalilor de glicerină cresc densitatea și punctul de inflamabilitate și scad vâscozitatea acestor amestecuri de motorină; transesterificarea grupei OH libere cu acizi carboxilici a condus la îmbunătățirea punctului de inflamabilitate și a punctului de curgere, dar cresc densitatea amestecurilor. O nouă metodă pentru obținerea esterilor glicerol acetal/cetal a fost dezvoltată, iar viabilitatea sa a fost dovedită prin sintetizarea a opt noi compuși.

De asemenea, au fost preparați și testați trei biocărbuni din rumeguș de brad pentru absorbția p-nitrofenolului din soluțiile apoase, iar pentru reținerea nitraților s-a obținut un adsorbant magnetic. Adsorbanții obținuți au prezentat o capacitate mare de reținere a poluanților.

PETROLEUM-GAS UNIVERSITY OF PLOIESTI
THE FACULTY OF PETROLEUM REFINING AND PETROCHEMISTRY

Abstract of the Habilitation Thesis
Research in the field of biomass processing

Assoc. Prof. PhD. Chem. Oprescu Elena-Emilia

Ploiești

-2022-

ABSTRACT

Chapter **one** presents relevant information about teaching and research activities as well.

In the **second** chapter, the experimental models of the growth of selected microalgae in mixotrophic conditions on nutrient media supplemented with glycerine and photoautotrophic condition were developed. To optimize the growth parameters, 5 growth media with different compositions were studied. The influence of NaHCO₃ and glycerin content on productivity in lipids and/or carbohydrates was studied. The obtained results indicate that the productivity in lipids and carbohydrates is dependent on the composition of the environment. Thus, the total lipid content varies for *Porphyridium purpureum* from 26% to 41.89%.

The **third** chapter presents the elaboration of the experimental models developed for the testing of conventional and non-conventional techniques for the extraction of lipids from algal biomass. Optimization of lipid extraction conditions from wet algal biomass was studied using both conventional and non-conventional methods. Also, experimental models were made in two-stage conversion of lipids from algae into biodiesel on heterogeneous catalysts. A numerical model capable of simulating the gasification process was developed. Experimental data indicate that the maximum content in H₂ and CO was obtained at 800°C and 30% moisture content. The results demonstrate good potential for gasification of residual algal biomass for large-scale syngas production.

Chapter **four** investigated the one-step synthesis of methyl and ethyl levulinate from carbohydrate-rich biomass in the presence of SO₄²⁻/TiO₂-La₂O₃ solid superacid catalyst. The influence of different reaction parameters such as reaction temperature, reaction time and catalyst amount was studied. Under the best conditions, the yield in levulinic esters reaches the value of 87.52%. For the first time, the conversion of fructose to methyl levulinate over a bifunctional catalyst, SO₄²⁻/TiO₂-La₂O₃@Fe₃O₄, was studied. Under the optimal parameters, fructose conversion was completed with a ML yield of 95.17 ± 0.21%.

Chapter **five** presents the conversion of highly acidic fish oil extracted from fish waste as triglycerides enriched in ω-3 polyunsaturated fatty acids and FAEE (biodiesel). To achieve these goals, the acidity of the extracted fish oil was corrected. FFAs were esterified with ethanol on a novel superacid-type catalyst based on sulfated mixed oxide. The maximum yield in FAEE of 82.58 ± 0.5% was achieved. Kinetics data support the proposed mechanism. Next, the pretreated oil was subjected to the transesterification reaction with ethanol to obtain FAEE, which were

further separated in saturated and unsaturated fractions. Saturated FAEE can be used as biodiesel, while unsaturated FAEE was transesterified with glycerol to obtain triglycerides enriched in ω -3 PUFA.

In **chapter six**, the slow pyrolysis of conditioned digestate on the $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ catalyst was studied in a continuous system using a quartz tubular reactor. The bio-oil composition presents a large number of linear and branched aliphatic hydrocarbons, alcohols, phenols and aromatic alkyl hydrocarbons with two or three methyl substituents. The major components in cracking gas are methane and carbon oxides. Next, the pyrolytic oil was subjected to the hydrotreating process in the presence of the $CoMo/\gamma-Al_2O_3-HMS$ catalyst. Based on the obtained results, at 320 °C and 40 bar, the total acidity of the bio-oil decreased by almost 89%, and the bio-oil conversion was 87.23%. In addition, a chemical modeling algorithm was developed to evaluate the harmful emissions resulting from the combustion of the gaseous phase obtained in the hydrotreating process.

The general objective of **chapter seven** was the valorization of the products and by-products resulted from biomass processing by conducting experimental studies on the conversion of triglycerides into biodiesel and processing of by-product glycerol. Synthesized glycerin derivatives were tested as additives/components in diesel blends. The presence of glycerine acetals/ketals increase the density and flash point and decrease the viscosity of these diesel mixtures; the transesterification of the free OH group with carboxylic acids led to the improvement of the flash point and the pour point, but they increase the density of the mixtures. A new method for obtaining glycerol acetal/ketal esters was developed and its viability was proven by synthesizing eight new compounds.

Three fir sawdust biochars were prepared and tested for the absorption of p-nitrophenol from aqueous solutions, and a magnetic adsorbent was obtained for the retention of nitrates. The obtained adsorbents showed a high pollutant retention capacity.