



MD 3347 F1 2007.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3347** (13) **F1**
(51) Int. Cl.: *C11C 3/10* (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C07C 67/02 (2006.01)
B01F 3/08 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2006 0294 (22) Data depozit: 2006.12.26	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.06.30, BOPI nr. 6/2007
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE TEHNICĂ AGRICOLĂ "MECAGRO", MD (72) Inventatori: HĂBĂȘESCU Ion, MD; DUCA Gheorghe, MD; CEREMPEI Valerian, MD; SÎSOEVA Lilea, MD; MOLOTCOV Iurii, MD; RUSCHIH Denis, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE TEHNICĂ AGRICOLĂ "MECAGRO", MD	

(54) **Procedeu de obținere a esterilor metilici din ulei de rapiță**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la un procedeu de obținere a
surselor alternative de combustibil ecologic pur.

Procedeul propus de obținere a esterilor me-
tilici din ulei de rapiță include transesterificarea
uleiului de rapiță cu alcool metilic, luați în raport
stoechiometric în prezența hidroxidului de potasiu,
separarea fazelor amestecului și îndepărtarea
catalizatorului rezidual.

Noutatea invenției constă în aceea că înainte de
introducerea alcoolului metilic la uleiul de rapiță se
adaugă 4...5% de glicerină și se amestecă la tem-

2
peratura de 25°C. Transesterificarea se efectuează
la temperatura de 60°C și presiunea de 12...15
mPa, iar îndepărtarea catalizatorului rezidual se
efectuează la temperatura de 85°C prin spălare cu
apă în cantitate de 10% față de masa uleiului inițial.
Revendicări: 1

MD 3347 F1 2007.06.30

2

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a surselor alternative de combustibil ecologic pur.

5 Este cunoscut procedeu tehnologic de obținere a esterilor metilici din acizii grași prin transesterificarea uleiurilor vegetale la o temperatură de 60...70°C sub presiunea de până la 20 mPa și separarea multifazică de uleiul netransesterificat prin utilizarea filtrelor cu membrane și introducerea repetată a uleiului în reactor până la deplina transesterificare, ce permite obținerea combustibilului din ester pur cu o viscozitate minimală [1].

10 Este cunoscut un alt procedeu de transesterificare a uleiului de porumb cu utilizarea glicerinei, care prevede două sau trei etape de congelare la temperaturi de +20°C și +8°C, respectiv la temperaturi de +20°C, +10°C și +5°C timp de 12 h, urmate de separări prin centrifugare, obținând în final un produs cu un conținut mic de gliceride [2].

15 Cel mai apropiat de invenția revendicată este procedeu de obținere a esterilor acizilor prin transesterificarea gliceridelor uleiurilor vegetale la încălzirea lor până la 40°C cu alcool metilic luat în raport stoechiometric, catalizate cu hidroxid de potasiu în raport de 1,3...1,8% față de substrat. La sedimentarea amestecurilor se separă esterul metilic de glicerină, apoi se efectuează neutralizarea rezidului de catalizator din ester prin barbotare cu dioxid de carbon până la atingerea pH=6,25...6,75. Combustibilul obținut cu randamentul de 91% se consideră pur și se utilizează fără o tratare suplimentară [3].

20 Spre exemplu: la 0,502 kg ulei de rapiță turnat într-un vas cu agitator mecanic, încălzit până la 40°C, se adaugă o soluție de 8 g KOH în 75 ml metanol uscat pe site moleculare și agitat continuu timp de 90 min până se formează două faze, apoi se sedimentează minimum 6 ore. Esterul metilic cu pH=10,95 se decantează și prin el se barbotează dioxid de carbon timp de 30 min până la neutralizare atingând pH=6,75. Viscositatea unui așa ester este de 10,3 mm²/s.

25 Dezavantajele acestor procedee tehnologice constau în aceea că utilizarea bioxidului de carbon pentru neutralizarea reziduurilor din ester nu permite purificarea și obținerea esterului de o viscozitate mică, separarea multifazică a uleiului din amestecul de ester și ulei în filtre cu membrane face procesul costisitor și nu garantează calitatea înaltă a esterului, iar necesitatea de congelare a produsului la temperaturi joase urmată de repetate (5...6 ori) separări prin centrifugare exclude utilizarea acestui procedeu în tehnologia de esterificare a uleiului de rapiță din cauza competitivității lui scăzute.

30 Problema pe care o rezolvă invenția constă în perfecționarea procesului de producere a esterilor metilici din uleiul de rapiță de înaltă puritate și viscozitate minimă.

35 Procedeu propus de obținere a esterilor metilici din ulei de rapiță include transesterificarea uleiului de rapiță cu alcool metilic luat în raport stoechiometric în prezența hidroxidului de potasiu, separarea fazelor amestecului și îndepărtarea catalizatorului rezidual. Totodată înainte de introducerea alcoolului metilic la uleiul de rapiță se adaugă 4...5% de glicerină și se amestecă la temperatura de 25°C, transesterificarea se efectuează la temperatura de 60°C și presiunea de 12...15 mPa, iar îndepărtarea catalizatorului se efectuează la temperatura de 85°C prin spălare cu apă în cantitate de 10% față de masa uleiului inițial.

40 Rezultatul invenției constă în perfecționarea procedurii de obținere a esterilor metilici din ulei de rapiță prin utilizarea în procedeu tradițional a sedimentului greu – glicerinei brute cu toate deșeurile (metanol, bază), care împreună cu presiunea înaltă și temperatura ridicată scurtează timpul decurgerii reacției până la un minut, gradul de transesterificare atinge 98,5%, iar viscozitatea esterilor 7,4...7,6 mm²/s la temperatura de 20°C. Aceasta exclude necesitatea de a repeta ciclul suplimentar de esterificare. Spălarea cu 10% de apă față de substrat dă posibilitatea de a obține ester metilic pur și neutru.

45 Produsul finit obținut în urma transesterificării uleiului de rapiță conform invenției cu un randament de 98% după spălarea și deshidratarea esterului corespunde cerințelor standardelor Uniunii Europene.

Exemplu

50 4,5 kg ulei de rapiță se introduc într-un vas dotat cu agitator mecanic, la care se adaugă 0,225 g glicerină nepurificată obținută din procesul precedent de esterificare; se pregătesc 0,630 kg metanol, în care s-au dizolvat 58 g KOH, care este turnat într-un vas gradat unit cu un injector, montat la intrarea pompei de presiune înaltă. Amestecând în vas intens uleiul cu glicerină, pompa care aspiră amestecul de ulei și glicerină, iar prin injector metanolul catalizat, îl introduce sub presiunea de 13 mPa într-un reactor de construcție specială, unde se produce o amestecare permanentă și intensă a tuturor componentelor, încălzindu-le până la temperatura de 60°C. Productivitatea pompei și volumul reactorului sunt calculate în așa mod încât amestecul se află sub presiune și temperatură în reactor timp de 55...60 s. Separarea fazelor amestecului se efectuează cu separatorul la o frecvență de 12000 rot./min. Esterul obținut se neutralizează prin spălarea cu 450 g apă. Apa se introduce prin pulverizare. Spălarea se efectuează în același vas cu agitator mecanic la temperatura de 85°C. După evacuarea sedimentului la aceeași temperatură esterul se deshidratează sub vacuum.

MD 3347 F1 2007.06.30

3

Se obțin 4,42 kg de ester metilic pur (randamentul 98%), indicii fizico-chimici ai căruia corespund standardului Uniunii Europene:

viscozitatea la 20°C, mm ² /s	7,52
temperatura de congelare, °C, max	-15
punct de inflamabilitate, °C, min	103
punct de tulburare, °C	-12
densitatea la 20°C, kg/m ³ , max	881.

- 5 Avantajele procedurii tehnologice propuse constau în aceea că se exclude necesitatea de a repeta ciclul suplimentar de esterificare, se scurtează timpul decurgerii reacției până la un minut și se obține ester metilic pur și neutru.

10

(57) Revendicare:

- 15 Procedeu de obținere a esterilor metilici din ulei de rapiță, care include transesterificarea uleiului de rapiță cu alcool metilic luați în raport stoechiometric în prezența hidroxidului de potasiu, separarea fazelor amestecului și îndepărtarea catalizatorului rezidual, **caracterizat prin aceea că** înainte de introducerea alcoolului metilic la uleiul de rapiță se adaugă 4...5% de glicerină și se amestecă la temperatura de 25°C, transesterificarea se efectuează la temperatura de 60°C și presiunea de 12...15 mPa, iar îndepărtarea catalizatorului se efectuează la temperatura de 85°C prin spălare cu apă în
- 20 cantitate de 10% față de masa uleiului inițial.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. US 6440057 B1 1999.06.03
2. RO 00111110 1995.06.14
3. MD 2382 G2 2004.02.29

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

BAZARENCO Tatiana

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2006 0294		
(22) Data depozit: 2006.12.26		
(51) : Int.Cl: <i>C11C 3/10</i> (2006.01) <i>C10L 1/02</i> (2006.01) <i>C07C 67/02</i> (2006.01) <i>B01F 3/08</i> (2006.01) Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de obținere a esterilor metilici din ulei de rapiță (71) Solicitantul : INSTITUTUL DE TEHNICĂ AGRICOLĂ "MECAGRO", MD Termeni caracteristici : obținerea esterilor metilici, biodieselui, surse de combustibil transesterificarea		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.		
(MD, EA, SU, inclusiv și colecția „nepublică”) MD 1993-2007; EA 1996-2007; SU-colecția BRTȘ		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 301162 2006.03.31	1
A	MD 238262 2004.02.29	1
A	US 6440057 2002.08.27	1
A	RO 00111110 1995.06.14	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă cand documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2007.04.23
Examinatorul		Bazarenco Tatiana

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4