MD 4173 C1 2013.01.31

# REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4173** (13) **C1**

(51) **Int.Cl:** ***C07C 67/02*** (2006.01)
***C07C 67/03*** (2006.01)
***C07C 69/24*** (2006.01)
***C07C 69/52*** (2006.01)
***C11C 3/10*** (2006.01)
***C10L 1/02*** (2006.01)
***C10L 1/19*** (2006.01)

## (12) BREVET DE INVENŢIE

| | |
|---|---|
| **(21) Nr. depozit:** a 2011 0015<br>**(22) Data depozit:** 2011.02.08 | **(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:**<br>2012.06.30, BOPI nr. 6/2012 |

**(71) Solicitant:** UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

**(72) Inventatori:** COVALIOV Victor, MD; SLIUSARENCO Valentin, MD; NENNO Vladimir, MD; COVALIOVA Olga, MD

**(73) Titular:** UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD

## (54) Procedeu de obţinere a combustibilului biodiesel

**(57) Rezumat:**

Invenţia se referă la tehnologia de obţinere a surselor alternative de combustibil ecologic pur, şi anume la un procedeu de obţinere a combustibilului biodiesel.

Procedeul, conform invenţiei, include transesterificarea uleiurilor vegetale cu alcooli, trataţi în prealabil cu bază alcalină, la încălzirea amestecului până la temperatura de 65…70°C şi acţiunea cu ultrasunet cu frecvenţa de 15…25 kHz şi intensitatea de 0,10…0,15 W/cm$^2$ timp de 1…2 ore, separarea fazei glicerinice inferioare şi neutralizarea fazei superioare. Totodată, in calitate de alcooli se utilizează un amestec deshidratat de ulei de fuzel şi etanol în raport de (0,25…0,30) : 1. Amestecul deshidratat de ulei de fuzel şi etanol se obţine în două etape, la prima etapă se efectuează cristalizarea apei prin congelare la temperatura de -15…-25°C, iar la a doua etapă amestecul se tratează cu sulfat de cupru calcinat. Apoi cristalohidratul sulfatului de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) se supune regenerării prin calcinare la temperatura de 150…250°C.

Revendicări: 3

MD 4173 C1 2013.01.31

## (54) Process for the production of biodiesel fuel

**(57) Abstract:**

The invention relates to the technology for production of alternative sources of ecologically clean fuel, namely to a process for production of biodiesel.

The process, according to the invention, comprises the transesterification of vegetable oils with alcohols, pre-treated with alkalis, upon heating of mixture to a temperature of 65…70°C and ultrasound exposure with the frequency of 15…25 kHz and the intensity of 0.10…0.15 W/cm$^2$ during 1…2 hours, separation of the lower glycerin phase and neutralization of the upper phase. At the same time, as alcohols is used a dehydrated mixture of fusel oil and ethanol in the ratio of (0.25…0.30) : 1. The dehydrated mixture of fusel oil and ethanol is produced in two stages, in the first stage is carried out the crystallization of water by freezing at the temperature of -15…-25°C, while in the second stage the mixture is treated with calcined copper sulphate. Then the crystallohydrate of copper sulphate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) is subjected to regeneration by calcination at the temperature of 150…250°C.

Claims: 3

## (54) Способ получения биодизельного топлива

**(57) Реферат:**

Изобретение относится к технологии получения альтернативных источников экологически чистого топлива, а именно к способу получения биодизельного топлива.

Способ, согласно изобретению, включает переэтерификацию растительных масел со спиртами, предварительно обработанных щелочами, при нагреве смеси до температуры 65…70°C и ультразвуковом воздействии с частотой 15…25 кГц и интенсивностью 0,10…0,15 Вт/см$^2$ в течение 1…2 часов, сепарацию нижней глицериновой фазы и нейтрализацию верхней фазы. При этом, в качестве спиртов используют обезвоженную смесь сивушного масла и этанола в соотношении (0,25…0,30) :1. Обезвоженную смесь сивушного масла и этанола получают в две стадии, на первой стадии производят кристаллизацию воды путем вымораживания при температуре -15…-25°C, а на второй стадии смесь обрабатывают прокаленным сульфатом меди. Затем кристаллогидрат сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) подвергают регенерации путем прокаливания при температуре 150…250°C.

П. формулы: 3

**Descriere:**

Invenţia se referă la tehnologia de obţinere a surselor alternative de combustibil ecologic pur, şi anume la un procedeu de obţinere a combustibilului biodiesel.

Este cunoscut procedeul de obţinere a combustibilului biodiesel care include transesterificarea gliceridelor la încălzire până la 40°C cu metanol, în prezenţa catalizatorului – hidroxidul de potasiu in raport de 1,3…1,8% mas. faţă de substrat. Apoi se separă faza supernatantă a amestecului de esteri metilici şi se neutralizează reziduul de catalizator prin barbotare cu dioxid de carbon până la atingerea pH = 6,25…6,75 [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în aceea că este costisitor, deoarece necesită utilizarea de materii prime scumpe.

În calitate de cea mai apropiată soluţie serveşte procedeul de obţinere a combustibilului biodiesel, care include obţinerea esterilor alchilici ai acizilor graşi prin transesterificarea catalitică a trigliceridelor uleiurilor vegetale la încălzirea amestecului până la 70…80°C şi acţiunea cu ultrasunet cu frecvenţa de 20…50 kHz şi intensitatea de 18…65 W/cm$^2$, urmată de neutralizarea reziduului de catalizator, spălarea în centrifugă a esterilor acizilor graşi şi separarea fazei inferioare glicerinice prin separarea gravitaţională obişnuită. In calitate de alcooli sunt utilizaţi alcoolii cu un număr mic de atomi de carbon (până la 5), iar in calitate de trigliceride sunt utilizate grăsimile animale sau vegetale, iar alcoolul este luat cu 2,4% mai mult decat cantitatea stoichiometrică [2].

Dezavantajele acestui procedeu sunt complexitatea lui, folosirea reactivilor puri şi randamentul scăzut din cauza interacţiunii incomplete a reagenţilor, prin aceasta majorandu-se cheltuielile de producţie. Totodată, transesterificarea are loc la presiune ridicată şi la frecvenţe înalte ale ultrasunetului, ceea ce majorează semnificativ consumul de energie şi preţul final al combustibilului obţinut.

Problema pe care o rezolvă invenţia propusă constă în creşterea randamentului prin eliminarea apei din amestecul de alcooli şi intensificarea procesului de producere a biodieselului, reducerea preţului produsului obţinut prin utilizarea în calitate de alcooli a deşeurilor de producţie.

Problema se soluţionează prin aceea că procedeul de obţinere a combustibilului biodiesel include transesterificarea uleiurilor vegetale cu alcooli, trataţi în prealabil cu bază alcalină, la încălzirea amestecului până la temperatura de 65…70°C şi acţiunea cu ultrasunet cu frecvenţa de 15…25 kHz şi intensitatea de 0,10…0,15 W/cm$^2$ timp de 1…2 ore, separarea fazei glicerinice inferioare şi neutralizarea fazei superioare. Totodată, in calitate de alcooli se utilizează un amestec deshidratat de ulei de fuzel şi etanol în raport de (0,25…0,30) : 1. Amestecul deshidratat de ulei de fuzel şi etanol se obţine în două etape, la prima etapă se efectuează cristalizarea apei prin congelare la temperatura de -15…-25°C, iar la a doua etapă amestecul se tratează cu sulfat de cupru calcinat, cu separarea ulterioară prin filtrare a cristalohidratului format. Apoi cristalohidratul sulfatului de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) se supune regenerării prin calcinare la temperatura de 150…250°C pentru eliminarea apei de cristalizare.

Rezultatul tehnic al invenţiei este atins prin faptul că pentru obţinerea combustibilului biodiesel se foloseşte ulei de fuzel – deşeu neutilizabil la intreprinderile care produc alcool, votcă şi divin, obţinut la ultima etapă a distilării fracţionate a alcoolului etilic brut care se formează la fermentarea materialelor vinicole şi materiei prime cu conţinut de amidon, inclusiv a diferitor tipuri de cereale. Cantitatea de deşeuri la astfel de întreprinderi poate varia de la câteva până la zeci de tone pe zi. Într-o astfel de distilare, la etapa finală se formează uleiul de fuzel, care conţine, % vol.:

| | |
|---|---|
| alcool izoamilic, $C_5H_{11}OH$ | 45…65 |
| alcool izobutilic, $(CH_3)_2CHCH_2OH$ | 15…25 |
| alcool n-butilic, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ | 0,5…2 |
| alcool n-propilic, $CH_3CH_2CH_2OH$ | 2…15 |
| alcool etilic, $C_2H_5OH$ | 3…15 |
| apă | 8…15. |

Etanolul este un produs tehnic obţinut la distilarea materiei prime fermentate cu conţinut de amidon sau cu conţinut de zahăr. La producerea combustibilului biodiesel apa este un component nedorit, care micşorează randamentul produsului finit. De aceea este important procesul de deshidratare a alcoolilor care sunt utilizaţi în tehnologia producerii combustibilului biodiesel.

Creşterea randamentului combustibilului biodiesel prin eliminarea apei din alcooli este realizată prin cristalizarea apei la congelare, luând în considerare diferenţa dintre punctele de îngheţ al alcoolilor şi apei, temperatura optimă a procesului fiind de -15… -25°C. In aşa mod, temperatura de îngheţ a soluţiei de etanol de 73…75% se află în intervalul -70…-75°C, iar a diferitor izomeri ai alcoolilor amilic, butilic şi propilic din componenţa uleiului de fuzel este in intervalul -79…-117°C. La această etapă are loc eliminarea apei până la conţinutul ei remanent în amestecul de alcooli de 0,5…1,5%.

La cea de-a doua etapă a procesului de înlăturare a apei amestecul de alcooli este trecut printr-un strat de sulfat de cupru calcinat. Hidratarea sulfatului de cupru decurge cu aderarea maximă a apei şi formarea cristalohidratului stabil cu formula generală $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Ca rezultat se obţin alcooli anhidri.

Disocierea termică a hidraţilor sulfatului de cupru şi deshidratarea aproape completă se efectuează prin calcinare la o temperatură de 150…250°C.

Procesul de alcooliză se efectuează în prezenţa unui catalizator, cum ar fi alcoolatul de potasiu sau de sodiu, care se formează în soluţiile de alcooli după reacţia reversibilă: ROH + K(Na)OH ↔ ROK(Na) + $H_2O$, unde R sunt grupe alchil ale alcoolilor. De aceea pentru alcooliza grăsimilor cu alcooli poate fi utilizată în loc de o bază alcalină soluţie de alcoolat de potasiu sau de sodiu, pregătită în prealabil.

Intensificarea procesului de obţinere a esterilor alchilici ai acizilor graşi prin metoda de transesterificare cu un randament sporit al produsului final se realizează la o temperatură de 65…70°C şi acţiunea cu ultrasunet cu frecvenţa de 15…25 kHz şi intensitatea de 0,10…0,15 W/cm$^2$. În acest caz timpul de tratare scade până la 45…60 min.

Aceasta se datorează faptului că în timpul lucrului generatorului ultrasonic se generează fluxuri hidrodinamice şi cavitaţia volumică activă, care asigură decurgerea simultană a mai multor procese fizice, fizico-chimice şi chimice, care măresc eficacitatea şi intensitatea reacţiilor de transesterificare. În cazul în care frecvenţa undelor este de 15…25 kHz, presiunea acustică înaltă este distribuită pe o distanţă de 10…15 cm de la sursa de iradiere, în această zonă procesul decurge cel mai eficient. Odată cu creşterea frecvenţei zona presiunii inalte se extinde, dar intensitatea procesului de tratare a mediului lichid se reduce din cauza scăderii amplitudinii vibraţiilor.

Pentru realizarea procesului de tratare cu ultrasunet poate fi aplicat generatorul ultrasonic cu traductor magnetostrictiv, de exemplu, УЗГ-2,5, cu consum şi putere de ieşire de 5,5 si, respectiv, 2,7 kW, cu o frecvenţă de 18…22 kHz a vibraţiilor ultrasonice, tipul de traductor – ПМС-6М sau alte dispozitive fabricate industrial.

Astfel se asigură creşterea randamentului de producere prin eliminarea apei din amestecul de alcooli, intensificarea procesului de producere a combustibilului biodiesel prin tratarea cu ultrasunet şi reducerea costului produsului obţinut prin utilizarea deşeurilor neutilizable – uleiul de fuzel.

*Exemplu de realizare a invenţiei*

In reactorul termostatat cu un volum de 5 litri, echipat cu un emiţător ultrasonic, de tipul „Ультратон МС-2000М", care asigură frecvenţa vibraţiilor ultrasonice de 18 kHz, intensitatea de 0,15 W/cm$^2$ şi presiunea sunetului la distanţa de 150 mm de 80 dB, se introduc 3,54 kg de ulei de floarea-soarelui obţinut prin presare, care se încălzeşte la agitare până la 65°C.

Intr-un recipient separat se prepară un amestec de ulei de fuzel şi etanol de 75,3% în raport de 0,25:1, apoi amestecul se deshidratează prin cristalizarea selectivă a apei la o temperatură de -25°C. După decantarea de apa cristalizată, amestecul de alcooli se tratează cu sulfat de cupru calcinat cu separarea ulterioară a cristalohidratului de sulfat de cupru prin procesul de sedimentare şi filtrare a produselor. Apoi, treptat, in 610 ml de alcooli deshidrataţi se adăugă timp de 20 min 56,4 g de KOH până la dizolvarea completă a KOH în alcooli. Reactivul obţinut se adaugă în uleiul de floarea-soarelui încălzit şi agitat minuţios acţionând cu ultrasunet timp de 1 oră. În aşa mod are loc reacţia de trans-esterificare a uleiului de floarea-soarelui cu amestecul de alcooli în prezenţa catalizatorului. Amestecul se toarnă într-un vas de decantare şi se lasă în repaus timp de 45 min până la formarea a două faze, după care acestea se separă.

Faza inferioară – glicerina cu resturi de ulei nereacţionat şi reziduu de catalizator se separă.

Faza superioară a esterilor cu pH=11,2 se neutralizează de reziduul de catalizator cu soluţie de acid acetic de 7% până la un pH de 6,95. Ca rezultat s-au obţinut 3,32 kg de

biodiesel cu un randament de 92,9%, care după parametrii săi fizico-chimici poate fi utilizat ca aditiv la combustibilul pentru motoarele cu ardere internă.

Parametrii testați:

| | |
|---|---|
| Viscozitatea cinematică la 20°C, $mm^2/s$ (GOST 33-82) | 10,5 |
| Temperatura de congelare, $°C_{max}$ (GOST 20287-91) | -15 |
| Punctul de aprindere in recipiente inchise, $°C_{min}$(GOST 6356-75) | 162 |
| Densitatea la 20°C, $kg/m^3$, max. (GOST 3900-85) | 920. |

**(56) Referințe bibliografice citate în descriere:**

1. MD 2382 F1 2004.02.29
2. US 2007199238 A1 2007.08.30

**(57) Revendicări:**

1. Procedeu de obținere a combustibilului biodiesel care include transesterificarea uleiurilor vegetale cu alcooli, tratați în prealabil cu bază alcalină, la încălzirea amestecului şi acțiunea cu ultrasunet, separarea fazei glicerinice inferioare şi neutralizarea fazei superioare, **caracterizat prin aceea că** in calitate de alcooli se utilizează un amestec deshidratat de ulei de fuzel, format ca deşeu la distilarea fracționată a produselor de fermentare a amidonului conținut în materia primă şi etanol în raport de (0,25…0,30) : 1, iar transesterificarea se efectuează la temperatura de 65…70°C şi acțiunea cu ultrasunet cu frecvența de 15…25 kHz şi intensitatea de 0,10…0,15 $W/cm^2$ timp de 1…2 ore.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul deshidratat de ulei de fuzel şi etanol se obține în două etape, la prima etapă se efectuează cristalizarea apei prin congelare la temperatura de -15…-25°C, iar la a doua etapă amestecul se tratează cu sulfat de cupru calcinat, cu separarea ulterioară prin filtrare a cristalohidratului format.

3. Procedeu, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** cristalohidratul sulfatului de cupru ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) se supune regenerării prin calcinare la temperatura de 150…250°C pentru eliminarea apei de cristalizare.

**Şef Secție:** IUSTIN Viorel

**Examinator:** LEVIȚCHI Svetlana

**Redactor:** LOZOVANU Maria

AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALA A REPUBLICII MOLDOVA

# RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: a 2011 0015 (32) Data de prioritate recunoscută:

(22) Data depozit: 2011.02.08 Raport de documentare internațională: ☐ da

(54) **Titlul**: **Procedeu de obținere a combustibilului biodiesel**

(71) Solicitant: **UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD**

(51) (Int.Cl): **Int.Cl:** ***C07C 67/02*** (2006.01) ***C11C 3/10*** (2006.01)
***C07C 67/03*** (2006.01) ***C10L 1/02*** (2006.01)
***C07C 69/24*** (2006.01) ***C10L 1/19*** (2006.01)
***C07C 69/52*** (2006.01)

II. Condiții de unitate a invenției: ☒ satisface ☐ nu satisface
Note:

III.Revendicări: claritatea, susținerea de descriere
Note: ☒ satisface ☐ nu satisface

IV. Colecții şi Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)

**MD - Intern « Documentare Invenții »** (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta):
a) ***C07C 67/02 C11C 3/10 C07C 67/03 C10L 1/02 C07C 69/24 C10L 1/19 C07C 69/52***
b) termeni caracteristici în limba română: biodiesel, biocombustibil, „esteri alchilici ai acizilor graşi", „transesterificarea trigliceridelor", „ulei vegetal", „ulei de fuzel", ultrasunet

**"Worldwide" (Espacenet)**
a) ***C07C 67/02 C11C 3/10 C07C 67/03 C10L 1/02 C07C 69/24 C10L 1/19 C07C 69/52***
b) termeni caracteristici în limba engleză: biofuel, biodiesel, „fatty acid alkyl ester", „transesterification of a triglyceride", „vegetable oils", „fusel oils", ultrasound, ultrasonic

**EA, CIS (Eapatis)**
**FIPS (RU)**
**SU**
a) ***C07C 67/02 C11C 3/10 C07C 67/03 C10L 1/02 C07C 69/24 C10L 1/19 C07C 69/52***
b) termeni caracteristici în limba rusă: биотопливо, биодизель, «эфиры жирных кислот», «переэтерификация триглицеридов», «растительные масла», «сивушные масла», ультразвук

V. Baze de date şi colecții de literatură nonbrevet cercetate

VI. Documente considerate a fi relevante

| Categoria* | Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente | Numărul revendicării vizate |
|---|---|---|

| | | |
|---|---|---|
| A | MD 3011 G2 2006.03.31 | 1 |
| A | MD 3347 G2 2007.06.30 | 1 |
| A | EA 002043 B1 2001.12.24 | 1 |
| A | UA 54914 U 2010.11.25 | 1 |
| A | DE 10164274 A1 2003.07.17 | 1 |
| A | US 2004159537 A1 2004.08.19 | 1 |
| A | CN 101735846 A 2010.06.16 | 1 |
| A | CN 101307246 A 2008.11.19 | 1 |
| A | CN 101108975 A 2008.01.23 | 1 |
| A | WO 2007138285 A1 2007.12.06 | 1 |
| A | JP 2008266476 A 2008.11.06 | 1 |
| A | CN 101108801 A 2008.01.23 | 1 |
| A | TWI 281943 B 2007.06.01 | 1 |
| A, D | MD 2382 F1 2004.02.29 | 1 |
| A, D, C | US 2007199238 A1 2007.08.30 | 1 |

*** categoriile speciale ale documentelor citate:**

| | |
|---|---|
| **A** – document care defineşte stadiul anterior general | **T –** document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția |
| **X** – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fu considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur | **E –** document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată |
| **Y** – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fu considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceiaşi categorie | **D** – document menționat în descrierea cererii de brevet |
| **O -** document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare | **C** – document considerat ca cea mai apropiată soluție |
| | **&** – document, care face parte din aceeaşi familie de brevete |
| **P** - document publicat inainte de data de depozit, dar după data priorității invocate | **L** – document citat cu alte scopuri |

Data finalizării documentării 2012.04.17

Examinator LEVIȚCHI Svetlana