(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII SI MARCI
Bucureşti

ROMÂNIA

(11) **121991 B1**

(51) Int.Cl.
C10L 1/02 (2006.01);
C07C 69/003 (2006.01)

(12) # BREVET DE INVENŢIE

(21) Nr. cerere: **a 2006 00773**

(22) Data de depozit: **11.10.2006**

(45) Data publicării menţiunii acordării brevetului: **30.10.2008** BOPI nr. **10/2008**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2008 BOPI nr. **4/2008**

(73) Titular:
• **ARTEGO S.A.**, *STR. CIOCÂRLAU NR. 38, TÂRGU-JIU, JUDEŢUL GORJ, RO*

(72) Inventatori:
• **DAVID VIOREL**,
B-DUL CONSTANTIN BRÂNCUŞI, BL. 47, SC.1, ET. 4, AP. 14, TÂRGU-JIU, JUDEŢUL GORJ, RO;
• **GRĂMADĂ ION**, *STR. VICTORIEI, BL. 5, ET. 1, AP. 5, TÂRGU- JIU, JUDEŢUL GORJ, RO;*
• **FOMETESCU MIHAIL BOGDAN**, *STR.UNIRII, BL. 7, SC. 1, AP. 16, TÂRGU-JIU, JUDEŢUL GORJ, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 119828

(54) # PROCEDEU ŞI INSTALAŢIE DE OBŢINERE A COMBUSTIBILULUI BIODIESEL

(57) Rezumat:

Invenţia se referă la un procedeu şi o instalaţie de obţinere a combustibilului biodiesel. Procedeul conform invenţiei constă în aceea că uleiurile brute sunt încălzite la temperatura de 38...42°C, se adaugă o soluţie alcoolică de catalizator, în proporţie de 18-22% faţă de ulei, urmează reacţia de transesterificare la temperatura de 45-50°C, separarea gravimetrică a glicerinei brute, urmată de rectificarea excesului de alcool şi a glicerinei tehnice, purificarea biodieselului prin tratarea acestuia succesiv, cu o soluţie apoasă de acid fosforic, soluţie apoasă de amoniac, şi o spălare finală, cu apă dublu demineralizată, se adaugă în masa lichidului antioxidant N-izopropil-N-fenil-*p*-fenilen diamină şi produsul final obţinut este supus filtrării la rece, la temperaturi sub 20...25°C.

Revendicări: 4
Figuri: 5

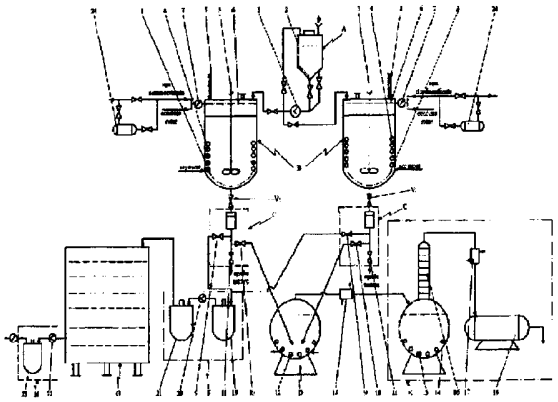


Fig. 1

RO 121991 B1

Examinator: **ing. PREJBEANU ANCA**

Orice persoană are dreptul să formuleze în scris şi motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenţie, în termen de 6 luni de la publicarea menţiunii hotărârii de acordare a acesteia

Invenţia se referă la un procedeu şi la o instalaţie de obţinere a combustibilului biodiesel.

Sunt cunoscute procedee şi instalaţii de obţinere a biodieselului, cu funcţionare discontinuă, şarjă cu şarjă, însă, pentru a fi viabile economic, sunt constituite din multe reactoare, multe unităţi de separare (de exemplu vase de separare, centrifuge, aparate de purificare), coloane de distilare şi alte componente sau o reţea de astfel de unităţi de mică capacitate, deci sisteme de producţie care nu pot funcţiona independent şi care necesită investiţii masive.

Sunt de asemenea cunoscute instalaţii şi procedee de obţinere a biodieselului, cu funcţionare continuă, dar care, în cele mai multe cazuri, sunt unite cu unităţi de presare sau rafinării, pentru a fi eficiente.

Sunt de asemenea cunoscute procedee şi instalaţii de obţinere a biodieselului în două faze (esterificare în mediu acid plus transesterificare în mediu bazic) şi într-o singură fază (transesterificare în mediu bazic), instalaţii şi procedee cu utilizare de solvenţi şi cosolvenţi organici, instalaţii şi procedee care permit obţinerea biodieselului din uleiuri vegetale şi acizi graşi, instalaţii şi procedee cu modalităţi diferite de spălare şi purificare (umedă sau uscată) etc.

Aceste procedee prezintă dezavantajul fie al unor investiţii foarte mari, fie al unor consumuri mari de materii prime şi auxiliare, precum şi energetice, sau impun restricţii mari privind calitatea materiei prime principale (uleiuri rafinate sau conţinut redus de acizi graşi, maximum 3...6 mg KOH/g) pentru obţinerea eficientă a produsului.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenţia, constă în elaborarea unor etape de procedeu şi a unei instalaţii de obţinere a biodieselului, adaptată la funcţionarea intermitentă, care prelucrează uleiuri brute cu un conţinut ridicat de acizi graşi (indice de aciditate 10...12 mg KOH/g) şi impurităţi, astfel încât produsul obţinut să prezinte caracteristici tehnice şi de comportament adecvate pentru utilizarea acestuia drept combustibil.

Procedeul de obţinere a biodieselului, conform invenţiei, elimină dezavantajele menţionate, prin aceea că uleiurile brute sunt încălzite sub agitare continuă la temperatura de 38...42°C, se adăugă o soluţie alcoolică de catalizator, metoxid sau etoxid de sodiu de concentraţie 4...6% masa, în proporţie 18...22% faţă de ulei, urmează reacţia de transesterificare la temperatura de 45...50°C, sub agitare continuă, timp de 40...75 min, la presiune atmosferică, separarea gravimetrică a glicerinei brute, urmată de recuperarea excesului de alcool şi a glicerinei tehnice, rectificarea alcoolului recuperat până la o concentraţie de minimum 97,5%, purificarea biodieselului prin tratarea acestuia succesiv cu o soluţie apoasă (apă dublu demineralizată) de acid fosforic de concentraţie 1,0...1,8% masă acid fosforic, soluţie apoasă (apă dublu demineralizată) de amoniac de concentraţie 0,3...0,55% masă amoniac, şi o spălare finală, cu apă dublu demineralizată la temperatura ambiantă 15...30°C, şi presiune de minimum 2 at, în proporţie de 20...25% volume faţă de biodiesel, amestecul este uscat cu aer la temperatura de 60...70°C şi este supus la două operaţii de filtrare, una la cald, la temperatura de minimum 50°C, se adaugă în masa lichidului 0,01...0,05% masă faţă de biodiesel, antioxidant N-izopropil-N-fenil-*p*-fenilen diamină sau alt antioxidant compatibil, şi în final, produsul obţinut este supus filtrării la rece, la temperaturi sub 20...25°C.

Instalaţia pentru aplicarea procedeului, conform invenţiei, elimină dezavantajele menţionate, prin aceea că este alcătuită dintr-un vas de amestecare pentru obţinerea soluţiei de catalizator, două vase de reacţie care funcţionează simultan, dar decalate în operare, cu 30...60 min unul faţă de altul şi care sunt totodată vase de spălare, separare şi uscare, un rezervor-evaporator pentru recuperarea excesului de alcool şi a glicerinei, prevăzut cu o

serpentină de încălzire cu abur, un condensator de alcool, o unitate de concentrare a alcoolului recuperat, o unitate de filtrare la cald, un vas tampon pentru răcire şi depozitare intermediară şi o unitate de filtrare la rece, formată dintr-o pompă şi două filtre de 3...5 µ, cu o suprafaţă filtrantă de 1 m^2 fiecare, legate în paralel.

Prin aplicarea invenţiei, se obţin următoarele avantaje:

- permite utilizarea uleiurilor vegetale sau amestecurilor de uleiuri vegetale, brute (nerafinate), cu un conţinut ridicat de acizi graşi (indice de aciditate 10...12 mg KOH/g) şi impurităţi, prin transesterificare într-o singură fază, în mediu bazic;
- procedeul asigură purificarea produsului în timpul operaţiilor de spălare, fără a fi necesare operaţii suplimentare, reducând durata totală a procesului tehnologic;
- procedeul permite utilizarea combinată a alcoolului pur (concentraţie minimum 99%) cu alcool recuperat, reducând în plus cheltuielile;
- instalaţia de producţie a biodieselului se realizează cu investiţii minime, vasele de reacţie fiind simultan vase de separare, purificare, spălare, uscare, care poate funcţiona independent sau cu extinderi pentru mărirea capacităţii şi poate fi adaptată atât la procese umede cât şi uscate; după orice operaţie amestecul lichid din vasele de reacţie poate fi transvazat într-un vas adiţional pentru continuarea operaţiilor, vasul de reacţie rămânând disponibil pentru o nouă şarjă;
- recuperează energia condensului din instalaţiile de încălzire;
- consum redus de energie ca urmare a dispunerii pe două niveluri pe verticală a utilajelor, separările de faze sau transvazarea făcându-se prin cădere liberă;
- asigură recuperarea unui procent ridicat din excesul de alcool (metanol sau etanol), la o concentatie de minimum 97,5%;
- asigură obţinerea unei glicerine cu o puritate avansată, aptă pentru a fi utilizată în scopuri tehnice fără prelucrări ulterioare;
- asigură un combustibil pentru motoarele diesel cu cifră cetanică superioară combustibililor diesel clasici, cu un nivel de poluare a aerului la jumătate faţă de aceştia, simultan cu o reducere substanţială a costurilor în cazul utilizării în propria societate sau conduce la beneficii importanate în cazul vânzării spre alţi consumatori.

Un prim obiectiv al invenţiei este un procedeu de obţinere a combustibului biodiesel, care constă din transesterificarea trigliceridelor într-o singură fază şi cuprinde:

a) alimentarea vaselor de reacţie cu cantitatea de ulei sau amestecuri de uleiuri (sau amestecuri de uleiuri şi grăsimi) stabilită şi încălzirea acesteia sub agitare continuă la temperatura de 38...42°C (se folosesc uleiul de floarea soarelui, uleiul de soia, uleiul de rapiţă, uleiul de palmier, ulei de măsline, ulei de peste, uleiuri vegetale uzate);

b) dozarea alcoolului şi aducerea catalizatorului în forma activă (alcooxidul catalizatorului) prin amestecarea unei cantităţi de alcool (metanol sau etanol), concentraţie minimum 99%, în proporţie de 18...22% volume faţă de ulei (sau un amestec de două treimi alcool de concentraţie minimum 99% cu o treime alcool recuperat cu o concentraţie de minimum 97,5%), cu hidroxid de sodiu, de concentraţie minimum 98%, în proporţie de 0,5...1,5% masa faţă de ulei, sau hidroxid de potasiu, de concentraţie minimum 98%, în proporţie de 0,7...2,1% masa faţă de ulei, în funcţie de aciditatea uleiului. În cazurile în care se lucrează cu amestecuri de uleiuri, determinarea cantităţii de hidroxid se face pe fiecare şarjă. Se formează o soluţie de metoxid (sau etoxid) de sodiu sau potasiu în metanol. Reacţia este exotermă şi conduce la ridicarea temperaturii lichidului până la 50...60°C. Soluţia omogenă de catalizator este introdusă în unul din vasele de reacţie, în cantitatea necesară, cu aceeaşi pompă cu care s-a făcut agitarea, temperatura lichidului în vasul de reacţie B urcând la 45...46°C.

c) Efectuarea reacției de transesterificare a uleiului cu alcoolul în prezența catalizatorului în vasele de reacție are loc la temperatura de 45...50°C, sub agitare continuă, turația agitatorului fiind de minimum 500 rot/min, timp de 40...75 min, la presiune atmosferică. Vaporii de alcool (metanol sau etanol), corespunzător temperaturii menționate, condensează în condensatorul cu aer de pe capacul vasului de reacție, se reîntorc în lichid, menținând astfel proporția stabilită.

d) Separarea gravimetrică a glicerinei, în același vas de reacție, prin oprirea încălzirii și agitării, o perioadă de timp de 60...150 min. În vasul de reacție se vor forma două straturi distincte: glicerina brută va forma stratul inferior al lichidului din vasul de reacție de culoare maro până la brun închis; stratul superior va fi format din esterii metilici sau etilici ai acizilor grași proveniți din trigliceridă (ulei), adică biodieselul, impur în această fază.

e) Eliminarea glicerinei brute din vasul de reacție prin intermediul unui ansamblului cu trei ventile și tub transparent din PVC (dar poate fi și polimetacrilat de metil sau policarbonați), astfel încât în tubul trasparent să se poată vedea apariția stratului de biodiesel. În acest moment se include ventilul principal de golire al vasului de reacție și conținutul tubului transparent (3...4 l amestec glicerină/biodiesel) se golește într-un vas separat (o pâlnie de separare de 50...200 l) pentru recuperarea componentelor. Rolul ansamblului cu trei ventile și tub transparent este de a asigura o separare completă a fazelor și de a reduce astfel posibilitatea de impurificare a produsului final. În vasul de reacție rămâne biodieselul care trebuie purificat. Glicerina impură ajunge, prin cădere liberă, în rezervorul-evaporator pentru recuperarea alcoolului și glicerinei, unde este încălzită până la temperatura de 90...110°C, rezultând, după condensare, un alcool cu o concentrație 90...92% alcool pur, restul până la 100% fiind apă rezultată din proces sau alte componente volatile. Acest alcool ajunge într-o unitate de concentrare unde este încălzit la 65...85°C și prin rectificare se obține un alcool de concentrație minimum 97,5%, în rezervorul de alcool. Glicerina tehnică, cu un conținut de 68...80% glicerină pură, este evacuată pe la baza unui rezervor-evaporator.

f) Purificarea biodieselului se realizează prin operații de spălare/separare, uscare și filtrare. Spălările/separările și uscarea se realizează în aceleași vase de reacție, astfel:

- se efectuează o primă spălare cu o soluție apoasă de acid fosforic de concentrație 1,0...1,8% masă acid fosforic, în funcție de aciditatea uleiul folosit în reacția de transesterificare; soluția se obține *in situ* prin trecerea a 20...25% volume apă dublu demineralizată față de biodiesel, la temperatură ambiantă (15...30°C, în funcție de anotimp) și presiune minimum 2 at, printr-un rezervor, alimentat anterior cu o cantitate de 0,55...0,75% masă acid fosforic de concentrație 85% masă, față de cantitatea de cantitatea de catalizator solid (hidroxid) și introducerea acesteia, prin sistemul de spălare, în vasul de reacție, după care, prin același sistem de spălare se mai introduc 20...25% volume condens retur din instalațiile de încălzire, la temperatura de 85...98°C și presiune de minimum 2 at. Din momentul alimentării vasului de reacție cu soluția apoasă de acid fosforic, se pornește agitarea. Temperatura amestecului lichid din vasul de reacție ajunge la 55...70°C. Se agită 20...25 min la această temperatură. Se oprește agitarea și se lasă în repaus amestecul lichid timp de 40...90 min. Apa de spălare se separă gravimetric la partea inferioară a vasului de reacție.

Eliminarea apei de spălare, după expirarea timpului menționat, se face prin intermediul aceluiași ansamblu cu trei ventile și tub transparent, astfel încât în tubul transparent să apară interfața apă de spălare/biodiesel. Apa de spălare este dirijată spre stația de tratare apă.

Se efectuează o a doua spălare cu o soluție apoasă de amoniac de concentrație 0,3...0,55% masă amoniac, în funcție aciditatea uleiul folosit în reacția de transesterificare; soluția se obține *in situ* prin trecerea a 20...25% volume apă dublu demineralizată față de biodiesel, la temperatură ambiantă (15...30°C, în funcție de anotimp) și presiune de minimum 2 at, prin rezervorul alimentat anterior cu o cantitate de 0,55...0,75% masă amoniac 25% față

de cantitatea de catalizator (hidroxid) şi introducerea acesteia, prin sistemul de spălare, în vasul de reacţie, după care, prin acelaşi sistem de spălare se mai introduc 20...25% volume condens retur din instalaţiile de încălzire, la temperatura de 85...98°C şi presiune de minimum 2 at. Din momentul alimentării vasului de reacţie cu soluţia de amoniac, se porneşte agitarea. Temperatura amestecului lichid din vasul de reacţie ajunge la 60...70°C. Se agită 20...25 min la această temperatură. Se opreşte agitarea şi se lasă în repaus amestecul lichid timp de 40...90 min. Apa de spălare se separă gravimetric la partea inferioară a vasului de reacţie. Eliminarea apei de spălare se face în acelaşi fel ca la prima spălare. Se efectuează o a treia spălare (finală) prin alimentarea sistemului de spălare de la partea superioară a reactorului, cu apă dublu demineralizată la temperatură ambiantă (15...30°C, în funcţie de anotimp) şi presiune de minimum 2 at, în proporţie de 20...25% volume faţă de biodiesel şi cu condens retur din instalaţiile de încălzire (apă demineralizată caldă) la temperatura de 85...98°C şi presiune de minimum 2 at, în proporţie de 20...25% volume, faţă de biodiesel, temperatura amestecului lichid din vasul de reacţie ajungând la 65...70°C. Sistemul de spălare dirijează apa pe capacul reactorului de unde cade peste biodiesel sub formă de picături, fără a emulsiona amestecul apă/biodiesel. Apa de spălare se separă gravimetric la partea inferioară a vasului de reacţie în timp de 30...60 min. Eliminarea apei de spălare se face în acelaşi fel ca la prima spălare. Uscarea se realizează cu aer uscat la presiunea de minimum 2 at, prin dispozitivul de barbotare aer, plasat pe fundul vasului de reacţie, timp de 30...60 min, la temperatura de 60...70°C. Bulele de aer străbat masa de biodiesel, antrenând ultimile urme de apă şi părăsesc vasul de reacţie printr-un condensator, funcţionând în această fază ca ţeavă de evacuare a gazelor sau produc coalescenţa lor şi separarea la partea inferioară a vasului de reacţie, de unde se îndepărtează prin acelaşi ansamblu cu trei ventile şi tub transparent.

g) Filtrarea la cald (50...70°C) a biodieselului se face prin nişte filtre, după ce s-a format traseul de golire prin acelaşi ansamblu cu trei ventile şi tub transparent **C**, vehicularea lichidului făcându-se cu o pompă, într-un vas tampon pentru răcire şi depozitare intermediară. În vasul tampon se pot efectua diferite operaţii de aditivare. Imediat după golirea biodieselului în vasul tampon, când biodieselul are încă o temperatura de peste 40°C, se adaugă în masa lichidului 0,01...0,05% masă faţă de biodiesel, antioxidant N-izopropil-N-fenil-*p*-fenilen diamină sau alt antioxidant compatibil,

h) Filtrarea la rece se realizează în timpul livrării biodieselului spre depozitul de combustibil.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenţiei, cu referire la fig. 1 la 5, care reprezintă:

- fig. 1, vedere schematică a instalaţiei pentru obţinerea combustibilului biodiesel;
- fig. 2, sistemul de spălare cu apă demineralizată şi condens retur;
- fig. 3, secţiune prin ansamblul cu trei ventile şi tub transparent din PVC;
- fig. 4, secţiune în sistemul de purificare (concentrare a alcoolului);
- fig. 5, reprezentarea schematică a fluxului tehnologic din instalaţie, conform procedeului.

Instalaţia conform invenţiei este alcătuită dint-un vas de amestecare **A** pentru dozarea metanolului şi aducerea catalizatorului în formă activă, din polipropilenă de 700 l, culoare natur, cu fund conic şi pâlnie cu ventil pentru alimentarea catalizatorului solid, plasată pe capacul vasului, agitarea realizându-se prin intermediul unei pompe **1** rezistentă la acizi şi baze, care aspiră lichidul prin intermediul a două ventile, unul pe la fundul vasului conic şi altul la 100 mm sub baza cilindrică a vasului de amestecare şi îl refulează printr-o ţeavă **2** plasată sub nivelul lichidului din vas, aruncând jetul de lichid tangenţial faţă de peretele vasului, menţinând în suspensie granulele de catalizator până la dizolvare, obţinând o soluţie omogenă, două

vase **B** de reacție cu fund semisferic, din oțel inoxidabil, prevăzute fiecare cu agitator **3** cu palete, acționat de un motor electric prin intermediul unui cuplaj, o serpentină **4** de încălzire din țeavă din otel inoxidabil, cu abur sau apă caldă, un condensator **5** cu aer din țeavă cu diametrul interior de 60 mm şi lungimea pe verticală 2 m, un sistem **6** de spălare în picături (fig. 2), sub formă de spirală, din țeavă de cupru, cu găuri de 1,5 mm îndreptate spre capacul vaselor **B** de reacție cu amestec de apă dublu demineralizată şi condens retur de la instalațiile de încălzire cu abur, plasat la partea superioară a vasului de reacție, la 50...80 mm față de capacul vasului de reacție, sistem **8** de uscare cu aer, plasat paralel cu fundul vasului de reacție, la distanța de 20...30 mm față de acesta, cu găuri de 1,5 mm îndreptate spre masa de lichid din vasul de reacție, ansamblu cu trei ventile **9**, **10**, **11** şi tub **C** transparent (fig. 3), pentru vizualizarea şi separarea fazelor, format dintr-un tub **25** transparent din PVC, cu diametrul interior de 105 mm şi grosimea peretelui de 5,3 mm, fixat între două flanşe **26** prin 4 prezoane **27** şi etanşat la partea superioară şi inferioară prin două garnituri **28** din cauciuc rezistente la produse petroliere, un rezervor-evaporator **D** pentru recuperarea alcoolului şi glicerinei, din oțel inoxidabil, prevăzut cu o serpentină **12** de încălzire, din țeava din oțel inoxidabil, un condensator **13** de vapori de alcool, o unitate E de concentrare a alcoolului, formată dintr-un rezervor **14**, de 300 l din oțel inoxidabil, prevăzut cu o serpentină **15** din țeavă din oțel inoxidabil, încălzită cu abur, o coloană **16** de distilare pentru concentrarea alcoolului recuperat (fig. 4) din oțel inoxidabil, cu înălțimea de 805 mm, diametrul interior 150 mm, cu 9 talere, **29**, din sită de oțel inoxidabil, şi umplutură din inele ceramice (Rashig), **30**, talerul **2** fiind prevăzut cu deversor pentru apa condensată, condensatorul **17** de vapori de alcool, cu apă rece, unitatea **F** de filtrare la cald alcătuită dintr-un filtru de 40 μ cu suprafața de filtrare de 0,5...0,6 m^2, **19**, pe aspirația pompei **20** şi două filtre de 5 μ cu suprafață filtrantă de 0,6...0,7 m^2 fiecare, din polipropilenă, plasate în paralel pe refularea pompei **21**, un vas **G** tampon pentru răcire şi depozitare intermediară, de 5000 l, din polietilenă de înaltă densitate, o pompă **22** şi o unitate **H** de filtrare finală la rece, alcătuită din două filtre **23** de 3...5 μ, cu suprafață filtrantă de 1 m fiecare, funcționând în paralel.

Se alimentează vasul de amestecare pentru obținerea catalizatorului în formă activă, cu pompa **1**, cu 330 l metanol de concentrație 99% şi 14500 g hidroxid de sodiu, solzi sau pastile, prin pâlnia de alimentare. Hidroxidul de sodiu se adaugă în trei tranşe, în părți egale, pompa fiind în permanență pornită pe recirculare. Reacția este exotermă, temperatura lichidului ajungând la final la 50...60°C.

Se alimentează în acelaşi timp unul din vasele **B** de reacție cu 1500 l ulei de brut de floarea soarelui (indice de aciditate 9,5 mg KOH/g) şi apoi se porneşte agitatorul şi încălzirea vasului de reacție până la 36...40°C.

În această perioadă de timp (20...30 min), soluția de metanol cu catalizator în forma activă (metoxid de sodiu) s-a omogenizat şi se descarcă apoi, prin aceeaşi pompă **1**, în vasul **B** de reacție cu uleiul încălzit la temperatura de 36...40°C, sub agitare continuă. Temperatura urcă la 45...48°C. Se menține masa de lichid sub agitare continuă la această temperatură timp de 40 min, pentru efectuarea reacției de transesterificare.

După terminarea reacției se opreşte agitarea şi se lasă masa de lichid în repaus, timp de 90 min, pentru separarea gravimetrică a glicerinei de biodiesel. Golirea glicerinei brute din vasul de reacție se realizează prin ansamblul cu trei ventile şi tub transparent din PVC (fig. 3) astfel: se deschide parțial ventilul V_1 general al vasului de reacție până la umplerea completă a tubului transparent, după care, cu ventilul V_1general complet deschis se deschide ventilul **10** care conduce glicerina în rezervorul evaporator **D**, prin cădere liberă. În momentul în care în tubul transparent se schimbă culoarea lichidului de la maro la galben, se închide

ventilul **10**, se aşteaptă 3...5 min până la separarea completă a straturilor de lichid, se deschide progresiv ventilul **10** până la apariţia în tubul transparent, a unei linii clare de separare între glicerină şi biodiesel. Se închide ventilul **10** şi apoi ventilul V_1 general al vasului de reacţie. Conţinutul ansamblului **C** cu trei ventile şi tub transparent (3...4 l) se colectează prin ventilul **11** într-un vas, pentru a recupera biodieselul din acest amestec, într-o pâlnie de separare. Glicerina brută din rezervorul evaporator **D** este încălzită prin serpentina **12** la temperatura de 69...70°C, prin intermediul unui regulator de temperatură, timp de o oră. Vaporii de alcool condensează în condensatorul **13** cu apa şi ajung în rezervorul **14** al unităţii **E** de concentrare a alcoolului recuperat. La fiecare 15...20 min se ridică temperatura în masa de lichid din rezervorul-evaporator **D** cu 10...15°C, până se ajunge la 105...110°C, când, practic încetează recuperarea alcoolului în rezervorul **14**, fapt ce se constată în tubul de nivel cu care este prevăzut rezervorul **14**. Puritatea alcolului recuperat în rezervorul **14** al unităţii de concentrare este de 90...92% alcool pur. Concentrarea alcolului până la concentraţia de 97,5...98% alcool pur se realizează prin fierberea lichidului din rezervorul **14** la temperatura de 65...85°C, rectificarea în coloana **16** de rectificare şi eliminarea apei la nivelul talerului **2** al coloanei de rectificare. Se obţin 120 l metanol de concentraţie 97,5%. Glicerina tehnică din rezervorul evaporator **D** este golită în rezervoare sau butoaie, de unde va avea diferite destinaţii. Se obţin 230 kg glicerină tehnică. Urmează operaţia de purificare a biodieselului, care se realizează astfel:

- se efectuează o primă spălare cu o soluţie apoasă de acid fosforic de concentraţie 1,45% masă acid fosforic, soluţia obţinându-se *in situ*, prin trecerea a 325 l apă dublu demineralizată, la temperatură ambiantă şi presiune de 2 at, prin rezervorul **24**, alimentat anterior cu o cantitate de 9,425 kg acid fosforic de concentraţie 85% masa şi introducerea acesteia, prin sistemul de spălare în vasul de reacţie, după care, prin acelaşi sistem de spălare se mai introduc 325 l condens retur din instalaţiile de încălzire, la temperatura de 90...92°C şi presiune 2 at. Din momentul alimentării vasului de reacţie cu soluţia apoasă de acid fosforic, se porneşte agitarea. Temperatura amestecului lichid din vasul de reacţie ajunge la 55...70°C. Se agită 25 min la această temperatură. Se opreşte agitarea şi se lasă în repaus amestecul lichid timp de 90 min. Apa de spălare se separă gravimetric la partea inferioară a vasului de reacţie. Eliminarea apei de spălare, după expirarea timpului menţionat, se face prin intermediul aceluiaşi ansamblu cu trei ventile şi tub transparent, prin manipularea ventilului V_1 general al vasului de reacţie şi al ventilului **11**, astfel încât în tubul transparent să apară interfaţa apă de spălare/biodiesel. Apa de spălare este dirijată spre staţia de tratare apă;

- se efectuează o a doua spălare cu o soluţie apoasă de amoniac de concentraţie 0,31%, soluţia obţinându-se *in situ*, prin trecerea a 325 l apă dublu demineralizată, la temperatură ambiantă şi presiune de 2 at, prin rezervorul **24**, alimentat anterior cu o cantitate de 8 kg amoniac 25% şi introducerea acesteia, prin sistemul de spălare în vasul de reacţie, după care, prin acelaşi sistem de spălare se mai introduc 325 l condens retur din instalaţiile de încălzire, la temperatura de 90...92°C şi presiune de 2 at. Din momentul alimentării vasului de reacţie cu soluţia de amoniac, se porneşte agitarea. Temperatura amestecului lichid din vasul de reacţie ajunge la 60...70°C. Se agită 25 min la această temperatură, după care se opreşte agitarea şi se lasă în repaus amestecul lichid timp de 90 min. Apa de spălare se separă gravimetric la partea inferioară a vasului de reacţie. Eliminarea apei de spălare se face în acelaşi fel ca la prima spălare;

- se efectuează o a treia spălare (spălarea finală), prin alimentarea sistemului de spălare de la partea superioară a reactorului, cu 325 l apă dublu demineralizată la temperatură ambiantă şi presiune de 2 at şi cu 325 l condens retur din instalaţiile de încălzire la temperatura de 90...92°C şi presiune de 2 at, temperatura amestecului lichid din vasul de reacţie ajungând

la 65...70°C. Sistemul de spălare aruncă apa pe capacul reactorului de unde cade peste biodiesel sub formă de picături, fără a emulsiona amestecul apă/biodiesel, permițând scurtarea duratei de spălare. Apa de spălare se separă gravimetric la partea inferioară a vasului de reacție în timp de 40 min. Eliminarea apei de spălare se face în același fel ca la primele spălări.

Uscarea se realizează introducând aer uscat la presiunea de 2 at prin dispozitivul de barbotare aer, plasat pe fundul vasului de reacție, timp de 30 min, temperatura lichidului fiind de 65...70°C. Urmează filtrarea la cald a biodieselului, care se face prin filtrele **19** și **21**, după ce s-a format traseul de golire prin același ansamblu **C** cu trei ventile și tub transparent, deschizând ventilul și ansamblul **C** cu trei ventile și tub transparent, deschizând ventilul V_1 general și ventilul **9**, vehicularea lichidului făcându-se cu pompa **20**, în vasul **G** tampon pentru răcire și depozitare intermediară. Se obțin 1460 l biodiesel.

Imediat după golirea biodieselului în vasul tampon **G**, când biodieselul are încă o temperatură de peste 40°C, se adaugă în masa lichidului 292 g antioxidant N-izopropil-N-fenil-*p*-fenilen diamină. Filtrarea la rece se face odată cu livrarea biodieselului la depozitul de combustibil, după 30 h de depozitare în vasul tampon **G**, cu pompa **22**, prin filtrele **23**.

Revendicări

1. Procedeu de obținere a combustibilului biodiesel, din uleiuri brute având conținut ridicat de acizi grași cu indice de aciditate 10...12 mg KOH/g, prin transesterificare în mediu bazic într-o singură fază, **caracterizat prin aceea că** uleiurile brute sunt încălzite sub agitare continuă la temperatura de 38...42°C, se adaugă o soluție alcoolică de catalizator, metoxid sau etoxid de sodiu de concentrație 4...6% masa, în proporție 18...22% față de ulei, urmează reacția de transesterificare la temperatura de 45...50°C, sub agitare continuă, timp de 40...75 min, la presiune atmosferică, separarea gravimetrică a glicerinei brute, urmată de recuperarea excesului de alcool și a glicerinei tehnice, rectificarea alcoolului recuperat până la o concentrație de minimum 97,5%, purificarea biodieselului prin tratarea acestuia succesiv cu o soluție de acid fosforic în apă dublu demineralizată de concentrație 1,0...1,8% masă acid fosforic, soluție de amoniac în apă dublu demineralizată de concentrație 0,3...0,55% masă amoniac, și o spălare finală, cu apă dublu demineralizată la temperatura ambiantă 15...30°C, și presiune de minimum 2 at, în proporție de 20...25% volume față de biodiesel, amestecul este uscat cu aer la temperatura de 60...70°C și este supus la două operații de filtrare, una la cald la temperatura de minimum 50°C, se adaugă în masa lichidului 0,01...0,05% masă față de biodiesel, antioxidant N-izopropil-N-fenil-*p*-fenilen diamină sau alt antioxidant compatibil, și în final, produsul obținut este supus filtrării la rece la temperaturi sub 20...25°C.

2. Instalație pentru aplicarea procedeului definit la revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că** este alcătuită dintr-un (**A**) vas de amestecare pentru obținerea soluției de catalizator, două vase (**B**) de reacție care funcționează simultan, dar decalate în operare, cu 30...60 min unul față de altul, un rezervor-evaporator (**D**) pentru recuperarea excesului de alcool și a glicerinei, prevăzut cu o serpentină **12** de încălzire cu abur, un condensator (**13**) de alcool, o unitate (**E**) de concentrare a alcoolului recuperat, o unitate (**F**) de filtrare la cald, un vas (**G**) tampon pentru răcire și depozitare intermediară, o unitate (**H**) de filtrare la rece formată dintr-o pompă (**22**) și două filtre de 3...5 μ cu o suprafață filtrantă de 1 m^2 fiecare, legate în paralel.

3. Instalație conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că** vasele (**B**) de reacție sunt echipate cu agitator (**3**) cu palete, serpentină (**4**) de încălzire, condensator (**5**) cu aer, sistem de spălare în picături, plasat la partea superioară a vasului de reacție, cu amestec de

apă dublu demineralizată şi condens retur de apă caldă demineralizată de la nişte instalaţii (**6**) de încălzire cu abur, un sistem (**8**) de uscare cu aer, un ansamblu cu trei ventile (**9**, **10**, **11**) şi tub (**C**) transparent pentru vizualizarea şi separarea fazelor cu importanţă deosebită pentru puritatea produsului final, vasele de reacţie fiind în acelaşi timp şi vase de separare, spălare şi uscare.

4. Instalaţie conform revendicărilor 1 la 3, **caracterizată prin aceea că** unitatea (**E**) de concentrare a alcoolului recuperat este formată dintr-un rezervor (**14**) prevăzut cu o serpentină (**15**) de încălzire cu abur, o coloană (**16**) de rectificare cu un diametru de 150 mm şi o înălţime de 800 mm, cu 9 talere şi umplutura din inele ceramice 15x15x10 mm, un condensator de vapori de alcool (**17**) cu apă rece şi un rezervor (**18**) de metanol concentrat.

(51) Int.Cl.
C10L 1/02 (2006.01);
C07C 69/003 (2006.01)

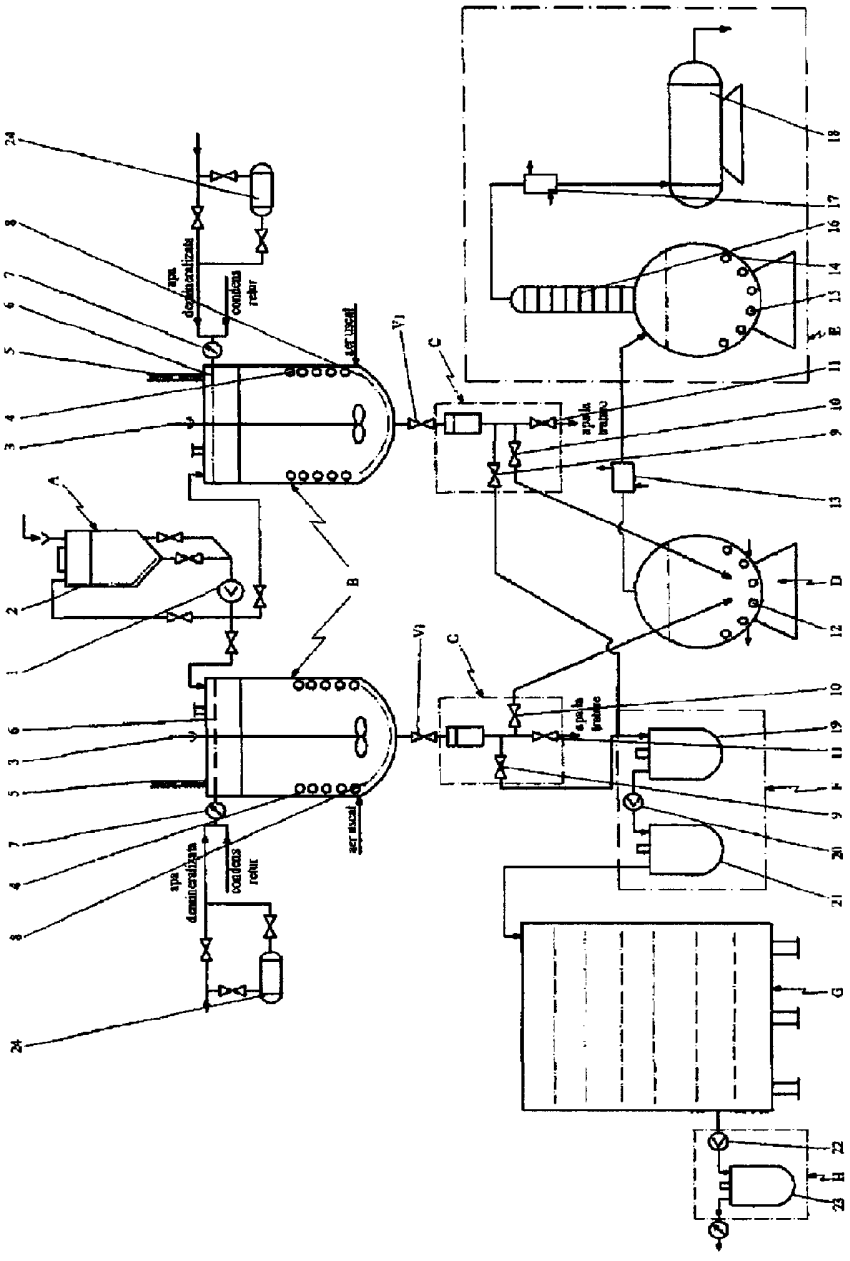


Fig. 1

(51) **Int.Cl.**
C10L 1/02 (2006.01);
C07C 69/003 (2006.01)

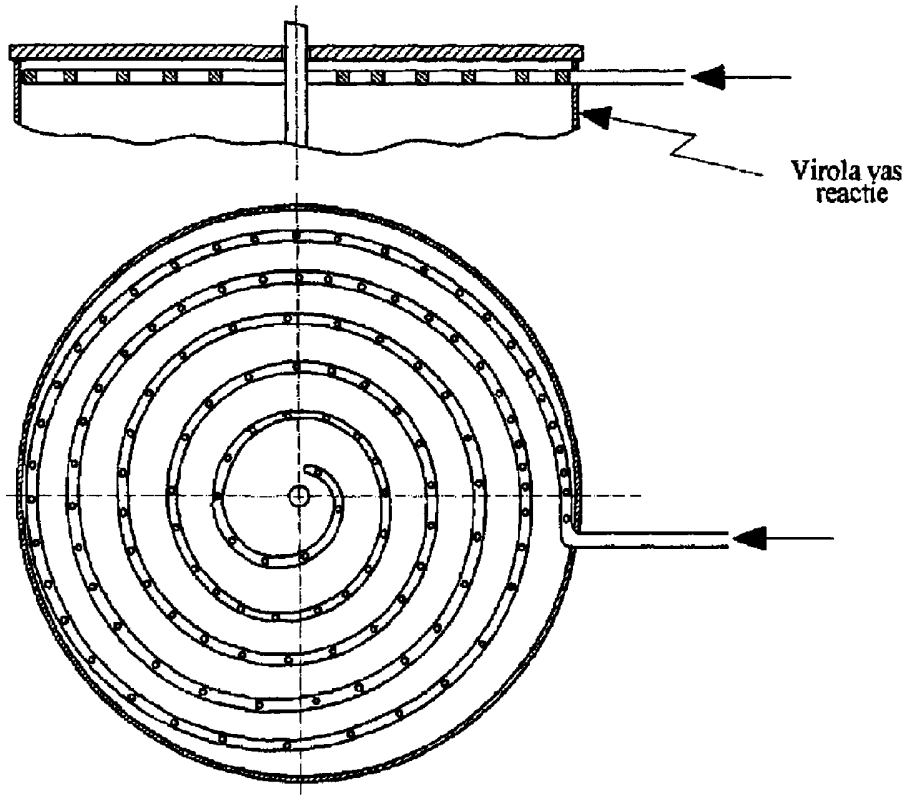


Fig. 2

(51) Int.Cl.
C10L 1/02 (2006.01);
C07C 69/003 (2006.01)

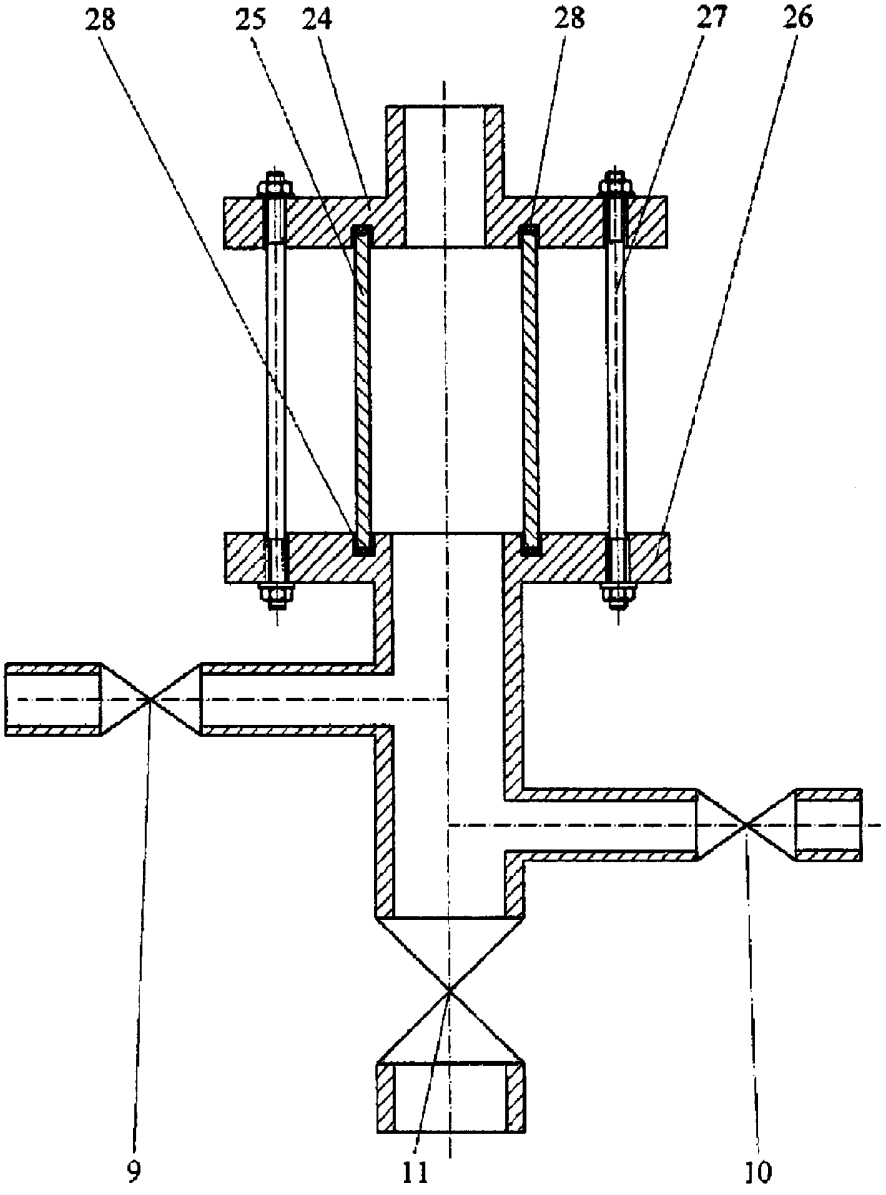


Fig. 3

(51) Int.Cl.
C10L 1/02 (2006.01);
C07C 69/003 (2006.01)

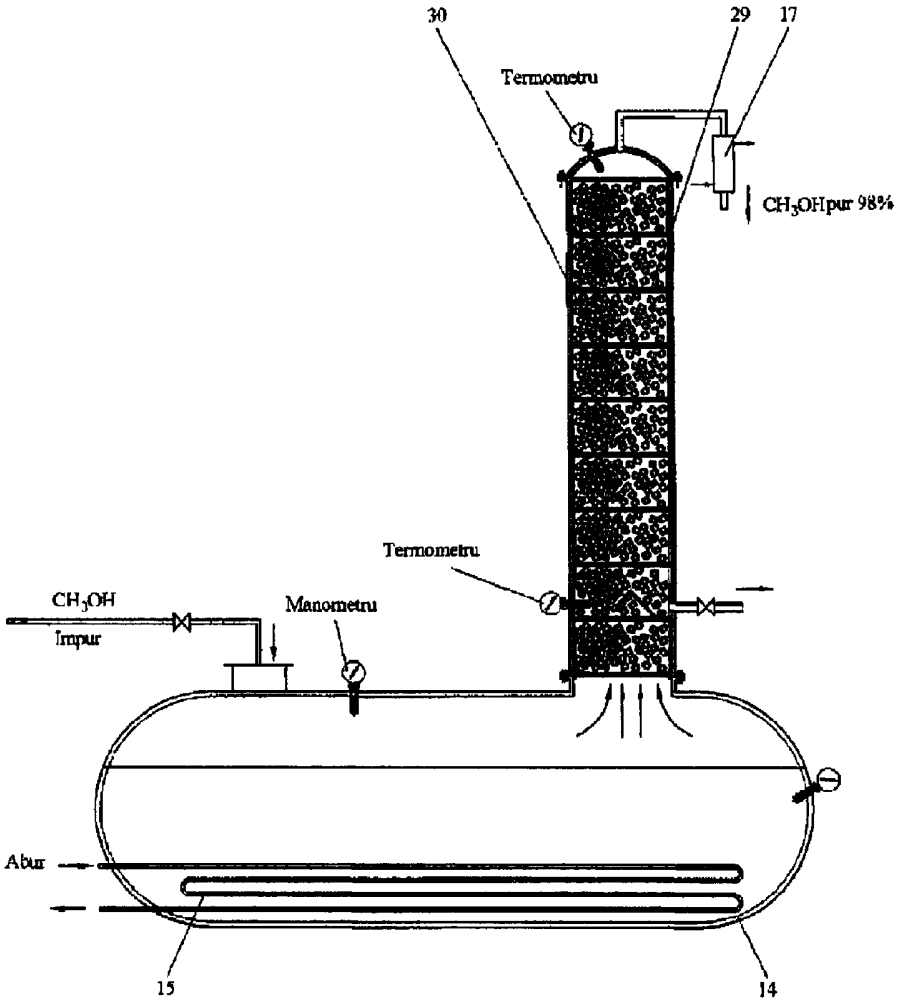


Fig. 4

(51) Int.Cl.
C10L 1/02 (2006.01);
C07C 69/003 (2006.01)

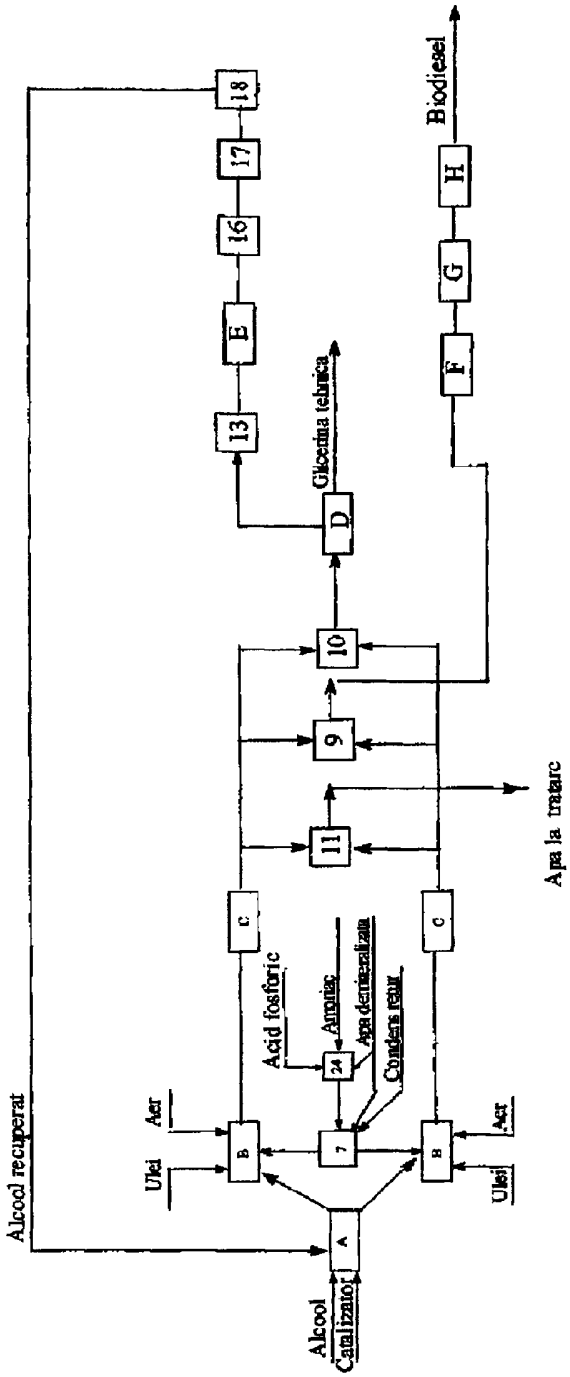


Fig. 5

Editare şi tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenţii şi Mărci