



MD 3011 G21 2006.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3011** ⁽¹³⁾ **G2**
(51) Int. Cl.: *C11C 3/10* (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C10L 1/16 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2005 0050 (22) Data depozit: 2005.02.22	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.03.31, BOPI nr. 3/2006
(71) Solicitanți: SRL "TEHNORES", MD; BARBA Nicanor, MD; BOUNEGRU Tudor, MD; BARBA Alic, MD; BOȚAN Victor, MD (72) Inventatori: BARBA Nicanor, MD; BOUNEGRU Tudor, MD; BARBA Alic, MD; BOȚAN Victor, MD (73) Titulari: SRL "TEHNORES", MD; BARBA Nicanor, MD; BOUNEGRU Tudor, MD; BARBA Alic, MD; BOȚAN Victor, MD	

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

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la industria chimică, în particular la procedeele de obținere a amestecurilor compuse din esteri alchilici ai acizilor superiori și motorină, care pot fi folosite în calitate de combustibil biodiesel pentru motoarele cu ardere internă.

Procedeul, conform invenției, include transesterificarea grăsimilor vegetale cu alcoolii inferiori în prezența hidroxidului de potasiu, separarea amestecului și purificarea lui. Pentru intensificarea proceselor de separare și purificare prealabilă a esterilor alchilici de glicerol, hidroxid de potasiu și

2
5 de alte impurități după transesterificare la amestecul reactant se adaugă motorină în cantitate de 20...30% de la masa grăsimilor inițiale. Pentru neutralizarea completă a rămășițelor de catalizator din combustibil se pot utiliza săruri acide, de exemplu, hidrogenofosfat de amoniu în cantitate de 1,0...1,5% de la masa esterilor.

10
Revendicări: 2

15

MD 3011 G2 2006.03.31

MD 3011 G2 2006.03.31

3

Descriere:

Invenția se referă la industria chimică, în particular la procedeele de obținere a amestecurilor de esteri alchilici ai acizilor superiori și motorină. Acești esteri sunt utilizați ca combustibil pentru motoare Diesel.

- 5 Sunt cunoscuți combustibilii pe bază de esteri alchilici ai acizilor superiori – biodiesel B100, format 100% numai din acești esteri, și biodiesel B20, în care doar 20% reprezintă esterii alchilici ai acizilor superiori, iar restul este motorină [1]. De asemenea, orice amestec de esteri ai acizilor grași (B100) și motorină la fel este un combustibil pentru motoarele Diesel (în continuare biodiesel), mai bun ca motorina, deoarece arde mai bine, mărește durata de funcționare a motorului și impurifică
- 10 mai puțin mediul ambiant. Biodieselul este considerat combustibil ecologic. Biodieselul B20 se prepară printr-o simplă amestecare a esterilor alchilici deja obținuți cu motorina, ceea ce se deosebește de procedeul de obținere a biodieselului B100.

- Cel mai apropiat de esența tehnică și rezultatul obținut este procedeul de transesterificare a grăsimilor prin tartarea lor cu metanol în prezența hidroxidului de potasiu într-un reactor simplu [2].
- 15 Masa catalizatorului constituie 1,3...1,7% de la masa grăsimilor, iar masa metanolului – 15,3%. Reacția decurge la temperatura de 20...40°C timp de 30 minute, iar separarea esterilor alchilici de glicerol și alte impurități decurge timp de 2 ore. Purificarea esterilor de catalizator se face prin filtrare pe cationiți.

- Printre dezavantajele acestui procedeu se enumeră separarea insuficientă a catalizatorului de esteri și utilizarea cationiților pentru purificarea integră a biodieselului B100 de catalizator. Prezența catalizatorului în combustibil este nedorită deoarece duce la uzarea rapidă a motorului. Regenerarea cationiților este anevoioasă și cere cheltuieli considerabile, care majorează prețul de cost al produsului finit.
- 20

- Problema pe care o soluționează prezenta invenție constă în intensificarea procesului de obținere a biodieselului B100 și simplificarea procesului de purificare a produsului finit de catalizator.
- 25

- Procedeul, conform invenției, soluționează problema prin aceea că include transesterificarea grăsimilor vegetale cu alcooli inferiori în prezența hidroxidului de potasiu, separarea amestecului și purificarea lui. Pentru intensificarea proceselor de separare și purificare prealabilă a esterilor alchilici de glicerol, hidroxid de potasiu și de alte impurități după transesterificare la amestecul reactant se adaugă motorină în cantitate de 20...30% de la masa grăsimilor inițiale. Pentru neutralizarea completă a rămășițelor de catalizator din combustibil se pot utiliza săruri acide, de exemplu, hidrogenofosfat de amoniu în cantitate de 1,0...1,5% de la masa esterilor.
- 30

- Rezultatul invenției constă în intensificarea procesului de producere a biodieselului prin adăugarea la amestecul reactant a motorinei. Motorina, având o polaritate mai mică decât esterii ce rezultă din reacția de transesterificare, micșorează solubilitatea glicerolului, hidroxidului de potasiu, săpunurilor și a altor impurități cu polaritate și densitate mai mare și accelerează separarea lor de biodiesel. Stratificarea decurge timp de 0,5 ore. Purificarea biodieselului de urmele de hidroxid de potasiu se realizează printr-o simplă tratare a produselor de transesterificare cu pulbere de hidrogenofosfat de amoniu, care după agitare timp de 1 oră se separă prin filtrare. După acest tratament fosfatul de amoniu-potasiu poate fi utilizat în agricultură ca îngrășământ mineral.
- 35
- 40

- Astfel, adăugarea motorinei la biodiesel B100 poate fi efectuată în procesul de transesterificare la etapa de stratificare, fapt ce favorizează procesul de obținere a biodieselului și micșorează prețul lui de cost. La fel și tratarea biocombustibilului cu hidrogenofosfat de amoniu duce la purificarea lui de catalizator, exclude utilizarea în acest scop a cationiților.
- 45

- Procedeul se realizează în felul următor. În calitate de materie primă pentru obținerea biodieselului se utilizează ulei de rapiță brut cu masa moleculară medie 878 (indicele de refracție $n_D^{25} = 1,5709$), ce conține 0,4% apă și 1,8% acizi liberi. În calitate de catalizator în reacția de transesterificare se utilizează hidroxid de potasiu dizolvat în metanol sau etanol. Alcoolii se eliberează de apă prin fierbere cu oxid de calciu și distilare. Motorina utilizată are punctul de fierbere 210...295°C (distilare) și indicele de refracție $n_D^{25} = 1,4620$.
- 50

- Procesul tehnologic la prima etapă se realizează analogic celui descris în cea mai apropiată soluție la temperatura de 20...30°C într-un reactor simplu, în care se introduce uleiul de rapiță, apoi se adaugă prin agitare energetică soluția alcoolică de hidroxid de potasiu. Reacția este slab exotermică și decurge cu ridicarea temperaturii cu 3...4°C. Peste 20...40 minute la amestecul reactant (etapa a doua) se adaugă motorină (20% din masa grăsimilor), apoi se lasă în repaus. Se formează două straturi: stratul superior (I) cu caracter slab bazic (pH 9...10) format din: esteri alchilici ai acizilor superiori în amestec cu motorină, un mic conținut de gliceride nereacționate de
- 55

MD 3011 G2 2006.03.31

4

4...10%, urme de hidroxid de potasiu și stratul inferior (II), puternic bazic (pH~11) cu densitate și viscozitate mai mare, format din: glicerol, hidroxid de potasiu, săpunuri, metanol.

Separarea straturilor I și II are loc peste 20...30 minute după încetarea agitației prin decantare. Adăugarea motorinei grăbește procesul de separare a straturilor de la 2 ore (ce mai apropiată soluție) la 20...30 minute și micșorează de 2 ori conținutul hidroxidului de potasiu în stratul I.

Purificarea ulterioară a biodieselului de urmele de catalizator se efectuează prin adăugarea la stratul I a pulberii de hidrogenofosfat de amoniu (1...1,5% de la masa esterilor). Amestecul separat se agită până dispare mediul bazic, se filtrează de fosfatul de amoniu-potasiu, care poate fi utilizat în agricultură ca îngrășământ mineral. După tratare biodieselul obținut nu conține urme de hidroxid de potasiu și de fosfați.

Exemple de realizare a procedurii

Exemplul 1

a) Într-un reactor termostatat, prevăzut cu robinet pentru scurgerea lichidului, la temperatura de 25°C se introduc 22 g ulei de rapiță, 0,37 g hidroxid de potasiu dizolvat în 3,3 g metanol. Amestecul format se agită 30 minute. La început se observă ridicarea temperaturii până la 28...29°C, care treptat revine la valoarea inițială. În continuare, la amestecul reactant se adaugă 4,4 g motorină (20% de la masa grăsimilor) și se agită timp de 1...2 minute. Treptat se formează două straturi: I strat, format din esteri metilici ai acizilor grași, motorină, urme de metanol, urme de hidroxid de potasiu și gliceride nereacționate, și stratul II, format din glicerol, hidroxid de potasiu, săpunuri, metanol. Stratul II se scurge și se prelucrează ulterior pentru separarea glicerolului printr-un procedeu cunoscut. La stratul I rămas în reactor se adaugă 0,3 g pulbere de hidrogenofosfat de amoniu și se agită aproximativ 1 oră până ce dispare caracterul lui bazic, apoi fosfatul se filtrează. Se obțin 25,3 g (94,8% față de ulei) biodiesel cu $n_D^{25} = 1,4570$.

b) Se pregătește o probă fără a utiliza motorină, ca în cea mai apropiată soluție, cu aceleași cantități de reagenți și în aceleași condiții. Stratul II după separare se scurge, iar stratul I se tratează cu hidrogenofosfat de amoniu. Pentru neutralizarea integrală a catalizatorului sunt necesare 0,6 g de hidrogenofosfat de amoniu, de 2 ori mai mult decât în cazul „a”.

Exemplul 2

Amestecul format din 22 g ulei, 0,37 g hidroxid de potasiu dizolvat în 2,8 g metanol se agită la temperatura camerei pe parcursul a 30 minute. La el se adaugă 4,4 g motorină și se agită timp de 2 minute. Tratarea și purificarea biodieselului se face conform ex. 1a. Se obțin 24,6 g biodiesel (91,5% față de ulei) cu $n_D^{25} = 1,4567$ și conversia gliceridelor în esteri metilici de 94%.

Exemplul 3

Amestecul format din 22 g ulei, 0,37 g hidroxid de potasiu dizolvat în 4,6 g etanol se agită la temperatura de 40°C timp de 40 minute, apoi se adaugă 4,4 g motorină și se agită timp de 2 minute. Se obțin 21,5 g biodiesel (93% față de ulei) cu indicele de refracție $n_D^{25} = 1,4568$ și conversia gliceridelor în esteri de 91%.

Rezultatele cercetărilor demonstrează că obținerea biodieselului prin adăugarea motorinei la amestecul reactant, direct după transesterificare, are câteva avantaje:

- grăbește stratificarea amestecului reactant;
- favorizează purificarea combustibilului de catalizator și micșorează conținutul lui în biodiesel de 2 ori.

Purificarea completă a biodieselului de catalizator prin tratare cu hidrogenofosfat de amoniu prezintă un avantaj deosebit în comparație cu procedeul cunoscut în care se utilizează cationiți.

MD 3011 G2 2006.03.31

5

(57) Revendicări:

- 5 1. Procedeu de obținere a combustibilului biodiesel, care include transesterificarea grăsimilor vegetale cu alcooli inferiori în prezența hidroxidului de potasiu, separarea fazelor rezultate, **caracterizat prin aceea că** după transesterificare la amestecul reactant se adaugă motorină în cantitate de 20...30% de la masa grăsimilor inițiale.
- 10 2. Procedeu conform rev. 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul de esteri alchilici și motorină se neutralizează cu săruri acide, de exemplu, hidrogenofosfat de amoniu în cantitate de 1,0...1,5% de la masa esterilor formați.

(56) Referințe bibliografice:

1. J. Sheehan, V. Comobreco, J. Dittfield, M. Graboski, H. Shapouri. Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in urban bus. Final Report, DOE USA, 1998, 400 p.
2. MD 2382 F1 2004.02.29

Director adjunct Departament:

GUȘAN Ala

Examinator:

CIOCÂRLAN Alexandru

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2005 0050		
(22) Data depozit: 2005.02.22		
(51) ⁸ : <i>CI1C 3/10</i> (2006.01); <i>CI0L 1/02</i> (2006.01); <i>CI0L 1/16</i> (2006.01)		
Titlul : Procedeu de obținere a combustibilului biodiesel		
(71) Solicitantul : SRL "TEHNORES", MD; BARBA Nicanor, MD; BOUNEGRU Tudor, MD; BARBA Alic, MD; BOȚAN Victor, MD		
Termeni caracteristici :		
a) limba română: „esteri alchilici”, transesterificare, biodiesel, motorină, combustibil.		
b) limba engleză: „alkyl esters”, transesterification, biodiesel, diesel oil, fuel.		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (8))		
Int.Cl. ⁸ <i>CI1C 3/10</i> (2006.01); <i>CI0L 1/02</i> (2006.01); <i>CI0L 1/16</i> (2006.01)		
MD 1994-2005		
EA 1996-2005		
SU 1970-1992		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. J. Sheehan, V. Comobrec, J. Dittfield, M. Graboski, H. Shapouri. Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in urban bus. Final Report, DOE USA, 1998, 400 p.	1
A	2. M. Mettelach, M. Junek. Verfahren zur herstellumlines fettsaurseestergemisches aus abfalltten bzw. Olen und verwendung dieses gemisches als kraft bzw. Brennstoff; AT 38743 B (1988)	1
A	3. MD 2382 F1 2004.02.29	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		2006-01-13
Examinatorul		

