



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00437**

(22) Data de depozit: **12.06.2014**

(41) Data publicării cererii:
30.10.2015 BOPI nr. 10/2015

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **TULUC ALEXANDRU,
STR. MIHAIL SEBASTIAN NR. 116, BL. 2,
SC. 2, ET. VII, AP. 42, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **STEPAN EMIL, BD. TIMIȘOARA NR. 49,
BL. CC6, SC. A, ET. 3, AP. 12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PLEȘU VALENTIN, BD. ION MIHALACHE
NR. 62, BL. 40, SC. C, ET. III, AP. 70,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IANCU PETRICĂ, STR. PANDURI NR. 1,
BL. 2E1, ET. III, AP. 10, PLOIEȘTI, PH, RO**

(54) **PROCEDEU ȘI CATALIZATOR PENTRU OBTINEREA BIODIESELULUI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator, un procedeu pentru obținerea acestuia și la utilizarea catalizatorului pentru obținerea unui biocarburant pentru motoare diesel. Catalizatorul conform invenției conține 93,91...96,43% etilenglicolat de calciu sau dietilenglicolat de calciu. Procedeu conform invenției constă în tratarea oxidului de calciu suspendat în toluen, cu etilenglicol sau dietilenglicol, și încălzirea amestecului de reacție până la începerea distilării amestecului azeotrop heterogen apă-toluen, după care se îndepărtează apa și toluenul se recirculă și este îndepărtat prin distilare în vid, din

care rezultă un catalizator bazic heterogen. Catalizatorul se utilizează în proporție de 5...7% în tratarea grăsimilor cu metanol la temperatura de 66...68°C, timp de 60...90 min, din care catalizatorul se îndepărtează prin filtrare, glicerina se separă de esterii metilici ai acizilor grași, care se tratează în continuare cu catalizator și metanol, în aceleași condiții de lucru, din care rezultă esterii metilici ai acizilor grași, care se filtrează în final printr-un strat filtrant anorganic.

Revendicări: 4



PROCEDEU SI CATALIZATOR PENTRU OBTINEREA BIODIESELULUI

Inventia se refera la un procedeu si catalizator pentru obtinerea biodieselului, biocarburant pentru motoare diesel, pe baza de esteri metilici ai acizilor grasi, rezultati prin procesarea chimica a materiilor grase.

Se cunosc numeroase procedee de obtinere a esterilor alchilici ai acizilor grasi, prin transesterificarea trigliceridelor continute in materiile grase de origine vegetala sau animala, cu un alcool inferior, de preferinta metanol, in prezenta unor sisteme catalitice omogene de tip acid, alcalin, sau heterogene.

RO Patent 109.328 descrie un procedeu pentru obtinerea esterilor metilici ai acizilor grasi prin metanoliza grasimilor si uleiurilor vegetale in cataliza bazica, heterogena, in sistem lichid-solid, in prezenta CaO activat drept catalizator, la temperaturi de 65-85°C si presiuni de 1-2 atm, la rapoarte gravimetrice metanol/materie grasa de 0,5...2/1, timpi de reactie de 1-3 h, urmata de filtrarea catalizatorului, distilarea excesului de metanol, separarea prin decantare a esterilor metilici de glicerine si purificarea esterilor metilici prin centrifugare.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de utilizarea CaO drept catalizator, care este sensibil la umiditate si carbonatare in prezenta CO₂ atmosferic. In plus, nu se prezinta nici o informatie legata de CaO "activat" utilizat.

RO Patent 123.178 descrie un procedeu de obtinere a biocarburantului diesel din deseuri cu continut de grasimi si proteine, prin procesarea in mai multe etape a acestora. In prima etapa, deseurile se trateaza cu un acid mineral de concentratie 30-50%, in proportie de 3-10% in greutate fata de deseuri, la temperaturi de 80-100°C, rezultand o suspensie care se extrage cu biodiesel brut obtinut din uleiuri vegetale. Se separa prin decantare o suspensie proteinica, valorificabila dupa operatii adecvate de procesare, de solutia de materii grase rezultata. Se indeparteaza apa prin distilare la vid, apoi solutia respectiva se trateaza cu o solutie metanolica de hidroxid alcalin, la temperaturi de 20-70°C. Dupa terminarea procesului de metanoliza, se separa prin decantare glicerina bruta de biocombustibilul brut, care se supune purificarii prin spalare cu o solutie apoasa de glicerina, rezultata din glicerina anterior separata in proces, purificata in prealabil. Se indeparteaza volatilele prin distilare la vid, iar in final, biocombustibilul se filtreaza printr-un strat granular. Biodieselul astfel obtinut indeplineste cerintele calitative, conform standardului EN 14214

Procedeul prezinta dezavantaje datorita utilizarii unor amestecuri de glicerina-apa pentru purificarea esterilor metilici bruti, ceea ce poate conduce la probleme legate de ape reziduale.

a 2014 00437
12-06-2014

US Patent 5.525.126 descrie un procedeu de producere a esterilor alchilici din materii grase continand cel putin 40% acizi grasi liberi, utilizand un singur tip de catalizator heterogen, fara a se produce sapunuri. Procesul contine etapele de amestecare a materiei grase cu un alcool si un catalizator format dintr-un amestec de acetat de calciu si acetat de bariu in raport de 3:1, incalzirea amestecului de reactie la 200-220°C si o presiune de cel putin 400 psi, separarea glicerinei de esterii alchilici.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de conducerea reactiilor la temperatura mare si presiune foarte ridicata, tehnologia fiind astfel neeconomica.

Se cunosc numeroare procedee de prepararea a catalizatorilor heterogeni in vederea utilizarii acestora in procese de transesterificare a trigliceridelor acizilor grasi.

WO patent 2010113011 descrie o compozitie de catalizator pentru obtinerea biodieselului, pe baza de oxid de calciu, din deseuri naturale calcinate, formate din cochilii de scoici si coji de oua in rapoarte care variaza de la 90:10 pana la 10:90, catalizatorul avand suprafat specifica de 50 - 200 m²/ g. Procedeul de obtinere a compozitiei de catalizator mai sus mentionate cuprinde: a) spalarea si uscarea cochiliilor de scoici, urmata de macinare si de cernere; b) calcinarea acestora; c) spalarea si uscarea cojilor de oua, urmata de macinare si de cernere; b) calcinarea acestora; e) macinarea fina si omogenizarea compozitiei formate din cochilii de scoici si coji de oua; f) calcinarea materialului dupa amestecare cu alti ingrediente (ex. oxid de aluminiu) si transformare in granule prin extrudare, într-un cuptor la temperaturi de 750-1000°C, timp de 3-12 ore. Procedeul de producere a biodieselului prin reactia dintre trigliceride continand 0-5% acizi grasi liberi si 10-10000 ppm apa impreuna cu un alcool in prezenta catalizatorului mai sus prezentat, este condus la presiuni variind intre presiunea atmosferica si 90 bar, preferabil intre 3 si 15 bar, cu rapoarte molare intre alcool:ulei in intervalul 20:1, preferabil 5:1.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de conducerea transesterificarii la presiune.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este simplificarea procedeuului de sinteza - purificare, prin producerea si utilizarea unor catalizatori heterogeni relative ieftini, si prin conducerea operatiilor la presiune atmosferica, si temperature scazute.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior, prin aceea ca grasimile, alese dintre uleiul de rapita, camelina, soia, floarea soarelui, sofranel, in, canepa, bumbac, arahide, dovleac, germenii de porumb, cocos, samburi de palmier, ricin, masline, ulei microalgal, unt de cacao, untura de porc, de peste, grasimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, in stare naturala (brute), purificate sau recuperate din deseuri, se trateaza cu metanol proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, in proportie

de 21,2-34,1% în greutate față de grăsimi și cu un catalizator bazic heterogen constituit din etilenglicolat de calciu cu formula: $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ca}$ sau dietilenglicolat de calciu cu formula: $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ca}$ având concentrații în intervalul de 93,81-96,43%, fiind obținut printr-un procedeu prin care oxidul de calciu suspendat în toluen, se tratează cu etilenglicol sau dietilenglicol în raport molar de 1:2, la temperatura de 100°C timp de 30 minute, se ridică temperatura suspensiei formate până începe să distileze amestec azeotropic heterogen apă-toluen, se îndepărtează apa din mediu, în vederea deplasării favorabile a echilibrului de reacție, iar toluenul se reintroduce în amestecul de reacție, se continuă distilarea azeotropică timp de 4-6 ore, până nu se mai separă apă, apoi se îndepărtează toluenul prin distilare la vid, obținându-se catalizatorul bazic heterogen cu structura de etilenglicolat de calciu sau de dietilenglicolat de calciu, care se utilizează proaspăt sau recuperat de la sarjele anterioare, în proporție de 5-7% în greutate față de grăsimi, la temperaturi de 66-68°C, timp de 60-90 minute, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separă prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grași, care se tratează în continuare cu catalizatorul bazic heterogen anterior separat și cu metanol proaspăt sau recuperat de la sarjele anterioare, în proporție de 20-30% în greutate față de metanolul utilizat în prima etapă, la temperaturi de 66-68°C, timp de 60-90 minute, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, iar excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică și apoi la vid, se separă prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grași, care în final se filtrează printr-un strat filtrant anorganic, selectat dintre bentonita, diatomita, sau silicagel.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- realizează un procedeu economic viabil, prin posibilitatea utilizării și a unor materii grase ieftine, de calitate inferioară sau recuperate din deseuri;
- produce și utilizează în proces catalizatori heterogeni, cu rezistență marită față de umiditatea atmosferică și dioxidul de carbon, care se îndepărtează ușor prin filtrare, fără a necesita operații costisitoare de purificare a esterilor metilici;
- asigură consumuri reduse de materii prime și posibilitatea reutilizării catalizatorilor și a produselor secundare, contribuind la reducerea costurilor de fabricație;
- asigură consumuri energetice reduse, prin conducerea operațiilor tehnologice la temperaturi relativ scăzute;
- nu necesită investiții costisitoare, datorită conducerii procesului la presiune atmosferică.

Se dau în continuare 6 exemple de realizare a invenției:

EXEMPLUL 1

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi, prevazut cu agitare actionata electric, palnie de picurare, termometru, calota incalzita electric, dispozitiv Dean-Stark pentru separarea apei, asamblat cu un condensator racitor, se introduc 600 g toluen. Se porneste agitarea si se introduc in balon 224 g oxid de calciu. Se porneste incalzirea si la atingerea temperaturii de 100°C, se introduc sub agitare peste amestecul din balon, 496 g etilenglicol prin picurare, in timp de 30 minute. Se continua incalzirea iar la atingerea temperaturii de 103°C incepe sa distile amestec azeotrop apa-toluen. Apa se separa in dispozitivul Dean-Stark fiind eliminata pe la partea inferioara a acestuia, iar toluenul separat la partea superioara este reintrodus in balon. Dupa un timp de reactie de 4 ore s-au separat 73 g distilat apos. Se inlocuieste dispozitiv Dean-Stark cu un condensator racitor descendent prevazut cu un balon colector. Se indeparteaza toluenul prin distilare la vid, in balon ramanand 646 g etilenglicolat de calciu sub forma de pulbere, avand formula: $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ca}$ si concentratie de 96,43% (conf. analizei elementale).

EXEMPLUL 2

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi, prevazut cu agitare actionata electric, palnie de picurare, termometru, calota incalzita electric, dispozitiv Dean-Stark pentru separarea apei, asamblat cu un condensator racitor, se introduc 800 g toluen. Se porneste agitarea si se introduc in balon 224 g oxid de calciu. Se porneste incalzirea si la atingerea temperaturii de 100°C, se introduc sub agitare peste amestecul din balon, 848 g dietilenglicol prin picurare, in timp de 30 minute. Se continua incalzirea iar la atingerea temperaturii de 103°C incepe sa distile amestec azeotrop apa-toluen. Apa se separa in dispozitivul Dean-Stark fiind eliminata pe la partea inferioara a acestuia, iar toluenul separat la partea superioara este reintrodus in balon. Dupa un timp de reactie de 6 ore s-au separat 71 g distilat apos. Se inlocuieste dispozitiv Dean-Stark cu un condensator racitor descendent prevazut cu un balon colector. Se indeparteaza toluenul prin distilare la vid, in balon ramanand 998 g dietilenglicolat de calciu sub forma de pulbere, avand formula: $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ca}$ si concentratie de 93,81% (conf. analizei elementale).

EXEMPLUL 3

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric si condensator se introduc 1000 g ulei de rapita, cu indicele de saponificare 185,45 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,45 mg KOH/g, si continut de apa de 0,07% impreuna cu 212 g metanol si 50 g etilenglicolat de calciu, obtinut conform exemplului 1. Se porneste agitarea si incalzirea. Se mentine masa de

reactie sub agitare la 66-68°C timp de 60 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 173 g glicerina de concentratie 51,36%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se reintroduc in balon impreuna cu etilenglicolat de calciu anterior separat prin filtrare si 64 g metanol. Se mentine masa de reactie sub agitare la 66-68°C timp de 60 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid. Se separa prin decantare 8,4 g glicerina 95,43%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se filtreaza printr-un strat filtrant de diatomita. Se obtin 954 g esterii metilici ai acizilor grasi cu caracteristicile conform tabelului 1, care indeplinesc cerintele calitative de biodiesel, conform standardului EN 14214.

EXEMPLUL 4

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric si condensator se introduc 1000 g ulei de palmier, cu indicele de saponificare 202,35 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,51 mg KOH/g, si continut de apa de 0,05%, impreuna cu 289 g metanol si 70 g dietilenglicolat de calciu, obtinut conform exemplului 2. Se porneste agitarea si incalzirea. Se mentine masa de reactie sub agitare la 66-68°C timp de 90 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 237,4 g glicerina de concentratie 40,23%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se reintroduc in balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare si 87 g metanol recuperat de la sarjele anterioare. Se mentine masa de reactie sub agitare la 66-68°C timp de 90 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid. Se separa prin decantare 12,3 g glicerina 94,29%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se filtreaza printr-un strat filtrant de silicagel. Se obtin 963 g esterii metilici ai acizilor grasi cu caracteristicile conform tabelului 1, care indeplinesc cerintele calitative de biodiesel, conform standardului EN 14214.

EXEMPLUL 5

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric si condensator se introduc 1000 g ulei rezidual colectat din unitati de alimentatie publica de tip fast food, cu indicele de saponificare 199,21 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,72 mg KOH/g, si continut de apa de 0,08%, impreuna cu 341 g metanol recuperat de la sarjele anterioare si 60 g etilenglicolat de calciu, obtinut conform exemplului 1, dar recuperat de la sarje anterioare. Se porneste agitarea si incalzirea. Se mentine masa de reactie sub agitare la 66-68°C timp de 90 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 284 g glicerina de

concentratie 34,72%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se reintroduc in balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare si 68 g metanol recuperat de la sarjele anterioare. Se mentine masa de reactie sub agitare la 66-68°C timp de 60 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid. Se separa prin decantare 12,3 g glicerina 93,35%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se filtreaza printr-un strat filtrant de bentonita. Se obtin 941 g esterii metilici ai acizilor grasi cu caracteristicile conform tabelului 1, care indeplinesc cerintele calitative de biodiesel, conform standardului EN 14214.

EXEMPLUL 6

Se respecta procedeul descris in exemplul 3, 4 sau 5, inlocuindu-se uleiul de rapita, de palmier sau uleiul rezidual, cu uleiuri de soia, floarea soarelui, camelina, sofranel, in, cînepa, bumbac, arahide, dovleac, germenii de porumb, cocos, samburi de palmier, ricin, masline, unt de cacao, untura de porc, de peste, grasimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, in stare naturala (brute), purificate sau recuperate din deseuri. Randamentele si caracteristicile produselor astfel obtinute, se incadreaza in limitele valorilor prezentate in exemplele de mai sus.

Tabelul 1. Caracteristicile esterilor metilici ai acizilor grasi

Nr.	Caracteristici	Ex.3	Ex. 4	Ex. 5
1.	Continut de esterii metilici, % (gr.)	97,12	97,43	96,84
2.	Densitate la 15°C, kg/m ³	877	871	883
3.	Indice de aciditate, mg KOH/g	0,11	0,17	0,19
4.	Continut de apa, % (mg/kg)	45	32	67
5.	Continut de metanol, % (gr.)	0,12	0,15	0,17
6.	Continut de monogliceride, % (gr.)	0,67	0, 61	0,58
7.	Continut de digliceride, % (gr.)	0,14	0,17	0,12
8.	Continut de trigliceride, % (gr.)	0,17	0,14	0,19
9.	Continut de glicerina libera, % (gr.)	0,011	0,014	0,015
10.	Continut metale (Ca+Mg), mg/kg	3,68	2,95	3,84

REVENDICARI

1. Catalizator bazic heterogen pentru obtinerea biodieselului pe baza de ester metilici ai acizilor grasi, **caracterizat prin aceea ca** este constituit din etilenglicolat de calciu cu formula: $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ca}$ sau dietilenglicolat de calciu cu formula: $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ca}$ si concentratii in intervalul de 93,81-96,43%.

2. Procedeu pentru obtinerea catalizatorului bazic heterogen, **caracterizat prin aceea ca** oxidul de calciu suspendat in toluen, se trateaza cu etilenglicol sau dietilenglicol in raport molar de 1:2, la temperatura de 100°C timp de 30 minute, se ridica temperatura suspensiei formate pana incepe sa distile amestec azeotropic heterogen apa-toluen, se indeparteaza apa din mediu, in vederea deplasarii favorabile a echilibrului de reactie, iar toluenul se reintroduce in amestecul de reactie, se continua distilarea azeotropica timp de 4-6 ore, pana nu se mai separa apa, apoi se indeparteaza toluenul prin distilare la vid, obtinandu-se catalizatorul bazic heterogen cu structura de etilenglicolat de calciu sau de dietilenglicolat de calciu.

3. Procedeu pentru obtinerea biodieselului pe baza de ester metilici ai acizilor grasi, prin procesarea chimica a grasimilor, **caracterizat prin aceea ca** grasimile se trateaza cu metanol proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, in proportie de 21,2-34,1% in greutate fata de grasime si cu catalizator bazic heterogen proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, in proportie de 5-7% in greutate fata de grasime, la temperaturi de 66-68°C, timp de 60-90 minute, se indeparteaza catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separa prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grasi, care se trateaza in continuare cu catalizatorul bazic heterogen anterior separat si cu metanol proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, in proportie de 20-30% in greutate fata metanolul utilizat in prima etapa, la temperaturi de 66-68°C, timp de 60-90 minute, se indeparteaza catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, iar excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid, se separa prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grasi, care in final se filtreaza printr-un strat filtrant anorganic.

4. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** grasimile sunt alese dintre uleiul de rapita, camelina, soia, floarea soarelui, sofranel, in, canepa, bumbac, arahide, dovleac, germenii de porumb, cocos, samburi de palmier, ricin, masline, ulei microalgal, unt de cacao, untura de porc, de peste, grasimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, in stare naturala (brute), purificate sau recuperate din deseuri, iar strat filtrant anorganic este selectat dintre bentonita, diatomita, sau silicagel.