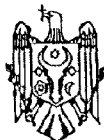




MD 4173 B1 2012.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4173** ⁽¹³⁾ **B1**
(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 INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2011 0015 (22) Data depozit: 2011.02.08	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 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 obținere a combustibilului biodiesel

(57) Rezumat:

1 Invenția se referă la tehnologia de obținere
a surselor alternative de combustibil ecologic
pur, și anume la un procedeu de obținere a
combustibilului biodiesel.

Procedeul, conform invenției, include
transesterificarea uleiurilor vegetale cu alcooli,
tratați în prealabil cu bază alcalină, la încăl-
zirea amestecului până la temperatura de
65...70°C și acțiunea cu ultrasunet cu frec-
vența de 15...25 kHz și intensitatea de
0,10...0,15 W/cm² timp de 1...2 ore, separarea
fazei glicerice inferioare și neutralizarea

2
fazei superioare. Totodată, în calitate de alcooli
se utilizează un amestec deshidratat de ulei de
fuzel și etanol în raport de (0,25...0,30) : 1.
5 Amestecul deshidratat de ulei de fuzel și etanol
se obține în două etape, la prima etapă se
efectuează cristalizarea apei prin congelare la
10 temperatura de -15...-25°C, iar la a doua etapă
amestecul se tratează cu sulfat de cupru
calcinat. Apoi cristalohidratul sulfatului de
15 cupru (CuSO₄·5H₂O) se supune regenerării
prin calcinare la temperatura de 150...250°C.

Revendicări: 3

MD 4173 B1 2012.06.30

(54) Process for the production of biodiesel fuel

(57) Abstract:

1 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/cm² during 1...2 hours, separation of the lower glycerin phase and neutralization of the upper phase. At the same

2 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 (CuSO₄·5H₂O) is subjected to regeneration by calcination at the temperature of 150...250°C.

Claims: 3

(54) Способ получения биодизельного топлива

(57) Реферат:

1 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/см² в течение 1...2 часов, сепарацию нижней глицериновой фазы и нейтрализацию верхней фазы. При этом, в качестве спиртов

2 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 (CuSO₄·5H₂O) подвергают регенерации путем прокаливания при температуре 150...250°C.

П. формулы: 3

Descriere:

Invenția se referă la tehnologia de obținere a surselor alternative de combustibil ecologic pur, și anume la un procedeu de obținere a combustibilului biodiesel.

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

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

În calitate de cea mai apropiată soluție servește procedeu de obținere a combustibilului biodiesel, care include obținerea esterilor alchilici ai acizilor grași prin transesterificarea catalitică a trigliceridelor uleiurilor vegetale la încălzirea amestecului până la 70...80°C și acțiunea cu ultrasunet cu frecvența de 20...50 kHz și intensitatea de 18...65 W/cm², urmată de neutralizarea reziduului de catalizator, spălarea în centrifugă a esterilor acizilor grași și separarea fazei inferioare glicerinice prin separarea gravitațională obișnuită. În calitate de alcooli sunt utilizați alcooli cu un număr mic de atomi de carbon (până la 5), iar în calitate de trigliceride sunt utilizate grăsimile animale sau vegetale, iar alcoolul este luat cu 2,4% mai mult decât cantitatea stoichiometrică [2].

20 Dezavantajele acestui procedeu sunt complexitatea lui, folosirea reactivilor puri și randamentul scăzut din cauza interacțiunii incomplete a reagenților, prin aceasta majorându-se cheltuielile de producție. Totodată, transesterificarea are loc la presiune ridicată și la frecvențe înalte ale ultrasunetului, ceea ce mărește semnificativ consumul de energie și prețul final al combustibilului obținut.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în creșterea randamentului prin eliminarea apei din amestecul de alcooli și intensificarea procesului de producere a biodieselului, reducerea prețului produsului obținut prin utilizarea în calitate de alcooli a deșeurilor de producție.

30 Problema se soluționează prin aceea că procedeu de obținere a combustibilului biodiesel include transesterificarea uleiurilor vegetale cu alcooli, tratați în prealabil cu bază alcalină, la încălzirea amestecului până la temperatura de 65...70°C și acțiunea cu ultrasunet cu frecvența de 15...25 kHz și intensitatea de 0,10...0,15 W/cm² timp de 1...2 ore, separarea fazei glicerinice inferioare și neutralizarea fazei superioare. Totodată, în calitate de alcooli se utilizează un amestec deshidratat de ulei de fuzei și etanol în raport de (0,25...0,30) : 1. Amestecul deshidratat de ulei de fuzei și 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. Apoi cristalohidratul sulfatului de cupru (CuSO₄·5H₂O) se supune regenerării prin calcinare la temperatura de 150...250°C pentru eliminarea apei de cristalizare.

45 Rezultatul tehnic al invenției este atins prin faptul că pentru obținerea combustibilului biodiesel se folosește ulei de fuzei – deșeu neutilizabil la întreprinderile care produc alcool, votcă și divin, obținut la ultima etapă a distilării fracționate a alcoolului etilic brut care se formează la fermentarea materialelor vinicole și materiei prime cu conținut de amidon, inclusiv a diferitor tipuri de cereale. Cantitatea de deșeu 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 fuzei, care conține, % vol.:

	alcool izoamilic, C ₅ H ₁₁ OH	45...65
50	alcool izobutlic, (CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	15...25
	alcool n-butlic, CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0,5...2
	alcool n-propilic, CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	2...15
	alcool etilic, C ₂ H ₅ OH	3...15
	apă	8...15.

55 Etanolul este un produs tehnic obținut la distilarea materiei prime fermentate cu conținut de amidon sau cu conținut de zahăr. La producerea combustibilului biodiesel apa este un component nedorit, care micșorează randamentul produsului finit. De aceea

este important procesul de deshidratare a alcoolilor care sunt utilizați în tehnologia producerii combustibilului biodiesel.

Creșterea randamentului combustibilului biodiesel prin eliminarea apei din alcooli este realizată prin cristalizarea apei la congelare, luând în considerare diferența dintre punctele de îngheț al alcoolilor și apei, temperatura optimă a procesului fiind de -15...-25°C. În așa mod, temperatura de îngheț a soluției de etanol de 73...75% se află în intervalul -70...-75°C, iar a diferitor izomeri ai alcoolilor amilic, butilic și propilic din componența uleiului de fuzel este în intervalul -79...-117°C. La această etapă are loc eliminarea apei până la conținutul 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 și formarea cristalohidratului stabil cu formula generală $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ca rezultat se obțin alcooli anhidri.

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

Procesul de alcooliză se efectuează în prezența unui catalizator, cum ar fi alcoolatul de potasiu sau de sodiu, care se formează în soluțiile de alcooli după reacția reversibilă: $\text{ROH} + \text{K}(\text{Na})\text{OH} \leftrightarrow \text{ROK}(\text{Na}) + \text{H}_2\text{O}$, unde R sunt grupe alchil ale alcoolilor. De aceea pentru alcooliza grăsimilor cu alcooli poate fi utilizată în loc de o bază alcalină soluție de alcoolat de potasiu sau de sodiu, pregătită în prealabil.

Intensificarea procesului de obținere a esterilor alchilici ai acizilor grași prin metoda de transesterificare cu un randament sporit al produsului final se realizează la o temperatură de 65...70°C și acțiunea cu ultrasunet cu frecvența de 15...25 kHz și intensitatea de 0,10...0,15 W/cm². 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 și cavitația volumică activă, care asigură decurgerea simultană a mai multor procese fizice, fizico-chimice și chimice, care măresc eficacitatea și intensitatea reacțiilor de transesterificare. În cazul în care frecvența undelor este de 15...25 kHz, presiunea acustică înaltă este distribuită pe o distanță de 10...15 cm de la sursa de iradiere, în această zonă procesul decurge cel mai eficient. Odată cu creșterea frecvenței zona presiunii înalte se extinde, dar intensitatea procesului de tratare a mediului lichid se reduce din cauza scăderii amplitudinii vibrațiilor.

Pentru realizarea procesului de tratare cu ultrasunet poate fi aplicat generatorul ultrasonic cu traductor magnetostrictiv, de exemplu, V3Г-2,5, cu consum și putere de ieșire de 5,5 si, respectiv, 2,7 kW, cu o frecvență de 18...22 kHz a vibrațiilor ultrasonice, tipul de traductor – ПМС-6М sau alte dispozitive fabricate industrial.

Astfel se asigură creșterea randamentului de producere prin eliminarea apei din amestecul de alcooli, intensificarea procesului de producere a combustibilului biodiesel prin tratarea cu ultrasunet și reducerea costului produsului obținut prin utilizarea deșeurilor neutilizabile – uleiul de fuzel.

Exemplu de realizare a invenției

În reactorul termostatat cu un volum de 5 litri, echipat cu un emițător ultrasonic, de tipul „Ультратон МС-2000М”, care asigură frecvența vibrațiilor ultrasonice de 18 kHz, intensitatea de 0,15 W/cm² și presiunea sunetului la distanța de 150 mm de 80 dB, se introduc 3,54 kg de ulei de floarea-soarelui obținut prin presare, care se încălzește la agitare până la 65°C.

Într-un recipient separat se prepară un amestec de ulei de fuzel și 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 apă cristalizată, amestecul de alcooli se tratează cu sulfat de cupru calcinat cu separarea ulterioară a cristalohidratului de sulfat de cupru prin procesul de sedimentare și filtrare a produselor. Apoi, treptat, în 610 ml de alcooli deshidratați se adaugă timp de 20 min 56,4 g de KOH până la dizolvarea completă a KOH în alcooli. Reactivul obținut se adaugă în uleiul de floarea-soarelui încălzit și agitat minuțios acționând cu ultrasunet timp de 1 oră. În așa mod are loc reacția de transesterificare a uleiului de floarea-soarelui cu amestecul de alcooli în prezența catalizatorului. Amestecul se toarnă într-un vas de decantare și 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 nereacționat și reziduu de catalizator se separă.

- 5 Faza superioară a esterilor cu $\text{pH}=11,2$ se neutralizează de reziduu de catalizator cu soluție de acid acetic de 7% până la un pH de 6,95. Ca rezultat s-au obținut 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, $^{\circ}\text{C}_{\text{max}}$ (GOST 20287-91)	-15
10	Punctul de aprindere în recipiente închise, $^{\circ}\text{C}_{\text{min}}$ (GOST 6356-75)	162
	Densitatea la 20°C , kg/m^3 , max. (GOST 3900-85)	920.

15

(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 alcoolii, tratați în prealabil cu bază alcalină, la încălzirea amestecului și acțiunea cu ultrasunet, separarea fazei glicerinice inferioare și neutralizarea fazei superioare, **caracterizat prin aceea că** în calitate de alcoolii se utilizează un amestec deshidratat de ulei de fuzel, format ca deșeu la distilarea fracționată a produselor de fermentare a amidonului conținut în materia primă și etanol în raport de (0,25...0,30) : 1, iar transesterificarea se efectuează la temperatura de $65...70^{\circ}\text{C}$ și acțiunea cu ultrasunet cu frecvența de 15...25 kHz și 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 și etanol se obține în două etape, la prima etapă se efectuează cristalizarea apei prin congelare la temperatura de $-15...-25^{\circ}\text{C}$, 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 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) se supune regenerării prin calcinare la temperatura de $150...250^{\circ}\text{C}$ pentru eliminarea apei de cristalizare.

Șef Secție:

IUSTIN Viorel

Examinator:

LEVITCHI Svetlana

Redactor:

LOZOVANU Maria

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 și 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 grași”, „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, «эфирь жирных кислот», «переэтерификация триглицеридов», «растительные масла», «сивушные масла», ультразвук		
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate		
VI. Documente considerate a fi relevante		
Categorie*	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 definește 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 evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi 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 fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași 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 aceeași familie de brevete
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate		L – document citat cu alte scopuri
Data finalizării documentării 2012.04.17		
Examinator LEVIȚCHI Svetlana		