



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **12/06/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2017** BOPI nr. **10/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2015 BOPI nr. **10/2015**

(73) Titular:
• **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.Cc 6, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2010/113011 A2; RO 109328 B1

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

Examinator: **ing. ANCA MARINA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și
motivată, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de
invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii
hotărârii de acordare a acesteia

RO 130618 B1

RO 130618 B1

Invenția se referă la un catalizator pentru obținerea biodieselului, biocarburant pentru motoare diesel, pe bază de esteri metilici ai acizilor grași, rezultați prin procesarea chimică a materiilor grase, și la un procedeu pentru obținerea acestui catalizator.

Se cunosc numeroase procedee de obținere a esterilor alchilici ai acizilor grași, prin transesterificarea trigliceridelor conținute în materiile grase de origine vegetală sau animală, cu un alcool inferior, de preferință metanol, în prezența unor sisteme catalitice omogene de tip acid sau alcalin, ori heterogene.

RO 109328 descrie un procedeu pentru obținerea esterilor metilici ai acizilor grași prin metanoliza grăsimilor și uleiurilor vegetale în cataliza bazică, heterogenă, în sistem lichid-solid, în prezența CaO activat drept catalizator, la temperaturi de 65...85°C și presiuni de 1...2 atm, la rapoarte gravimetrice metanol/materie grasă de 0,5...2/1, timpi de reacție de 1...3 h, urmată de filtrarea catalizatorului, distilarea excesului de metanol, separarea prin decantare a esterilor metilici de glicerină și purificarea esterilor metilici prin centrifugare.

Procedeul prezintă dezavantaje legate de utilizarea CaO drept catalizator, care este sensibil la umiditate și carbonatare în prezența de CO₂ atmosferic. În plus, nu se prezintă nicio informație legată de CaO "activat" utilizat.

RO 123178 descrie un procedeu de obținere a biocarburantului diesel din deșeuri cu conținut de grăsimi și proteine, prin procesarea în mai multe etape a acestora. În prima etapă, deșeurile se tratează cu un acid mineral de concentrație 30...50%, în proporție de 3...10% în greutate față de deșeuri, la temperaturi de 80...100°C, rezultând o suspensie care se extrage cu biodiesel brut obținut din uleiuri vegetale. Se separă prin decantare o suspensie proteinică, valorificabilă după operații adecvate de procesare, de soluția de materii grase rezultată. Se îndepărtează apa prin distilare la vid, apoi soluția respectivă se tratează cu o soluție metanolică de hidroxid alcalin, la temperaturi de 20...70°C. După terminarea procesului de metanoliză, se separă prin decantare glicerina brută de biocombustibilul brut, care se supune purificării prin spălare cu o soluție apoasă de glicerină, rezultată din glicerina anterior separată în proces, purificată în prealabil. Se îndepărtează volatilele prin distilare la vid, iar în final, biocombustibilul se filtrează printr-un strat granular. Biodieselul astfel obținut îndeplinește cerințele calitative, conform standardului EN 14214.

Procedeul prezintă dezavantaje datorită utilizării unor amestecuri de glicerină-apă pentru purificarea esterilor metilici brute, ceea ce poate conduce la probleme legate de ape reziduale.

US 5525126 descrie un procedeu de producere a esterilor alchilici din materii grase conținând cel puțin 40% acizi grași liberi, utilizând un singur tip de catalizator heterogen, fără a se produce săpunuri. Procesul conține etapele de amestecare a materiei grase cu un alcool și un catalizator format dintr-un amestec de acetat de calciu și acetat de bariu în raport de 3:1, încălzirea amestecului de reacție la 200...220°C, la o presiune de cel puțin 400 psi, și separarea glicerinei de esterii alchilici.

Procedeul prezintă dezavantaje legate de conducerea reacțiilor la temperatură mare și presiune foarte ridicată, tehnologia fiind astfel neeconomică.

Se cunosc numeroase procedee de preparare a catalizatorilor heterogeni în vederea utilizării acestora în procese de transesterificare a trigliceridelor acizilor grași.

WO 2010113011 descrie o compoziție de catalizator pentru obținerea biodieselului, pe bază de oxid de calciu, din deșeuri naturale calcinate, formate din cochilii de scoici și coji de ouă în rapoarte care variază de la 90:10 până la 10:90, catalizatorul având suprafața specifică de 50...200 m²/g. Procedeul de obținere a compoziției de catalizator mai sus menționate cuprinde: a) spălarea și uscarea cochiliilor de scoici, urmată de măcinare și de cernere; b) calcinarea acestora; c) spălarea și uscarea cojilor de ouă, urmate de măcinare și de cernere; d) calcinarea acestora; e) măcinarea fină și omogenizarea compoziției formate din cochilii de scoici și coji de ouă; f) calcinarea materialului după amestecarea cu alți ingrediente

RO 130618 B1

(de exemplu oxid de aluminiu) și transformarea în granule prin extrudare, într-un cuptor la temperaturi de 750...1000°C, timp de 3...12 h. Procedeul de producere a biodieselului prin reacția dintre trigliceride conținând 0...5% acizi grași liberi și 10...10000 ppm apă împreună cu un alcool, în prezența catalizatorului mai sus prezentat, este condus la presiuni variind între presiunea atmosferică și 90 bar, preferabil între 3 și 15 bar, cu rapoarte molare între alcool:ulei în intervalul 20:1, preferabil 5:1.

Procedeul prezintă dezavantaje legate de conducerea transesterificării la presiune.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este simplificarea procedeeului de sinteză-purificare, prin producerea și utilizarea unor catalizatori heterogeni relativ ieftini și prin conducerea operațiilor la presiune atmosferică și temperaturi scăzute.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior, prin aceea că grăsimile, alese dintre uleiul de rapiță, camelină, soia, floarea-soarelui, șofrănel, in, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germenii de porumb, cocos, sămburi de palmier, ricin, măsline, ulei microalgal, unt de cacao, untură de porc, de pește, grăsimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, în stare brută, purificate sau recuperate din deșeuri, se tratează cu metanol proaspăt sau recuperat de la șarjele anterioare, în proporție de 21,2...34,1% în greutate față de grăsime, 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 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ca}$, cu o concentrație 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 o temperatură de 100°C, timp de 30 min, se ridică temperatura suspensiei formate până începe distilarea unui 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; distilarea azeotropică se continuă timp de 4...6 h, până când nu se mai separă apa, 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 șarjele anterioare, în proporție de 5...7% în greutate față de grăsime, la temperaturi de 66...68°C, timp de 60...90 min, 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 șarjele 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 min, catalizatorul se îndepărtează, 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 bentonită, diatomită, 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 deșeuri;

- produce și utilizează în proces catalizatori heterogeni, cu rezistență mărită 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.

RO 130618 B1

Se dau, în continuare, 6 exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric, pâlnie de picurare, termometru, calotă încălzită electric, dispozitiv Dean-Stark pentru separarea apei, asamblat cu un condensator răcitor, se introduc 600 g toluen. Se pornește agitarea și se introduc în balon 224 g oxid de calciu. Se pornește încălzirea și, la atingerea temperaturii de 100°C, se introduc sub agitare, peste amestecul din balon, 496 g etilenglicol prin picurare, în timp de 30 min. Se continuă încălzirea, iar la atingerea temperaturii de 103°C, începe distilarea unui amestec azeotrop apă-toluen. Apa se separă în dispozitivul Dean-Stark, fiind eliminată pe la partea inferioară a acestuia, iar toluenul separat la partea superioară este reintrodus în balon. După un timp de reacție de 4 h, s-au separat 73 g distilat apos. Se înlocuiește dispozitivul Dean-Stark cu un condensator răcitor descendent prevăzut cu un balon colector. Se îndepărtează toluenul prin distilare la vid, în balon rămânând 646 g etilenglicolat de calciu sub formă de pulbere, având formula $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ca}$ și concentrația de 96,43% (conform analizei elementale).

Exemplul 2

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric, pâlnie de picurare, termometru, calotă încălzită electric, dispozitiv Dean-Stark pentru separarea apei, asamblat cu un condensator răcitor, se introduc 800 g toluen. Se pornește agitarea și se introduc în balon 224 g oxid de calciu. Se pornește încălzirea și, la atingerea temperaturii de 100°C, se introduc sub agitare peste amestecul din balon, 848 g dietilenglicol prin picurare, în timp de 30 min. Se continuă încălzirea, iar la atingerea temperaturii de 103°C, începe distilarea unui amestec azeotrop apă-toluen. Apa se separă în dispozitivul Dean-Stark fiind eliminată pe la partea inferioară a acestuia, iar toluenul separat la partea superioară este reintrodus în balon. După un timp de reacție de 6 h s-au separat 71 g distilat apos. Se înlocuiește dispozitivul Dean-Stark cu un condensator răcitor descendent prevăzut cu un balon colector. Se îndepărtează toluenul prin distilare la vid, în balon rămânând 998 g dietilenglicolat de calciu sub formă de pulbere, având formula $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ca}$ și concentrația de 93,81% (conform analizei elementale).

Exemplul 3

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, baie de ulei încălzită electric și condensator, se introduc 1000 g ulei de rapiță, cu indicele de saponificare 185,45 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,45 mg KOH/g, și conținut de apă de 0,07%, împreună cu 212 g metanol și 50 g etilenglicolat de calciu, obținut conform exemplului 1. Se pornește agitarea și încălzirea. Se menține masa de reacție sub agitare la 66...68°C, timp de 60 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se separă, prin decantare, 173 g glicerină de concentrație 51,36% de esterii metilici ai acizilor grași, care se reintroduc în balon împreună cu etilenglicolat de calciu anterior separat prin filtrare și 64 g metanol. Se menține masa de reacție sub agitare la 66...68°C, timp de 60 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se îndepărtează excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică și apoi la vid. Se separă, prin decantare, 8,4 g glicerină 95,43% de esterii metilici ai acizilor grași, care se filtrează printr-un strat filtrant de diatomită. Se obțin 954 g esterii metilici ai acizilor grași cu caracteristicile conform tabelului, care îndeplinesc cerințele calitative de biodiesel, conform standardului EN 14214.

Exemplul 4

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, baie de ulei încălzită electric și 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, și conținut de apă de 0,05%, împreună cu 289 g metanol și 70 g dietilenglicolat de calciu, obținut conform exemplului 2. Se pornește agitarea și încălzirea. Se menține masa

RO 130618 B1

de reacție sub agitare la 66...68°C, timp de 90 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se separă, prin decantare, 237,4 g glicerină de concentrație 40,23% de esterii metilici ai acizilor grași, care se reintroduc în balon împreună cu catalizatorul anterior separat prin filtrare și 87 g metanol recuperat de la șarjele anterioare. Se menține masa de reacție sub agitare la 66...68°C, timp de 90 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se îndepărtează excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică și apoi la vid. Se separă, prin decantare, 12,3 g glicerină 94,29% de esterii metilici ai acizilor grași, care se filtrează printr-un strat filtrant de silicagel. Se obțin 963 g esterii metilici ai acizilor grași cu caracteristicile conform tabelului, care îndeplinesc cerințele calitative de biodiesel, conform standardului EN 14214.

Exemplul 5

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, baie de ulei încălzită electric și condensator, se introduc 1000 g ulei rezidual colectat din unități de alimentație publică de tip fast food, cu indicele de saponificare 199,21 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,72 mg KOH/g, și conținut de apă de 0,08%, împreună cu 341 g metanol recuperat de la șarjele anterioare și 60 g etilenglicolat de calciu, obținut conform exemplului 1, dar recuperat de la șarje anterioare. Se pornește agitarea și încălzirea. Se menține masa de reacție sub agitare la 66...68°C, timp de 90 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se separă, prin decantare, 284 g glicerină de concentrație 34,72% de esterii metilici ai acizilor grași, care se reintroduc în balon împreună cu catalizatorul anterior separat prin filtrare și 68 g metanol recuperat de la șarjele anterioare. Se menține masa de reacție sub agitare la 66...68°C, timp de 60 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se îndepărtează excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică și apoi la vid. Se separă, prin decantare, 12,3 g glicerină 93,35% de esterii metilici ai acizilor grași, care se filtrează printr-un strat filtrant de bentonită. Se obțin 941 g esterii metilici ai acizilor grași cu caracteristicile conform tabelului 1, care îndeplinesc cerințele calitative de biodiesel, conform standardului EN 14214.

Exemplul 6

Se respectă procedeul descris în exemplul 3, 4 sau 5, înlocuindu-se uleiul de rapiță, de palmier sau uleiul rezidual, cu uleiuri de soia, floarea soarelui, camelină, șofrănel, in, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germenii de porumb, cocos, sămburi de palmier, ricin, măsline, unt de cacao, untură de porc, de pește, grăsimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, în stare naturală (brute), purificate sau recuperate din deșeuri. Randamentele și caracteristicile produselor astfel obținute se încadrează în limitele valorilor prezentate în exemplele de mai sus.

Caracteristicile esterilor metilici ai acizilor grași

Nr.	Caracteristici	Exemplul 3	Exemplul 4	Exemplul 5
1	Conținut de esterii metilici, % (g)	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	Conținut de apă, % (mg/kg)	45	32	67
5	Conținut de metanol, % (g)	0,12	0,15	0,17
6	Conținut de monogliceride, % (g)	0,67	0,61	0,58
7	Conținut de digliceride, % (g)	0,14	0,17	0,12
8	Conținut de trigliceride, % (g)	0,17	0,14	0,19
9	Conținut de glicerină liberă, % (g)	0,011	0,014	0,015
10	Conținut metale (Ca + Mg), mg/kg	3,68	2,95	3,84

Revendicări

1. Catalizator bazic heterogen pentru obținerea biodieselului pe bază de esteri metilici ai acizilor grași, **caracterizat prin aceea că** 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 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})_2\text{Ca}$, cu o concentrație de 93,81...96,43%.

2. Procedeu pentru obținerea catalizatorului bazic heterogen, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** se tratează oxidul de calciu suspendat în toluen cu etilenglicol sau dietilenglicol într-un raport molar de 1:2, la o temperatură de 100°C, timp de 30 min, se încălzește amestecul de reacție până la începerea distilării amestecului azeotrop heterogen apă-toluen, după care se îndepărtează apa, toluenul se recirculă, apoi este îndepărtat prin distilare în vid, și rezultă un catalizator bazic heterogen cu structură de etilenglicolat de calciu sau dietilenglicolat de calciu.

3. Procedeu pentru obținerea biodieselului pe bază de esteri metilici ai acizilor grași, prin metanoliză în două etape, cu utilizarea catalizatorului definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** se tratează grăsimile cu metanol proaspăt sau recuperat, în proporție de 21,2...34,1% în greutate față de grăsime, în prezența a 5...7% în greutate față de grăsime de catalizator bazic heterogen proaspăt sau recuperat, la o temperatură de 66...68°C, timp de 60...90 min, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separă glicerina prin decantare sau centrifugare de esterii metilici ai acizilor grași, care se tratează în continuare cu 20...30% în greutate față de metanolul inițial, metanol proaspăt sau recuperat, în prezența catalizatorului bazic heterogen anterior recuperat, la o temperatură de 66...68°C, timp de 60...90 min, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se îndepărtează excesul de metanol prin distilare la presiune atmosferică și apoi la vid, se separă glicerina, prin decantare sau centrifugare, de esterii metilici ai acizilor grași care se filtrează pe un strat filtrant anorganic.

4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** grăsimile sunt alese dintre uleiul de rapiță, camelină, soia, floarea-soarelui, șofrănel, in, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germeni de porumb, cocos, sâmburi de palmier, ricin, măsline, ulei microalgal, unt de cacao, untură de porc, de pește, grăsimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, în stare brută, purificate sau recuperate din deșeuri, și stratul filtrant anorganic este selectat dintre bentonită, diatomită, sau silicagel.

