



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00601**

(22) Data de depozit: **12.07.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.08.2013** BOPI nr. **8/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.01.2012 BOPI nr. **1/2012**

(73) Titular:
• **INCDO-INOE 2000 - FILIALA INSTITUTUL
DE CERCETĂRI PENTRU
INSTRUMENTAȚIE ANALITICĂ,
STR.DONATH NR.67, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO**

(72) Inventatori:
• **VĂRĂTICEANU CERASEL,
STR.AVRAM IANCU NR.10, TURDA, CJ,
RO;**

• **ABRAHAM BELA, BD.EROILOR NR.3,
AP.12, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **CHINTOANU MIRCEA,
BD.21 DECEMBRIE 1989 NR.133, AP.99,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **MATHE ALEXANDRU, STR.DÂMBOVIȚEI
NR.47, AP.33, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **GOG ADRIANA, STR.FLORILOR NR.184,
BL.C 5, AP.51, COMUNA FLOREȘTI, CJ,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 121991 B1; RO a 2006 01016 A0

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI COMBUSTIBIL PENTRU
MOTOARE TIP DIESEL**



RO 127018 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui combustibil pentru motoare tip
diesel, din uleiul vegetal crud.

3 În străinătate, există instalații industriale de transesterificare, bazate pe cataliza
bazică, descrise de invențiile **DE 3932514** sau **DE 4209779**. Alte tehnologii de obținere,
5 destinate unor instalații de capacitate mai redusă, sunt prezentate în invențiile **AT 3 86222**,
AT 397966, **AT 387399**, **DE 3727981**, **DE 3020612**, **DE 3107318**, **WO 92/00268** sau
7 **US 6538146**. Toate metodele descrise de aceste brevete se bazează pe reacția de trans-
esterificare în două trepte și cu utilizarea unor cantități însemnate de apă (circa 20% din
9 volumul uleiului procesat) necesară pentru etapa de spălare - purificare biocombustibil.

11 În țară, nu s-a elaborat o tehnologie de obținere a monometilesterilor din ulei vegetal
crud de soia prin transesterificare într-o singură etapă cu metanol și cataliză bazică folosind
hidroxid de sodiu și care să asigure purificarea biocombustibilului într-o singură etapă cu
13 doar 4% apă față de volumul uleiului procesat.

15 Se cunosc, totuși, procedee de obținere a combustibilului de tip diesel. Astfel, în
brevetul **RO 121991 B1**, este prezentat un procedeu și o instalație de obținere a combusti-
bilului biodiesel. Procedeu constă în aceea că uleiurile brute sunt încălzite la temperatura
17 de 38...42°C, se adaugă o soluție alcoolică de catalizator, în proporție de 18...22% față de
ulei, urmează reacția de transesterificare la temperatura de 45...50°C, separarea gravime-
19 trică a glicerinei brute, urmată de rectificarea excesului de alcool și a glicerinei tehnice, purifi-
carea biodieselului prin tratarea acestuia succesiv, cu o soluție apoasă de acid fosforic,
21 soluție apoasă de amoniac, și o spălare finală, cu apă dublu demineralizată, se adaugă în
masa lichidului antioxidant N-izopropil-N-fenil-p-fenilen diamină și produsul final obținut este
23 supus filtrării la rece, la temperaturi sub 20...25°C. În cererea de brevet de invenție a **2006**
01016 A0, se prezintă un procedeu de obținere a esterilor acizilor grași cu puritate ridicată,
25 utilizați drept combustibil pentru motoare diesel. Procedeu constă în transesterificarea
uleiurilor vegetale, cum ar fi uleiul de soia, rapiță, palmier, floarea soarelui, cu alcool metilic,
27 în prezență de metoxid de sodiu, la o temperatură cuprinsă între 55 și 72°C, timp de 2 h,
urmată de îndepărtarea excesului de metanol, prin distilare la 110°C, și a glicerinei, prin
29 decantare, după care masa de reacție se spală cu apă, se decantează și se filtrează,
obținându-se esterii metilici ai acizilor grași, cu un indice de aciditate mai mic de 0,5 mg
31 NaOH/g, un conținut de cenușă mai mic de 0,05%, un conținut de metanol mai mic de 0,2%
și un conținut de glicerină mai mic de 0,15%.

33 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unor etape de
procedeu, astfel încât produsul obținut să prezinte caracteristici tehnice de combustibil.

35 Procedeu de obținere a unui combustibil pentru motoare tip diesel, conform invenției,
constă în aceea că se transesterifică ulei de soia cu 14...17% alcool metilic, raportat la
37 volumul uleiului, se adaugă catalizatorul bazic, obținut prin dizolvarea unei cantități de
hidroxid de sodiu, calculată cu formula $m = [0,006 \times V_{\text{ulei}} (\text{cm}^3) \times d_{\text{ulei}} (\text{g/cm}^3)] \text{ g NaOH}$ în
39 alcool metilic, se amestecă timp de 55...65 min, la o temperatură de 58...62°C, se menține
în repaus timp de 60 min, după care se separă glicerina brută, combustibilul brut obținut se
41 amestecă cu apă și se agită timp de 55...65 min, la o temperatură de 40...60°C, se menține
în repaus timp de 60 min, după care se separă de apa alcalină, se amestecă cu o cantitate de
43 1% silicat de magneziu, raportat la masa inițială de ulei folosit, se menține sub agitare timp
de 15 min, după care produsul rezultat este supus filtrării, rezultând un combustibil purificat.

45 Invenția prezintă următoarele avantaje:

47 - scăderea cheltuielilor, direct și indirect productive, producătorului, legate de con-
sumul de apă și evacuarea apelor industriale uzate. Apele de proces, provenite din instala-
țiile de biodiesel, nu pot fi eliminate în mediu sau în rețeaua de canalizare din cauza conți-

nutului de esteri, gliceride, al pH-ului ridicat etc. Costurile de tratare (sau colectare de către firme specializate) a apelor provenite de la instalațiile de obținere a biodieselului au o pondere importantă în cheltuielile indirect productive ale firmelor;	1
- reducerea cu circa 20% a ciclului de timp aferent șarjei de biodiesel, prin reducerea timpului de decantare a apei de spălare, prin viteza superioară de adsorbție pe silicatul de magneziu, comparativ cu clorura de calciu sau silicagel, utilizate în mod clasic și prin utilizarea unei singure faze de filtrare;	3
- posibilitatea de eliminare, ca gunoi menajer, a filtratului de silicat de magneziu, saturat cu urme de metanol, glicerol, apă și esteri.	5
Figurile din cadrul descrierii prezentei invenții reprezintă:	7
- în fig. 1, se prezintă reacția de transesterificare;	9
- fig. 2, se prezintă schema procesului tehnologic de obținere a biocombustibilului de tip diesel din ulei vegetal crud de soia.	11
Scopul prezentei invenții este obținerea unui combustibil tip diesel cu caracteristici conforme standardului EN 14214, din ulei vegetal de soia, rezultat în procesul de obținere a texturatului proteic de soia, printr-o reacție de transesterificare cu metanol, în cataliză bazică cu hidroxid de sodiu, în condițiile reducerii la circa o treime a cantității apei de proces, necesară purificării combustibilului. Această reducere semnificativă a apei de proces folosită este posibilă prin utilizarea ca agent adsorbant a silicatlui de magneziu.	13
Prin reacția de transesterificare a uleiurilor vegetale - gliceridele acizilor grași cu număr par de atomi de carbon - cu alcool metilic, se obține un amestec de monometilesteri ai acizilor grași și glicerina (fig. 1). Conform stoichiometriei reacției, 1 mol de glicerină reacționează cu 3 moli de alcool metilic. Pentru favorizarea deplasării echilibrului reacției spre formarea monometilesterilor, se folosește un exces de 40% alcool. Reacția este catalizată atât de acizi, cât și de baze, viteza reacției fiind mult mai mare în cazul catalizei bazice. În general, cantitatea de catalizator bazic (hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu) este 1% din greutatea uleiului supus transesterificării. La această cantitate, se mai adaugă cantitatea de hidroxid necesar neutralizării acidității libere a uleiului. Cantitatea de hidroxid necesară se calculează prin înmulțirea cifrei de aciditate cu masa uleiului supus transesterificării.	15
Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, pentru 1 l ulei de soia crud.	17
La 1 l ulei ($d = 0,92 \text{ g/cm}^3$) încălzit la $58...62^\circ\text{C}$, se adaugă, sub agitare, 140...170 ml alcool metilic absolut. Se continuă agitarea timp de 55...65 min.	19
Se prepară catalizatorul bazic, dizolvând, în 140...170 ml alcool metilic, „m” g hidroxid de sodiu. Cantitatea de hidroxid de sodiu se calculează conform ecuației 1, de mai jos:	21
$m = \left[0,005 \times V_{ulei} (\text{cm}^3) \times d_{ulei} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) + V_{acid} (\text{cm}^3) \times d_{aciditate} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \right] \text{ g NaOH} \quad (1)$	
Se adaugă sub agitare volumul măsurat de catalizator și se menține agitarea și temperatura de $58...62^\circ\text{C}$, timp de 55...65 min.	23
După 60 min de repaus, se separă glicerina de biodieselul brut.	25
Pentru purificare, se amestecă biodieselul brut cu 40 ml apă, iar amestecul se reîncălzește la $40...60^\circ\text{C}$, sub agitare continuă, timp de 55...65 min.	27
După 60 min de repaus, se separă biodieselul brut de apă de spălare (care conține metanol nereacționat și săpunuri).	29
Se cântăresc 1%, respectiv, 9,2 g magnesol (silicat artificial de magneziu), care se amestecă sub agitare, timp de 15 min, cu biodieselul brut.	31
Se filtrează și se obține biodieselul purificat. Reziduurile rezultate se depozitează în pungi de polietilenă.	33

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unui combustibil pentru motoare tip diesel, **caracterizat prin aceea că** se transesterifică ulei de soia cu 14... 17% alcool metilic, raportat la volumul uleiului de soia, se adaugă catalizatorul bazic, obținut prin dizolvarea unei cantități de hidroxid de sodiu, calculată cu formula $m = [0,006 \times V_{\text{ulei}} (\text{cm}^3) \times d_{\text{ulei}} (\text{g/cm}^3)]$ g NaOH în alcool metilic, se amestecă timp de 55...65 min, la o temperatură de 58...62°C, se menține în repaus timp de 60 min, după care se separă glicerina brută, combustibilul brut obținut se amestecă cu apă și se agită timp de 55...65 min, la o temperatură de 40...60°C, se menține în repaus timp de 60 min, după care se separă de apa alcalină, se amestecă cu o cantitate de 1% silicat de magneziu, raportat la masa inițială de ulei de soia folosit, se menține sub agitare timp de 15 min, după care produsul rezultat este supus filtrării, rezultând un combustibil purificat.

11

(51) Int.Cl.

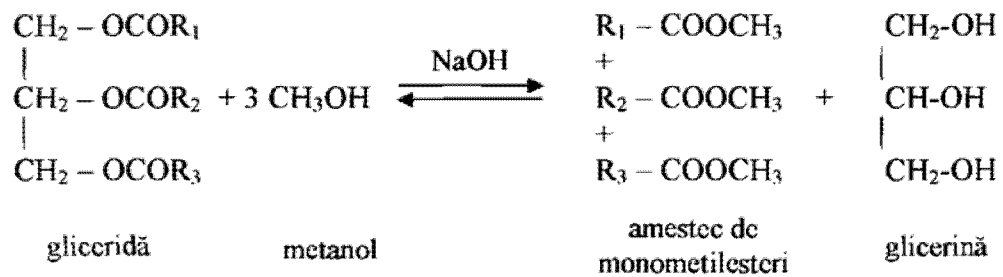
C10L 1/02 (2006.01);**C11B 3/06** (2006.01)

Fig. 1

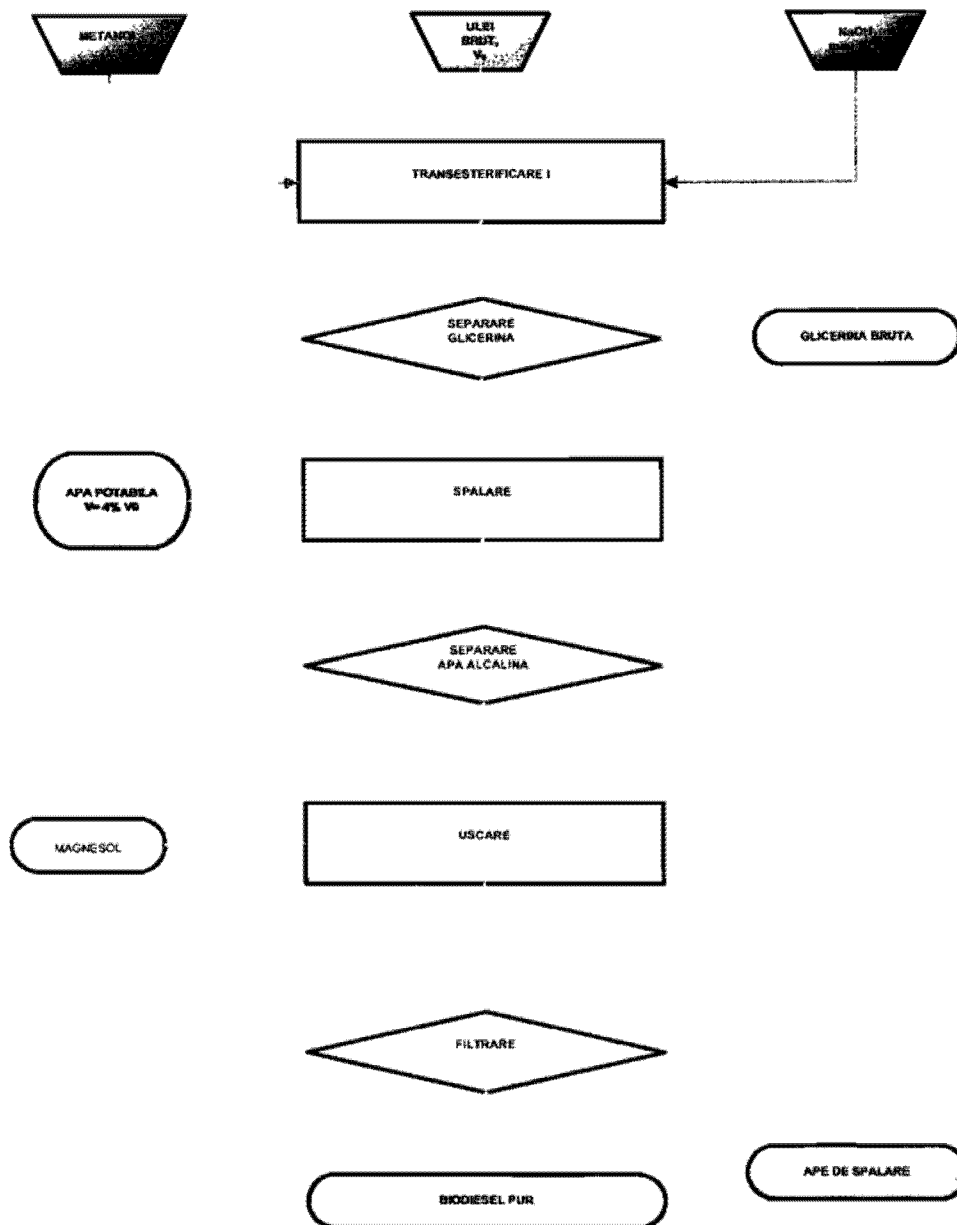


Fig. 2

