



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00905**

(22) Data de depozit: **20.11.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2011** BOPI nr. **5/2011**

(41) Data publicării cererii:  
**28.05.2010** BOPI nr. **5/2010**

(73) Titular:  
• **ANDREI MARIAN, ȘOS. COLENTINA**  
**NR. 87, BL. 87, SC. A, ET.5, AP. 22,**  
**SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **ANDREI MARIAN, ȘOS. COLENTINA**  
**NR. 87, BL. 87, SC. A, ET.5, AP. 22,**  
**SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**WO 2008/008042 A1; RO 121991 B1**

(54) **PROCEDEU PENTRU PURIFICAREA BIODIESELULUI  
OBȚINUT PRIN TRANSESTERIFICAREA TRIGLICERIDELOR  
ÎN CĂTALIZA BAZICĂ**



# RO 125428 B1

1            Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru purificarea biodieselului obținut prin  
transesterificarea trigliceridelor cu alcooli inferiori, folosind drept catalizator hidroxidul/  
3            alcoxidul de sodiu/potasiu.

5            Operațiile de purificare sunt necesare pentru a aduce caracteristicile biodieselului în  
limitele de calitate înscrise în standarde, în vederea utilizării lui drept carburant în motoarele  
cu ardere internă și aprindere prin compresie.

7            Procedeu face parte din domeniul proceselor de separare.

9            În literatura de specialitate sunt prezentate mai multe căi de purificare a biodieselului  
obținut prin metoda specificată mai înainte. Astfel, cea mai comună cale de purificare are  
următoarele etape: separarea metil/etil esterului de glicerină prin decantare, recuperarea  
11            metanolului nereacționat, spălarea cu apă a biodieselului de urmele de catalizator și alte  
produse nedorite (săpunuri, glicerină etc.), uscarea și filtrarea (www.Journeytoforever.org,  
13            www.biodiesel.org - Biodiesel Production and Quality, National Biodiesel Board, USA).

15            Unul dintre procedeele de purificare constă în diluarea cu 15% apă a fazei glicerinice  
separate după transesterificare și reamestecarea acesteia cu biodieselul, urmată de o nouă  
separare a fazelor. Această operație este urmată de o primă spălare cu apă pulverizată în  
17            vasul care conține biodieselul. Picăturile de apă ce traversează stratul de produs rețin  
impuritățile. Operația durează 20...30 h. Altă metodă de spălare folosește contactarea fazelor  
19            prin barbotare de aer fin dispersat. După o astfel de spălare cu agitare redusă, poate urma  
o alta în care agitarea se poate face mecanic prin intermediul unui agitator cu viteza de  
21            50...70 rot/min, prevăzut cu două palete (câte una în fiecare fază) care imprimă lichidelor o  
mișcare ascendentă (Charles Peterson și alții, "Ethyl Ester Process Scale - up and  
23            Biodegradability of Biodiesel" FINAL REPORT, No. 303, Nov. 1996, U.S. Dep. of Agriculture,  
Cooperative State Research Service, Cooperative Agreement No.93 - COOP - 1 - 8627,  
25            Univ. of Idaho, College of Agriculture).

27            Asemănător, în cadrul unei instalații pilot, pentru purificarea biodieselului s-a folosit  
spălarea cu apă pulverizată într-un rezervor ce conținea esterul. Testele au arătat că apa  
încălzită la 60°C este mai eficientă pentru îndepărtarea săpunurilor și glicerinei. Spălarea a  
29            fost făcută de șase ori, în fiecare treaptă timp de 30 min și cu o cantitate de apă  
reprezentând 50% din volumul de ester, pentru a asigura specificația de 0,02% glicerină în  
31            biodiesel (Mustafa Canakci, Jon Van Gerpen, "A Pilot Plant to Produce Biodiesel from High  
Free Fatty Acid Feedstocks" - Annual International Meeting Sacramento Convention Center,  
33            Sacramento, California, USA, 30 July - 1 August 2001).

35            Un alt procedeu prevede purificarea biodieselului prin spălare cu apă pulverizată la  
viteze mici deasupra produsului aflat într-un rezervor. Catalizatorul și săpunurile dispersate  
în biodiesel trec în faza apoasă. Săpunurile pot cauza emulsionarea apei și a metilesterului,  
37            aceasta fiind o problemă comună de prelucrare. Conform invenției, sunt necesare 3...5  
spălări cu un raport apă:biodiesel de 1:2 în fiecare treaptă, din care numai primele două  
39            spălări se fac cu apă pulverizată, următoarele se fac prin amestecare mecanică. Procedeu  
revendică îmbunătățirea calității biodieselului deja spălat cu apă, prin contactarea acestuia  
41            cu cel puțin un material adsorbant, cum ar fi: silicat de magneziu, cărbune activat, bentonită,  
alumină, pământ decolorant etc. (**US 2005081436** - "Purification of biodiesel with adsorbent  
43            materials").

45            Într-un alt procedeu, spălarea biodieselului se face cu apă, amestecarea realizându-  
se prin barbotare de aer timp de 8 h, decantarea durând tot 8 h. Se recomandă ca bulele de  
aer să fie astfel dispersate încât să aibă diametrul de 3 mm (**WO 2005052103** - "An improved  
47            process for the preparation of bio-diesel").

# RO 125428 B1

Mai este descrisă o metodă de reținere a alcalinității biodieselului prin trecerea acestuia peste rășini cationice slab acide (**WO 2005030911** - "Process for producing biodiesel").

Într-o altă lucrare se menționează că deși la purificarea biodieselului se folosește apă pulverizată, tot se formează un strat de emulsie, care face necesară o perioadă de decantare de 24...48 h pentru separarea emulsiei (Roger A. Korus și alții, "Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil", Dep. Chem. Eng., Univ. of Idaho).

În brevetul **RO 121991 B1** se dezvăluie un procedeu și o instalație de obținere a combustibilului biodiesel. Procedeu constă în aceea că uleiurile brute sunt încălzite la temperatura de 38...42°C, se adaugă o soluție alcoolică de catalizator, în proporție de 18-22% față de ulei, urmează reacția de transesterificare la temperatură de 45-50°C, separarea gravimetrică a glicerinei brute, urmată de recuperarea excesului de alcool și a glicerinei tehnice, rectificarea alcoolului, purificarea biodieselului prin tratarea acestuia succesiv, cu o soluție apoasă de acid fosforic, 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 supus filtrării la rece, la temperaturi sub 20...25°C.

De asemenea, în documentul **WO 2008/008042** se dezvăluie un procedeu de preparare a unui biocombustibil, procedeu ce cuprinde o etapă în care acizii grași reacționează cu un alcool în prezență de catalizator pentru obținerea esterilor acizilor grași și, purificarea acestora prin spălare cu apă și uscare sub vacuum.

Alt procedeu utilizează neutralizarea cu acizi a amestecului reacției de transesterificare înaintea separării fazei glicerinică de faza biodiesel și a altor etape de purificare ([www.biodiesel.org](http://www.biodiesel.org) - Biodiesel Production and Quality, 26 Apr. 2007).

Procedeele care pentru îndepărtarea alcalinității biodieselului folosesc schimbători de ioni sau spălarea cu apă acidulată au dezavantajul principal că mediul acid descompune săpunurile cu eliberarea acizilor grași care se întorc în biodiesel în care sunt solubili. Acest fapt are ca efect creșterea acidității finale a produsului, ceea ce nu este de dorit.

Procedeele care folosesc adsorbantți pentru reținerea alcalinității și glicerinei libere din biodiesel sunt recomandate în special pentru instalații mobile de capacitate foarte mică. Cantitatea de adsorbant necesară pentru a atinge condițiile de calitate impuse de standarde este destul de ridicată, putând ajunge la 5% față de cantitatea de biodiesel produsă. Există de asemenea și alte dezavantaje ale utilizării adsorbantților, cum ar fi: dispunerea adsorbantului uzat, pierderi de biodiesel care a rămas în adsorbant după filtrarea acestuia, dificultăți de operare legate de colmatarea și curățarea filtrelor, necesitatea unei filtrări foarte avansate, deoarece adsorbantul nereținut este abraziv și de asemenea poate înfunda duzele de injecție ale motoarelor.

Procedeu cel mai folosit pentru îndepărtarea alcalinității și glicerinei libere din biodiesel este spălarea cu apă, dar problema cea mai mare a acestuia este formarea frecventă a emulsiilor cu stabilitate ridicată, datorită săpunurilor prezente. După cum se poate constata din literatura de specialitate citată, autorii încearcă să evite emulsionarea, efectuând spălarea cu agitare redusă, prin pulverizarea apei deasupra biodieselului sau folosind barbotarea de gaz pentru contactarea celor două faze, cel puțin în primele trepte de spălare. Cu toate aceste precauții luate, tot se formează unele cantități de emulsie ce se separă foarte încet.

Folosirea fazei glicerinică neprelucrate, așa cum rezultă din sinteză, la care se adaugă 15% apă, pentru o primă spălare a biodieselului brut, nu constituie o îmbunătățire, deoarece faza glicerinică conține cea mai mare parte din catalizator și săpunuri. Formarea emulsiilor în treptele ulterioare de spălare nu poate fi diminuată substanțial, lucru care se

# RO 125428 B1

1 poate constata din precauțiile luate (apă pulverizată, amestecare prin barbotare de gaz).  
3 Totodată reconcentrarea glicerinei pentru valorificare ulterioară necesită un consum  
suplimentar de energie.

5 Dezavantajele metodelor de purificare prin spălare directă cu apă a biodieselului brut  
sunt:

- 7 - pericolul formării unor emulsii cu stabilitate ridicată;
- 7 - timpul foarte lung de spălare necesar (8...30 h), datorită eficacității foarte mici a  
acestei operații în modalitățile în care aceasta este efectuată;
- 9 - timpul foarte lung de separare a emulsiei formate (8...48 h);
- 9 - numărul mare de trepte de spălare și volumul mare de apă utilizat.

11 De asemenea, în procedeele prezentate nu se precizează că îndepărtarea catali-  
zatorului înaintea alcoolului nereacționat contribuie la "înghețarea reacțiilor" și la conservarea  
13 echilibrului stabilit în condițiile de sinteză a biodieselului.

15 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea unui biodiesel cu  
caracteristici optime, pentru utilizarea drept carburant în motoarele cu ardere internă.

17 Procedeu pentru purificarea biodieselului obținut prin transesterificarea trigliceridelor  
cu alcooli inferiori în cataliză bazică de hidroxid sau alcoxid de sodiu sau potasiu, prin  
19 extracția săpunurilor și a catalizatorului cu glicerină deionizată, îndepărtarea alcoolului  
nereacționat, extracția glicerinei și a urmelor de alcalinitate cu apă demineralizată, vaporiz-  
21 zarea apei și filtrare, conform invenției, constă în faptul că, prima treaptă de purificare după  
sinteza biodieselului este cea de extracție a săpunurilor și hidroxidului sau alcoxidului de  
23 sodiu sau de potasiu cu glicerină deionizată într-un raport volumetric glicerină: biodiesel brut  
de 1:1...1:6, la o temperatură de 50...65°C, cu obținerea unui biodiesel având un conținut  
25 și un indice de aciditate de 0,5 KOH/g.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- 27 - este îndepărtat pericolul formării de emulsii cu stabilitate ridicată în cursul operației  
succesive de purificare a biodieselului prin spălare cu apă;
- 29 - prin extragerea catalizatorului în operația imediat următoare sintezei, reacțiile sunt  
"înghețate" și acest lucru contribuie la conservarea conținutului de ester format în etapa de  
31 reacție și pe parcursul etapei succesive de distilare a alcoolului.

În procedeu conform invenției, prima treaptă de purificare a biodieselului obținut pe  
33 calea amintită este cea de extracție a săpunurilor și a hidroxidului/alcoxidului de  
sodiu/potasiu cu glicerina deionizată provenită din procesul de sinteză a biodieselului, în  
35 următoarele condiții:

- 37 - rație glicerină/biodiesel de 1/1...1/6;
- 37 - temperatură de lucru: 50...65°C;
- 39 - pH-ul soluției apoase a glicerinei deionizate: 5...7,5;
- 39 - conținutul de alcool în glicerina deionizată: mai mic decât conținutul de alcool în  
biodieselul nepurificat sau cel mult egal cu acesta.

41 De asemenea, vaporizarea alcoolului rămas în biodiesel se face numai după ce  
catalizatorul a fost îndepărtat în cea mai mare parte prin extracție cu glicerina deionizată.

43 În continuare, sunt prezentate 6 exemple de realizare a procedurii conform  
invenției.

45 **Exemplul 1.** Într-o autoclavă de laborator cu volumul de 700 cm<sup>3</sup>, s-au introdus de  
fiecare dată 430 cm<sup>3</sup> de biodiesel brut și diverse volume de glicerină din proces, deionizată  
47 pe rășini schimbătoare de ioni. Cele două faze au fost amestecate intim la temperatura de  
60°C de către agitatorul autoclavei, timp de 30 min. Alcalinitatea fiecăreia dintre cele două  
49 faze a fost analizată. Rezultatele sunt redate în tabelul 1.

*Extracția alcalinității din biodieselul brut cu glicerină deionizată*

Nr. crt.	Biodiesel	Alcalinitate (mg NaOH/g)			
		Intrare		Ieșire	
		Biodiesel	Glicerină	Biodiesel	Glicerină
1	2	0,531	0	0,076	698
2	3	0,505	0	947	1186
3	4	0,477	0	998	1139
4	4	0,507	0	100	1345
5	6	0,747	0	143	277
6	6	0,4687	0	784	1739

**Exemplul 2.** Acest exemplu se referă la viteza de separare a fazei glicerinice.

Se introduc într-un reactor de laborator 400 cm<sup>3</sup> de biodiesel brut cu alcalinitatea 0,507 mg NaOH/g și 100 cm<sup>3</sup> de glicerină deionizată și se agită la 60°C, timp de 30 min. După aceea, reactorul este golit într-un cilindru gradat, notându-se volumul fazei glicerinice separate la diferiți timpi. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

*Viteza de separare a fazei glicerinice*

Timp min.	3	5	9	10	12	15	20	30	60
Volumul fazei glicerinice separate cm <sup>3</sup>	20	45	60	75	90	97	98	99	99

**Exemplul 3.** Acest exemplu se referă la viteza de separare a emulsiei apă -biodiesel.

Pentru experimentare s-a folosit un vas de sticlă cu diametrul de 50 mm, prevăzut cu agitator având două palete drepte cu înălțimea de 7 mm, extremitățile paletelor descriind în rotație un cerc cu diametrul de 27 mm.

În primul test s-au introdus în vas 45 cm<sup>3</sup> de biodiesel spălat în prealabil cu glicerină deionizată, având alcalinitatea de 0,09 mg NaOH/g și 15 cm<sup>3</sup> de apă distilată.

În al doilea test s-au introdus în vas 45 cm<sup>3</sup> de biodiesel brut așa cum a rezultat din sinteză, având alcalinitatea de 0,553 mg NaOH/g și tot 15 cm<sup>3</sup> de apă distilată.

În ambele situații, cele două faze lichide au fost amestecate la viteza de 1500 rot/min, timp de 30 min. Apoi amestecurile au fost trecute în cilindrii gradați și lăsate să se separe.

În primul test faza apoasă s-a separat în proporție de 93% în 35 min, în vreme ce în cel de-al doilea test faza apoasă s-a separat în proporție de numai 17% în timp de 180 min, emulsia dovedind o stabilitate ridicată.

**Exemplul 4.** Într-o altă determinare, folosindu-se aceeași aparatură ca în exemplul precedent, s-a agitat cu viteza de 500 rot/min, timp de 30 min, prima dată apa distilată și biodiesel spălat cu glicerină deionizată având alcalinitatea 0,09 mg NaOH/g și a doua oară apă distilată și biodiesel nepurificat cu alcalinitatea 0,479 mg NaOH/g, în ambele cazuri la raport volumetric 1:1. În primul caz apa s-a separat în proporție de 96,6% în timp de 30 min, în vreme ce în al doilea caz faza apoasă nu a început să se separe nici după 180 min.

# RO 125428 B1

1           **Exemplul 5.** O cantitate de biodiesel brut, separat imediat după sinteză de faza  
glicerinică și având un conținut de 0,701% glicerină liberă, a fost împărțit în două părți. Prima  
3 parte a fost purificată imediat prin spălare cu glicerină deionizată, apă distilată, și  
centrifugare. Apoi s-a determinat prin analiză conținutul de glicerină combinată (legată)  
5 găsiindu-se valoarea de 0,272%.

A doua parte a fost supusă mai întâi operației de distilare a metanolului nereacționat  
7 timp de 30 min, la temperaturi de până la 135°C și presiunea de 400 torr, apoi a fost spălată  
cu glicerină deionizată, apă distilată și centrifugată. În final produsul a fost analizat pentru  
9 a se determina conținutul de glicerină combinată, găsiindu-se valoarea de 0,817%.

Comparând cele două valori procentuale ale glicerinei combinate (care sunt  
11 proporționale cu conținutul de trigliceride), rezultă că încălzirea biodieselului brut (nepurificat)  
peste temperatura de sinteză în scopul eliminării metanolului nereacționat, duce la  
13 schimbarea compoziției acestuia prin manifestarea reacției inverse, care este favorizată de  
creșterea temperaturii, de eliminarea metanolului și de prezența micilor cantități de  
15 catalizator și glicerină rămase în produs.

**Exemplul 6.** O cantitate de biodiesel proaspăt sintetizată a fost împărțită în două  
17 părți.

Prima parte a fost spălată cu glicerină deionizată și apă, centrifugată și apoi analizată  
19 pentru conținutul de glicerină combinată (legată), care este proporțional cu cantitatea de  
trigliceride neconvertite din produs, găsiindu-se valoarea de 0,213%.

21 A doua parte din biodiesel a fost în următoarea ordine, spălată cu glicerină  
deionizată, supusă epuizării urmelor de metanol prin vaporizare la temperaturi de până la  
23 140°C și presiunea de 400 torr, timp de 30 min, spălată cu apă și centrifugată. În final  
determinându-se conținutul de glicerină combinată și găsiindu-se valoarea de 0,211%.

25 După cum se poate constata comparativ cu exemplul 5, spălarea biodieselului brut  
cu glicerina deionizată imediat după sinteza sa, duce la “înghețarea reacțiilor” și la păstrarea  
27 valorii conversiei obținute în acest proces și pe parcursul operației de vaporizare a  
metanolului nereacționat din produs.

# RO 125428 B1

## Revendicare

1

Procedeu pentru purificarea biodieselului obținut prin transesterificarea trigliceridelor cu alcooli inferiori în cataliză bazică cu hidroxid sau alcoxid de sodiu sau potasiu, prin extracția săpunurilor și a catalizatorului cu glicerină deionizată, îndepărtarea alcoolului nereacționat, extracția glicerinei și a urmelor de alcalinitate cu apă demineralizată, vaporizarea apei și filtrare, **caracterizat prin aceea că** prima treaptă de purificare după sinteza biodieselului este cea de extracție a săpunurilor și hidroxidului sau alcoxidului de sodiu sau de potasiu cu glicerină deionizată într-un raport volumetric glicerină: biodiesel brut de 1:1...1:6, la o temperatură de 50...65°C, cu obținerea unui biodiesel având un conținut maxim, în procente masice, de 0,25% glicerină totală, 0,02% glicerină liberă, 0,2% metanol și un indice de aciditate de 0,5 KOH/g.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci