



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00852

(22) Data de depozit: 31.08.2011

(41) Data publicării cererii:
28.02.2013 BOPI nr. 2/2013

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA PETROL - GAZE DIN
PLOIEȘTI, BD.BUCUREȘTI NR.39,
PLOIEȘTI, PH, RO

(72) Inventatori:
• CURSARU DIANA LUCIANA,
STR. GENERAL EREMIA GRIGORESCU
NR. 7B, BL. 77, SC. A, ET.IV, AP. 18,
PLOIEȘTI, PH, RO

(54) **PROCEDEUL SEPARĂRII DE GLICERINĂ A BIODIESELULUI
SINTETIZAT DIN TRIGLICERIDE ÎN PREZENȚA
BIOETANOLULUI**

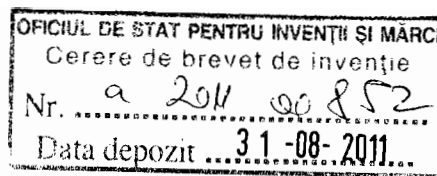
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui combustibil pentru motoare Diesel. Procedeu conform invenției constă din transesterificarea trigliceridelor din uleiuri vegetale de tip ulei de floarea-soarelui, cu etanol, în prezență de catalizator KOH, la o temperatură de 50...60°C, timp de 2 h, emulsia obținută se spală de 2 sau 3 ori, cu agitare energetică, cu o soluție apoasă de acid tanic cu o concentrație de 0,2%, după care produsul este distilat sub vid la o presiune de 10 mmHg

și o temperatură de 120°C, din care rezultă un combustibil având o cifră cetanică de 55, un punct de inflamare de 110°C, o densitate la temperatura de 12°C de 865 kg/mc, o vâzcozitate la 40°C de 4,4 mmp/s și un conținut de sulf de până la 10 mg/kg, fiind utilizat în concentrație de 5...20%, în amestec cu motorine pentru motoare Diesel.

Revendicări: 1





18

PROCEDEUL SEPARĂRII DE GLICERINĂ A BIODIESELULUI SINTETIZAT DIN TRIGLICERIDE ÎN PREZENȚA BIOETANOLULUI

Invenția se referă la o nouă metodă de separare a biodieselului de glicerină. La ora actuală cel mai utilizat proces industrial de fabricare a biodieselului este cel de transesterificare a trigliceridelor prezente în uleiurile vegetale în prezența metanolului și a unei baze tari (hidroxidul de sodiu sau de potasiu) drept catalizator. În procesul de transesterificare se formează ca produs principal esterul metilic al acidului gras corespunzător cunoscut și sub denumirea de biodiesel, iar ca produs secundar se formează glicerina. Toxicitatea ridicată (concentrația periculoasă 0,065 mg/l,h), temperatura de inflamabilitate scăzută (11°C), efectele nocive ireversibile pe care le poate avea asupra sănătății umane, fac ca utilizarea metanolului la sinteza biodieselului să fie din ce în ce mai puțin dorită. O alternativă ecologică la utilizarea metanolului o reprezintă înlocuirea acestuia cu bioetanolul. Totuși această înlocuire este dificil de realizat din cauza faptului că bioetanolul formează cu apa azeotrop, ceea ce complică procesul de recuperare și anhidrizare a acestuia, în plus, utilizarea bioetanolului în procesul de transesterificare are ca efect formarea unei emulsii care face foarte dificilă separarea biodieselului de glicerină.

Epuizarea rezervelor de petrol și creșterea îngrijorării pentru schimbarea potențială globală a climei, înrăutățirea calității aerului și apei cât și considerații serioase asupra sănătății populației au condus la necesitatea găsirii altor tipuri de combustibili cu potențial ridicat de biodegradabilitate și au adus în centrul atenției utilizarea biodieselului drept combustibil.

Directiva europeană 2003/30/EC impune, începând cu data de 1.01.2010, ca toate țările membre ale Uniunii Europene să înlocuiască 5,75% din motorina provenită din țiței cu biodiesel, urmând ca acest procent să crească până la 10 % vol. la nivelul anului 2020.

Dintr-o perspectivă istorică, se remarcă faptul că biodieselul nu este un compus sintetizat în ultimii ani. În 1900 Rudolf Diesel a condus un autovehicul alimentat cu un combustibil derivat din uleiul de arahide-originalul biodiesel. Conform Comitetului D-2 ASTM (American Society of Testing and Materials) care se ocupă de produsele petroliere și lubrifiante, biodieselul este definit drept compusul format din esterii monoalchilici ai acizilor grași cu catena lungă hidrocarbonată derivați din grăsimile regenerabile ca uleiurile vegetale și grăsimile animale, folosit în calitate de combustibil pentru motoarele diesel.

Mai recent standardele internaționale precizează că biodieselul se obține numai prin transesterificarea uleiurilor vegetale și grăsimilor animale.

Metodele de separare a biodieselului de glicerină descrise în brevetele EP 2349521, WO 2011082460, CO 6290784, PT 2071016, RO 125428, RO 123178, RO 125428, RO 122909, RO 125223, RO 00251, RO 00507, RO 121991, RO 00888, RO 00773, RO 01016 se referă la procesul de separare a glicerinei de biodieselul sintetizat prin transesterificare în prezența metanolului. Această separare nu este dificilă și se poate realiza gravimetric sau prin percolare prin trecerea glicerinei în 2-3 straturi de rășină schimbătoare de ioni. Pentru obținerea unui biodiesel sintetizat din materii prime ecologice, care nu vor avea efect nefavorabil asupra mediului în cazul deversărilor accidentale, am propus înlocuirea metanolului cu bioetanol.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este elaborarea unei metode de separare a biodieselului sintetizat prin transesterificare în prezența bioetanolului, de glicerină, care permite obținerea unui biodiesel cu proprietăți similare cu cel obținut prin transesterificarea în prezența metanolului și care înlătură riscurile ce pot apărea la manipularea unui produs toxic precum metanolul.

Biodieselul sintetizat și separat conform invenției înlătură dezavantajele ce le implică utilizarea metanolului în sinteza biodieselului. În plus, invenția prezintă și o metodă nouă de spargere a emulsiei care se formează la transesterificarea trigliceridelor din uleiurile vegetale în prezența etanolului sau a bioetanolului, permițând obținerea unui biodiesel cu o densitate la 15⁰C de 865 kg/m³, vâscozitatea la 40⁰C de 4,4 mm²/s, punct de inflamabilitate minim 110⁰C, conținut de sulf < 10 mg/kg, cifra de aciditate 0,3 mg KOH/g, coroziune pe lama de cupru (3h la 50⁰C) se încadrează în clasa 1, cifra cetanică 55, conținut de apă 50 mg/kg, conținut de metanol 0% gr., conținut de etanol 0,05%gr., conținut de ester min 97%gr., stabilitate la oxidare (la 110⁰C) minim 6 ore.

Biodieselul sintetizat și separat prin metoda expusă în prezenta propunere de invenție prezintă următoarele avantaje:

- se poate utiliza în amestecuri de 5% vol. (B5), 10 %vol. (B10), 20% vol (B20) biodiesel cu motorine sintetizate din resurse fosile, drept combustibil pentru motoarele Diesel conform specificațiilor impuse de reglementărilor europene;
- legislația europeană impune limitarea conținutului de sulf în motorine până la 10 ppm. Această reducere avansată a conținutului de sulf are ca efect secundar diminuarea lubricității motorinei sub valoare impusă de standardele în vigoare. Introducerea biodieselului în motorine are efect benefic asupra lubricității,

5% vol. biodiesel fiind suficiente pentru a restabili valoarea lubricității conform specificațiilor de calitate impuse motorinelor;

- testele pe motoare au arătat că introducerea biodieselului în motorine reduce emisiile de CO, CO₂ și SO₂ din gazele de ardere eliminate în atmosferă;
- prezintă un impact redus asupra mediului atât din punct de vedere al poluării cât și din punct de vedere al conservării resurselor minerale deoarece biodieselul este sintetizat din uleiuri vegetale care sunt regenerabile și au o biodegradabilitate avansată.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției.

Exemplul 1

Într-un vas cu amestecare de tip autoclavă, cu capacitate 350 cm³, prevăzut cu agitator mecanic și sistem de încălzire, se introduc sub agitare, la temperatura de 60⁰C și presiune atmosferică, următorii componenți: 200 g ulei de floarea soarelui (ulei vegetal) cu vâscozitate corespunzătoare clasei de vâscozitate ISO-VG 32 și indice de vâscozitate 220, 80 g bioetanol în care s-au dizolvat în prealabil 2 g KOH (catalizator) la temperatura de 40⁰C. Componenții se amestecă energetic timp de 2 ore, menținând temperatura la 60⁰C. Separat se pregătește o soluție apoasă de 0,2% gr. acid tanic a cărei temperatură se menține la 50-60⁰C. Emulsia rezultată după reacția de transesterificare a trigliceridelor din uleiul de floarea soarelui în prezența bioetanolului se spală cu soluția apoasă de acid tanic, amestecul se agită energetic și se lasă la separat într-o pâlnie de separare timp de 2-5 ore. Etapa de spălare se repetă de 2-3 ori pentru înlăturarea urmelor de săpun produs în timpul reacției. În final, biodieselul este supus distilării în vacuum la presiunea de 10 mm Hg și temperatura de 120⁰C, pentru eliminarea urmelor de apă.

Biodieselul sintetizat conform metodei prezentate anterior are caracteristicile de performanță prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Caracterizarea biodieselului sintetizat din ulei de floarea soarelui și bioetanol obținut conform invenției – exemplul 1

Caracteristici fizico chimice și de performanță	Valori obtinute conform exemplu 1	Cerinte impuse de standardul EN 14214	Metoda de analiza
Densitate relativă la 15 ⁰ C, kg/m ³	865	860-900	ASTM D-1298
Viscozitate cinematică la 40 ⁰ C, mm ² /s	4,4	3,5-5,0	ASTM D-455
Punct de inflamabilitate, °C	min 110	>101	EN ISO-2719
Coroziune pe lama de cupru (3h, 50 ⁰ C)	1	1	EN ISO-2160
Conținut de ester, %gr	97	min 96,5	EN ISO-14103
Conținut de sulf, mg/kg	<10	0-10	EN ISO-20846
Conținut de apă, mg/kg	50	0-500	EN ISO-12937
Conținut de metanol, %gr.	0	0-0,2	EN ISO-14110
Conținut de etanol, % gr.	0,05	neimpus	-
Cifra de aciditate mgKOH/g	0,3	0-0,5	ASTM D-1980
Cifra cetanică	55	min 51	EN ISO-5165
Stabilitate la oxidare (la 110 ⁰ C)	min 6 ore	min 6 ore	EN ISO-14112

REVENDICARE

Biodieselul sintetizat conform invenției este produs din uleiuri vegetale și bioetanol obținute din surse regenerabile. Separarea biodieselului din emulsia formată din biodiesel-glicerină se realizează prin spălarea de 2-3 ori a emulsiei cu o soluție apoasă de 0,2%gr. acid tanic, a cărei temperatură este de 60⁰C. Eliminarea urmelor de apă din biodiesel se face prin distilare în vacuum la presiune de 10 mmHg și 120⁰C. Biodieselul sintetizat corespunde din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice cu cele impuse de standardul EN 14214, având o densitate la 15⁰C de 865 kg/m³, vâscozitatea la 40⁰C de 4,4 mm²/s, punct de inflamabilitate minim 110⁰C, conținut de sulf < 10 mg/kg, cifra de aciditate 0,3 mg KOH/g, coroziune pe lama de cupru (3h la 50⁰C) se încadrează în clasa 1, cifra cetanică 55, conținut de apă 50 mg/kg, conținut de metanol 0% gr., conținut de etanol 0,05%gr., conținut de ester min 97%gr., stabilitate la oxidare (la 110⁰C) minim 6 ore.