



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00124**

(22) Data de depozit: **24.02.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2013 BOPI nr. 7/2013

(71) Solicitant:
• **CHETRAR VLADISLAV, CALEA GRIVIȚEI
NR. 228, BL. 4, SC. A, ET. 3, AP. 14,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GAIVORONSKI BORIS SERGIU,
ȘOS. GIURGIULUI NR. 115A, BL. 9, SC. A,
ET.10, AP. 43, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO**

(72) Inventatori:
• **CHETRAR VLADISLAV, CALEA GRIVIȚEI
NR. 228, BL. 4, SC. A, ET. 3, AP. 14,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GAIVORONSKI BORIS SERGIU,
ȘOS. GIURGIULUI NR. 115A, BL. 9, SC. A,
ET.10, AP. 43, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI BIOCOMBUSTIBIL DE
TIP DIESEL DIN ULEIURI VEGETALE REUTILIZABILE
(DEȘEU) ȘI/SAU GRĂSIMI ANIMALE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui combustibil de tip diesel. Procedeu conform invenției constă din prefiltrarea deșeurilor de ulei vegetal, hidroliza termică și/sau enzimatică, la un raport enzimă:ulei de 1:40...1:60, a mono, di și trigliceridelor, la 40°C, timp de 30...60 min și presiune de 1 at, sub agitare continuă, din care rezultă acizi grași liberi, separarea glicerinei și transesterificarea acizilor grași cu alcool metilic sau

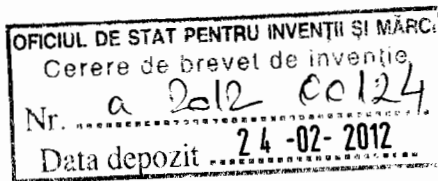
etilic, în prezența unei concentrații de 0,2...0,8% catalizator acid, timp de 30...90 min, la 70...130°C și presiune de 4...5 at, sub agitare continuă la 500...550 rpm, la un raport alcool:ulei de 4:1...10:1, rezultând esterii metilici/etilici care se separă prin distilare la vid și uscare în strat subțire.

Revendicări: 7

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI BIOCOMBUSTIBIL DE TIP DIESEL DIN ULEIURI VEGETALE REUTILIZABILE (DEȘEU) ȘI/SAU GRĂSIMI ANIMALE



DESCRIEREA INVENȚIEI

Prezenta invenție se referă la un proces de transformare a uleiurilor vegetale regenerabile(deșeu) și/sau a grăsimilor de origine animală , cu un conținut ridicat de acid grași liberi (AGL), într-un biocombustibil de tip diesel , cunoscut sub denumirea de biodiesel. Biodieselul este un amestec de esteri metilici/etilici ai acizilor grași proveniți din trigliceride , și/sau digliceride și/sau monogliceride corespunzătoare.

Invenția de față se referă în special la un proces de transformare a produselor de origine vegetală și/sau animală cu conținuturi ridicate de AGL de 5-90%, în biodiesel , prin hidroliza termică și/sau enzimatică a trigliceridelor/digliceridelor/monogliceridelor existente în uleiurile vegetale regenerabile (deșeu) și/sau a grăsimilor de origine animală , separarea acizilor grași liberi de glicerină , urmată de transesterificarea acizilor grași liberi în totalitate , în prezența unui catalizator acid .

Prin ulei regenerabil de origine vegetală regenerabil (deșeu) se înțelege conform prezentei invenții , în general, uleiurile obținute prin extracție sau presare a semințelor naturale și folosite ulterior în procesul de pregătire al alimentelor . Aceste uleiuri după un timp de folosire (în restaurante de tip fast-food, bucătării de restaurante și hoteluri , gospodării etc.) sunt o bună materie pentru obținerea biodieselului , au un cost relativ redus și conțin în principal de AGL în concentrație de 5-90%.

Prin grăsimi de origine animală se înțeleg acele grăsimi topite rezultate din prelucrarea cărnii de porc și/sau vite și/sau păsări și/sau pește. Aceste materiale au conținut ridicat în AGL cuprins între 5-90%

Se cunosc numeroase procedee de prelucrare a deșeurilor cu conținut ridicat de materii grase și de procesare pe cale chimică a acestora , în vederea obținerii de biocarburanți de tip diesel.

În scopul obținerii de esteri metilici/etilici ai acizilor grași conținuți în uleiurile vegetale și/sau grăsimi animale , sunt cunoscute procedee care conținu în reacția trigliceridelor cu alcool metilic/alcool etilic , în cataliză bazică sau acidă , omogenă sau heterogenă , continuu sau discontinuu , direct , fără scindarea prealabilă la acizi grași liberi.

Metanoliza/Etanoliza trigliceridelor se realizează în prezența catalizatorilor acizi (acid clorhidric , acid sulfuric , triflorură de bor , clorură de zinc , schimbători de ioni acizi , trioxid de aluminiu , trioxid de fier , etc.) sau în prezența catalizatorilor bazici (hidroxid de sodiu ,hidroxid de potasiu , metoxid de sodiu , metoxid de potasiu etc.)

Dezavantajele pe care le prezintă tehnologia în cataliză acidă se referă la specificitatea acestor reacții în cataliză omogenă , discontinue ce necesită o prelucrare dificilă a produsului de reacție , un număr mare de utilaje , costuri ridicate de producție și randamente mici.

Dezavantajele catalizei bazice conținu în principal că impune ca materia primă să fie anhidră și să aibă un conținut de acizi liberi exprimat prin indicele de aciditate mai mic decât 0,5, preferabil mai mic de 0,1 și un conținut de apă sub 0,8% greutate. Aceasta presupune tratarea

prealabilă a uleiurilor vegetale și/sau grăsimi animale cu un alcool monohidroxilic , de tip metanol/etanol , în vederea reducerii conținutului de acizilor grași liberi (preesterificare).

O variantă a tehnologiei de prelucrare a produsului brut de reacție este spălarea cu apă a excesului de metanol și îndepărtarea glicerinei . Printr-o astfel de tehnologie apar dezavantaje clare ce sunt specifice reacțiilor catalitice omogene .Acestea constau în prelucrarea dificilă a masei de reacție , numărul mare de utilaje necesare și de aici costuri ridicate de producție.

Este cunoscut un procedeu de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași , obținuți prin transesterificarea trigliceridelor acizilor grași din materii prime grase de origine vegetală si/sau animală , cu un alcool monohidroxilic de tip metanol în exces , în prezența unui catalizator heterogen de tip acetat de calciu și acetat de bariu. Reacția are loc la temperaturi ridicate , de 200...220⁰C și o presiune de până la 600 psi.Esterii metilici obținuți conțin urme însemnate de acizi grași liberi și totodată cel puțin 4,4% monogliceride (**US 55251260**).

Procedeu prezintă dezavantajul că necesită temperaturi și presiuni ridicate , fiind energofag.

Se cunoaște , de asemenea , un procedeu , de obținerea a unui biocombustibil de tip diesel, prin procesarea pe cale chimică , în mai multe etape , a uleiurilor vegetale , în funcție de conținutul în acizi grași liberi.Materia primă conține cantități mari de acizi grași liberi , fosfatide și apă (**RO121913**).

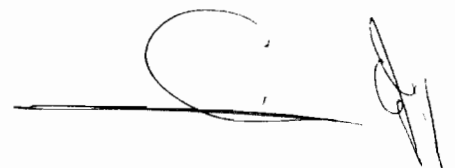
Procedeu prezintă dezavantajul că necesită foarte multe etape de prelucrare chimică , nefiind economic din punct de vedere financiar.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția este aceea de a obține un biocarburat de tip diesel cu caracteristici superioare , din materii bogate în acizi grași liberi având concentrații cuprinse între 5-90% , provenind din uleiuri vegetale regenerabile (deșeu) și/sau grăsimi animale.

Procedeu de obținere a biocarburantului de tip diesel , numit în continuare biodiesel , conform invenției , înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că , într-o primă etapă , uleiurile vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimile animale sunt supuse unei prefiltrări , în vederea eliminării impurităților mecanice, urmate apoi de o hidroliză termică și/sau enzimatică a trigliceridelor/digliceridelor/monogliceridelor până la acizi grași liberi ca atare (temperatură 40-100⁰C , timp 2-3 ore , presiune 1 atm . , agitare continuă 500-550 rpm , raport enzimă : ulei 1 : 40—1:60, și separarea acestora de glicerină.În continuare acizii grași liberi sunt transesterificați în cataliză omogenă acidă (timp de reacție 30-90 min. temperatura 70-130⁰C , presiune 4-5 atm , agitare continuă 500-550 rpm, raport alcool / ulei 4:1 – 10:1 , concentrație catalizator acid 0,2-0,8%) în esteri metilici/etilici , numit biodiesel , care este distilat în vid și uscat în strat subțire .

Invenția prezintă următoarele avantaje :

- permite obținerea un biocombustibil de tip diesel , numit biodiesel , din uleiuri vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimi animale cu conținuturi ridicate de acizi grași liberi ce variază între 5-90% ;
- asigură recuperarea avansată a materiilor grase din deșeuri ;
- realizează consumuri reduse de materii prime și posibilitatea reciclării produselor secundare ;
- asigură consumuri energetice reduse , prin conducerea proceselor tehnologice la presiuni și temperaturi apropiate de cea a mediului ambiant ;
- glicerina este separată în prealabil , nemaiputând impurifica biocombustibilul



- se evită impurificarea biodieselului cu săpunuri , ca urmare a reacției acizilor grași liberi cu hidroxizii și/sau metoxizii alcalini.
- randamentul obținerii de esteri metilici/etilici ai acizilor grași este în jur de 99% ;
- gradul de reducere a gazelor cu efect de seră este 82% comparativ cu biodieselul clasic de 44% pentru cel obținut din ulei vegetal de rapiță;
- creșterea cifrei cetanice la valori de 55-64 , față de biodieselul clasic de 46-52 și respectiv 40-52 la dieselul obținut din petrol , cu implicații deosebite asupra emisiilor de gaze cu efect de seră ;

Se dau în continuare șase exemple de realizare a invenției :

Exemplul 1.

100 kg ulei vegetal regenerabil (deșeu) recuperabil de la prepararea alimentelor este supus unei filtrări , printr-un filtru tip presă , în vederea îndepărtării particulelor care se formează în timpul utilizării acestuia la prepararea alimentelor . După filtrare acesta se supune unui tratament termic la o temperatură cuprinsă între 40-100°C și presiune de 1 atm., în vederea hidrolizei termice a trigliceridelor în acizi grași liberi.

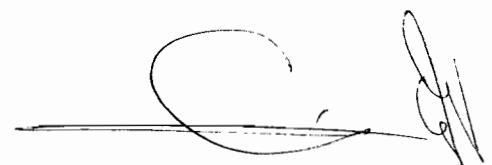
Uleiul filtrat la care se adaugă apă în proporție de 3: 1 vol/vol se introduce într-o autoclavă , care este încălzită cu abur și în care creăm vid de 250 mm Hg . Încălzim autoclava la 100°C , timp de 2 ore până hidroliza este completă. Amestecul de acizi grași cu glicerină+apă se separă prin decantare sau centrifugare. În final rezultă un grad de splitare al acizilor grași cuprins între 96-98% , funcție de natura uleiului vegetal.

Exemplul 2.

100 kg de ulei vegetal regenerabil (deșeu) 100 kg ulei vegetal regenerabil (deșeu) recuperabil de la prepararea alimentelor este supus unei filtrări , printr-un filtru tip presă , în vederea îndepărtării particulelor care se formează în timpul utilizării acestuia la prepararea alimentelor . După filtrare acesta se supune unui tratament enzimatic , cu un prepat enzimatic de tip lipază (Lipozime TL) , la o temperatură cuprinsă între 40°C și presiune de 1 atm., în vederea hidrolizei enzimatice a trigliceridelor în acizi grași liberi. Raportul enzimă ulei este cuprins între 1:40-1:60 funcție de natura uleiului vegetal. Glicerina se separă de acizii grași liberi prin decantare sau centrifugare. Se obține un grad de hidroliză de 97-99% , raportat la conținutul total de acizi grași.

Exemplul 3

100 kg grăsime animală se tratează identic ca la exemplul nr. 1 . Rezultă un conținut total de acizi grași liberi de 99,7%



Exemplul 4

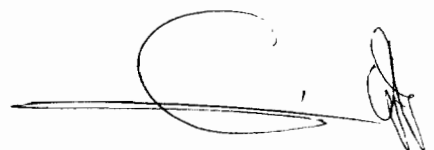
100 kg de grăsime animală se tratează identic ca la exemplul nr. 2 . Rezultă un conținut total de acizi grași liberi de 99,6%.

Exemplul 5

100 kg acizi grași liberi se introduc într-un vas de reacție de 500 l , prevăzut cu agitare , sistem de încălzire/răcire , condensator și pompă de recirculare .Se atinge temperatura de 90°C iar în continuare se introduce în reactor , sub agitare , 0,8 kg acid sulfuric 98%. După 20 de minute se introduc 40 de kg alcool metilic , continuându-se menținerea temperaturii la 90° și a presiunii la 4 atm , timp de 40 min.Rezultă un amestec de esteri metilici ai acizilor grași cu un conținut de 99%. Faza esterilor se separă prin distilare în vid și uscare în strat subțire.

Exemplul 6

100 kg acizi grași liberi se tratează identic ca la exemplul 5 , înlocuind alcoolul metilic cu alcool etilic anhidru de 99,6%. Rezultă un amestec de esteri etilici ai acizilor grași de 99,2%.



PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI BIOCOMBUSTIBIL DE TIP DIESEL DIN ULEIURI VEGETALE REUTILIZABILE (DEȘEU) ȘI/SAU GRĂSIMI ANIMALE

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a unui biocombustibil de tip diesel , numit biodiesel , **caracterizat prin aceea** , că este obținut din uleiuri vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimi animale ce conțin cantități mari de acizi grași liberi , cuprinse între 5-90%.
2. Procedeu de obținere a unui biocombustibil de tip diesel , numit biodiesel , **caracterizat prin aceea** , că în prima etapă toate formele de trigliceride/digliceride/monoglicerite din uleiurile vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimi animale sunt convertite în acizi grași liberi , prin tratare termică și/sau enzimatică .
3. Procedeu conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea** , că în prima etapă toate formele de trigliceride/digliceride/monoglicerite din uleiurile vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimi animale sunt convertite în acizi grași liberi , prin tratare termică la 40-100°C , timp 2-3 ore , presiune 1 atm . , agitare continuă 500-550 rpm .
4. Procedeu conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea** , că în prima etapă toate formele de trigliceride/digliceride/monoglicerite din uleiurile vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimi animale sunt convertite în acizi grași liberi , prin tratare enzimatică , raport enzimă : ulei 1 : 40—1:60.
5. Procedeu conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea** , că în prima etapă toate formele de trigliceride/digliceride/monoglicerite din uleiuri vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimi animale sunt convertite în acizi grași liberi , prin tratare enzimatică , raport enzimă : ulei 1 : 40—1:60.
6. Procedeu conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea** , acizii grași liberi obținuți prin tratare termică și/sau enzimatică sunt transformați într-un amestec de esteri metilici/etilici
7. Procedeu conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea** , că acizii grași liberi sunt transesterificați în cataliză omogenă acidă (timp de reacție 30-90 min. temperatura 70-130°C , presiune 4-5 atm , agitare continuă 500-550 rpm, raport alcool / ulei 4:1 – 10:1 , concentrație catalizator acid 0,2-0,8%) în esteri metilici/etilici , numit biodiesel , care este distilat în vid și uscat în strat subțire .