



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **24/02/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/10/2016** BOPI nr. **10/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2013 BOPI nr. **7/2013**

(73) Titular:
• **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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2010005391 (A1); US 7256301 (B2);
WO 2008092207 (A1); WO 2011033346 (A1)

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



1 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 acizi
3 grași liberi (AGL), într-un biocombustibil de tip diesel, cunoscut sub denumirea de biodiesel.

Biodieselul este un amestec de esteri alchilici (C_1-C_5) ai acizilor grași proveniți din
5 trigliceride și/sau digliceride și/sau monogliceridele corespunzătoare.

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

Prin ulei de origine vegetală regenerabil (deșeu) se înțelege, conform prezentei
13 invenții, în general, uleiul obținut prin extracție sau presare a semințelor naturale și folosit
ulterior în procesul de pregătire a alimentelor. Acest ulei, după un timp de folosire (în
15 restaurante de tip fast-food, bucătării de restaurante și hoteluri, gospodării etc.), este o bună
materie pentru obținerea biodieselului, are un cost relativ redus și un conținut principal de
17 acizi grași liberi în concentrație de 5...90%.

Prin grăsimi de origine animală se înțeleg acele grăsimi topite, rezultate din
19 prelucrarea cărnii de porc și/sau vite și/sau păsări și/sau pește. Aceste materiale au conținut
ridicat în acizi grași liberi, cuprins în intervalul 5...90%

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

În scopul obținerii de esteri alchilici (C_1-C_5) ai acizilor grași conținuți în uleiurile
25 vegetale și/sau grăsimi animale, sunt cunoscute procedee care constau în reacția
trigliceridelor cu alcooli alifatici (C_1-C_5), în cataliză bazică sau acidă, omogenă sau
27 heterogenă, continuu sau discontinuu, direct sau fără scindarea prealabilă la acizi grași liberi.

De exemplu, metanoliza/etanoliza trigliceridelor se realizează în prezența cata-
29 lizatorilor acizi (acid clorhidric, acid sulfuric, trifluorură de bor, clorură de zinc, schimbători
de ioni acizi, trioxid de aluminiu, trioxid de fier etc.) sau în prezența catalizatorilor bazici
31 (hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu, metoxid de sodiu, metoxid de potasiu etc.) (conform
**Animal Fat Wastes for Biodiesel Production, by Vivian Feddern et al., incl. in Biodiesel-
33 Feedstoks and Processing Technologies, Mărgărita Stoytcheva, Gisela Montero eds.,
Intechweb. Org., 2011, 45-70 pp.).**

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

Dezavantajele tehnologiei în cataliză bazică constau în principal în cerința ca materia
39 primă să fie anhidră și să aibă un conținut de acizi liberi exprimat prin indicele de aciditate
41 mai mic de 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
43 monohidroxilic alifatic, de exemplu, de tip metanol/etanol, în vederea reducerii conținutului
de acizi grași liberi (preesterificare).

O variantă a tehnologiei de prelucrare a produsului brut de reacție este spălarea cu
45 apă a excesului de metanol și îndepărtarea glicerinei. Printr-o astfel de tehnologie apar
47 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
49 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 și/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...220°C, și o presiune de până la 40 atm. Esterii metilici obținuți conțin urme însemnate de acizi grași liberi și, totodată, cel puțin 4,4% monogliceride (US 5525126).	1
Procedeul prezintă dezavantajul că necesită temperaturi și presiuni ridicate, fiind energofag.	3
Se cunoaște, de asemenea, un procedeu de obținere a esterilor alchilici alifatici sau ciclici cu alcooli alifatici cu una sau mai multe grupări hidroxil, pornind de la materii grase de calitate inferioară, prin hidroliză enzimatică a trigliceridelor, urmată de esterificarea acizilor grași rezultați în urma reacției inițiale (WO 2010/005391 A1).	5
Procedeul prezintă o serie de dezavantaje ce constau în principal din următoarele:	7
- folosirea solvenților organici, care necesită precauții speciale;	9
- utilizarea sitelor moleculare scade gradul de specificitate al reacției de esterificare.	11
Este cunoscut un procedeu de esterificare a acizilor grași cu alcooli C ₁ -C ₄ utilizând ultrasunetele (US 7256301).	13
Procedeul prezintă dezavantajul utilizării unei temperaturi superioare, de 300°C, și a unei presiuni foarte ridicate, de 490 atm, care denaturează produsul final, din cauza labilității grupelor nesaturate din compoziția acizilor grași.	15
Este cunoscut un procedeu de obținere a biodieselului din grăsimi de vită (WO 2008/092207). Procedeul implică tratarea gliceridelor cu lipază și un alcool achilic, obținându-se esteri ai acizilor grași alchilici. Lipaza este imobilizată pe diferite substraturi care pot diminua mult activitatea enzimatică. Procedeul necesită multe operații de separare și purificare, ce duc la o diminuare a eficacității tehnologiei propuse.	17
Se cunoaște, de asemenea, un procedeu de obținere a unui biocombustibil de tip diesel, realizat în prezența unor geluri acide macro-reticulare de tip acid (WO 2011/033346). Procedeul prezintă dezavantajul că acest catalizator acid, respectiv, rășina, are un ciclu foarte scurt de utilizare (4...5 cicluri). De asemenea, și cantitățile de catalizator sunt ridicate, 5...25%, ceea ce face ca și costurile de producție să fie ridicate.	19
Se cunoaște, de asemenea, un procedeu, de obținere 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 (RO 121913).	21
Procedeul prezintă dezavantajul că necesită foarte multe etape de prelucrare chimică, nefiind economic din punct de vedere financiar.	23
Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția este aceea de a obține un biocarburant de tip diesel, cu caracteristici superioare, din materii bogate în acizi grași liberi având concentrații cuprinse în intervalul 5...90%, provenind din uleiuri vegetale regenerabile (deșeu) și/sau grăsimi animale.	25
Procedeul de obținere a biocarburantului de tip diesel, numit în continuare biodiesel, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că, într-o primă etapă a procedurii, uleiurile vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimile animale sunt supuse unei filtrări în vederea eliminării impurităților mecanice, urmate apoi de o hidroliză termică și/sau enzimatică a trigliceridelor/digliceridelor/monogliceridelor, în prezența enzimei Lipozime TL, la o temperatură de 40...100°C, timp 2...3 h, presiune de 1 atm, sub agitare continuă la 500...550 rot/min, și raport masic enzimă:ulei de 1:40...1:60, până la acizi grași liberi, și separarea acestora de glicerină. În continuare acizii grași liberi sunt esterificați cu	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

alcooli grași C_1-C_5 în cataliză omogenă acidă (timp de reacție 30...90 min, temperatură 70...130°C, presiune 4...5 atm, agitare continuă la 500...550 rot/min, raport alcool/ulei 4:1...10:1, concentrație catalizator acid 0,2...0,8%), la ester metilici/etilici ai acizilor grași, produs numit biodiesel, care este distilat în vid și uscat în strat subțire.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- permite obținerea unui biocombustibil de tip diesel, numit biodiesel, din uleiuri vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimi animale cu conținuturi ridicate de acizi grași liberi, ce variază în intervalul 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 ester alchilici 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; în calculul gazelor cu efect de seră se are în vedere lipsa emisiilor datorate utilizării combustibililor, cultivării materiilor prime, prelucrării materiilor prime, utilizării terenului agricol etc., în cazul uleiurilor vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimi animale;
- 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 o serie de exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

100 kg ulei vegetal uzat (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 în intervalul 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 h, până când 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 în intervalul 96...98%, în funcție de natura uleiului vegetal.

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 min se introduc 40 kg alcool metilic, continuându-se menținerea temperaturii la 90°C și a presiunii la 4 atm, timp de 40 min. Rezultă un amestec de ester metilici ai acizilor grași cu un conținut de 99%. Faza esterilor se separă prin distilare în vid și uscare în strat subțire.

Caracteristicile biodieselului sunt prezentate în tabel.

Exemplul 2

100 kg de ulei vegetal uzat (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 preparat enzimatic de tip lipază (Lipozime TL), la o temperatură cuprinsă în intervalul 40...100°C și presiune de 1 atm, în vederea hidrolizei enzimatice a trigliceridelor în acizi grași liberi. Raportul enzimă ulei este cuprins în intervalul 1:40...1:60, în 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. Biodieselul se prepară prin esterificare cu alcool metilic, conform metodei de la exemplul 1. Caracteristicile biodieselului sunt prezentate în tabel.

Exemplul 3

100 kg grăsime animală se tratează identic ca la exemplul 1. Rezultă un conținut total de acizi grași liberi de 99,7%. Biodieselul se prepară conform metodei de la exemplul 1. Caracteristicile biodieselului sunt prezentate în tabel.

Exemplul 4

100 kg de grăsime animală se tratează identic ca la exemplul 2. Rezultă un conținut total de acizi grași liberi de 99,6%. Biodieselul se prepară conform metodei de la exemplul 1. Caracteristicile biodieselului sunt prezentate în tabel.

Exemplul 5

100 kg acizi grași liberi, preparați ca în exemplul 2, 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 min se introduc 40 kg alcool metilic, continuându-se menținerea temperaturii la 90°C 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. Caracteristicile biodieselului sunt prezentate în tabel.

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%. Caracteristicile biodieselului sunt prezentate în tabelul următor.

Caracteristicile biodieselului

Caracteristici	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
Densitatea la 15°C, kg/m ³	867	893	897	883	897	885
Viscozitate cinematică, 40°C, mm ²	4,1	4,2	3,8	4,3	4,4	4,2
Cifra cetanică (CI)	59	56	56	58	63	62
Stabilitate la oxidare, 110°C	8	8	7	8	8	8
Punct de inflamabilitate, °C	147	160	136	173	135	137
Reziduu cocs, % m/m	0,14	0,15	0,18	0,22	0,21	0,22

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unui biocombustibil de tip diesel numit biodiesel, prin hidroliza chimică și/sau enzimatică a unor uleiuri vegetale uzate și/sau grăsimi animale, urmată de esterificarea chimică a acizilor grași rezultați la hidroliză cu alcooli inferiori, în cataliză omogenă acidă, și purificarea prin distilare a esterilor rezultați, **caracterizat prin aceea că** va conține următoarele etape specifice:

7

- filtrarea materiilor prime cu conținut de acizi grași liberi, cuprinse în intervalul 5...90%, pentru îndepărtarea impurităților mecanice;

9

- hidroliza materiilor prime conținând amestecuri de trigliceride/digliceride/monogliceride împreună cu acizi grași liberi, prin tratare termică și/sau enzimatică în prezența enzimei Lipozime TL, la 40...100°C, timp 2...3 h, presiune 1 atm, agitare continuă la 500...550 rot/min, cu un raport enzimă:gliceride de 1:40...1:60;

13

- separarea acizilor grași, rezultați din hidroliză, de glicerină;

15

- acizii grași liberi separați sunt esterificați cu alcooli inferiori C_1-C_5 în cataliză omogenă acidă, timp de reacție 30...90 min, la temperatura de 70...130°C, presiune 4...5 atm, agitare continuă la 500...550 rot/min, raport alcool/ulei de 4:1...10:1, concentrație catalizator acid de 0,2...0,8%, la esterii alchilici C_1-C_5 ai acizilor grași, numiți biodiesel;

17

- purificarea biodieselului rezultat prin distilare în vid și uscare în strat subțire, puritatea esterilor alchilici rezultați conform procedului fiind de peste 99%.

19

