



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01141**

(22) Data de depozit: **14.11.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2014** BOPI nr. **5/2014**

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. **8/2013**

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

(72) Inventatori:
• **ROMAN CECILIA, PIAȚA ABATOR, BL.B,
AP.58, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **GOG ADRIANA, STR.FLORILOR NR.184,
BL.C 5, AP.51, COMUNA FLOREȘTI, CJ,
RO;**

• **ȘENILĂ LĂCRIMIOARA, STR.BUCIUM
NR. 1, BL.B 1, ET.7, AP.30, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO;**

• **ROMAN MARIUS, BD.MUNCII NR.87 A,
AP.52, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**KR 100983023 B1; ERIKA YULIANA ORTIZ
MONTROYA, JOAO CARLOS MONTEIRO DE
CARVALHO, ATTILIO CONVERTI,
"EFFECT OF TEMPERATURE AND
NITROGEN CONCENTRATION ON THE
GROWTH AND LIPID CONTENT OF
NANNOCHLOROPSIS OCLATA FOR
BIODIESEL PRODUCTION"
SIMPOSIO BRASIL - JAPAO, 2010.**

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



RO 128691 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui combustibil pentru motoare tip Diesel, din ulei de alge, printr-o reacție de transesterificare în două etape.

3 Există metode de obținere a biodieselului din ulei de alge, cunoscute din brevetele **US 2007/0048848**, **US 2009/0071064**, **US 2009/0081748**. Metoda descrisă de brevetul **US 2007/0048848** se bazează pe extracția uleiului de alge folosind metode mecanice, și transesterificarea uleiului în cataliză bazică, folosind diferite condiții de reacție. Metoda descrisă de brevetul **US 2009/0071064** se bazează pe hidroliza *in situ* a lipidelor din compoziția algelor, urmată de esterificarea acizilor grași rezultați în cataliză acidă. De asemenea, invenția **US 2009/0081748** descrie o metodă de transesterificare a uleiului de alge cu etanol și acetat de etil, precum și o variantă de obținere a biodieselului prin hidrogenarea directă a trigliceridelor din biomasă de alge.

11 În literatura de specialitate se regăsește brevetul **KR 100983023 B1**, în care se dezvăluie un procedeu de obținere a acizilor grași din microalge, și producerea biodieselului din aceștia. Au fost utilizate, ca materie primă, următoarele microalge: *Nannochloropsis* sp., *Heterokontophyta Isochrysis* sp. și microalgele *Scenedesmus* sp. și *Chlorella* sp. Uleiul din aceste alge a fost obținut din extracție cu cloroform și metanol amestec 1:2, extracția fiind făcută din pulbere de alge. Transesterificarea are loc cu alcool în cataliză bazică. Alcoolul folosit este ales dintre metanol, etanol, propanol, butanol sau amestec, iar catalizatorul este hidroxid de sodiu sau potasiu. Transesterificarea are loc la o temperatură de 50...70°C, timp de 2...5 h.

21 De asemenea, se cunoaște extracția din biomasă uscată de microalgă *Nannochloropsis oculata*, extracție ce poate avea loc prin metoda clasică, cu eter de petrol ca solvent, timp de 4 h, sau folosind instalația Soxhlet pentru extracție în aceleași condiții. Uleiul astfel obținut se transesterifică în condiții clasice [*Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of Nannochloropsis oculata for biodiesel production*, Erika Yuliana Ortiz Montoya, Joao Carlos Monteiro de Carvalho, Attilo Converti, SIMPOSIO BRASIL-JAPAO, 2010].

29 În România, până în prezent, nu s-a elaborat o tehnologie de obținere a biodieselului din uleiul de alge.

31 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea unui combustibil tip Diesel din ulei de alge din specia de microalgă *Nannochloropsis oculata*.

33 Procedeul de obținere a unui combustibil pentru motoare tip Diesel din ulei de alge, conform invenției, constă în aceea că se obține uleiul din alga *Nannochloropsis oculata* prin extracție cu hexan la o temperatură de 70...75°C, timp de 6...8 h, după care urmează pretratamentul acid al uleiului obținut cu H₂SO₄ cu o concentrație de 5...10%, la o temperatură de 50...55°C, timp de 1...2 h, urmată de transesterificarea în cataliză acidă cu soluție de metoxid de potasiu în metanol cu o concentrație de 20...25%, la un pH de 10...13, la o temperatură de 50...55°C, timp de 1...2 h, separarea biodieselului la partea superioară de glicerolul care se găsește la partea inferioară, și, în final, purificarea biodieselului prin distilare-spălare și uscare cu silicat de magneziu cu o concentrație de 1...3%, rezultând un biodiesel pur cu un conținut de 97,8% esteri metilici, procentele fiind exprimate în greutate.

41 Invenția prezintă următoarele avantaje:

- 43 - biodieselul se obține din surse regenerabile;
- 45 - timpul de procesare prin folosirea pretratamentului acid, urmat de transesterificarea bazică, este foarte scurt.

47 În fig. 1 este prezentată reacția de transesterificare a uleiului de alge în două etape. Astfel, în 1(a) este prezentată reacția de transesterificare a acizilor grași liberi în cataliză acidă, iar în 1(b) este prezentată reacția de transesterificare a trigliceridelor în cataliză bazică.

RO 128691 B1

În fig. 2 este prezentată schema procesului tehnologic de obținere a biodieselului din ulei de alge cu metanol, prin transesterificare în două etape: pretratament acid urmat de cataliză bazică.	1
Procedeul cuprinde următoarele etape: extracția uleiului din biomasa de alge, transesterificarea în două etape a uleiului obținut (cataliză acidă, urmată de cataliză bazică), separarea biodieselului de glicerină și purificarea biodieselului.	3
Prin procedeul conform invenției, are loc creșterea randamentului de extracție a uleiului din biomasa de alge prin folosirea instalației de extracție Soxhlet și a hexanului ca solvent (extracția dinamică), precum și creșterea randamentului de obținere biodiesel prin transesterificarea în două etape, o etapă de pretratament acid, pentru transmetilarea acizilor grași liberi, urmată de cataliza alcalină, pentru transformarea trigliceridelor în esteri metilici. Procedeul asigură extracția lipidelor de interes pentru obținerea de biodiesel (trigliceridele), evitându-se coextracția componentelor lipidice insolubile: fosfolipide, steroli și alte componente polare. În plus, prin realizarea etapei de pretratament acid în care se realizează conversia acizilor grași liberi, se elimină formarea săpunurilor în etapa de cataliză bazică, ceea ce duce la o simplificare a etapelor de separare și purificare pentru biodieselul rezultat.	5
În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției.	7
Extracția uleiului de alge constă în extracția a „m” g pudră de alge <i>Nannochloropsis oculata</i> cu „V” ml hexan, încălzit la 70...75°C, timp de 6...8 h. Se evaporă solventul din uleiul de alge. Transesterificarea uleiului de alge se realizează în două etape: pretratamentul acid și transesterificarea bazică.	9
În pretratamentul acid se prepară amestecul de reacție supus reacției de transesterificare prin dizolvarea uleiului de alge în „V” ml hexan cu „V” ml metanol, care conține 5... 10% H ₂ SO ₄ m/m. Amestecul este termostatat la 50...55°C, timp de 1...2 h.	11
Amestecul de reacție obținut anterior este tratat cu o soluție de metoxid de potasiu în metanol 20...25% m/m, la pH de 10...13. Amestecul de reacție este termostatat la 50...55°C, timp de 1...2 h. Se separă fazele. La partea inferioară se depune glicerolul, iar la partea superioară se găsesc esterii metilici ai acizilor grași, biodieselul.	13
Biodieselul obținut este purificat prin etape de distilare - spălare - uscare cu 1...3% silicat de magneziu m/m, pentru îndepărtarea metanolului folosit în exces, a hexanului folosit ca și solvent, precum și a altor compuși secundari eventual formați. Silicatul de magneziu se îndepărtează prin decantare/centrifugare, și se obține biodiesel pur.	15
Biodieselul obținut se analizează ca și conținut de esteri metilici, prin cromatografia de gaze. Se obține un conținut de esteri metilici de 97,8% (m/m).	17

RO 128691 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a unui combustibil pentru motoare tip Diesel din ulei de alge, **caracterizat prin aceea că se obține uleiul din alga *Nannochloropsis oculata*** prin extracție cu hexan, la o temperatură de 70...75°C, timp de 6...8 h, după care urmează pretratamentul acid al uleiului obținut cu H₂SO₄ cu o concentrație de 5...10%, la o temperatură de 50...55°C, timp de 1...2 h, urmată de transesterificarea în cataliză acidă, cu soluție de metoxid de potasiu în metanol cu o concentrație de 20...25%, la un pH de 10...13, la o temperatură de 50...55°C, timp de 1...2 h, separarea biodieselului la partea superioară de glicerolul care se găsește la partea inferioară, și, în final, purificarea biodieselului prin distilare-spălare și uscare cu silicat de magneziu cu o concentrație de 1...3%, rezultând un biodiesel pur, cu un conținut de 97,8% esteri metilici, procentele fiind exprimate în greutate.

5

7

9

11

(51) Int.Cl.

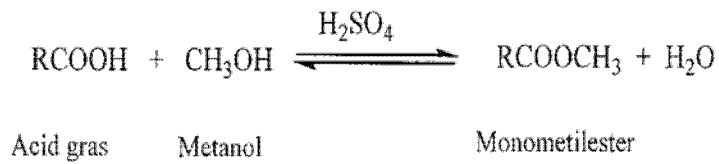
C10L 1/02 (2006.01),

C10G 3/00 (2006.01),

C10G 45/00 (2006.01)

REAȚIA DE TRANSESTERIFICARE ÎN DOUĂ ETAPE A ULEIULUI DE ALGE

(a) Reacția de transesterificare a acizilor grași liberi în cataliză acidă



(b) Reacția de transesterificare a trigliceridelor în cataliză bazică

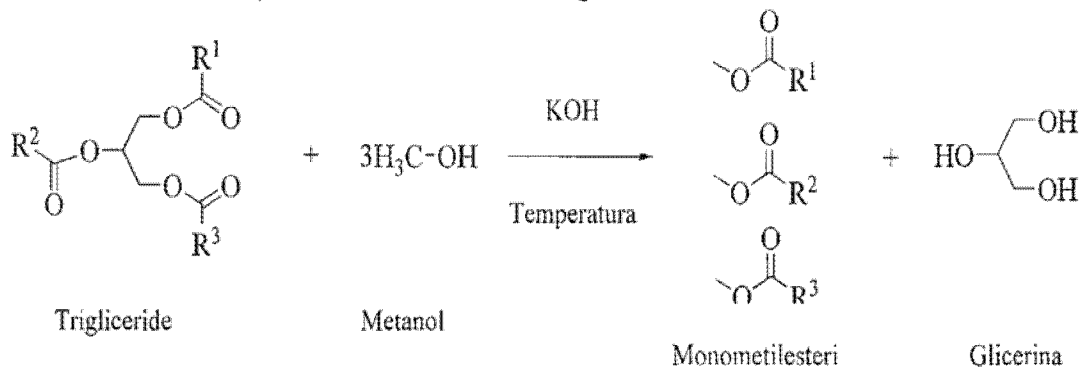


Fig. 1

(51) Int.Cl.
 C10L 1/02 (2006.01),
 C10G 3/00 (2006.01),
 C10G 45/00 (2006.01)

**SCHEMA PROCESULUI TEHNOLOGIC DE OBTINERE
 BIODIESEL DIN ULEI DE ALGE CU METANOL PRIN
 TRANSESTERIFICARE ÎN DOUĂ ETAPE:
 PRETRATAMENT ACID URMAT DE CATALIZĂ BAZICĂ**

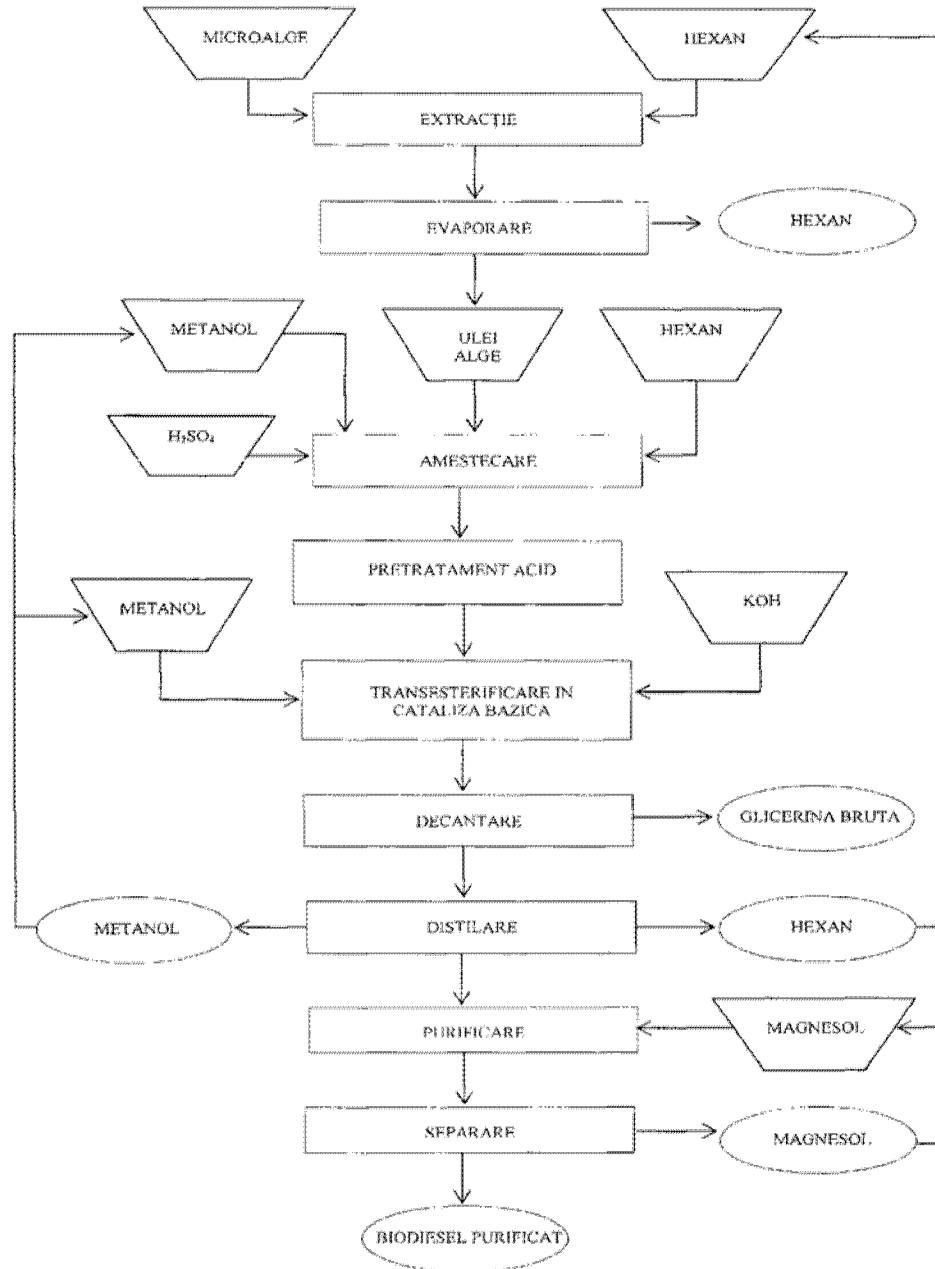


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 349/2014