



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00479

(22) Data de depozit: 28.06.2012

(41) Data publicării cererii:  
30.12.2013 BOPI nr. 12/2013

(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, AP.18, PLOIEȘTI, PH, RO

(54) **PROCEDEU INOVATIV DE EVALUARE ȘI DIMINUARE A  
EFECTULUI COROSIV AL BIODIESELULUI SINTETIZAT  
DINTR-UN ULEI DE FLOAREA-SOARELUI**

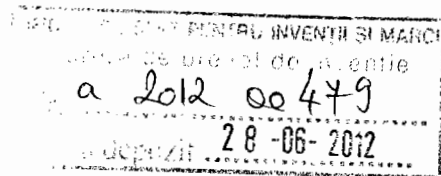
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui combustibil cu efect corosiv redus, pentru motoare diesel. Procedeu conform invenției constă din transesterificarea catalitică a trigliceridelor din ulei de floarea-soarelui în prezența metanolului, rezultând, ca produs principal, un component biodiesel care se aditivează cu 0,1% în greutate *terț*-butil-amină, din care

rezultă în final un combustibil care se utilizează ca atare sau în amestec cu motorină, având o viteză de coroziune a unui electrod de inox imersat de 0,207 E-3 mm/an și proprietățile fizico-chimice conform standard EN 14214.

Revendicări: 1





21

## **PROCEDEU INOVATIV DE EVALUARE ȘI DIMINUARE A EFECTULUI COROZIV AL BODIESELULUI SINTETIZAT DINTR-UN ULEI DE FLOAREA SOARELUI**

Invenția se referă la o nouă metodă de diminuare a efectului coroziv observat în cazul utilizării biodieselului, ca atare, sau în amestec cu motorine, drept combustibil pentru motoarele Diesel.

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.

Înlocuirea a diferite procente de motorină cu biodiesel conduce la reducerea emisiilor de CO, CO<sub>2</sub> și SO<sub>2</sub> din gazele de ardere eliminate în atmosferă, are efect benefic asupra lubricității motorinelor cu conținut redus de sulf, 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 reglementările europene, 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.

Cu toate că biodieselul este un combustibil ecologic s-a constatat că acesta are o stabilitate la oxidare inferioară combustibilului diesel convențional, în plus, performanțele motorului, respectiv puterea și cuplul motor, sunt mai scăzute, iar consumul de combustibil este mai ridicat atunci când se utilizează drept combustibil pentru motoarele Diesel, biodieselul ca atare sau în amestec cu motorina.

Totodată, studii preliminare au arătat că biodieselul are o acțiune corozivă mult mai pronunțată decât motorina obținută din resurse fosile.

Procesul de transesterificare catalitică în cataliză bazică sau acidă este procedeul cel mai utilizat pentru sinteza biodieselului. Se cunosc procedee de fabricare a esterilor metilici ai acizilor grași proveniți din uleiuri vegetale, prin reacția acizilor grași corespunzători cu alcooli inferiori în cataliză acidă (WO 0005327, RO125223, RO 00507, RO 0121913, RO 00121991, RO 0127018). În procesul de transesterificare are loc reacția dintre trigliceridele prezente în uleiurile vegetale și metanolul, în prezența hidroxidului de potasiu drept catalizator. Produsul principal de reacție este esterul metilic al acidului gras corespunzător, cunoscut și sub denumirea de biodiesel, iar ca produs secundar se formează glicerina. La scară de laborator

separarea biodieselului de glicerină se realizează relativ ușor prin separare gravimetrică ca urmare a diferenței de densitate iar posibilele urme de săpun și de metanol nereacționat se pot îndepărta prin spălare cu apă cu temperatura de 60-80 °C. Urmele de apă din biodiesel se îndepărtează prin distilare la presiune scăzută (10-20 mmHg) (RO 125428, RO 00119828). Urmele de metanol, apă, glicerină și catalizator constituie potențiale surse de coroziune.

Standardul european pentru biodiesel EN 14214 impune, pentru evaluarea coroziunii biodieselului, metoda de coroziune pe lama de cupru conform standardului EN ISO 2160 (sau ASTM D-130). Din păcate, această metodă are un mare neajuns și anume, nu permite decât determinarea coroziunii marginale și nu poate face diferențe între nivelele de coroziune care pot apărea la utilizarea a diferite concentrații de biodiesel în amestecuri cu motorina.

În vederea evaluării cât mai exacte a potențialului efect coroziv pe care îl poate avea biodieselul, metoda de coroziune pe lama de cupru a fost cuplată cu metoda de determinare a cifrei de aciditate și a pH-ului. De asemenea, vitezele de coroziune ale unor electrozi din oțel inox imersați în biodiesel sau în amestecuri de biodiesel-motorină au fost determinate conform metodei de rezistență la polarizare utilizând un potențostat PRINCETON APPLIED RESEARCH-BIOLOGIC VPS, studiile de polarizare s-au efectuat cu o viteză de scanare de 1mV/s în domeniul de potențial de -400mV la 600mV.

În vederea obținerii unui biodiesel care prezintă o coroziune mult diminuată care nu va afecta nefavorabil, pe termen lung, piesele componente ale motoarelor Diesel, am propus aditivarea acestuia cu 0,1% greutate terț-butil amină, iar pentru evaluarea mult mai riguroasă a potențialului coroziv al biodieselului sau a amestecurilor de biodiesel cu motorina am propus ca metoda de determinare a coroziunii pe lama de cupru, impusă de standardul european pentru biodiesel, să fie cuplată cu testele de determinare a cifrei de aciditate și a pH-ului.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este elaborarea unei metode de diminuare a efectului coroziv al biodieselului sintetizat prin transesterificare catalitică a trigliceridelor dintr-un ulei de floarea soarelui în prezența metanolului, permițând obținerea unui biodiesel ce poate fi utilizat drept combustibil pentru motoarele diesel, ca atare sau în amestec cu motorina și care înlătură riscurile ce pot apărea la utilizarea în motoare a unor combustibili cu corozivitate ridicată.

Biodieselul sintetizat și aditivat conform invenției diminuează potențialul coroziv al biodieselului sau al amestecurilor acestuia cu motorina.

În plus, invenția prezintă și o metodă riguroasă de evaluare a potențialului coroziv și de determinare a vitezei de coroziune a biodieselului sau a amestecurilor de biodiesel.

Procedeeul de obținere a unui biodiesel cu potențial coroziv scăzut, conform invenției, constă în aditivarea cu 0,1 % greutate terț-butil amină a biodieselului sintetizat prin transesterificare catalitică a trigliceridelor dintr-un ulei de floarea soarelui în prezența metanolului. Biodieselul sintetizat conform metodei descrisă în invenție are densitatea la 15<sup>0</sup>C de 877 kg/m<sup>3</sup>, vâscozitatea la 40<sup>0</sup>C de 4,5 mm<sup>2</sup>/s, punct de inflamabilitate minim 110<sup>0</sup>C, conținut de sulf < 10 mg/kg, cifra de aciditate 0,4 mg KOH/g, coroziune pe lama de cupru (3h la 50<sup>0</sup>C) se încadrează în clasa 1a, cifra cetanică 57, conținut de apă 100 mg/kg, conținut de metanol 0,17% gr., conținut de etanol 0%gr., conținut de ester min 97%gr., stabilitate la oxidare (la 110<sup>0</sup>C) minim 6 ore, pH la 20<sup>0</sup>C este 6,03. Viteza de coroziune a unui electrod de inox imersat în biodiesel a fost evaluată la 0,421 E-3 mm/an iar după ce proba de biodiesel a fost aditivată cu 0,1 % greutate terț-butil amină viteza de coroziune a aceluiași electrod de inox a fost măsurată ca fiind 0,207 E-3 mm/an.

Biodieselul sintetizat și aditivat 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;
- aditivarea cu 0,1 % greutate terț-butil amină conduce la diminuarea la jumătate a vitezei de coroziune a pieselor din oțel inox aflate în componența motoarelor Diesel și permite o durabilitate mai mare a acestora pe un termen mai lung;

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției.

### **Exemplul 1**

Biodieselul a fost sintetizat într-un vas cu amestecare de tip autoclavă, cu capacitate 350 cm<sup>3</sup>, prevăzut cu agitator mecanic și sistem de încălzire. În autoclavă se introduc sub agitare, la temperatura de 60<sup>0</sup>C 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 metanol în care s-au dizolvat în prealabil 2 g KOH (catalizator) la temperatura de 40<sup>0</sup>C. Componentii se amestecă energic timp de 2 ore, menținând temperatura la 60<sup>0</sup>C. Biodieselul se separă de glicerină prin separare gravimetrică ca urmare a diferenței de densitate dintre cei doi componenți iar posibilele urme de săpun și de metanol nereacționat se pot îndepărta prin spălare cu apă cu temperatura de 60-80 °C. Urmele de apă din biodiesel se îndepărtează prin distilare la presiune scăzută (10-20 mmHg).

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 metanol obținut conform invenției – exemplul 1*

Caracteristici fizico chimice și de performanță	Valori obtinute conform exemplului 1	Cerinte impuse de standardul EN 14214	Metoda de analiza
Densitate relativă la 15 °C, kg/m <sup>3</sup>	877	860-900	ASTM D-1298
Viscozitate cinematică la 40 <sup>0</sup> C, mm <sup>2</sup> /s	4,5	3,5-5,0	ASTM D-455
Punct de inflamabilitate, °C	min 110	>101	EN ISO-2719
Coroziune pe lama de cupru (3h, 50°C)	1a	1a	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	100	0-500	EN ISO-12937
Conținut de metanol, %gr.	0,17	0-0,2	EN ISO-14110
Conținut de etanol, % gr.	0	neimpus	-
Cifra de aciditate mgKOH/g	0,4	0-0,5	ASTM D-1980
Cifra cetanică	57	min 51	EN ISO-5165
Stabilitate la oxidare (la 110 <sup>0</sup> C)	min 6 ore	min 6 ore	EN ISO-14112

Biodieselul cu caracteristicile fizico-chimice prezentate în tabelul 1 a fost utilizat pentru formularea unor amestecuri de biodiesel-motorină care au fost supuse testului de coroziune pe lama de cupru, care a fost completat cu testele de determinare a indicelui de aciditate și a pH-ului. Amestecurile au fost realizate pe bază de % volum de biodiesel într-o

motorină de hidrofinare și au fost notate în funcție de % volum de biodiesel din amestec, respectiv B1, B5 și B10 pentru amestecuri cu 1, 5 și 10 % vol. biodiesel în amestec. Rezultatele acestor teste sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Rezultatele testelor de coroziune pe lama de cupru, cifra de aciditate și pH-ul pentru motorina hidrofinată, biodiesel și amestecuri de biodiesel

Combustibil	Coroziune pe lama de cupru EN ISO-2160	Cifra de aciditate, mgKOH/g ASTM D-1980	pH, la 20°C
<i>EN 14214</i>	<i>Clasa 1</i>	<i>Max. 0.5</i>	-
Motorina	1a	-	6,39
B1	1a	0,18	6,38
B5	1a	0,20	6,32
B10	1a	0,21	6,11
Biodiesel	1a	0,40	6,03

Aditivarea biodieselului cu 0,1 % greutate terț-butil amină se realizează prin introducerea aditivului și amestecarea energetică a amestecului timp de 10 min, menținând temperatura amestecului în intervalul 30-40°C.

Prin aditivarea cu 0,1 % greutate terț-butil amină viteza de coroziune scade aproape la jumătate din valoarea înregistrată în cazul utilizării probelor neaditivate. Rezultatele acestor teste sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Viteza de coroziune pentru o probă de oțel inox imersată în diferiți combustibili neaditivați sau aditivați cu 0,1 % greutate terț-butil amină

Combustibil	Viteza de coroziune mm/an	
	Proba neaditivată	Proba aditivată
Motorina	61,74 E-6	30,74 E-6
B1	10,29 E-6	5,13 E-6
B5	4,52 E-5	2,23 E-5
B10	0,266 E-4	0,130 E-4
Biodiesel	0,421 E-3	0,207 E-3

## REVENDICARE

Procedeul diminuării efectului coroziv al biodieselului sintetizat prin transesterificare catalitică din ulei de floarea soarelui în prezența metanolului este **caracterizat prin aceea că** biodieselul sintetizat conform invenției este aditivat cu 0,1 % greutate terț-butil amină care contribuie la înjumătățirea vitezei de coroziune a unui electrod din inox; amina se dizolvă în biodiesel sau în amestecurile de biodiesel-motorină de hidrofinare, iar concentrația optimă de amină este de 0,1 % greutate față de amestecul combustibil. Biodieselul sintetizat și aditivat conform invenției corespunde din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice cu cele impuse de standardul EN 14214, având o densitate la 15<sup>0</sup>C de 877 kg/m<sup>3</sup>, vâscozitatea la 40<sup>0</sup>C de 4,5 mm<sup>2</sup>/s, punct de inflamabilitate minim 110<sup>0</sup>C, conținut de sulf < 10 mg/kg, cifra de aciditate 0,4 mg KOH/g, coroziunea pe lama de cupru (3h la 50<sup>0</sup>C) se încadrează în clasa 1a, cifra cetanică 57, conținut de apă 100 mg/kg, conținut de metanol 0,17% gr., conținut de etanol 0%gr., conținut de ester min 97%gr., stabilitate la oxidare (la 110<sup>0</sup>C) minim 6 ore iar pH-ul la 20<sup>0</sup>C este 6,03; viteza de coroziune a unui electrod de inox imersat în biodiesel a fost evaluată la 0,421 E-3 mm/an, iar după ce proba de biodiesel a fost aditivată cu 0,1 % greutate terț-butil amină viteza de coroziune a aceluiași electrod de inox a fost măsurată ca fiind 0,207 E-3 mm/an.