



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00046

(22) Data de depozit: 16.01.2013

(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:  
• BOMBOȘ DORIN, CALEA CRÂNGAȘI  
NR. 9, BL.6, SC.1, ET. 5, AP. 30,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• BOLOCAN ION, STR.ALBA IULIA NR.24,  
PLOIEȘTI, PH, RO

(54) COMBUSTIBILI DE FOCARE LICHIZI ECOLOGICI,  
EMULSIONAȚI CU GLICERINĂ, ȘI PROCEDEU DE  
OBTINERE A ACESTORA

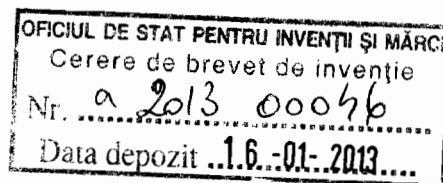
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un combustibil pentru focare, și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Combustibilul conform invenției este o emulsie păcură-glicerină. Procedeu conform invenției constă din emulsionarea păcurii cu 3...95% glicerină, în prezență de emulgatori

uzuali, sub agitare mecanică la o turație de 100...1000 rot/min și o temperatură de 20...100°C.

Revendicări: 3  
Figuri: 3





24

## **Combustibili de focare lichizi ecologici emulsionati cu glicerina si procedeu de obtinere a acestora**

Inventia se refera la combustibili lichizi de focare emulsionati cu glicerina si la un procedeu de obtinere a acestora.

Combustibilii de focare lichizi degaja in urma arderii emisii poluante, emisii a caror toxicitate creste cu continutul in hidrocarburi aromatice, in rasini petroliere si mai ales in asfaltene. Poluarea cu gazele de ardere emise la arderea combustibililor de focare lichizi este tot atat de importanta ca si cea generata de combustibilii auto desi principalele obiective in rafinarea petrolului constau in imbunatatirea caracteristicilor de ardere ale celor din urma.

Procedeele cunoscute de prelucrare a combustibililor lichizi in vederea diminuarii emisiilor de gaze poluante constau in adaugarea de compusi oxigenati (eteri si/sau etanol la benzina sau esteri metilici ai acizilor grasi la motorina) sau emulsionarea acestor fractii petroliere cu apa.

Astfel, intr-un procedeu de obtinere a combustibililor [Brevet US 7,491,247] este prezentata o metoda pentru imbunatatirea stabilitatii unor emulsii combustibile lichide ce contin produsul petrolier ca faza continua. Metoda se aplica pentru emulsionarea motorinei cu apa purificata si amestec de aditivi ce includ un surfactant primar, un bloc copolimeric si un dispersant polimeric.

Intr-un alt procedeu, emulsionarea combustibilului petrolier distilat s-a realizat prin amestecarea acestuia cu apa purificata in prezenta unui emulgator, a unui bloc-copolimer si a unui dispersant polimeric [ Brevet US 7,407,522].

Un procedeu de obtinere a emulsiei de combustibili petrolieri cu apa decurge in mai multe faze. Emulsia contine apa, combustibil petrolier usor si un aditiv.[ Brevet US 7,559,960]

O emulsie de combustibil petrolier a fost preparata prin dispersarea si emulsionarea intr-un ulei greu a unui amestec apa/carbon [Brevet US 6,471,732]. Dispersia particulelor fine de carbon in apa s-a realizat prin intermediul unui dispersant si al unui coloid protector. Acest combustibil contine un amestec apa/carbon la

concentratii de 20-45% vol. Particulele de apa sunt uniform dispersate si emulsionate in uleiul greu. In acest combustibil emulsionat temperatura de inflamare este aceiasi cu cea a uleiului greu in care nu s-a adaugat apa, acesta fiind un avantaj din punct de vedere al utilizarii in procese de combustie.

Un procedeu de obtinere a combustibililor emulsionati ce contin apa si o hidrocarbura lichida consta in stabilizarea emulsiei cu ajutorul unui surfactant polimeric [Brevet US 7,041,145]. Surfactantul polimeric a fost sintetizat prin reactia a cel putin unui oligomer poliolefinic cu o grupa derivata dintr-un acid dicarboxilic, si o polioxialchena avand un radical alchil cu catena lunga, ce contine cel putin o grupa etilenica. Produsul obtinut reactioneaza intr-o a doua etapa cu un compus cu azot, selectat dintre monoamine, poliamine si hidroxizi cuaternari de amoniu. Combustibilul prezinta o stabilitate ridicata fara a forma depozite ce se depun pe suprafata metalului.

In toate aceste procedee diminuarea emisiilor poluante in urma arderii combustibililor se realizeaza prin emulsionarea cu apa in prezenta a diversi aditivi.

Este cunoscut ca in procesul de fabricatie a biodieselului se obtine glicerina, un compus oxigenat cu o solubilitate reciproca scazuta cu combustibilii petrolieri.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in imbunatatirea caracteristicilor de ardere ale combustibililor de focare si implicit cu diminuarea poluarii cu gazele arse a atmosferei la utilizarea acestor combustibili.

Procedeul de obtinere a combustibililor de focare lichizi emulsionati cu glicerina, conform inventiei, consta in contactarea combustibililor de focare cu glicerina prin amestecarea mecanica, in prezenta emulgatorilor, in sistem discontinuu, sau in sistem continuu, cu sau fara recircularea amestecului emulsionat, la temperaturi de 20-100 °C pe o durata de 0,3-8 h. Prin emulsionarea combustibililor lichizi fosili cu glicerina se reduce emisia de CO<sub>2</sub> prin faptul ca o parte din CO<sub>2</sub> format provine din arderea carbonului continut de glicerina pentru care, fiind biomasă, emisia de CO<sub>2</sub> este considerată zero.

Combustibili de focare emulsionati cu glicerina obtinuti prin procedeul conform inventiei au un continut mai ridicat cu peste 2% in glicerina, pot contine apa sau biocombustibili precum bioetanolul sau biodieselul si asigura reducerea emisiilor de fum si particule poluante.

Prin emulsionarea combustibililor lichizi fosili cu glicerina se reduce emisia de CO prin cresterea reactivitatii chimice a emulsiei ca urmare a prezentei unei cantitati mai mari de oxigen in combustibil. Astfel particulele emulsionate genereaza o pulverizare secundara cu actiune asupra particulelor de 100-200 $\mu$ m, conducand la formarea unui nor de particule considerabil mai mici (de ordinul 10-15 $\mu$ m). Necesarul de aer suplimentar pentru ardere (excesul de aer) este mai redus data fiind cresterea suprafetei de reactie si prezentei de oxigen in combustibil. Prin aceasta procesul de ardere decurge cu urmatoarele avantaje:

- se reduc pierderile prin ardere mecanic incompleta (scade cifra de fum) si pierderile prin ardere chimic incompleta (CO) conducand astfel la cresterea randamentului de ardere si, in final, la economie de combustibil;
- se reduce cantitatea de gaze de ardere evacuate in atmosfera conducand la cresterea randamentului instalatiei, respectiv la economie de combustibil;
- se reduce concentratia de particule solide in gazele de ardere care sunt evacuate in atmosfera;
- se reduce concentratia de CO;
- se diminueaza formarea de NOx ca urmare a scaderii excesului de aer.

Se dau trei exemple de realizare a procedeului conform inventiei in legatura si cu figurile care reprezinta:

- Fig. 1: Stabilitatea emulsiei (determinata cu aparatul TURBISCAN LAB);
- Fig. 2: Caracteristicile constructive ale cazanului experimental
- Fig. 3: Schema de masura pentru instalatia experimentală

*Exemplul 1.*

Un balon echipat cu un sistem de amestecare cu agitare mecanica, sistem de control si reglarea temperaturii si turatiei, este alimentat cu 315 g pacura 35 g de glicerina si 7 g emulgator neionic de tip nonilfenol etoxilat NF6. Se regleaza turatia agitatorului la valoarea de 1300 rot/min si se mentine procesul de barbotare la temperatura de 75 °C si presiunea atmosferica (vas deschis) pe o durata de 90 min. Produsul obtinut este apoi analizat prin determinarea stabilitatii emulsiei, a inflamabilitatii, a punctului de congelare, a puterii calorifice si a continutului in urmatoarele elemente: carbon, hidrogen si oxigen.

Caracteristicile emulsiei (considerată ca amestec omogen) sunt prezentate în tabelul 1 comparativ cu caracteristicile păcurii și ale glicerinei tehnice utilizate.

Tabelul 1. Caracteristicile materiilor prime si ale emulsiei combustibile ce contine 10% glicerina

Nr. crt		UM	Păcură	Glicerină tehnică	Emulsie 10% glicerină
1	Conținut de carbon	%	85,11	28,68	79,46
2	Conținut de hidrogen	%	10,86	7,49	10,52
3	Conținut de azot	%	0,41	0,17	0,39
4	Conținut de oxigen	%	1,14	47,70	5,79
5	Conținut de sulf	%	2,38	0,07	2,15
6	Conținut de apă	%	0,00	12,56	1,26
7	Conținut de cenușă	%	0,10	3,33	0,43
8	Putere calorifică inferioara	KJ/kg	40.374	11.900	37.527

*Exemplul 2*

Testarea arderii emulsiei păcură-glicerină s-a efectuat pe un stand de încercări constituit dintr-un cazan pentru încălzirea uleiului de 160 kW (figura ...) care a fost dotat cu instalație de măsurare (fixă și mobilă) pentru:

- combustibil: debit, temperatură, presiune;
- aer de ardere: temperatură, presiune;
- ulei: debit, temperatură și presiune la intrare și la ieșire;
- gaze de ardere: analiza compușilor (O<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>), temperatură și cifra de fum (Bacharach).

Rezultatele obținute în urma testului sunt prezentate în tabelele 2 - 4.

Tabelul 2. Eficiența de ardere a păcurii și a emulsiei 10% glicerină tehnică

Tip combustibil		<b>Păcură</b>	<b>Emulsie glicerină 10%</b>
Conținutul de oxygen în g.a.	%, dry	6,3	6,0
Pierdere de căldură prin ardere, mecanic, incompletă	%	1,11	0,79
Pierdere de căldură prin ardere, chimic, incompletă	%	0,16	0,14
Randament de ardere	%	98,63	99,07

Tabelul 3. Emisia de poluanți la arderea păcurii și a emulsiei 10% glicerină tehnică

Tip combustibil		<b>Păcură</b>	<b>Emulsie glicerină 10%</b>
Conținutul de CO în g.a.	%, dry	385	346
Conținutul de NO+NO <sub>2</sub>	%, dry	575	530
Indice de fum	-	4	2

Tabelul nr. 4. Reducerea emisiei de CO<sub>2</sub> raportată la arderea păcurii

Tip combustibil		<b>Păcură</b>	<b>Emulsie glicerină 10%</b>
Producerea de CO <sub>2</sub>	Nmc/kg	1,59	1,48
Reducerea emisiei de CO <sub>2</sub>	%	0	4,5

## REVEDICARI

1. Procedeu de obtinere a combustibililor de focare emulsionati cu glicerina, **caracterizat prin aceea ca** prepararea combustibilului emulsionat cu glicerina se realizeaza prin agitare mecanica in prezenta de emulgatori la concentratii de 0,1....5%, la temperaturi de 20-100 °C si o turatie a agitatorului de 100 – 10000 rot/min;
2. Procedeu de obtinere a combustibililor de focare emulsionati cu glicerina, **caracterizat prin aceea ca** proportia de glicerina a emulsiei este cuprinsa între 3% masic și 95% masic;
3. Combustibili de focare emulsionati cu glicerina obtinuti prin procedeul conform revendicarii 1, caracterizati prin aceea ca, asigura reducerea emisiilor de fum si particule poluante.

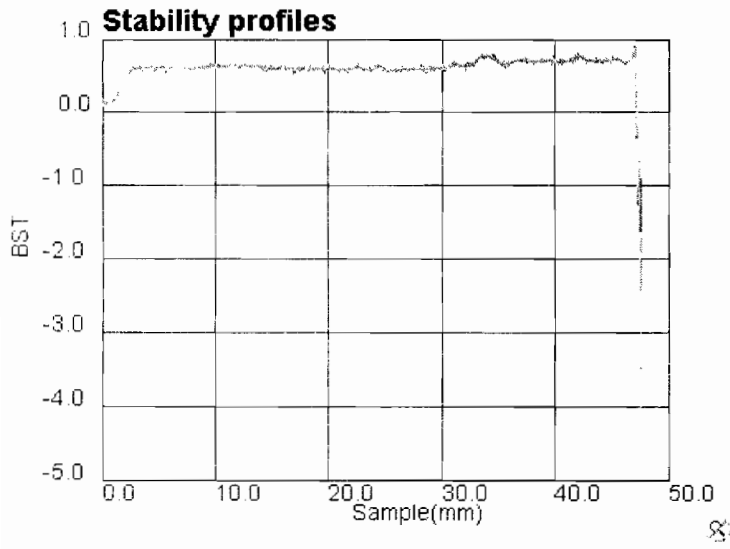


Fig. 1. Stabilitatea emulsiei determinata cu aparatul TURBISCAN LAB

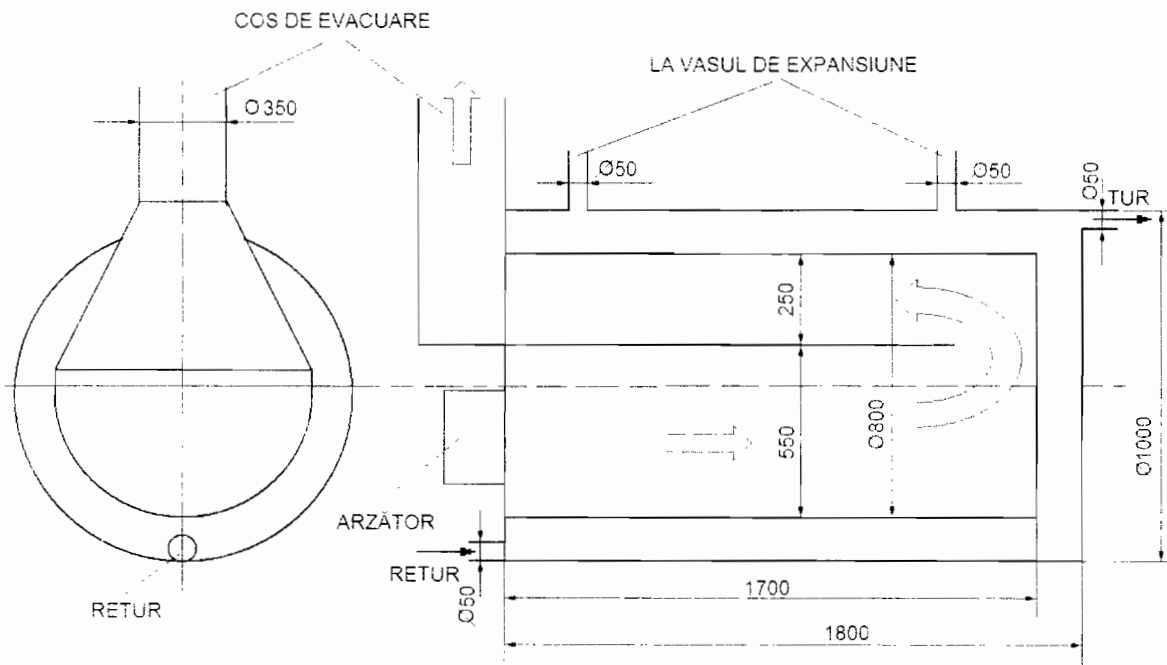


Fig. 2. Caracteristicile constructive ale cazanului experimental



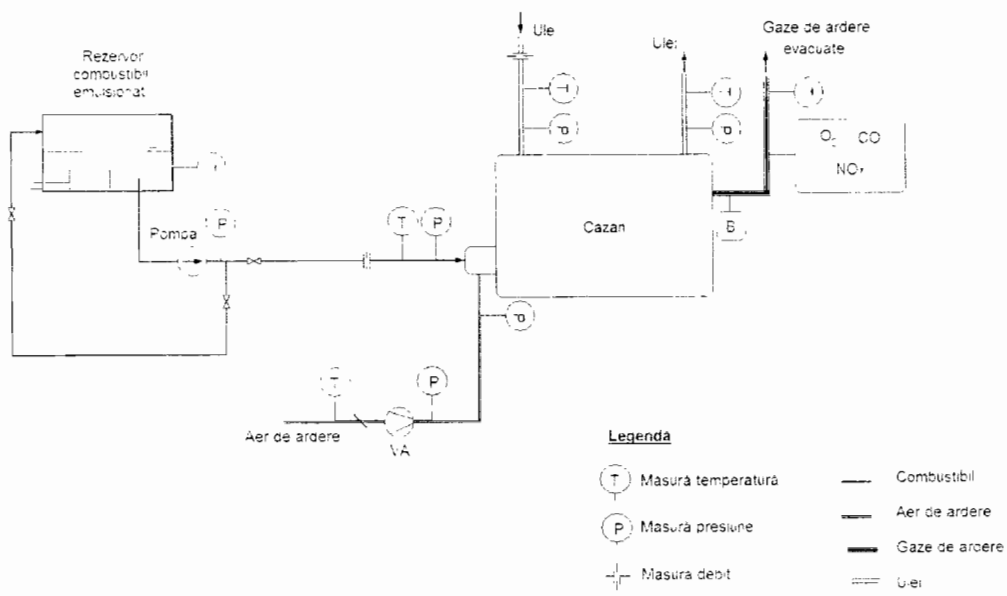


Fig. 3. Schema de măsură pentru instalația experimentală