



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00792**

(22) Data de depozit: **27/10/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2021** BOPI nr. **4/2021**

(41) Data publicării cererii:
29/04/2016 BOPI nr. **4/2016**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,
STR. DONATH NR. 67-103, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **TUDORAN CRISTIAN DANIEL,
STR. ARON DENSUȘIANU NR. 16, AP. 1,
CLUJ NAPOCA, CJ, RO;**

• **TUDORAN MATEI CONSTANTIN,
STR. ARON DENSUȘIANU NR. 16,
CLUJ NAPOCA, CJ, RO;**
• **SURDUCAN VASILE, STR.NUCULUI
NR.8, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **SURDUCAN EMANOIL,
STR.GHEORGHE DIMA NR.10, AP.19,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **DADARLAT NICOLAE DORIN,
STR. ȘTEFAN MORA NR. 2, BL. T1, SC. 2,
AP. 16, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **TOȘA NICOLETA IOANA, STR. CLOȘCA
NR. 13, FLOREȘTI, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2011/0284437 A1; US 2014/0113980 A1

(54) **REACTOR CU PLASMĂ RECE PENTRU OBȚINEREA
COMBUSTIBILULUI BIODIESEL**



RO 131043 B1

1 Prezenta invenție se referă la un reactor cu plasmă rece pentru obținerea combustibilului biodiesel. Reactorul este utilizat pentru procesul de transesterificare a uleiurilor vegetale, bazat pe o reacție asistată de efectele plasmei reci de înaltă frecvență, fără necesitatea de a folosi substanțe de tip catalizator chimic. Reactorul poate fi utilizat în laboratoarele de chimie și/sau fizică în scop de cercetare sau poate fi întrebuințat în regim privat, de către orice persoană care dorește să obțină un combustibil ieftin, de tip biodiesel pornind de la un amestec de ulei vegetal și metanol.

2 Metodele curențe pentru obținerea pe cale chimică a combustibilului de tip biodiesel implică dizolvarea unui catalizator (hidroxid de sodiu) în alcool, urmată de amestecarea și agitarea soluției obținute timp de cel puțin două ore. Apoi, amestecul este lăsat în repaus pentru o perioadă de 24 h timp în care decurge lent reacția de transesterificare în urma căreia se obține combustibilul biodiesel și glicerina - un produs auxiliar de reacție care necesită să fie separat și neutralizat [**Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters, George Anastopoulos, Ypatia Zannikou, Stamoulis Stournas and Stamatis Kalligeros, Energies 2009, 2, 362-376; doi:10.3390/en20200362**]. Reactorul bazat pe efectele plasmei reci de înaltă frecvență, elimină etapa de amestecare și omogenizare a catalizatorului cu uleiul primar, precum și durata de așteptare de 24 h necesară pentru decurgerea reacției de transesterificare, și cel mai important - se elimină complet necesitatea utilizării unui catalizator chimic dizolvat.

3 Pentru procesarea lichidelor cu ajutorul descărcărilor electrice (plasmelor), s-au propus diferite geometrii ale incintelor de reacție și diferite moduri de abordare a modului în care lichidul este expus la plasmă.

4 Brevetul **US 20110284437 A1** prezintă un reactor cu plasmă utilizat pentru purificarea necatalitică a lichidelor. Incinta reactorului este poziționată vertical, în centrul acesteia fiind montat un tub metalic vertical rotit din exterior cu ajutorul unui motor electric. Tubul prezintă o serie de electrozi sub formă de ace dispuși radial și alternativ, prin care se suflă aer sau oxigen, plasma amorsându-se între vârfurile electrozilor-ac și peretele cilindric al incintei, conectat la masa electrică. Incinta reactorului este umplută complet cu lichidul supus tratamentului, astfel prin rotația axului cu electrozii-ac, se produce o omogenizare și activare destul de bună a volumului de lichid.

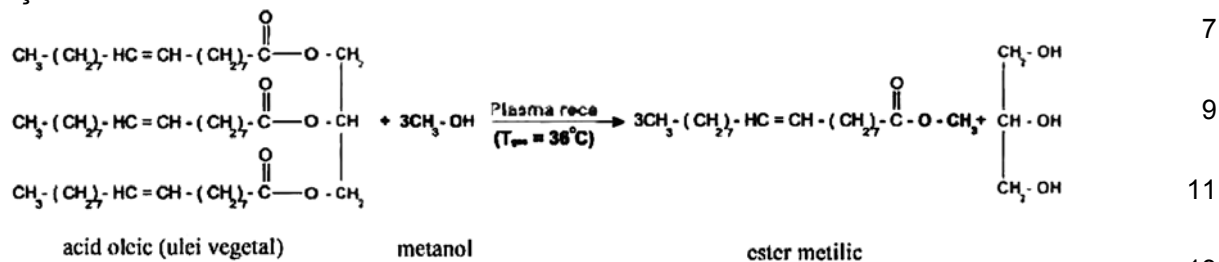
5 Brevetul **US 7867457 B2** prezintă un model de reactor vertical cilindric, cu electrozi statici, în acest caz omogenizarea și turbionarea volumului de fluid se realizează prin așezarea tangențială a ștuțurilor de admisie pe pereții verticali ai cilindrului, astfel încât în interiorul incintei de reacție să apară efectul de vârtej (ciclone). La acest reactor, fluidul procesat este evacuat coaxial, prin capacul superior al acestuia.

6 Brevetul **US 9475996 B2** descrie un alt design de reactor cu plasmă pentru procesarea lichidelor, geometria acestuia fiind similară cu interiorul unei pompe de vid rotative cu ulei: electrozii sub formă de palete (sau zbatouri) montați pe un ax așezat excentric în incintă, efectuează în urma rotației amestecarea eficientă a volumului de lichid. Descărcările electrice se amorsează între muchiile electrozilor și suprafața interioară a incintei sub formă de tambur.

7 Brevetul **US 9861950** descrie un tip de reactor tubular cu plasmă utilizat tot pentru procesarea lichidelor, însă în acest caz lichidul este admis în incintă, cu un jet paralel de gaz inert. Electrozii acestui reactor sunt statici, montați într-o manieră similară cu dinodele unui fotomultiplicator. Plasma care se amorsează în acest caz urmărește jetul de gaz inert care acoperă pelicula de lichid supus tratamentului.

RO 131043 B1

În cazul obținerii combustibilului biodiesel prin reacția asistată de plasma rece [US 20110190565, WO 2011127869 A1], rolul catalizatorului chimic este preluat de electronii, ionii și speciile active de mare energie prezente în descărcare, care ajută prin interacțiunea lor cu moleculele de ulei vegetal, la desfășurarea rapidă a reacției de transesterificare. Reacția de transesterificare asistată de plasma rece este descrisă de următoarea ecuație:



Se observă că în cazul acestei reacții nu se formează produși secundari ca de exemplu săpunul. Combustibilul obținut (esterul metilic) poate fi direct utilizat în motoarele cu aprindere prin compresie dotate cu pompă de injecție mecanică.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum reiese din descriere, este obținerea unui combustibil ecologic de tip biodiesel pornind de la un amestec dintre un ulei vegetal și un alcool fără a utiliza substanțe catalizatoare.

Reactorul cu plasmă rece pentru obținerea combustibilului biodiesel, conform invenției, este format dintr-un cilindru de cuarț montat vertical, învelit la partea exterioară cu o plasă metalică, în interiorul acestui cilindru se deplasează un tub de cuarț ce conține pe interior o rolă de plasă metalică, tub care este montat excentric prin piesele dielectrice pe un ax metallic astfel încât distanța dintre generatoarea tubului și partea interioară a cilindrului se menține constantă pe întreaga lungime l a tubului, plasma amorsându-se între electrodul activ și electrodul de masă.

Avantajele aduse de prezenta invenție în raport de stadiul anterior al tehnicii sunt:

(i) admisia amestecului primar se realizează gravitațional prin capacul superior al incintei, nefiind nevoie de utilizarea unui jet de gaz, ca în soluția din brevetul **US 9861950**.

(ii) Electrozii pe suprafața cărora se amorsează plasma, nu intră în contact direct cu lichidul supus procesării (ca în brevetul **US 20110284437 A1** respectiv în brevetul **US 9475996 B2**) și prin urmare electrozii nu suferă datorită reacțiilor chimice cu amestecul: electrodul de masă este montat coaxial pe exteriorul incintei cilindrice a reactorului, iar electrodul activ din interiorul incintei este înglobat într-un tub de cuarț care în mișcarea sa de rotație nu atinge pelicula de lichid.

(iii) Electrodul activ al reactorului este rotitor dar spre deosebire de soluția din brevetul **US 20110284437 A1** în care electrodul cu ace radiale este montat central/axial având o realizare constructivă complexă, în brevetul de față electrodul activ se rotește excentric și are o soluție constructivă mult mai simplă.

Prezentarea pe scurt a desenelor explicative:

Fig. 1, această figură prezintă o celulă elementară de descărcare cu barieră dielectrică (DBD). Notațiile din figură se referă la: 1 - electrod metallic superior, acoperit cu material dielectric; 2 - electrod metallic inferior, acoperit cu material dielectric; 3 - pelicula de amestec (ulei vegetal și alcool); 4 - descărcarea cu barieră dielectrică (plasma).

Fig. 2, această figură prezintă modul de aranjare internă a electrozilor în cazul reactorului descris de prezenta invenție, în vedere de sus. Notațiile se referă la: 1 - electrod cilindric exterior (tub de cuarț înfășurat în partea exterioară cu tablă sau sită metalică);

RO 131043 B1

1 2 - electrod cilindric interior (tub de cuarț având în interior un tub din tablă sau sită metalică);
3 - ax vertical de rotație (metalic); 4 - piesă de suport din material dielectric; 5 - descărcarea
3 cu barieră dielectrică (plasma rece).

Fig. 3, în această figură este prezentată schema constructivă în secțiune transversală
5 a reactorului cu plasmă rece pentru obținerea combustibilului biodiesel. Notațiile din figură
se referă la: 1 - capacul superior al reactorului; 2 - inel de etanșare de tip "o-ring"; 3 - cilindru
7 de cuarț; 4 - ax metalic rotativ; 5 - folie de antrenare construită din material dielectric; 6a, 6b -
rulment cu bile capsulat; 7 - piesă de suport al electrodului interior, construită din material
9 dielectric; 8 - tubul de cuarț al electrodului interior; 9 - electrodul metalic interior realizat din
tablă sau sită metalică; 10 - capacul inferior al reactorului; 11 - conexiunea dintre electrodul
11 interior și axul rotativ; 12 - electrodul metalic exterior realizat din tablă sau sită metalică; 13 -
orificiul de admisie al amestecului primar (ulei vegetal + metanol); 14 - orificiul de evacuare
13 (colectare) al uleiului; 15 - punctul de contact cu sursa de înaltă tensiune.

Fig. 4, vedere în secțiune (A - A') a capacului superior al reactorului.

15 Fig. 5, vedere în secțiune (B - B") a reactorului.

Fig. 6, reprezentare explodată a reactorului. Notațiile din figură se referă la: 1a și 1b -
17 capacul superior al reactorului; 2 - inel de etanșare de tip "o-ring"; 3 - cilindru de cuarț;
4 - ax metalic rotativ; 5 - folie de antrenare construită din material dielectric; 6a și 6b -
19 rulment cu bile capsulat; 7 - piesă de suport al electrodului interior, construită din material
dielectric; 8 - tubul de cuarț al electrodului interior; 9 - electrodul metalic interior realizat din
21 tablă sau sită metalică; 10a și 10b - capacul inferior al reactorului; 11 - conexiunea dintre
electrodul interior și axul rotativ; 12 - electrodul metalic exterior realizat din tablă sau sită
23 metalică; 13 - orificiul de admisie al amestecului primar (ulei vegetal + metanol); 14 - orificiul
de evacuare (colectare) al uleiului.

25 Fig. 7, cotele de gabarit ale reactorului într-un exemplu de realizare, calculate pentru
un debit al amestecului primar de intrare de 2 L/min.

27 Fig. 8, prezintă reactorul cu plasmă rece pentru obținerea combustibilului biodiesel
montat în instalația experimentală realizată de autorii brevetului la INCDTIM Cluj-Napoca.

29 Reactorul cu plasmă rece propus de prezenta invenție, permite obținerea unui
combustibil ecologic de tip biodiesel pornind de la un amestec dintre un ulei vegetal și un
31 alcool (metanol sau etanol), fără nevoia de a utiliza substanțe catalizatoare și fără nevoia de
a neutraliza produsul de reacție înainte de utilizare.

33 Constructiv, reactorul este o celulă de descărcare cu barieră dielectrică
[U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli. **Dielectric-Barrier Discharges. Principie and
35 Applications. Journal de Physique IV, 1997, 07 (C4), pp. C4-47-C4-66.
10.1051/jp4:1997405jpa-00255561**] însă având formă cilindrică. Pelicula de amestec (ulei
37 vegetal și metanol) traversează descărcarea electrică de înaltă frecvență (plasma rece),
moment în care particulele din descărcare interacționează cu moleculele uleiului producând
39 ruperea acestora și formarea moleculelor de ester metilic (sau etilic). Fiind vorba de o des-
cărcare cu barieră dielectrică, plasma nu se află în contact direct cu electrozii metalici -
41 aceștia sunt acoperiți de un strat de sticlă. Din acest motiv, intensitatea curentului prin
descărcare are o valoare mică, de ordinul miliamperilor, astfel temperatura cinetică a descăr-
43 cării are o valoare redusă ($T = 36...37^{\circ}\text{C}$). Tot datorită faptului că cei doi electrozi metalici
sunt acoperiți cu sticlă, se obține o descărcare electrică omogenă care acoperă în mod
45 uniform întreaga suprafață comună a electrozilor.

În cazul reactorului cu plasmă rece propus de prezenta invenție, celula de descărcare
47 cu barieră dielectrică este montată în poziție verticală, astfel încât pelicula de amestec primar
(ulei vegetal + metanol) este antrenată gravitațional prin plasma rece. Pentru obținerea unei

RO 131043 B1

reacții optime, acoperirea peliculei de ulei de către pătura de plasmă rece trebuie să fie cât mai mare, astfel, electrodul exterior al celulei are o formă tubulară cilindrică, iar electrodul interior (electrodul activ conectat la sursa de înaltă tensiune) este construit în așa fel încât să se rotească pe o traiectorie circulară în interiorul electrodului exterior, la o distanță mică (1...2 mm) de peretele interior al acestuia. 1

Noutatea adusă de prezenta invenție constă în: 5

- posibilitatea obținerii unui combustibil de tip biodiesel pornind de la un amestec de ulei vegetal și alcool metilic (etilic), în timp scurt, fără nevoia de a utiliza substanțe catalizatoare; 7
- produsul de reacție nu necesită o neutralizare ulterioară înainte de utilizarea lui în motoarele cu aprindere prin compresie (Diesel); 11
- utilizarea unei geometrii a celulei de descărcare cu barieră dielectrică în care electrodul activ este rotativ; 13
- posibilitatea scalarii reactorului - dimensiunea fizică a acestuia este în funcție de cerințele impuse și de materialele disponibile pentru construcție; 15

În continuare se expune în detaliu invenția în legătură și cu fig. 1...8 prezentate mai sus: 17

Constructiv, reactorul cu plasmă rece propus de prezenta invenție conține un cilindru de cuarț **3** care are montate la ambele capete câte un capac **1**, **10** realizat din material dielectric. Capacul superior **1** servește la admisia amestecului primar (ulei vegetal + metanol) și distribuția acestuia în mod radial pe peretele interior al cilindrului de cuarț. Datorită gravitației, amestecul astfel distribuit, curge spre capacul inferior al reactorului **10**, trecând prin zona marcată pe fig. 3 cu **P - P'** (zona de reacție acoperită de plasma rece). Apoi, în partea inferioară a capacului **10** amestecul este colectat prin orificiul (**14**). Plasma rece se amorsează între electrodul interior (**9**) și electrodul exterior **12**, curentul trecând prin cele două straturi de material dielectric (cuarț) **8** și **3**. Electrocul exterior **12** se conectează la masa sursei de înaltă tensiune, iar electrocul interior **9** se conectează la ieșirea sursei de înaltă tensiune, în punctul marcat pe fig. 3 cu **15**. 19

Electrodul interior **8-9** al reactorului este confecționat dintr-un tub de cuarț **8** având o grosime a peretelui de 1...1,5 mm care conține în interior un cilindru de tablă sau sită metalică **9** (electrodul metalic). Tubul de cuarț **8** este montat pe axul rotativ **4** al reactorului prin intermediul unor piese de fixare **7** confecționate din material dielectric, formându-se astfel un electrod rotitor sau rotor. Axul **4** este montat la capacele inferior și superior al reactorului prin intermediul unor rulmenți cu bile **6a** și **6b** capsulați. Rotorul este antrenat de un motor electric prin intermediul fuliei **5** realizată din material dielectric. Turația rotorului este de 60...90 rot/min. Distanța între peretele exterior al tubului de cuarț **8** și peretele interior al tubului de cuarț **3**, notată pe fig. 3 cu **D** este reglată constructiv la valoarea de 1,5...2 mm. 21

Într-un exemplu de realizare fig. 7 prezintă cotele de gabarit ale reactorului pentru obținerea combustibilului biodiesel în reacție asistată de plasmă rece, proiectat pentru un debit al amestecului primar de intrare de 2 L/min. Amestecul primar este un ulei vegetal 75% cu metanol 25%, raport volumic, amestecat prin agitare. 23

Fig. 8, prezintă reactorul cu plasmă rece pentru obținerea combustibilului biodiesel montat în instalația experimentală realizată de autorii brevetului la INCDTIM Cluj-Napoca. Reactorul în sine este delimitat pe fig. 8 prin dreptunghiul marcat cu linii întrerupte. Instalația experimentală vizibilă în imaginea din fig. 8 mai conține în afară de reactorul descris de prezenta invenție: o sursă de înaltă tensiune în comutație (10 KV/325 KHz/200 W) care amorsează plasma rece între electrozii **12** și **9** ai reactorului situați la o distanță de maximum 25

RO 131043 B1

2mm, pompe de recirculare a amestecului primar ce asigură un debit maxim total de 2 L/min din care se obține combustibilul biodiesel, rezervoarele de amestec primar aferente, detectorii de nivel pentru rezervorul cu amestec primar și circuitul de comandă al pompelor, și un circuit de control bazat pe un microcontroler cu rolul de a controla secvența de funcționare a întregii instalații.

Descărcarea electrică (plasma) se formează în interiorul reactorului în zona notată pe fig. 3 cu **P-P'**, denumită "zonă de reacție". Prin rotirea electrodului interior **9** în interiorul electrodului cilindric **3**, cu o turație de 60 rot/min, plasma "mătură" în mod periodic peretele interior al cilindrului **3** și implicit pelicula de amestec de ulei cu metanol care se scurge radial din capacul superior **1** al reactorului către capacul inferior **10** de colectare. Volumul de amestec primar în cazul exemplului de realizare este de 2 L, iar durata de obținere a biodieselului este de 20 min.

Valorile calculate și măsurate ale parametrilor plasmă pentru cazul reactorului descris de prezenta invenție sunt prezentate în tabelul 1:

Tabelul 1

Densitatea de curent în plasmă	$j_e = 12 \text{ mA/cm}^2$
Concentrația electronilor	$n_e = 192 \cdot 10^6 / \text{cm}^3$
Densitatea de putere în plasmă	$P_{\text{plasma}} = 30 \text{ W/cm}^3$
Temperatura plasmă	36-37°C

Temperatura plasmă reci din celula de reacție a fost măsurată direct prin utilizarea unor fâșii de polimer termosensibil (Edmund Optics) a căror culoare variază în funcție de temperatură.

Proprietățile termice ale combustibilului biodiesel obținut prin reacție de transesterificare asistată de plasma rece utilizând reactorul descris de prezenta invenție, au fost determinate folosind tehnica fotopiroelectrică. Echipamentul experimental utilizat pentru determinarea proprietăților termice ale biodieselului rezultat este descris pe larg în [D. Dadarlat, **Laser Physics, 19, 1330 (2009)**].

Rezultatele obținute prezentate în tabelul 2 indică faptul că valorile parametrilor termici ai combustibilului biodiesel obținut prin reacția de transesterificare asistată de plasma rece (denumit "biodiesel INCDTIM") sunt asemănătoare cu proprietățile termice ale motorinei minerale comerciale și ale combustibilului biodiesel obținut pe cale chimică.

Valorile parametrilor termici statici și dinamici, la temperatura camerei,
pentru cele trei probe investigate

Tabelul 2

Proba	Difuzivitatea termică [$10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	Efuzivitatea termică [$\text{Ws}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$]	Conductivitatea termică [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]	Căldura specifică volumică [$10^4 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-1}$]
Motorina "Petrom"	1231	431	15	12185
Biodiesel chimic	1266	561	20	15797
"Biodiesel INCDTIM"	1375	543	20	14545

RO 131043 B1

Revendicări

1. Reactor cu plasmă rece pentru obținerea combustibilului biodiesel, **caracterizat prin aceea că**, este format dintr-un cilindru (3) de cuarț montat vertical, învelit la partea exterioară cu o plasă metalică (12), în interiorul acestui cilindru (3) se deplasează un tub (8) de cuarț ce conține pe interior o rolă de plasă metalică (9), tub (8) care este montat excentric prin piesele (7) dielectrice pe un ax (4) metalic astfel încât distanța dintre generatoarea tubului (8) și partea interioară a cilindrului (3) se menține constantă pe întreaga lungime l (P-P') a tubului (8), plasma amorșându-se între electrodul activ (9) și electrodul de masă (12). 3 5 7 9
2. Reactor cu plasmă rece pentru obținerea combustibilului biodiesel, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, cilindrul de cuarț (3) este prevăzut la capete cu un capac de admisie (1) ce conține o serie de orificii dispuse radial și echidistant cu scopul de a distribui amestecul primar de ulei și metanol sub forma unei pelicule pe partea interioară a cilindrului (3) și un capac de colectare (10) a amestecului primar, ambele capace fiind construite dintr-un material dielectric rezistent la coroziune chimică. 11 13 15
3. Reactor cu plasmă rece pentru obținerea combustibilului biodiesel, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, axul (4) metalic montat la capete cu rulmenți axiali (6a) și (6b) presați în capacele (1) și (10), se învâрте prin intermediul unei fulii (5) dielectrice la o turație constantă ce se reglează fin din comanda unui motor electric. 17 19
4. Reactor cu plasmă rece pentru obținerea combustibilului biodiesel, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, plasma rece cu temperatura mai mică de 50°C se obține pe o suprafață lxD situată între peretele exterior al tubului de cuarț (8) și peretele interior al cilindrului de cuarț (3) și baleiază în mod repetitiv pelicula de amestec format pe peretele interior al cilindrului (3), amestec care este recirculat prin intermediul unei pompe cu debit reglabil dinspre capacul de colectare (10) spre capacul de admisie (1). 21 23 25
5. Reactor cu plasmă rece pentru obținerea combustibilului biodiesel, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, între electrozii (9) și (12) se aplică înaltă tensiune printr-un contact fix la electrodul (12) și un contact mobil cu perii la electrodul (9). 27

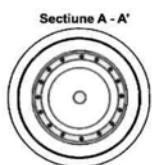


Fig. 4

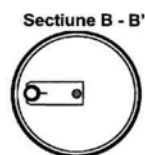


Fig. 5

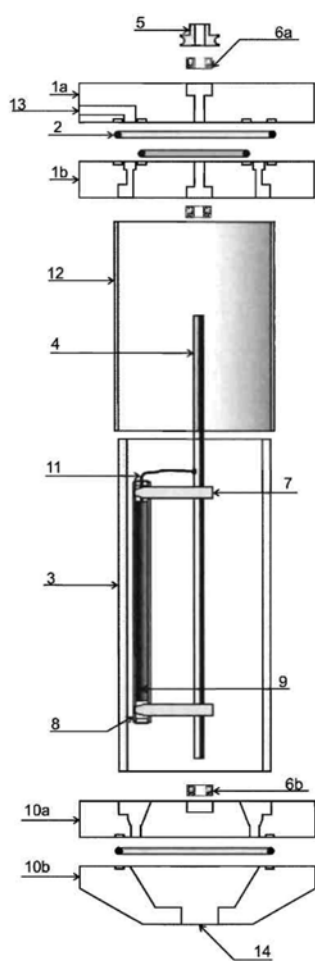


Fig. 6

RO 131043 B1

(51) Int.Cl.

B01J 19/08 (2006.01)

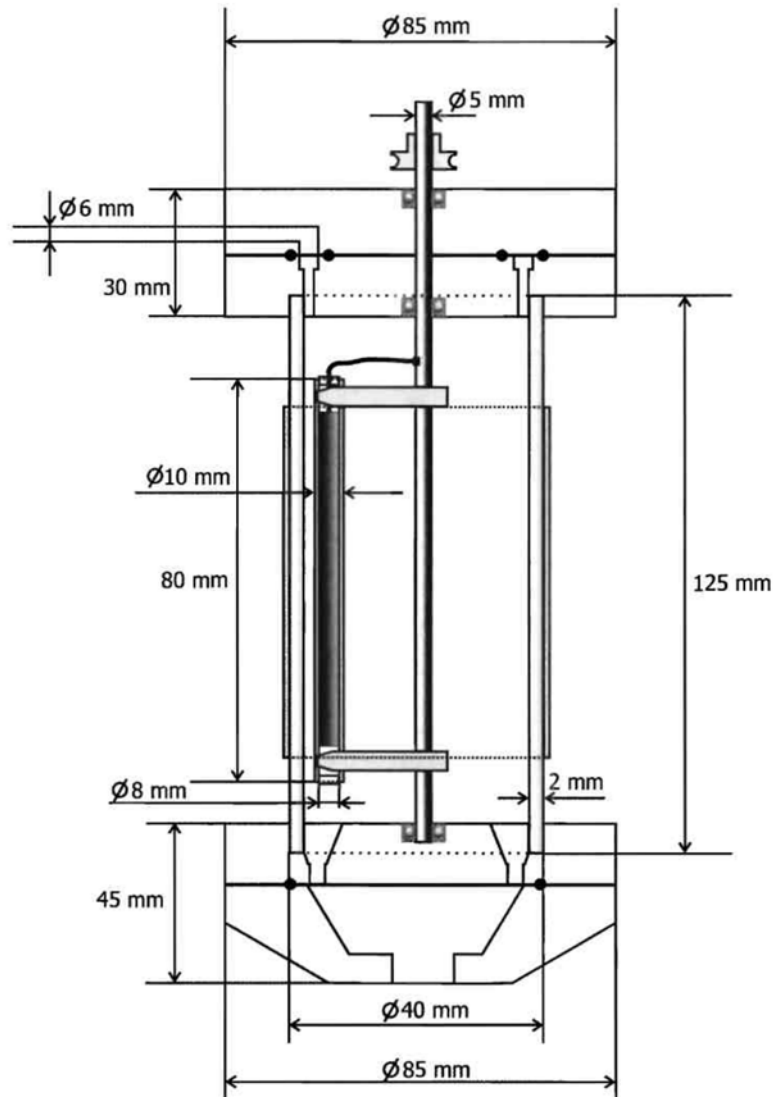


Fig. 7

