



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00417

(22) Data de depozit: 17/07/2020

(41) Data publicării cererii:
28/01/2022 BOPI nr. 1/2022

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "BABEȘ BOLYAI" DIN
CLUJ-NAPOCA,
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• POPPE LASZLO, STR.LĂZĂR DEĂK,
NR.4/1, BUDAPESTA, HU;
• IRIMIE FLORIN DAN,
STR.JANOS ZSIGMOND, NR.16,
CLUJ - NAPOCA, CJ, RO;

• PAIZS CSABA, STR.LIVEZII, NR.22,
CLUJ - NAPOCA, CJ, RO;
• KATONA GABRIEL, NR.62, CRASNA, SJ,
RO;
• TOSA MONICA, STR.MARAMUREȘULUI,
NR.36, AP.20, CLUJ - NAPOCA, CJ, RO;
• BARTHA - VARI JUDITH HAJNAL,
STR.UNIRII, NR.2, AP.17, CLUJ - NAPOCA,
CJ, RO;
• LĂCĂTUȘ MIHAI - ANDREI,
STR.PĂLTINIȘULUI, NR.81, AP.39,
BAIA - MARE, MM, RO

(54) ADITIV ECOLOGIC DESTINAT CREȘTERII CIFREI CETANICE
A CARBURANȚILOR DIESEL ȘI PROCEDEU DE REALIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei clase de aditivi ecologici destinați creșterii cifrei cetanice a carburanților diesel. Procedeu, conform invenției, constă în reacția de esterificare a grupărilor alcoolice din derivați cu structură furanică rezultați din materiale vegetale lignocelulozice reziduale, cu acizi grași individuali sau amestecuri de acizi grași, rezultați prin hidroliza uleiurilor vegetale sau ca fracție reziduală din procesul de obținere a combustibilului biodiesel, în

prezența unui preparat enzimatic brut izolat sub formă de pudră acetonică sau lipază izolată anterior imobilizată pe suport, reacția se perfectează sub agitare la temperatura camerei, sub vid, timp de 8..24H, urmată de etapa de izolare-spălare, rezultând aditivi ecologici realizați integral din materii prime naturale, regenerabile.

Revendicări: 3



Aditiv ecologic destinat creșterii cifrei cetanice a carburanților diesel și procedeu de realizare

Invenția se referă la o clasă de aditivi ecologici destinați creșterii cifrei cetanice a carburanților diesel și la procedeu de realizare a acestora.

Este cunoscut faptul că pentru creșterea cifrei cetanice a carburanților diesel se utilizează diverși aditivi care asigură stabilizarea termooxidativă a amestecului, reducerea vâscozității, reducerea timpilor de inițiere a aprinderii și omogenizarea arderii carburanților diesel în motoarele cu ardere internă. De asemenea se cunoaște faptul că asigurarea unei cifre cetanice ridicate a carburantului este o condiție prioritară în cazul motoarelor diesel moderne cu turație ridicată (peste cca. 1500 rotații/minut).

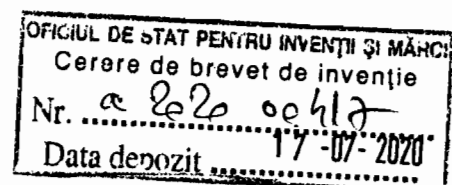
Principali aditivii destinați creșterii cifrei cetanice a carburanților diesel cunoscuți au marele dezavantaj că se obțin prin procedee sintetice care utilizează materii prime de origine petrochimică, catalizatori cu un impact negativ ridicat asupra mediului și care sunt mari consumatoare de energie. Astfel prețul acestor aditivi este ridicat și producția este însoțită de cheltuieli suplimentare de neutralizare, decontaminare, deversare/depozitare a fracțiilor reziduale rezultate, impactul asupra mediului fiind de asemenea considerabil.

Cei mai bine descriși și studiați sunt aditivii din clasa alcoolilor inferiori (metanol, etanol, *n*-butanol) și dietileterul, pentru care sunt cunoscute cele mai importante proprietăți: vâscozitatea cinematică, densitatea, puterea calorică, cifra cetanică, temperatura de aprindere, cifră cetanică¹ iar la utilizarea biodieselului cu maxim 5% aditiv s-a înregistrat o ușoară ameliorare a proprietăților biocombustibilului.

Un alt tip de aditivi este destinat îmbunătățirii CFFP (cold filter plugging point), adică a celei mai mici temperaturi la care combustibilul analizat poate să parcurgă o instalație de filtrare standardizată într-un anumit timp, atunci când este răcit în condițiile specificate. În cazul biodieselului acest tip de aditivi se pot obține de exemplu prin metanoliza unei game variate de uleiuri vegetale, prin procedee deja patentate după cum urmează:

- Patentul german DE 19603696 (Röhm GmbH, Aug. 7, 1977) utilizează cooligomeri ai polialchil(met)acrilatilor
- Patentul francez FR 2589866 (French Petroleum Institute, May 15, 1987) propune utilizarea copolimerilor esterilor acidului metacrilic cu catene scurte (C1-C4), medii (C8-C14) sau lungi (C16-C22) și un component aromatic cu radical vinilic
- În patentele europene EP 418610 și 691355 (Röhm GmbH) sunt prezentați copolimeri stabili cu capacitate ridicată de disperisie și lubrifiere, capabili să reducă vâscozitatea pe bază de alchil(met)acrilati ai unor alcooli C2-C6 cu grupări alcoxi
- Un aditiv biodegradabil care conține esteri alchilici ai acizilor grași, esteri ai glicerinei și trigliceride este prezentat în patentul american US Pat No. 5,578,090 (BRI)
- Polialchilmetacrilatii cu un conținut ridicat de oxigen polar sunt considerați aditivi cu eficiență ridicată, capabili să prevină depunerile în sistemul de distribuție al combustibilului, conform patentelor germane DE 39301.42 și DE 4423358
- Aditivi biodegradabili pot fi preparați din esteri ai acizilor grași sau esteri ai glicerinei, conform patentului american US Pat no. 5,578,090 (BRI)

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în dezvoltarea unei clase de aditivi destinați în principal creșterii cifrei cetanice a carburanților diesel pe bază de mono și diesteri ai unor compuși aromatici și heteroaromatici cu oxigen (de exemplu inelul furanic) care posedă una sau două grupări alcoolice (de exemplu hidroximetilfurfurolul HMF), preparați printr-o tehnologie ecologică, în variantă enzimatică. Aditivii de tip esteric pot fi obținuți prin esterificarea grupărilor alcoolice fie cu acizii grași individuali, fie cu amestecuri ale acizilor grași. Aceste amestecuri ale acizilor grași pot fi obținute prin hidroliza uleiurilor vegetale dar rezultă și ca fracție reziduală deosebit de accesibilă ca preț în timpul procesului de obținere a biodieselului prin



alcooliza bazică a uleiurilor (când o parte a esterilor acizilor grași formați, în fapt constituenți ai biodieselului, sunt hidrolizați în etapa de izolare și purificare a acestuia prin reacții secundare).

Aplicarea invenției aduce următoarele avantaje:

Esterii acizilor grași obținuți din uleiuri vegetale, cunoscuți ca biodiesel, pot fi utilizați în amestec cu combustibilul diesel convențional, dar necesită și utilizarea unor aditivi în vederea corectării unor proprietăți ale acestora în special la temperaturi scăzute, de exemplu a vâscozității cinetice și a punctului de congelare [Obed M.A., Rizalman M., Nik R. A., Abdul A.A., Fitri K., Ratnaningsih E. S.: Effects of different chemical additives on biodiesel fuel properties and engine performance. A comparison review, MATEC Web of Conferences **2016**, 38, 03002; DOI: 10.1051/C20163803002].²

Inelul furanic are în acest context avantajul că deja conține oxigen în moleculă și prin aceasta efectul gazelor poluante care sunt generate datorită arderii incomplete este diminuat.³

Spre deosebire de etanol, care facilitează arderea completă a combustibilului în motor, dar necesită prezența emulgatorilor pentru a preveni separarea fazelor datorită miscibilității reduse cu motorina, derivații cu structură furanică sunt alternative ecologice care pot fi obținute din materiale vegetale lignocelulozice reziduale care conțin glucide bogate în pentoze și sunt disponibile la prețuri reduse în cantități mari.⁴ În plus, derivații furanului sunt miscibili cu uleiurile și esterii metilici ai acizilor grași și nu necesită adaosul de emulgatori.⁵

În plus, aditivul ecologic destinat creșterii cifrei cetanice a carburanților diesel și procedeul de obținere conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior:

- sintezele chimice poluante,
- utilizarea de materii prime de origine petrochimică,
- în cazul unor materii prime naturale (glicerină, acizi grași obținuți prin hidroliza grăsimilor), condițiile de reacție care au un impact poluant pronunțat datorită catalizatorilor acido-bazici folosiți.

Aditiv ecologic destinat creșterii cifrei cetanice a carburanților diesel și procedeul de realizare

Se redă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu Figurile 1 – 4, care reprezintă reacțiile implicate în producerea aditivelor.

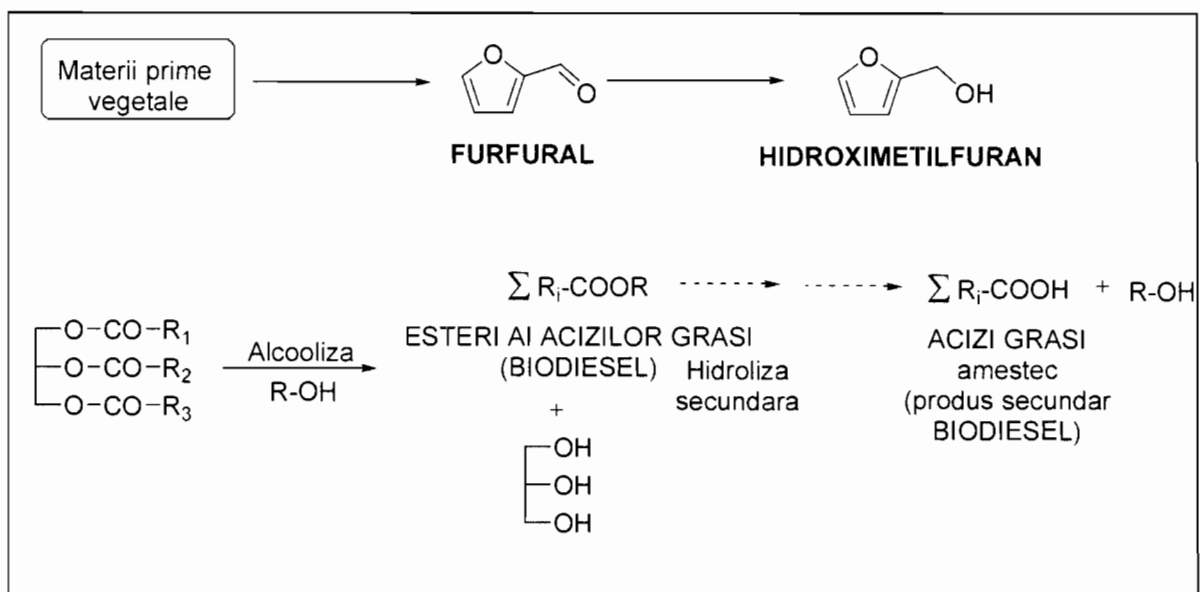


Figura 1. Exemple de reacții pentru obținerea materiilor prime (amestec al acizilor grași și un alcool cu structura furanică) din resurse naturale vegetale regenerabile

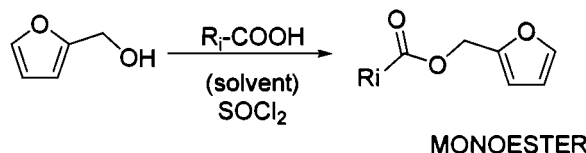


Figura 2. Obținerea esterilor furanici propuși ca aditivi în varianta chimică clasică

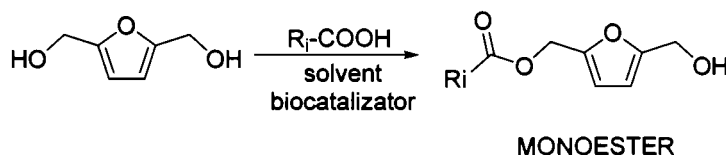


Figura 3. Obținerea esterilor furanici propuși ca aditivi în enzimatică

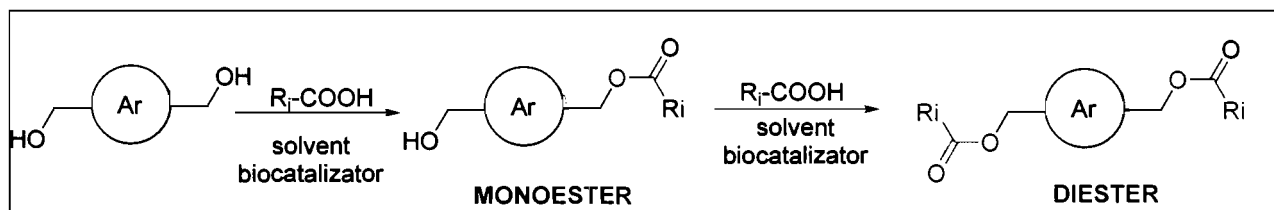


Figura 4. Obținerea mono și diesterilor prin metodologie enzimatică ecologică

EXEMPLE

Mod general de lucru pentru esterificarea chimică

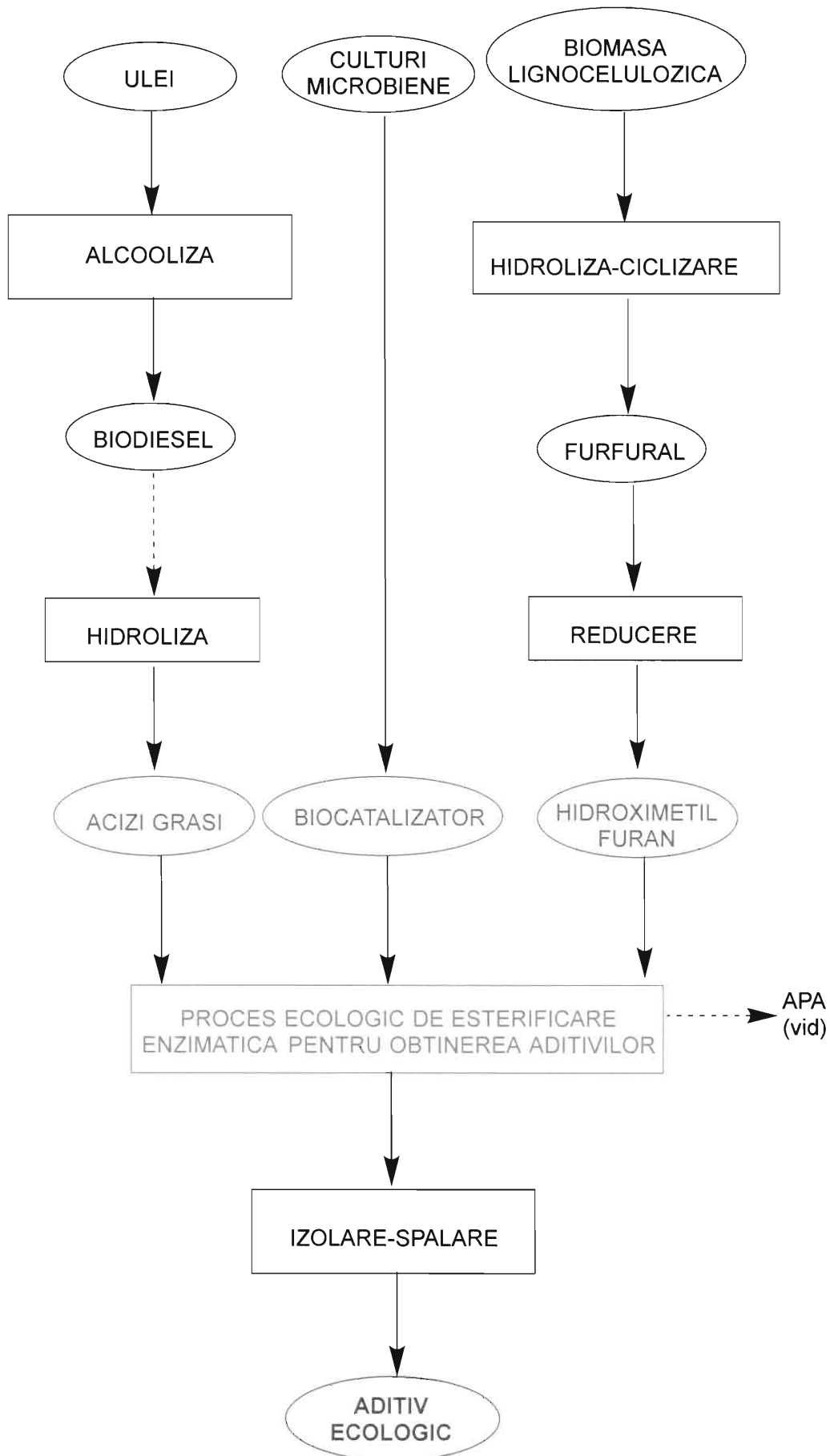
În soluția saturată obținută din derivatul alcoolic (0.5 mol) și acidul gras testat într-un solvent inert se adaugă clorura de tionil în exces (1 mol) și reacția se perfecțează la reflux sau pe baie de apă până la transformarea completă a alcoolului. Din amestecul rezultat se separă prin distilare la presiune scăzută clorura de tionil în exces și solventul iar pentru eliminarea urmelor de acid și alcool eventual netransformate se spală de câteva ori cu etanol și se usucă.

Mod general de lucru pentru esterificarea enzimatică

În amestecul derivatului alcoolic (0.5 moli) cu acidul gras testat (de exemplu 345 g în cazul acidului decanoic) sau cu amestecul de acizi grași preparat anterior prin hidroliză (cantitate calculată în funcție de numărul de grupări carboxilice determinat în prealabil printr-o metodă volumetrică, 1 echivalent) se adaugă preparatul enzimatic utilizat (preparatul enzimatic brut izolat sub formă de pudră acetonică 0,5g sau lipaza izolată anterior imobilizată pe suport, circa 5 g) și reacția de esterificare se perfecțează sub agitare la temperatura camerei, sub vid (mai mic de 50 mm Hg) timp de 8-24 ore pentru a asigura transformarea cantitativă a alcoolului în diester.

La finalul procesului (control cromatografic) se poate observa formarea unor cristale albe de ester.

După separarea biocatalizatorului prin filtrarea amestecului în prealabil încălzit la 50 °C pentru obținerea unei faze lichide stabile, filtratul se răcește la 15- 20 °C când are loc precipitarea completă a produsului util brut care se spală cu etanol (3×20 mL) pentru eliminarea completă a urmelor de acid și de alcool și se usucă înainte de a fi cântărit pentru determinarea randamentului global (90-92.5%) și a purității. Analiza spectrală a produșilor relevă formarea esterilor doriți.



Schița fluxului de obținere a aditivilor ecologici cu structură esterică

Revendicări

1. Aditivi ecologici destinați creșterii cifrei cetanice a carburanților diesel **caracterizați prin aceea că pot fi realizați integral din produse naturale, regenerabile**, din clasa esterilor/diesterilor cu acizi grași.

- Amestec al acizilor grași obținuți prin hidroliza chimică sau enzimatică a uleiurilor vegetale, sau format ca produs secundar în procesul de obținere a biodieselului prin alcooliza uleiurilor vegetale, caracterizat printr-un conținut ridicat în acizi grași nesaturați lichizi care pot astfel solubiliza parțial compusul aromatic hidroxilat supus esterificării
- Preparat enzimatic brut cu activitate lipazică obținut din supernatantul unei culturi celulare producătoare de lipaze prin precipitare cu acetonă (pudra acetonică bruta uscată) sau un preparat enzimatic cu lipaza brută imobilizată pe suport inert

2. Procedeu de obținere a aditivului ecologic destinat creșterii cifrei cetanice a carburanților diesel conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că este propusă o strategie sintetică ecologică, printr-o reacție de esterificare mediată de biocatalizatori (preparate enzimactice brute cu activitate lipazică sau imobilizate pe suport hidrofob inert), în sisteme fără solvent, cu consumuri energetice reduse și care nu produce fracții reziduale poluante.**

- Reacția de esterificare se realizează *în absența solventului*, astfel costurile cu materiile prime, cu etapele de izolare/purificare a produsului din amestec sunt diminuate, cantitatea de fracții reziduale, chiar și reutilizabile ulterior (de exemplu pentru purificarea solventului prin distilare - care implică consumuri energetice semnificative) este redusă
- Utilizarea *suportului hidrofob* favorizează imobilizarea enzimei într-o conformație activă, ceea ce explică activitatea ridicată a preparatului; natura suportului influențează stabilitatea mecanică, termică și operațională a acestuia

3. Utilizarea **preparatelor enzimactice ca și catalizatori crește eficiența procesului**; în cazul utilizării preparatelor cu enzime imobilizate cu eficiență ridicată este posibilă recuperarea și recircularea integrală a acestora, fără reducerea semnificativă a activității, pentru cel puțin 8 cicluri.