



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00427

(22) Data de depozit: 23/07/2021

(41) Data publicării cererii:
30/01/2023 BOPI nr. 1/2023

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PLEȘU VALENTIN, BD. ION MIHALACHE
NR. 62, BL. 40, SC. C, ET. III, AP. 70,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• IANCU PETRICĂ, STR. PANDURI NR. 1,
BL. 2E1, ET. III, AP. 10, PLOIEȘTI, PH, RO;
• GORA ADRIAN, ALEEA
COMPOZITORILOR, NR.9, BL.G11, SC.1,
ET. 10, AP.65, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• LEMNARU ION, STR.GAGENI, NR.115,
BL.111, SC.D, AP.63, PLOIEȘTI, PH, RO;
• ȘTEFAN NICOLETA-GABRIELA,
STR.UVERTURII, NR.38A, DOMNEȘTI, IF,
RO

(54) INSTALAȚIE PENTRU OBTINEREA BIOCOMBUSTIBILILOR
ȘI A ALTOR BIOPRODUSE DIN ULEIURI VEGETALE ÎN
PREZENȚA LICHIDELOR IONICE DISTILABILE

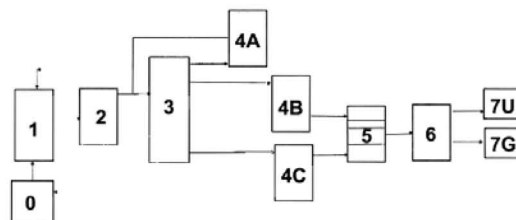
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație pentru obținerea biocombustibililor și a altor bioproduse din uleiuri vegetale în prezența lichidelor ionice distilabile utilizate în industria biocombustibililor și a bioproduselor cu aplicații diverse. Instalația conform invenției este constituită dintr-un reactor (1) de tip autoclavă din oțel inox cu volumul de 200 ml, cu diametrul exterior de 65 mm, diametrul interior de 60 mm și înălțimea de 100 mm, niște vase (0) de stocare a materiilor prime, un vas (2) de sticlă tip pânlie de 500 ml pentru separarea fazelor produselor de reacție, un aparat (3) de distilare simplă cu încălzire electrică cu condensator prevăzut cu fluid de răcire termostatat, un vas (4B) de stocare din sticlă pentru produsul ușor din vasul (2) și vasul (4C) de stocare a produsului greu din vasul (2), un vas (5) cu șarje pentru etapa următoare, o instalație (6) în care se realizează distilarea moleculară, prevăzută cu vas de stocare, pompă de alimentare, vas de distilare moleculară formată din evaporator circular, condensator central spiral - circular prevăzut cu manta de termostatare și sistem de colectare a fracțiilor ușoare și grele rezultate din condensator, o trapă de condensare a compușilor volatili din gazele evacuate de sistemul de

pompe de vid format din două pompe: una de vid preliminar 30 Pa și a doua de vid avansat 0,1 Pa, niște dispozitive auxiliare pentru asigurarea termostatării evaporatorului, a condensatorului și a trapei de produse volatile, un sistem de alimentare cu energie electrică și un sistem catalizator lichid ionic distilabil - alcool unitar, catalizatorul recirculându-se odată cu metanolul în exces fără a afecta puritatea produselor.

Revendicări: 1

Figuri: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2021 00427</i>
Data depozit <i>23-07-2021</i>

Titlul invenției: Instalație pentru obținerea biocombustibililor și a altor bioproduse din uleiuri vegetale în prezența lichidelor ionice distilabile

Invenția se referă la Instalație pentru obținerea biocombustibililor și a altor bioproduse din uleiuri vegetale în prezența lichidelor ionice distilabile cu aplicabilitate în sinteza biodieselului și a altor bioproduse, utilizate în industria biocombustibililor și a bioproduselor cu aplicații diverse.

Sunt cunoscute din stadiul anterior utilizarea lichidelor ionice (săruri nevolatile, în care un component este organic, cu punct de topire scăzut ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), datorită coordinării deficitare a ionilor constituenți, cu cel puțin un ion care are o sarcină delocalizată). Acestea nu beneficiază de o rețea stabilă, iar toxicitatea este redusă comparativ cu cea a solvenților volatili, ca o consecință a volatilității scăzute. Avantajele utilizării lichidelor ionice: stabilitate chimică și termică, capacitate ridicată de solubilizare ce poate schimba reactivitatea anumitor specii față de substrat, conductivitate ionică mare și stabilitate la oxidare. Toate aceste proprietăți pot fi reglate prin modificarea cationului sau anionului, de aceea aceste lichide ionice sunt adaptabile în majoritatea situațiilor putând să se obțină un solvent optim (Dai, Y., Spronsen, J., Witkamp, G. J., Verpoorte, R., Choi, Y. H. (2013). *Liquefied mixtures of solids can extract natural products: application of ionic liquids and deep eutectic solvents to natural product research*, 6-26, hdl.handle.net/1887/21787, consultat la data 29 mai 2021). Sunt substanțe inerte, ușor de îndepărtat prin cristalizare, sublimare sau distilare, au solubilitate bună pentru multe substanțe organice, anorganice și complecși ionici. Pot fi utilizate drept solvenți pentru a extrage esteri metilici de acizi grași polinesaturați (esteri PUFA), acizi organici, fenoli, alcaloizi, proteine din soluții apoase sau ca fază staționară/mobilă în cromatografie. Principalul dezavantaj al lichidelor ionice constă în proprietatea lor de a fi higroscopice. Lichidele ionice au fost îndelung studiate ca solvenți alternativi pentru o serie de aplicații chimice, biochimice și electrochimice. Unele lichide ionice sunt protice și pot fi supuse distilării datorită transferului reversibil al unui proton. Acestea sunt cunoscute sub denumirea de **lichide ionice distilabile**. Au proprietăți similare cu lichidele ionice la temperatura camerei. Diferența majoră dintre acestea este că lichidele ionice distilabile se separă de produsul format, prin distilare la temperatură scăzută, fiind astfel recuperate și reutilizate (Bhatt, A.I., Bond, A.M., MacFarlane, D.R., Zhang, J., Scott, J.L., Strauss, C.R., Lotov, P.I., Kalcheva, S.V.

(2006). *A critical assessment of electrochemistry in a distillable room temperature ionic liquid, DIMCARB*. Green Chemistry, 8, 161-171).

O subclasă de interes a lichidelor ionice distilabile o reprezintă grupa dialchilamoniu dialchilcarbamat. Aceste lichide ionice se obțin prin combinarea CO₂ cu dialchilamină. O reacție acid/bază Lewis formează aductul de acid carbamic, care apoi pierde un proton la un al doilea mol de amină, formând *cationul dialchilamoniu și anionul dialchilcarbamat* conform mecanismului (1)-(2):



Principalele avantaje ale acestei clase de lichide ionice le reprezintă abilitatea lor de a dizolva o gamă largă de compuși organici și ușurința cu care aceștia pot fi recuperați după utilizare. Distilarea la temperaturi moderate este ușor de realizat datorită eliberării CO₂ și dialchilaminei prin încălzire. Ulterior recombinația prin condensare reformează rapid lichidul ionic (Vijayaraghavan, R., MacFarlane, D. R. (2014). *CO₂ – Based alkyl carbamate ionic liquids as distillable extraction solvents*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2 (7), 1724 – 1728). Din clasa de lichide ionice distilabile fac parte DIMCARB (*dimetilamoniu dimetilcarbamat pt 24 °C și pnf 60 °C*), DECARB (*dietilamoniu dietilcarbamat*), DPCARB (*dipropilamoniu dipropilcarbamat*), DBZCARB (*dibenzilamoniu dibenzilcarbamat*).

Transesterificarea este o metodă cheie în producerea biodieselului și și a altor bioproduse; trei condiții importante trebuie considerate în cadrul acesteia: temperatura, timpul de reacție și tipul de catalizator (Ragul, K. E., Kiruthika, S., Chandrasekaran, M., Viruthagiri, T., Mathur, R., & Krishnamurthi, T., 2018. *Transesterification of castor oil for biodiesel production: Process optimization and characterization*. Microchemical Journal, Volumul 145, pp. 1162-1168). Transesterificarea trigliceridelor poate avea loc cu metanol (FAMEs) sau cu etanol (FAEEs) în prezența diferitelor tipuri de catalizatori: bazici (NaOH, KOH), acizi (H₂SO₄), eterogeni (săruri), enzimatici, etc. (Gebremariam, S. N. & Marchetti, J. M., 2017. *Biodiesel production technologies: review*. AIMS Energy, 5(3), pp. 425-457)

Soluțiile tehnice din instalațiile prezentate mai sus prezintă următoarele dezavantaje:

- temperatura de reacție : unele clase de catalizatori necesită temperaturi ridicate de operare (catalizatori acizi)
- presiunea de reacție: în cazul catalizatorilor supercritici se lucrează la presiuni ridicate, necesare prezenței în stare supercritică a alcoolului)

- timpul de reacție poate fi destul de mare (săruri, biocatalizatori)
- recuperarea catalizatorului necesită părți speciale ale instalației și impurificarea produselor (cum ar fi spălarea cu apă)
- din efluentul de reacție se separă greu bioprodusul
- procedeele convenționale (distilare, extracție lichid-lichid) nu permit o separare avansată a bioproduselor sau implică contaminarea acestora

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția constau în:


- utilizarea drept catalizator a unui lichid ionic distilabil, miscibil cu metanolul și alți alcooli ușori, miscibil cu produșii de transesterificare, ușor de separat prin distilare simplă
- recuperarea acestuia odată cu excesul de alcool și posibilitatea de recirculare a acestora
- purificarea și separarea produselor de transesterificare prin distilare moleculară, ceea ce implică temperaturi de operare relativ scăzute și protejarea compușilor respectivi de degradare termică sau de contaminare cu solvenți.
- se elimină etapa spălării cu apă utilizată în alte procedee de transesterificare pentru eliminarea catalizatorilor omogeni

În cazul invenției Instalație pentru obținerea biocombustibililor și a altor bioproduse din uleiuri vegetale în prezența lichidelor ionice distilabile elaborarea unor condiții tehnice de prelucrare a materiei prime de tip ulei vegetal pentru obținerea de biocombustibili și a unor bioproduse sunt:

- condițiile de reacție sunt temperaturi de circa 65-70 °C, presiune 10 bar, timp de reacție 2,5-3,0 ore
- reactivii se dozează în rapoarte masice DIMCARB:ulei vegetal 2:1, DIMCARB:alcool metilic 1:1
- separarea bioproduse:glicerină se face prin decantare la temperatura camerei sau la temperaturi mai scăzute pentru a se realiza separarea a două straturi care sunt apoi supuse distilării simple
- separarea amestecului DIMCARB - alcool metilic se face prin distilare simplă la presiune atmosferică până se atinge în blaz o temperatură de până la 170 °C și cu temperatura condensatorului sub 10 °C
- separarea bioproduselor de gliceride și alte substanțe greu volatile se face prin distilare moleculară la 90 - 120 °C și presiune de 0,1 -0,3 Pa în două sau mai multe trepte.

Instalația prezentată conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că

- sistemul catalizator (lichid ionic distilabil)-alcool se comportă unitar și permite o bună reactivitate (manifestată prin condiții de solubilitate, de temperatură relativ scăzută și cu timp de reacție relativ bun)



- se simplifică recuperarea și recircularea sistemului catalizator (lichid ionic distilabil)-alcool în sistemul de reacție prin distilare simplă;
- separarea prin distilare moleculară permite obținerea unor bioproduse bine separate, fără posibilitate de contaminare cu solvenți și fără a le expune la termodegradare.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- utilizarea cu rol de catalizator pentru reacția de transesterificare a unor lichidelor ionice distilabile ieftine de tipul DIMCARB cu temperatura de topire și de fierbere scăzute, miscibile cu alcoolii inferiori utilizați curent în transesterificare (metanol, etanol)
- pregătirea amestecului de reacție nu necesită operații speciale, ca în cazul altor catalizatori de transesterificare
- asigurarea unei temperaturi de reacție scăzute cu randament ridicat de transformare a gliceridelor; se poate aplica etapa de reacție în două sau mai multe trepte pentru a obține conversii avansate
- simplificarea instalației pentru recuperarea și recircularea amestecului catalizator- alcool, fără produse secundare cu potențial de poluare cum ar fi spălarea cu apă
- recuperarea glicerinei cu randament avansat și puritate acceptabilă
- obținerea biodieselului și a bioproduselor de puritate avansată prin distilare moleculară în una sau mai multe trepte, funcție de produsele dorite.

Se dă în continuare 1 exemplu de realizare a invenției în legătură cu figura 1 care reprezintă:

Figura 1- schema instalației pentru obținerea biocombustibililor și a altor bioproduse din uleiuri vegetale în prezența lichidelor ionice distilabile

Exemplul 1

Materia primă constând din ulei de camelină, având conținut scăzut de acizi grași liberi și alți compuși este supusă la reacției de transesterificare cu metanol (puritate peste 99,8%) în prezența lichidului ionic distilabil DIMCARB (puritate peste 99,9%), în condiții tehnice (temperatura 70 °C, presiunea 10 bar, timp de 2,5 ore), după care amestecul rezultat se depresurizează și se răcește la temperatura camerei pentru a separa faza organică (ușoară) și faza alcoolică (grea). Fiecare fază se supune distilării simple la presiune atmosferică pentru îndepărtarea

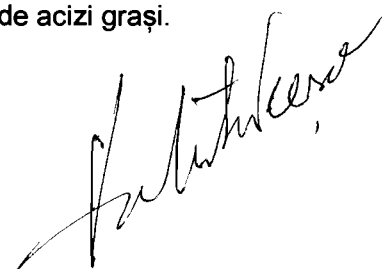


amestecului DIMCARB-Metanol. Fiecare amestec de blaz este supus la distilare moleculară (120°C si 0,1 Pa) pentru a obține bi produsele dorite.

Mod de lucru: Principalele caracteristici ale autoclavei în care are loc transesterificarea sunt următoarele: volum (200 mL), presiune maximă, (200 bar), temperatură maximă (230 °C), diametrul exterior (65 mm), diametrul interior (60 mm), înălțime incintă PTFE, (100 mm). Autoclava este prevăzută cu următoarele racorduri: capac (robinete pentru admisia și evacuarea gazelor, senzor presiune și disc de siguranță, manometru și supapă de siguranță, termocuplu, ștuț prelevare probe) și manta (tur agent termic cald/rece, retur agent termic cald/rece). Condițiile de reacție au fost următoarele: T = 75 °C, p = 10 bar, turația agitatorului = 600 rpm, timp de reacție 2,5 h. Se amestecă 220 g ulei de camelină, 95 g metanol, 330 g DIMCARB folosind rapoartele: DIMCARB:ulei 1,5:1 raport masic și MeOH:ulei 12:1 raport molar. *Produsi de reacție:* 640 g produs de reacție ce conține esteri metilici, trigliceride nereacționate, glicerină, DIMCARB nereacționat, metanol nereacționat precum și alți compuși secundari de reacție. Randament de transformare 99,2%. Amestecul este răcit la temperatura camerei și lăsat să separe fazele într-un vas tip pâlnie de separare pentru 24 ore, unde s-au separat două faze. Fazele s-au cântărit și au rezultat 358 g fază inferioară și 277 g fază superioară, diferența constituind pierderi. Cele două faze se supun distilării simple la presiune atmosferică pentru recuperarea amestecului DIMCARB-Metanol. Acest amestec se poate recupera și recicla în faza de reacție, ținând cont ca ambele substanțe sunt în exces. Se determină compoziția amestecului pentru a se doza conform rețetei de transesterificare.

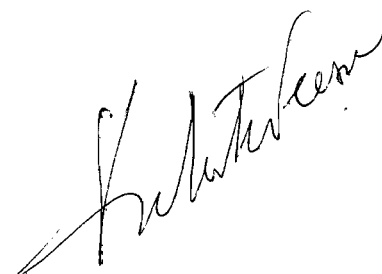
Blazul coloanei de distilare simplă obținut în cele două cazuri (stratul superior și stratul inferior) se supun purificării pentru a obține esterii metilici de acizi grași prin distilare moleculară. Aceasta se poate realiza într-o treaptă sau mai multe trepte, funcție de produsele care se doresc a fi separate. Conținutul blazului obținut din stratul superior este de 96,01% esteri metilici ai acizilor grași, 0,62% monogliceride, 3,63% digliceride.

Purificarea prin distilare moleculară se realizează cu următoarele condiții de operare: temperatură 75°C, presiune 0,2 Pa, agitare 300 rpm, debit de alimentare 60 mL/h, temperatură criostat 17,5°C. Mod de lucru: s-au introdus în vasul de alimentare 55 g produs din blazul de la distilare simplă. Se pornește chillerul care asigură o temperatură de -90 °C pentru răcirea trapei ce condensează vaporii compușilor foarte ușor volatili. Se pornesc pompele de vid după cum urmează: prima dată se pornește pompa de vid rotativă și după ce se atinge o presiune sub 40 Pa se pornește și pompa de difuziune. Se așteaptă să se stabilizeze presiunea. Se pornesc agitatorul, criostatul și baia de încălzire termostată ce încălzește evaporatorul. Se urmărește obținerea unui concentrat de esteri ai acizilor grași omega. Se pornește pompa de alimentare și se setează debitul de 60 mL/h. S-au obținut 43,5 g produs greu (46,48 % esteri metilici; 2,67% monogliceride; 29,80% digliceride; 21% trigliceride.) și 4,5 g produs ușor (4,41% palmitat de metil; 3,24% stearat de metil; 23,28% oleat de metil; 25,25% linoleat de metil; 28,63% linolenat de metil și 0,9% eicosenoat de metil, 13,55% eicosanoat de metil. 0.72% eicosadienoat de metil), adică un concentrate cu peste 50% linoleat și linolenat de metil). În mod similar se procedează pentru purificarea amestecului de esteri metilici de acizi grași.



Revendicări

1. **Instalația** pentru obținerea biocombustibililor și a altor bioproduse din uleiuri vegetale în prezența lichidelor ionice distilabile se **caracterizează prin aceea că este formată** (Figura 1) din:
 - Reactorul (1) în care are loc transesterificarea este tip autoclavă din oțel inox, prevăzută cu o incintă de PTFE, având principalele caracteristici : volum (200 mL), presiune maximă, (200 bar), temperatură maximă (230 °C), diametrul exterior (65 mm), diametrul interior (60 mm), înălțime incintă PTFE, (100 mm). Autoclava este prevăzută cu următoarele racorduri: capac (robinete pentru admisia și evacuarea gazelor, senzor presiune și disc de siguranță, manometru și supapă de siguranță, termocuplu, ștuț prelevare probe) și manta (tur agent termic cald/rece, retur agent termic cald/rece). Condițiile de reacție au fost următoarele: $T = 75 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$, turația agitatorului = 600 rpm, timp de reacție 2,5 h.
 - Materiile prime se stochează în vasele (0): ulei vegetal, metanol, DIMCARB
 - Originalitatea soluției constă în faptul că reacția are loc în prezența DIMCARB cu rol de catalizator basic, care se recirculă prin distilare simplă a fiecărei faze după separarea acestora (din vasul 3A).
 - Se poate aplica etapa de reacție în două sau mai multe trepte pentru a obține conversii avansate
 - Vas de sticlă tip pâlnie de separare de 500mL (2) pentru separarea fazelor produselor de reacție.
 - Aparat de distilare simplă (3) cu încălzire pe electrică până la 170 °C și condensator prevăzut cu fluid de răcire termostatat la 10 °C. Se supun distilării simple, separat, cele două faze rezultate din reactor. Amestecul DIMCARB-Metanol se separă ca distilat se condensează în vasul (4A) Ulterior se recirculă cu corectarea compoziției pentru a păstra condițiile reacției de transesterificare.
 - Vase de stocare de sticlă pentru produsele distilării simple (4B pentru produsul ușor din vasul 2) și (4C pentru produsul greu din vasul 2) sunt necesare în vederea formării de șarje (vasul 5) pentru etapa următoare de distilare moleculară.



- Blazul obținut prin distilarea simplă a fazei ușoare (din vasul 4B) se poate recircula în faza de reacție pentru a intensifica efectul reacției de transesterificare.
- Distilarea moleculară se realizează într-o instalație (6) prevăzută cu vas de stocare, pompă de alimentare, vas de distilare moleculară formată din evaporator circular cu film descendent, manta de termostatare și dispozitiv de uniformizare a filmului lichid, condensator central spiral-circular prevăzut cu manta de termostatare, sistem de colectare a fracției grele rezultată din evaporator (7A) și a fracției ușoare (7B) rezultate din condensator, trapă de condensare pentru compuși ușor volatili din gazele evacuate de sistemul de pompe de vid. Acesta are două pompe: pentru vid preliminar (30 Pa) și pentru vid avansat (0,1 Pa). Sunt prevăzute dispozitive auxiliare pentru asigurarea termostatării evaporatorului, a condensatorului și a trapei de produse volatile, sistem de alimentare cu energie electrică. Separarea și purificarea prin distilare moleculară se pot realiza în diverse scheme de operare, cu două sau mai multe trepte.
- Instalația permite obținerea prin transesterificare, funcție de uleiul vegetal folosit ca materie prima, o gamă largă de produse a căror compoziție de poate ajusta și prin distilare moleculară.
- Catalizatorul se recirculă odată cu metanolul în exces fără a afecta puritatea produselor.
- Sistemul catalizator (lichid ionic distilabil)-alcool se comportă unitar și permite o bună reactivitate (manifestată prin condiții de solubilitate, de temperatură relativ scăzută și cu timp de reacție relativ bun)
- Pregătirea amestecului de reacție nu necesită operații speciale, ca în cazul altor catalizatori de transesterificare



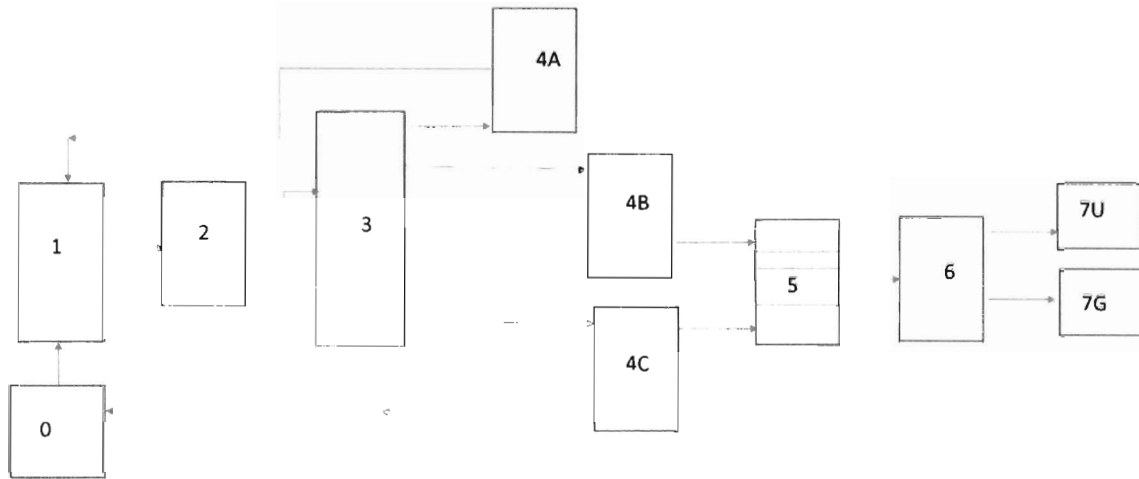


Figura 1