



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00428

(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:
• IANCU PETRICĂ, STR. PANDURI NR. 1,
BL. 2E1, ET. III, AP. 10, PLOIEȘTI, PH, RO;
• PLEȘU VALENTIN, BD. ION MIHALACHE
NR. 62, BL. 40, SC. C, ET. III, AP. 70,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• ȘTEFAN NICOLETA-GABRIELA,
STR. UVERTURII, NR.38A, DOMNEȘTI, IF,
RO

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A BIODIESELULUI ȘI A ALTOR
BIOPRODUSE ÎN PREZENȚA LICHIDELOR IONICE
DISTILABILE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a biodieselului și a altor bioproduse în prezența lichidelor ionice distilabile cu aplicabilitate în producția de biocombustibili și a bioproduselor rezultate prin transesterificarea uleiurilor vegetale care pot fi utilizate ca aditivi alimentari sau a produselor de întreținere a sănătății și la fabricarea lubrifianților sau a altor substanțe utile în industria cosmeticelor sau a produselor farmaceutice. Procedeu conform invenției se desfășoară în regim discontinuu într-o autoclavă de inox cu căptușeală din PTFE și are următoarele etape:

1) pregătirea următoarelor materii prime: ulei vegetal cu conținut redus de acizi grași liberi < 0,5%, metanol 99,8%, DIMCARB 99,9% și introducerea lor în autoclavă,

2) încălzirea acestora până la o temperatură cuprinsă între 60...70°C, la o presiune de 10 bar cu un timp de reacție cuprins între 2, 5...3 ore,

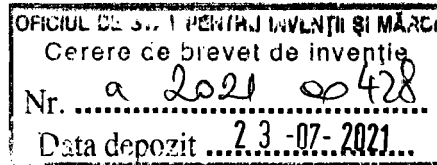
3) dozarea reactivilor în rapoarte masice DIMCARB: ulei vegetal de la 1,5: 1 până la 2: 1 și DICARB: alcool metilic de la 1: 1 până la 1: 3,5, obținându-se un grad de transformare cuprins între 98,5...99%,

4) din amestecul rezultat în urma reacției se separă prin distilare simplă și se recirculă amestecul DIMCARB - Metanol în etapa de reacție, iar fazele rezultate după separarea amestecului DINCARB - Metanol se purifică, obținându-se biodiesel sau alte produse, conform schemei de separare utilizate, și

5) utilizarea lichidelor ionice distilabile în reacția de transesterificare, cu rol de catalizator, urmată de recuperarea și recircularea acestora.

Revendicări: 1





Titlul invenției: Procedeu de sinteză a biodieselului și a altor bioproduse în prezența lichidelor ionice distilabile

Invenția se referă la *Procedeu de sinteză a biodieselului și a altor bioproduse în prezența lichidelor ionice distilabile* cu aplicabilitate în producția de biocombustibili și a bioproduselor rezultate prin transesterificarea uleiurilor vegetale care pot fi utilizate ca aditivi alimentari sau a produselor de întreținere a sănătății, la fabricarea lubrifianților sau a altor substanțe utile în industria cosmeticelor sau produselor farmaceutice. Se propune ca transesterificarea cu alcooli inferiori (alcool metilic, alcool etilic, etc) să se realizeze în prezența lichidelor ionice distilabile din grupa dialchilamoniu dialchilcarbammat. Aceste lichide ionice se obțin prin combinarea CO₂ cu dialchilamină.

Sunt cunoscute din stadiul anterior al tehnicii procedee de obținere a biodieselului și a altor bioproduse prin transesterificarea uleiurilor vegetale cu metanol (FAMES) sau cu etanol (FAEEs) în prezența diferitelor tipuri de catalizatori: bazici (NaOH, KOH), acizi (H₂SO₄), eterogeni (săruri), enzimatici, alcooli supercritici, etc. (Gebremariam, S. N. & Marchetti, J. M., 2017. Biodiesel production technologies: review. *AIMS Energy*, 5(3), pp. 425-457)

Soluțiile tehnice din procedeele prezentate mai sus prezintă următoarele dezavantaje:

- condițiile de lucru sunt mai severe (temperaturi mai ridicate ca în cazul catalizatorilor acizi)
- timpul de reacție este mai mare
- separarea produselor de reacție implică procese cu grad ridicat de poluare și cu folosirea unor cantități mari de agenți de spălare (spălare cu apă)

- impurificarea biodieselului sau a bioproduselor
- catalizatorii nu se pot recircula (catalizatori acizi sau bazici)

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea unor lichide ionice distilabile cum ar fi DIMCARB (*dimetilamoniu dimetilcarbamat pt 24 °C și pnf 60 °C*), DECARB (*dietilamoniu dietilcarbamat*), DPCARB (*dipropilamoniu dipropilcarbamat*), DBZCARB (*dibenzilamoniu dibenzilcarbamat*).

Condițiile de operare sunt blânde (temperaturi de 60-70 °C), iar catalizatorul lichid ionic distilabil (DIMCARB) este miscibil cu metanolul și se poate recircula în etapa de reacție, odată cu metanolul în exces. Astfel se obține un randament bun de utilizare a catalizatorului. Separarea amestecului DIMCARB – metanol de restul componentelor rezultați din reactor nu implică impurificarea cu alte substanțe.

- condițiile de reacție sunt temperaturi de circa 60-70 °C, presiune 10 bar, timp de reacție 2,5-3,0 ore
- reactivii se dozează în rapoarte masice DIMCARB:ulei vegetal 1,5:1 până la 2:1, DIMCARB:alcool metilic 1:1 până la 1:3,5
- 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 care sunt supuse cele două faze rezultate prin decantare la presiune atmosferică, cu temperatura condensatorului sub 10 °C

Procedeele propuse conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că :

- sistemul catalizator (lichid ionic distilabil)-alcool se comportă unitar și permite pe de o parte o bună reactivitate (manifestată prin condiții de solubilitate, de temperatură relativ scăzută și cu timp de reacție relativ bun)
- posibilitatea de a fi separat ușor de ceilalți componenți din efluentul reactorului de transesterificare

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- reactivii folosiți (lichide ionice distilabile) sunt ieftini și ușor de obținut prin reacția dintre CO₂ și o dialchilamină
- lichidele ionice distilabile nu sunt toxice, sunt ușor de depozitat și de manevrat (DIMCARB este solid la temperatura camerei și se obține în forma lichidă prin ușoară încălzire (de ex la 30-40 °C))

- amestecul lichid ionic distilabil – alcool inferior este lichid la temperatura camerei și este ușor de manevrat
- datorită bazicității controlate de radicalul alchil se obține o selectivitate bună a produselor de reacție, pentru a valorifica superior materia primă
- procesul de reacție este ușor de controlat în condițiile menționate (temperatura 60-70 °C, presiunea 10 bar, timp de reacție 2,5-3,0 ore)
- sistemul ligid ionic distilabil – alcool inferior se distribuie între faza esterilor și faza glicerinei, fiind ușor de separat din fiecare fază prin distilare simplă la presiune atmosferică.

Se dă în continuare 1 exemplu de realizare a invenției :

Exemplul 1

Materia primă constând din ulei de camelină (având puritate 99% cu conținut scăzut de acizi grași liberi), se amestecă cu metanol 99,8% și DIMCARB 99,9%. Amestecul este supus transesterificării în următoarele condiții tehnice: temperatura 70 °C, presiune 10 bar creată de o pernă de azot. Timpul de reacție este 2,5 ore.

Se amestecă 220 g ulei de camelină cu 95 g metanol și 330 g DIMCARB. *Produsi de reacție:* 638 g produs de reacție ce conține esterii, trigliceride nereacționate, glicerină, DIMCARB nereacționat, metanol nereacționat precum și alți compuși secundari. 7 g sunt pierderi datorită manevrării materiei prime și a produșilor de reacție. *Randamentul de transformare:* 98,9%.



Revendicări

Procedeul de sinteză a biodieselului și a altor bioproduse în prezența lichidelor ionice distilabile constă în transestrificarea unui ulei vegetal (ulei de camelină) cu alcooli inferiori (alcool metilic, alcool etilic, etc) în prezența unor lichide ionice distilabile din grupa dialchilamoniu dialchilcarbamat (de exemplu DIMCARB).

Procedeul se desfășoară în regim discontinuu într-o autoclavă de inox cu căptușeală din PTFE. Condițiile tehnice sunt:

- materii prime ulei vegetal cu conținut redus de acizi grași liberi (sub 0,5%), metanol 99,8%, DIMCARB 99,9%
- condițiile de reacție : temperatura de circa 60-70 °C, presiune 10 bar, timp de reacție 2,5-3,0 ore
- reactivii se dozează în rapoarte masice DIMCARB:ulei vegetal 1,5:1 până la 2:1, DIMCARB:alcool metilic 1:1 până la 1:3,5
- se obține un grad de transformare de 98,5-99%
- din amestecul rezultat în urma reacției se separă prin distilare simplă și se recirculă amestecul DIMCARB – Metanol în etapa de reacție.
- fazele rezultate după separarea amestecului DIMCARB-Metanol se purifică obținând biodiesel sau alte bioproduse, conform schemei de separare utilizate.

Utilizarea lichidelor ionice distilabile în reacția de transestrificare, cu rol de catalizator, urmată de recuperarea și recircularea acestora nu este raportată, după cunoștințele noastre în literatură.

