



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00429

(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;  
• ȘTEFAN NICOLETA-GABRIELA,  
STR. UVERTURII, NR.38A, DOMNEȘTI, IF,  
RO

(54) **PROCEDEU DE RECUPERARE A LICHIDELOR IONICE  
DISTILABILE ȘI A ALCOOLILOR DIN EFLUENTUL  
TRANSESTERIFICĂRII ULEIURILOR VEGETALE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de recuperare a lichidelor ionice distilabile și a alcoolilor din efluentul transesterificării uleiurilor vegetale cu metanol sau alt alcool inferior cu catalizator lichid ionic distilabil cum este DIMCARB, pentru obținerea biodieselului și a altor bioproduse cum este glicerina. Procedeu conform invenției are următoarele etape:

a) produsul de reacție din reactor, care conține esteri metilici, gliceride nereacționate, glicerină, DIMCARB nereacționat, metanol nereacționat precum și alți compuși secundari, se răcește și se decantează timp de 24 ore pentru a forma un strat ușor bogat în esteri metilici și gliceride nereacționate, și un strat greu bogat în glicerină,

b) fiecare strat se separă și se supune distilării simple într-o instalație de distilare având blazul un vas de sticlă de 1,5 litri cu trei găuri care se încălzește cu un cuib electric până la maxim 170°C, cu monitorizarea

continuă a temperaturii lichidului din blaz și a vaporilor cu câte un termometru cu Cesium, vaporii condensându-se într-un condensator tip Liebig răcit cu antigel la 10°C,

c) durata procesului de distilare este de două ore până când temperatura din blaz ajunge la 170°C, pentru distilarea simplă a fiecărei fracții obținându-se un distilat care conține metanol și DIMCARB nereacționat și un produs de blaz conținând esteri și trigliceride nereacționate pentru distilarea stratului superior în pâlnia de distilare și preponderent glicerină și alți produși secundari pentru distilarea stratului inferior în pâlnia de distilare și

d) produsele de blaz se pot purifica sau li se poate corecta compoziția prin distilare moleculară pentru a obține produsele dorite de biodiesel și bioproduse, respectiv glicerină.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2021 00429
Data depozit	23-07-2021

Titlul invenției: **Procedeu de recuperare a lichidelor ionice distilabile și a alcoolilor din efluentul transesterificării uleiurilor vegetale**

Invenția se referă la **Procedeu de recuperare a lichidelor ionice distilabile și a alcoolilor din efluentul transesterificării uleiurilor vegetale** cu aplicabilitate în prelucrarea efluentului reactorului de transesterificare a uleiurilor vegetale cu metanol sau alt alcool inferior cu catalizator lichid ionic distilabil. Procedeu consideră proprietatea de a forma un amestec cu alcoolul (alcoolul metilic) care este foarte volatil și se poate separa de restul componentelor efluentului reactorului de transesterificare. Procedeu este astfel utilizabil în obținerea biodieselului utilizat în industria biocombustibililor și a altor bioproduse utilizate ca suplimente alimentare, ca produse cosmetice și de îngrijire a sănătății în industria farmaceutică.

În funcție de catalizatorul utilizat pentru transesterificare sunt cunoscute din stadiul anterior al tehnicii procedee cum ar fi: din documentul Bateni H., Saraeian A., Able C., *A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading*, Biofuel Research Journal 15 (2017) 668-690, care se referă la metode de purificare a biodieselului după etapa de reacție. Aceste metode sunt determinate de catalizatorul utilizat și se clasifică după natura procesului în metode bazate pe echilibru, metode bazate pe afinitate, metode bazate pe membrane și metode bazate pe procese de separare solid-lichid.

Soluțiile tehnice din procedeele prezentate mai sus se bazează pe tipul de catalizator utilizat pentru transesterificare prezintă următoarele dezavantaje:

- în cazul extracției cu solvent apare impurificarea cu agentul de extracție (de obicei apa), utilizarea unei cantități mari de apă, necesitatea uscării produselor de transesterificare, etc
- în cazul extracției cu fluide supercritice (CO<sub>2</sub>) operarea se face la presiuni foarte mari (peste 300 bar)
- în cazul proceselor bazate pe afinitate (adsorbție și purificarea cu schimbători de ioni) este necesară regenerarea straturilor de purificare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă, în cazul invenției **Procedeu de recuperare a lichidelor ionice distilabile și a alcoolilor din efluentul transesterificării uleiurilor vegetale** se exploatează faptul că sistemul lichid ionic distilabil

(de exemplu DIMCARB) – alcool inferior (de exemplu alcool metilic) este omogen și foarte volatil. Astfel se crează condiții tehnice de separare a acestora din amestecul rezultat din reacția de transesterificare și reciclarea lui în reactor. Efluentul reactorului se separă în două faze (una bogată în produși de transesterificare și alta bogată în glicerină). Acestea se prelucrează prin distilare simplă pentru a separa amestecul ușor volatil. Amestecurile de componenți grei rezultate în blazul sistemului de distilare simplă se pot prelucra apoi prin distilare în vid înaintat (distilare moleculară), pentru a separa compușii de interes (biodiesel sau alte bioproduse).

**Procedeu de recuperare a lichidelor ionice distilabile și a alcoolilor din efluentul transesterificării uleiurilor vegetale conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că amestecul lichid ionic distilabil (de exemplu DIMCARB) – alcool inferior (de exemplu metanol) se poate separa ușor prin distilare simplă de ceilalți componenți greu volatili și apoi se poate recircula în faza de transesterificare după corectarea compoziției prin adaos de lichid ionic distilabil (de exemplu DIMCARB) și alcool inferior (de exemplu metanol). Produsele de reacție nu se impurifică și pot fi separate în compușii doriți în etape ulterioare ale procedurii tehnologice. Per ansamblu procedeu de obținere a biodieselului devine economic căci nu se folosesc reactivi suplimentari de separare a catalizatorilor, iar instalația devine mai simplă, fiind nevoie doar de distilare simplă.**

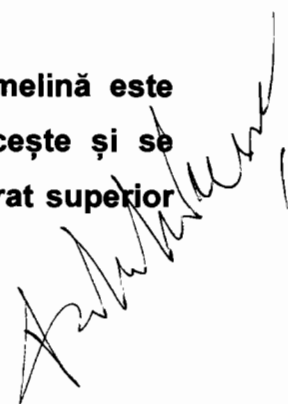
**Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:**

- se aplică un procedeu simplu de recuperare a compușilor volatili din efluentul reactorului de transesterificare, care se recirculă în etapa de reacție
- nu sunt necesari reactivi suplimentari sau componente complexe de instalație pentru recuperarea catalizatorului și a alcoolului inferior nereacționat
- atât catalizatorul cât și alcoolul inferior nereacționat se recuperează și se recirculă
- separarea catalizatorului și a alcoolului inferior nereacționat se face printr-un proces economic cu consum minim de energie și fără potențial de poluare.

**Se dă în continuare 1 exemplu de realizare a invenției**

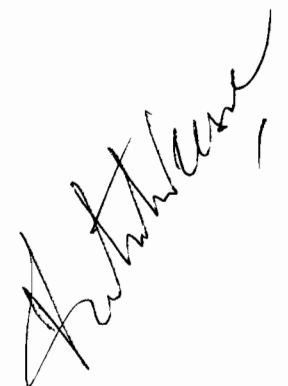
### **Exemplul 1**

**Efluentul reactorului de transesterificare (în care ulei de camelină este supus transesterificării cu metanol în prezența DIMCARB)) se răcește și se decantează într-o pâlnie de separare timp de 24 ore, rezultând un strat superior**



**bogat în esteri ai acizilor grași și un strat inferior bogat în glicerină. Fiecare strat se supune distilării simple pentru a recupera amestecul DIMCARB - metanol. Se obține în fiecare caz un produs de blaz fără acești compuși volatili. Amestecul lor se recirculă integral în faza de reacție, după corectarea compoziției pentru a fi conformă cu rețeta utilizată la transesterificare.**

Modul de lucru: Produsul de reacție din reactor conține esteri metilici, gliceride nereacționate, glicerină, DIMCARB nereacționat, metanol nereacționat precum și alți compuși secundari. Acest amestec se răcește și se decantează timp de 24 ore pentru a forma un strat ușor bogat în esteri metilici, și gliceride nereacționate și un strat greu bogat în glicerină. Fiecare strat se separă și se supune distilării simple într-o instalație cu blazul de 1,5L, încălzit cu un cuib electric până la maxim 170 °C. Se măsoară și se monitorizează continuu temperature lichidului din blaz și a vaporilor cu câte un termometru cu Cesium. Vaporii se condensează într-un condensator tip Liebig răcit cu antigel la 10 °C. Timpul de distilare este de 2 ore, până când temperatura în blaz devine 170 °C. Pentru distilarea simplă a fiecărei fracții se obține un distilat ce conține metanol și DIMCARB nereacționat și un produs de blaz ce conține esteri, trigliceride nereacționate, pentru supunerea distilării simple a stratul superior din pâlnia de separare și preponderant glicerină și alti compuși secundari pentru supunerea distilării simple a stratul inferior din pâlnia de separare. Acești produși de blaz se pot purifica sau li se poate corecta compoziția prin distilare moleculară, pentru a obține produsele dorite (biodiesel și bioproduse, respective glicerină). Pentru produsul de blaz rezultat din faza ușoară, compoziția este 86% esteri metilici, restul fiind gliceride nereacționate (3% monogliceride, 10% digliceride și 1% trigliceride), ce urmează a fi îndepărtate prin distilare în vid înaintat. Supunând distilării simple 750 g faza ușoară se obțin 440 g distilat (DIMCAB și metanol) și 255 g amestec cu esteri metilici. Supunând distilării simple 600 g fază grea se obțin 510 g distilat (DIMCAB și metanol) și 62 g amestec ce conține preponderent glicerina.



### Revendicări

**Procedeul de recuperare a lichidelor ionice distilabile și a alcoolilor din efluentul transesterificării uleiurilor vegetale conform invenției, elimină dezavantajele altor procese de îndepărtare a catalizatorilor și a altor impurități din efluentul reactorului de transesterificare. Invenția exploatează faptul că volatilității mari, amestecul lichid ionic distilabil (DIMCARB) – alcool inferior (metanol) se poate separa ușor prin distilare simplă și apoi se poate recircula în faza de transesterificare după corectarea compoziției prin adaos de metanol și DIMCARB. O altă caracteristică a procedurii este că produsele de transesterificare nu se impurifică cu alte substanțe în etapa de recuperare a catalizatorului și a alcoolului inferior, putând fi apoi separate în compușii doriți în etape ulterioare ale procedurii tehnologice.**

**Per ansamblu procedeul de obținere a biodieselului și a altor bioproduse devine economic, căci nu se folosesc reactivi suplimentari de separare a catalizatorilor, iar instalația devine mai simplă, fiind nevoie doar de distilare simplă.**

Instalația de distilare simplă are blazul un vas de sticlă de 1,5L cu trei gâturi; vasul este încălzit cu un cuib electric până la maxim 170 °C. Se măsoară și se monitorizează continuu temperatura lichidului din blaz și a vaporilor cu câte un termometru cu Cesium. Vaporii se condensează într-un condensator tip Liebig răcit cu antigel la 10 °C. Timpul de distilare este de circa 2 ore, până când temperatura în blaz devine 170 °C. Pentru distilarea simplă a fiecărei fracții se obține un distilat ce conține alcool inferior (metanol) nereacționat și lichid ionic distilabil (DIMCARB) și un produs de blaz ce conține compuși greu volatili (esteri, trigliceride nereacționate) pentru supunerea distilării simple a stratului superior din pâlnia de separare și preponderant glicerină și alți compuși secundari pentru supunerea distilării simple a stratului inferior din pâlnia de separare. Acești compuși de blaz se pot purifica sau li se poate corecta compoziția prin distilare moleculară, pentru a obține produsele dorite (biodiesel și bioproduse, respective glicerină). Se supun distilării simple fazele separate din produsele de reacție. Faza ușoară este bogată în esteri metilici ai acizilor grași și gliceride nereacționate, iar faza grea este bogată în glicerină. Distilatul se recirculă în faza de reacție după corectarea compoziției cu DIMCARB și cu metanol. Produsul de blaz este format din compuși greu volatili. Purificarea produselor de blaz se face prin distilare moleculară.

