



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00430

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

(41) Data publicării cererii:  
30/03/2023 BOPI nr. 3/2023

(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;  
• POPESCU MIHAELA,  
DRUMUL GURA PUTNEI, NR. 34-36, ET.3,  
AP.30, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDU DE RECUPERARE A UNOR BIOPRODUSE  
PRIN DISTILARE MOLECULARĂ

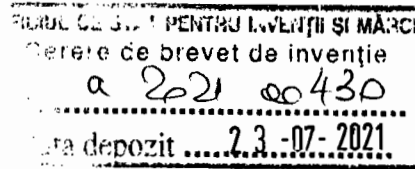
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de recuperare a unor bioproduse prin distilare moleculară rezultate prin transesterificarea unor uleiuri vegetale, procedeu fiind utilizat pentru obținerea biodieselului folosit în industria biocombustibililor și a altor bioproduse cum sunt suplimentele alimentare, produsele cosmetice, produse pentru întreținerea sănătății și altele asemenea. Procedeu conform invenției constă în purificarea biodieselului la temperaturi scăzute și presiuni mici de 0,1 Pa, prin distilare moleculară a 1000 g produs de transesterificare în trei etape, cu obținerea unor fracții concentrate în esteri PUFA prin separarea unor fracții bogate în esteri  $\leq C16$  și respectiv  $\leq C20$  în două scheme cu 3 și 6

trepte de separare, în schema cu trei trepte de separare obținându-se concentrarea în esteri PUFA cuprinsă între 52..63%, concentrarea în esteri ai acizilor  $\leq C16$  realizându-se de la 6,73% la 28,71%, iar concentratul esterilor de  $\geq C20$  nu mai conține esteri  $\leq C16$ , concentrarea esterilor  $\geq C20$  realizându-se de la 3,59% la 10,33%, iar în final se obțin 209 g produs îmbogățit în  $< C16$ , 338 g produs îmbogățit în  $\omega$  - PUFA și 300,3 g produs îmbogățit în  $> C20$ .

Revendicări: 1  
Figuri: 2





Titlul invenției: **Procedeu de recuperare a unor bioproduse prin distilare moleculară**

Invenția se referă la **Procedeu de recuperare a unor bioproduse prin distilare moleculară rezultate prin transesterificarea unor uleiuri vegetale cu alcooli inferiori (metanol) în prezența unui lichid ionic distilabil (DIMCRB), cu aplicabilitate la fabricarea biodieselului utilizat în industria biocombustibililor și a altor bioproduse, utilizate ca suplimente alimentare, produse cosmetice, produse de întreținere a sănătății, etc.**

**Principiul distilării moleculare:** Moleculele vaporizate de pe suprafața evaporatorului sunt într-o stare continuă de mișcare dezordonată, ciocnindu-se între ele. Între două ciocniri, molecula se deplasează liniar și uniform și după fiecare ciocnire viteza moleculii variază în modul și în direcție. Drumul parcurs de moleculă între două ciocniri succesive se numește drum liber mijlociu și se notează cu  $\lambda$ .

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

unde  $k_B$  reprezintă constanta Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  reprezintă temperatura sistemului (K),  $d$  este diametrul moleculii (m), iar  $p$  presiunea sistemului (Pa).

În condiții de vid înaintat ( $p=0,1 \text{ Pa}$ ), drumul liber mijlociu al unei moleculii este mai mare decât la presiuni mai mari deoarece variază invers proporțional cu presiunea. Deasemenea, cu cât diametrul moleculii este mai mic, drumul liber mijlociu este mai mare, de aceea, moleculele mai ușoare au drumul liber mijlociu mai mare decât moleculele grele. Moleculele cu  $\lambda$  mai mare sau egal decât distanța dintre evaporator și condensator condensează, colectându-se ca produs ușor. Moleculele care nu au ajuns pe condensator se colectează ca produs greu.

**Sunt cunoscute din stadiul anterior al tehnicii distilării moleculare cum ar fi: din documentul: Rodriguez NE, Martinelo M.A., *Molecular distillation applied to the purification of biodiesel from ethanol and soybean oil*, Fuel 296 (2021) 120597, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120597> care se referă la utilizarea distilării moleculare la purificarea biodieselului obținut din etanol și ulei de soia în două**

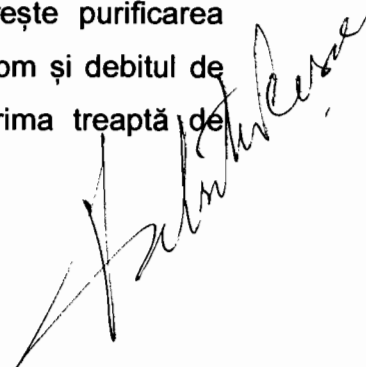
trepte. Se subliniază avantajul aplicării industriale a distilării moleculare ca fiind un proces cu impact scăzut asupra mediului și care permite obținerea de produse de înaltă calitate.

Soluțiile tehnice din procedeele prezentate mai sus prezintă următoarele dezavantaje:

- se prezintă doar soluții pentru purificarea biodieselului obținut în cataliza bazică cu NaOH, ce prezintă potențial de poluare
- schemele prezentate au doar 2 trepte de separare pentru eliminarea glicerinei (GL), monogliceridelor (MG), digliceridelor (DG) și trigliceridelor (TG)
- presiunea de lucru este mare (30 Pa) ceea ce crează dificultăți de separare a unor substanțe cu punctul de fierbere apropiat și temperaturi de operare mai mari (150 °C)
- nu se prezintă scheme pentru concentrarea anumitor bioproduși prin distilare moleculară.

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție constă în propunerea unor scheme de separare pentru purificarea biodieselului și obținere unor concentrate de esteri metilici ai acizilor grași polinesaturați (PolyUnsaturated Fatty Acids – PUFA). Pentru transesterificarea uleiului de camelină aceștia sunt acid linoleic (C18-2) și acid linolenic (C18-3). Se prezintă condițiile tehnice de purificare a biodieselului pentru a satisface condițiile standardelor ASTM D6751-08 (0,02% glicerina-GL, 0,24% gliceride total - GT) și respectiv DIN EN 14214 (0,02%GL, 0,80% MG, 0,2%DG, 0,2% TG, respectiv 0,25%GT). Densitatea trebuie să fie cuprinsă între 0,86 g/cc și 0,90 g/cc. Purificarea se poate realiza în trei trepte. Se prezintă condițiile tehnice de realizare a unor concentrate de esteri PUFA prin eliminarea esterilor  $\leq C16$  și  $\geq C20$ . Concentrarea esterilor PUFA se poate face în 3 sau mai multe trepte (până la 6 trepte).

Se utilizează un produs de transesterificare purificat anterior cu compoziția (96,12% FAME, 0,44% MG, 1,66%DG, 0,22%TG și 1,56% GL). Se urmărește purificarea biodieselului. Condițiile de operare sunt:  $p=0,1$  Pa, turație rotor 300 rpm și debitul de alimentare 80 mL/h, temperatura condensatorului 18 °C. Pentru prima treaptă de



separare temperatura evaporatorului este 80 °C, pentru a doua treaptă 90 °C, și pentru a treia treaptă 100 °C. Se colectează în fiecare treaptă produsul ușor (biodiesel purificat) și produsul greu (impurități).

Concentrarea esterilor PUFA se realizează prin distilare moleculară în 3-6 trepte a biodieselului purificat cu rolul de a îndepărta esterii  $\leq C16$  și  $\geq C20$ . Condițiile de operare sunt

- pentru separarea în 3 trepte condițiile de operare sunt:  $p=0,1$  Pa, turație rotor 300 rpm și debitul de alimentare 80 mL/h, temperatura condensatorului 18 °C; temperatura evaporatorului este 57 °C în treapta 1 și treapta 2 și 85 °C în treapta 3; în treapta 1 și 2 produsul ușor este îmbogățit în esterii  $\leq C16$ ; în treapta 3 produsul ușor este îmbogățit în esterii PUFA și produsul greu în esterii  $\geq C20$ . Concentrarea în esterii PUFA se realizează de la 52% la 63%. Concentrarea în esterii ai acizilor  $\leq C16$  se realizează de la 6,73%, la 28,71%, iar concentratul esterilor de  $\geq C20$  nu mai conține esterii  $\leq C16$ , iar concentrarea esterilor  $\geq C20$  se realizează de la 3,59% la 10,33%.
- Pentru separarea în șase trepte se păstrează pentru primele trei trepte aceleași condiții de operare ca la separarea în trei trepte; temperatura evaporatorului este 88 °C în treptele 4 și 5 și 95 °C în treapta a șasea; se obțin concentrate PUFA în blazul treptei 3 și în produsul ușor din treapta 6; produsul ușor din treptele 2 și 3 este îmbogățit în  $\leq C16$ , iar produsul greu din treptele 4, 5 și 6 se îmbogățește în  $\geq C20$ .

**Procedeul conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că permite**

- lucrul la temperaturi și presiuni scăzute
- purificarea biodieselului pentru a îndeplini condițiile standardelor ASTM D6751-08 și respectiv DIN EN14214 prin distilare moleculară în trei trepte
- obținerea unor fracții concentrate în esterii PUFA prin separarea unor fracții bogate în esterii  $\leq C16$  și respectiv  $\geq C20$  în două scheme cu trei respectiv 6 trepte de separare.

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



- purificarea prin distilare moleculară în trei trepte a biodieselului pentru a se obține un produs ce satisface cerințele standardelor ASTM D6751-08 și respectiv DIN EN14214

- concentrarea unor bioproduse în esteri PUFA în trei până la 6 trepte

- prin utilizarea distilării moleculare se reduce impactul asupra mediului

- lucrând la presiunea de 0,1 Pa se operează la temperaturi scăzute, evitând degradarea produșilor termolabili.

**Se dau în continuare 2 exemple de realizare a invenției în legătură cu figurile 1 și 2 care reprezintă:**

**Figura 1- schema de separare cu 3 trepte**

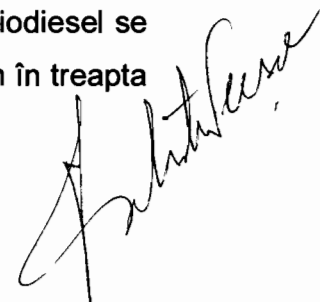
**Figura 2- schema de seaparare cu 6 trepte**

### **Exemplul 1**

**Materia primă constând din 1000 g produs de transesterificare purificat anterior cu compoziția 99,7% FAME (6,72 %  $\leq$ C16-0, 12,50% C18-0, 24,89% C18-1, 52% PUFA, 3,59%  $\geq$ C20), se concentrează prin distilare moleculară în trei trepte; condițiile de operare sunt:  $p=0,1$  Pa, turație rotor 300 rpm și debitul de alimentare 80 mL/h, temperatura condensatorului 18 °C; temperatura evaporatorului este 57 °C în treapta 1 și treapta 2 și 85 °C în treapta 3; în treapta 1 și doi produsul ușor este îmbogățit în esteri  $\leq$ C16; în treapta 3 produsul ușor este îmbogățit în esteri PUFA și produsul greu în esteri  $\geq$ C20. Concentrarea în esteri PUFA se realizează de la 52% la 63%. Concentrarea în esteri ai acizilor  $\leq$ C16 se realizează de la 6,73% la 28,71%, iar concentratul esterilor de  $\geq$ C20 nu mai conține esteri  $\leq$ C16; concentrarea esterilor  $\geq$ C20 se realizează de la 3,59% la 10,33%. Se obțin 209g produs îmbogățit în  $>$ C16, 338g produs îmbogățit în  $\omega$ -PUFA și 300,3g produs îmbogățit în  $>$ C20.**

### **Exemplul 2**

**Materia primă constând din 1000 g produs de transesterificare purificat anterior cu compoziția (96,12% FAME, 0,44% MG, 1,66% DG, 0,22% TG și 1,56% GL) biodiesel se purifică prin distilare moleculară în trei trepte în condițiile specificate. Se obțin în treapta**



1 58g produs ușor (biodiesel) și 232g produs greu, în treapta 2 se separă 83g produs ușor și 142g produs greu și în treapta 3 se separă 132g produs ușor și 6 g produs greu. În total se colectează 273g biodiesel, 6g produs greu și 21g sunt pierderi de operare. Randamentul de separare este de 91%. Calitatea biodieselului este conform standardelor ASTM D6751-08 și respectiv DIN EN14214.

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style, located in the bottom right corner of the page.

### Revendicări

**Procedeu de recuperare a unor bioproduse prin distilare moleculară este caracterizat prin aceea că:**

- lucrul la temperaturi și presiuni scăzute
- purificarea biodieselului pentru a îndeplini condițiile standardelor ASTM D6751-08 și respectiv DIN EN14214 prin distilare moleculară în trei trepte
- obținerea unor fracții concentrate în esteri PUFA prin separarea unor fracții bogate în esteri  $\leq C16$  și respectiv  $\geq C20$  în două scheme cu trei respectiv 6 trepte de separare.

**Avantajele acestui procedeu sunt:**

- Purificarea prin distilare moleculară în trei trepte a biodieselului pentru a se obține un produs ce satisface cerințele standardelor ASTM D6751-08 și respectiv DIN EN14214
- Concentrarea unor bioproduse în esteri PUFA în trei până la 6 trepte obținând în cazul utilizării a trei trepte concentrarea în esteri PUFA de la 52% la 63%. Concentrarea în esteri ai acizilor  $\leq C16$  se realizează de la 6,73% la 28,71%, iar concentratul esterilor de  $\geq C20$  nu mai conține esteri  $\leq C16$ ; concentrarea esterilor  $\geq C20$  se realizează de la 3,59% la 10,33%.
- Prin utilizarea distilării moleculare se reduce impactul asupra mediului
- Lucrând la presiunea de 0,1 Pa se operează la temperaturi scăzute, evitând degradarea produșilor termolabili.



Figura 1- schema de separare cu 3 trepte

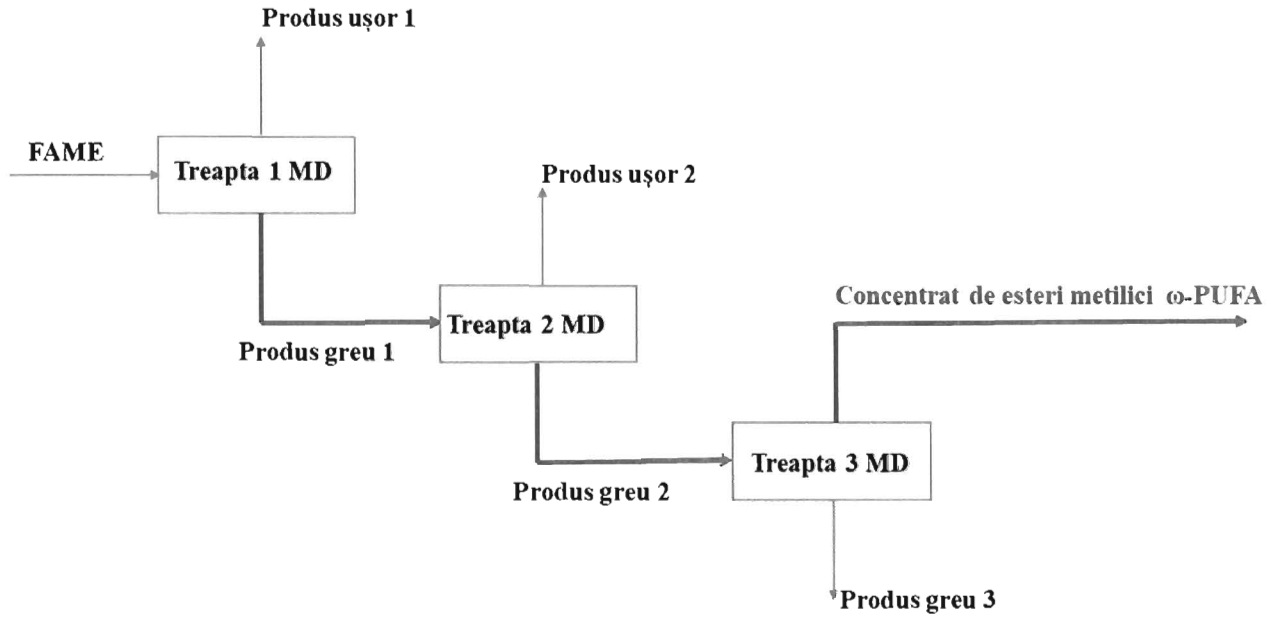
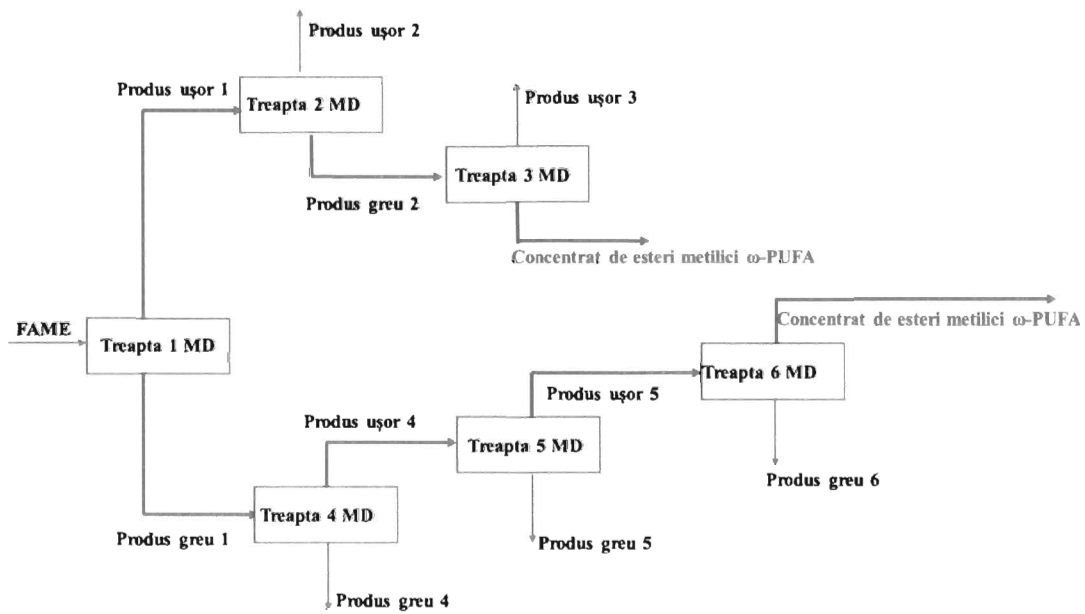


Figura 2- schema de seaparare cu 6 trepte



*Handwritten signature*