



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2006 00205**

(22) Data de depozit: **28.03.2006**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27.11.2015** BOPI nr. **11/2015**

(41) Data publicării cererii:
28.07.2006 BOPI nr. **7/2006**

(73) Titular:
• **ROM-RE-RO MUNTEANU S.R.L.,**
STR.GĂRII NR.4, RĂȘNOV, BV, RO

(72) Inventatori:
• **POPENECIU VERONICA, STR.GĂRII**
NR.4, RĂȘNOV, BV, RO;
• **MUNTEANU REMUS, STR.IZVOR NR.59,**
RĂȘNOV, BV, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5525126; US 2005/0016059 A1;
RO 119828 B1

(54) **PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE DE TRANSESTERIFICARE A ULEIURILOR ȘI UTILIZAREA PRODUSULUI DE TRANSESTERIFICARE DREPT COMBUSTIBIL PENTRU MOTOARE DIESEL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și la o instalație de transesterificare a uleiurilor și/sau grăsimilor vegetale și/sau animale, brute și/sau uzate, și la utilizarea produsului de transesterificare, astfel obținut, drept combustibil pentru motoare diesel. Procedeu conform invenției cuprinde următoarele etape: o eventuală îndepărtare, din uleiul încălzit, prin filtrare și/sau centrifugare, a impurităților mecanice; îndepărtarea apei din ulei, prin încălzirea acestuia la o temperatură peste punctul de fierbere al apei; determinarea, prin titrare pH-metrică, a cantității de catalizator necesară pentru neutralizarea uleiului și desfășurarea transesterificării; prepararea soluției de catalizator, prin dizolvarea catalizatorului într-un amestec de alcool cu un cosolvent, cu care alcoolul formează amestec azeotrop; transesterificarea trigliceridelor din ulei; separarea compoziției de ulei transesterificat din masa de reacție, prin decantare și absorbție; distilarea azeotropă a excesului de alcool împreună cu cosolventul și, totodată, a urmelor de catalizator bazic aminic, din compoziția de ulei transesterificat, și, eventual, spălarea compoziției de ulei transesterificat, urmată de decantare și, eventual, de neutralizare; prelucrarea stratului cu glicerină, prin încălzire, pentru fluidizare, vidare sau barbotare de abur viu, pentru îndepărtarea metanolului, răcire și decantare.

terificarea trigliceridelor din ulei; separarea compoziției de ulei transesterificat din masa de reacție, prin decantare și absorbție; distilarea azeotropă a excesului de alcool împreună cu cosolventul și, totodată, a urmelor de catalizator bazic aminic, din compoziția de ulei transesterificat, și, eventual, spălarea compoziției de ulei transesterificat, urmată de decantare și, eventual, de neutralizare; prelucrarea stratului cu glicerină, prin încălzire, pentru fluidizare, vidare sau barbotare de abur viu, pentru îndepărtarea metanolului, răcire și decantare.

Revendicări: 16
Figuri: 1



RO 123649 B1

1 Invenția se referă la o compoziție, un procedeu și la o instalație de transesterificare
a uleiurilor și/sau grăsimilor vegetale și/sau animale, brute și/sau uzate, și la utilizarea
3 produsului de transesterificare astfel obținut, drept combustibil pentru motoare diesel - drept
combustibil biodiesel.

5 Din brevetul **US 2360844**, se cunoaște un procedeu de transesterificare a
trigliceridelor din uleiuri și grăsimi, care cuprinde: adăugarea la gliceride brute a unui alcanol
7 având sub 4 atomi de carbon, în condiții anhidre, în prezența unei baze alcaline, într-o
cantitate suficientă, pentru a neutraliza aciditatea liberă din gliceride și a menține soluția la
9 o culoare galben Clayton; adăugarea unui acid într-o cantitate suficientă pentru
descompunerea săpunurilor formate; separarea glicerinei și recuperarea esterilor
11 monoalchilici ai acizilor grași conținuți în gliceride. Procedeu propus prezintă dezavantajul,
caracteristic tuturor procedeele de transesterificare care au loc în prezența hidroxizilor
13 alcalini, că reacția de transesterificare se desfășoară în fază heterogenă, ceea ce, după cum
se cunoaște, este cuplat de viteze de reacție mai mici și presupune realizarea prin agitare
15 puternică a unui contact adecvat între reactanți. De asemenea, procedeu propus are un cu
totul alt scop: obținerea săpunurilor - și din această cauză are o serie de etape specifice
17 scopului urmărit.

Se cunoaște, din brevetul **US 5525126**, un procedeu de obținere a esterilor, utilizați
19 drept combustibil diesel, din uleiuri și grăsimi, prin reacția de transesterificare a trigliceridelor,
în prezența unui catalizator format dintr-un amestec de acetat de calciu și acetat de bariu de
21 aproximativ 3:1 g/g, la o presiune de 400 psi și o temperatură de 200-250°C.

Procedeu presupune utilizarea unor condiții de reacție severe, adică presiuni și
23 temperaturi relativ ridicate.

În brevetul **US 2005016059**, se pune problema realizării unui procedeu de
25 transesterificare a trigliceridelor din uleiurile vegetale, care să permită reducerea
considerabilă a duratei de transesterificare și a fazei următoare de separare a glicerinei, fără
27 a se apela în acest sens la utilaje sau la etape complicate și concomitent de a reduce
considerabil consumul de alcanol, fără a afecta conversia. Pentru rezolvarea acestor
29 probleme, se propune un procedeu de obținere a unui combustibil diesel, prin
transesterificarea grăsimilor vegetale cu un alcanol C_1-C_4 , caracterizat prin aceea că, drept
31 mediu de reacție pentru transesterificarea alcanolică a uleiului vegetal, se folosește o
hidrocarbură alifatică, cicloalifatică sau cicloalifatic-alifatică, sau un amestec al acestora,
33 având o temperatură de fierbere între 40 și 200°C, într-o cantitate de cel puțin 0,2 părți vol
hidrocarbură la unitatea de ulei vegetal rafinat. În acest procedeu, într-o primă etapă de
35 transesterificare catalitică, se formează o fază polară și o fază nepolară. Faza polară, care
conține glicerina, se separă, iar faza nepolară, care conține combustibilul, se supune unei
37 rafinări. Uleiul vegetal rafinat este apoi supus unei transesterificări în fază omogenă, în
prezența unei cantități de cel puțin 0,2 părți vol hidrocarbură alifatică, cicloalifatică sau
39 cicloalifatic-alifatică, sau a unui amestec al acestora, având o temperatură de fierbere între
40 și 200°C, cu formarea unei faze polare și a unei faze nepolare. Dacă este necesar, faza
41 nepolară, care conține ulei vegetal netransesterificat, alături de solventul hidrocarbonat
alifatic și de produsul transesterificării și care este obținută după îndepărtarea fazei polare
43 ce conține glicerina, poate fi tratată în continuare cu alcool C_1-C_4 , în prezența unui
catalizator, pentru a realiza o conversie 95-98%. Faza polară, care conține glicerina, se
45 separă din nou, iar faza nepolară, care conține combustibilul, se rafinează. Procedeu
propus, încercând să rezolve problema desfășurării transesterificării în fază heterogenă,
47 prezintă dezavantajul că se complică tot procedeu și nu propune o soluție de separare a
hidrocarburi alifatic.

RO 123649 B1

Problema pe care își propune să o rezolve prezenta invenție este de a realiza un procedeu de transesterificare a trigliceridelor din grăsimi vegetale sau animale, de preferință uzate, care să se desfășoare în condiții de reacție cât mai omogene și să cuprindă cât mai puține etape, care să se desfășoare la temperaturi și presiuni reduse și care să permită folosirea ca materie primă a uleiurilor vegetale, brute sau uzate, și a grăsimilor animale. De asemenea, inventia are ca problemă realizarea unei instalații în care să se aplice procedeu de transesterificare a uleiurilor și/sau grăsimilor, animale și/sau vegetale, brute și/sau uzate. O altă problemă pe care și-o propune să o rezolve invenția este de a obține un produs, care să poată fi utilizat, ca atare sau în amestec cu alte produse, drept combustibil pentru motoare cu ardere internă, de preferință diesel - numit în continuare biodiesel.

Invenția rezolvă problema tehnică printr-un procedeu de transesterificare care cuprinde etapele: de eventuala îndepărtare din uleiul încălzit, prin filtrare și/sau centrifugare, a impurităților mecanice, îndepărtarea apei din ulei, prin încălzirea acestuia la o temperatură peste punctul de fierbere al apei; determinarea, prin titrare pH-metrică, a cantității de catalizator, necesară pentru neutralizarea uleiului și desfășurarea transesterificării; prepararea soluției de catalizator, prin dizolvarea catalizatorului - derivați organici cu azot bazic - într-un amestec de alcool cu un cosolvent, cu care alcoolul formează amestec azeotrop; transformarea uleiului în amestec biocombustibil diesel prin transesterificarea uleiului; separarea prin decantare și absorbție a glicerinei de amestecul biocombustibil diesel; distilarea azeotropă a excesului de alcool împreună cu cosolventul și totodată a urmelor de catalizator bazic aminic; și eventual spălarea produsului reacției de transesterificare, urmată de decantare și eventual neutralizare.

Instalația pentru realizarea procedurii de transesterificare a trigliceridelor din grăsimi vegetale și/sau animale este constituită dintr-un vas de stocare **1**, prevăzut cu manta de încălzire/răcire și agitator; o sită metalică pentru îndepărtarea eventualelor impurități mecanice **2**; o centrifugă pentru îndepărtarea suspensiilor solide **3**; un reactor de transesterificare **4**, prevăzut cu manta de încălzire/răcire, agitator; un condensator multitubular **5**; o pompă de vid **6**; un reactor **7** prevăzut cu manta de încălzire/răcire, sistem de agitare și condensator; un dozator **9**, pentru dozarea soluției metanolice de catalizator în reactorul de transesterificare **4**; o pompă de aspirație **10** a produsului de transesterificare; un vas de stocare a esterilor acizilor grași **11**; un condensator **12**; un distribuitor **13** de abur viu pentru antrenarea urmelor de metanol din glicerina.

Compoziția de ulei transesterificat, obținută prin procedeul conform invenției, are un conținut de peste 70% esteri ai alcanolului de transesterificare, de preferință esteri metilici ai acizilor grași ai trigliceridelor, până la 20% mono-, bi- și trigliceride, până la 15% cosolvent și până la 3 -5% amină reziduală.

Compoziția de ulei transesterificat se utilizează ca atare sau în amestec, în orice proporție, cu combustibili diesel convenționali, în calitate de combustibil pentru motoare cu ardere internă. Acest combustibil, dacă se folosește ca atare, se numește biodiesel. Prin alegerea adecvată a parametrilor de realizare a procedurii, se poate obține un valoros combustibil biodiesel.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că reacția de transesterificare se poate conduce în condiții omogene, ceea ce are o influență pozitivă asupra vitezei de reacție și asupra simplificării etapelor ulterioare de separare a produsului obținut. Acest avantaj este evident, dacă se are în vedere că în procedeele de transesterificare cunoscute, în uleiul vegetal se introduce un alcanol - de regulă metanol - și un catalizator bazic - de regulă hidroxid de sodiu dizolvat în metanol, adică o soluție de metoxid de sodiu în exces de

RO 123649 B1

1 metanol, și întrucât metanolul nu este miscibil cu uleiul, reacția de transesterificare are loc
în faza heterogenă, la limita între faza alcoolică și cea uleioasă. Un alt avantaj constă în
3 aceea că acest procedeu permite renunțarea la faza de spălare a alcanolului - în special a
metanolului - din uleiul transesterificat, îndepărtarea acestuia efectuându-se prin distilarea
5 sa azeotropă.

În procedeu poate fi folosit orice alcool cu masă moleculară relativ redusă, astfel încât
7 esterii rezultați să nu aibă viscozitate și alte caracteristici fizico-chimice inacceptabile pentru
un combustibil diesel. Din această cauză, se preferă alcanolii C₁-C₅. Se preferă alcoolul
9 metilic de puritate 99%. Pentru ca reacția de transesterificare să se desfășoare fără reacții
secundare nedorite, este de dorit ca alcoolul să fie anhidru, cu umiditate sub 0,1%.

11 În procedeu conform invenției, alcoolul de transesterificare se introduce sub forma
unui amestec cu un alt solvent organic - numit în continuare cosolvent - cu care alcoolul
13 formează un amestec azeotrop. Concentrația de alcool în amestec trebuie să fie cel puțin
egală cu concentrația azeotropă de alcool, de preferință, este însă mai mare de această
15 concentrație și mai preferat calculată astfel încât, după reacția de transesterificare, alcoolul
rămas nereacționat să aibă suficient cosolvent cu care să formeze amestec azeotrop. Prin
17 distilarea acestui amestec azeotrop, după terminarea reacției de transesterificare, se scoate
din sistem excesul de alcool. Prin alegerea adecvată a naturii cosolventului, se poate ca
19 după transesterificare și distilarea azeotropă a alcoolului, să nu mai fie necesară
îndepărtarea cosolventului.

21 Alcanolul se introduce în reacția de transesterificare, împreună cu unul sau mai mulți
cosolvenți organici, care formează cu alcanolul un amestec azeotrop, de preferință, astfel
23 încât atât amestecul azeotrop, cât și cosolventul, să fie miscibili cu uleiul și astfel încât, de
preferință, un rest de cosolvent în biocombustibil, după îndepărtarea prin distilare azeotropă
25 a excesului de metanol, să nu influențeze negativ calitatea combustibilului biodiesel. În
continuare, se prezintă, pentru exemplificare, câteva amestecuri azeotrope ale metanolului.

27

29

31

33

35

37

39

41

Al doilea component	Metanol % gr	Temperatura de fierbere a azeotropului, °C
Pentan	7	30,85
Furan	7	30,5
2-brompropan	14,5	59,4
Ester metil-terț-butilic (MTBE)	15	52
Acetonă	15,5	56,15
Acetat de metil	17,7	53,9
Bromură de alil	20,5	54
1-brompropan	21	71
2-metilfuran	22,3	51,5
Hexan	28	50,57
1-clorbutan	28,5	57,2
Fluorbenzen	32	59,7

Al doilea component	Metanol % gr	Temperatura de fierbere a azeotropului, °C
1-propantiol	35	67,3
Benzen	38,5	58,34
Heptan	46,1	58,8
Acrilat de etil	48,6	62,1
Propionat de metil	50	62
Acrilat de metal	54	62,5
Tiofen	55	59,55
Octan	67,5	62,75
2-butanonă	70	64,5
Toluen	72,2	63,5
Nonan	83,4	64,1
d-limonen	99,2	64,63

Cantitatea de alcool raportată la cantitatea de ulei supus transesterificării, exprimată în raport de echivalenți ai monoalcoolului la trigliceride este între 1 : 1 și 5 : 1, de preferință 1,15 : 1 până la 2 : 1. În practica curentă, se folosesc, în funcție de natura alcoolului, între 10 și 30% vol raportat la cantitatea totală de ulei de transesterificat, după purificarea de impurități și uscare, de preferință între 15 și 25% vol. (Pentru determinarea masei echivalente vezi: Organikum, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990, p.418)

În calitate de catalizator de transesterificare, se folosesc derivați organici cu azot bazic, cum ar fi de exemplu aminele primare, secundare și terțiare, care pot conține și grupe hidroxil sau derivații ciclici cu azot bazic. În calitate de exemplu, se pot enumera dietilamina, trimetilamina, trietilamina, dietanolamina, butilamina, N-metilbutilamina, dipropilamina, N,N-dimetiletilediamina, N,N-dimetiltrimetilediamina, dimetilaminoetanol (DMAE), 2-metilaminoetanol, 4-metilpiperidina, pirolidina. Alegerea derivatului aminic se va face de preferință astfel încât acesta să fie solubil atât în amestecul dintre metanol și cosolvent, cât și în produșii de transesterificare. De asemenea, este de preferat ca derivatul aminic utilizat drept catalizator să aibă o volatilitate ridicată, astfel încât să poată fi îndepărtat în timpul distilării amestecului azeotrop metanol în exces+cosolvent.

În ceea ce privește cantitatea de compus aminic care se dizolvă în amestecul alcanol+cosolvent, aceasta depinde de aciditatea remanentă a uleiului supus transesterificării. Prin urmare, cantitatea totală C_t de compus aminic este constituită din cantitatea necesară compensării acidității remanente C_a a uleiului și cantitatea necesară catalizării reacției de transesterificare C_c :

$$C_t = C_a + C_c$$

Cantitatea de compus aminic necesară pentru compensarea acidității (C_a) se determină experimental, prin titrarea pH-metrică a unei probe de ulei diluate în alcool izopropilic cu compusul aminic, până la atingerea unui pH de 8-9. În funcție de tipul de ulei folosit $C_a = 0,5 - 6$ g/l ulei.

RO 123649 B1

1 Cantitatea de compus aminic necesară catalizării reacției de transesterificare (C_c) este
de aproximativ 2 - 10 g/l ulei, de preferință 3 - 7,5 g/l.

3 În procedeul conform invenției, catalizatorul aminic se dizolvă în amestecul
alcanol+cosolvent și se introduce în uleiul filtrat și/sau centrifugat și uscat.

5 Amestecul alcanol+cosolvent folosit poate fi chiar amestecul azeotrop corespunzător,
un amestec azeotrop îmbogățit în metanol cu cantitatea de metanol ce se estimează că se
7 va consuma în transesterificare sau un astfel de amestec preparat separat. Alegerea
compoziției amestecului alcanol+cosolvent se face în funcție de mai mulți factori, care
9 influențează corelativ asupra acestui parametru. Acești parametri de proces și de produs care
influențează corelativ asupra compoziției amestecului alcanol+cosolvent sunt: cantitatea de
11 alcanol în amestecul azeotrop, solubilitatea catalizatorului în amestecurile alcanol+cosolvent
și ulei+(alcanol+cosolvent), temperatura de fierbere a amestecului azeotrop, indicele de
13 saponificare sau masa echivalentă a uleiului supus transesterificării. Astfel, de exemplu,
pentru transesterificarea a 1000 kg ulei, pentru care sunt necesare 200 kg metanol, care
15 conform determinării reprezintă un raport de echivalenți de aproximativ 1,5 și optând pentru
utilizarea unui amestec metanol+MTBE, care în azeotrop are un conținut de 15% metanol;
17 aceasta ar însemna un necesar de circa 1350 l azeotrop. Întrucât o mare parte din metanol
se va consuma în transesterificare atunci este de preferat ca amestecul metanol+MTBE, în
19 care urmează să se dizolve amina, să conțină mai mult metanol, decât cantitatea azeotropă.
Trebuie doar avut în vedere ca volumul de MTBE să fie suficient pentru îndepărtarea
21 ulterioară a excesului de metanol prin distilare azeotropă și să se asigure formarea unui
mediu de reacție omogen. În cazul folosirii drept cosolvent a toluenului, întrucât conținutul
23 de metanol în azeotropul metanol+toluen este mai mare (72,2%), atunci se poate folosi direct
azeotropul.

25 În procedeul conform invenției, se pot folosi uleiuri animale și/sau vegetale, fie brute
(neuzate) fie uzate, fie amestecuri ale tuturor acestora, cum ar fi cele provenite de la unități
27 de alimentație publică (restaurante, fast-food-uri). Se preferă uleiul de soia, de floarea
soarelui și de rapiță.

29 În cazul în care se folosesc uleiuri uzate, acestea trebuie supuse unei etape de
îndepărtare prin filtrare și/sau centrifugare a impurităților mecanice. În acest scop, etapa
31 constă în încălzirea uleiului la o temperatură de aproximativ 40°C și presiune normală, pentru
reducerea viscozității, urmată de filtrare printr-o sită metalică, pentru îndepărtarea
33 eventualelor impurități mecanice și, eventual, centrifugarea pentru îndepărtarea suspensiilor
solide.

35 Uleiul, eventual, dacă este un ulei recuperat, purificat de resturile mecanice este
supus unei operații de îndepărtare a apei, prin încălzirea uleiului, de exemplu, la 110°C, timp
37 de 1 oră, apoi la 130°C și menținerea la această temperatură timp de 10 min.

Cantitatea totală de amină se dizolvă în amestecul metanol+cosolvent și se introduce peste
39 uleiul de transesterificat, pentru efectuarea reacției de transesterificare, care se conduce la
o temperatură cuprinsă între 40 și 150°C, de preferință 60-100°C, timp de 0,5-3 ore, de
41 preferință 1-1,5 ore; și la o presiune între 1-3 bari. Alegerea valorilor celor mai adecvate
pentru parametrii de conducere a reacției de transesterificare depinde de natura
43 componentelor folosite. Cu cât temperatura este mai ridicată, cu atât este mai mare viteza
reacției de transesterificare. Presiunea de reacție este determinată de compoziția amestecului
45 alcanol+cosolvent+amină.

Reacția, pentru creșterea gradului de transesterificare, poate fi efectuată și în două
47 trepte. În acest scop, în prima etapă, se introduce numai o parte din amestecul alcanol+
cosolvent+amină, de preferință între 50 și 80% din cantitatea totală. După circa 1 oră de

RO 123649 B1

transesterificare, masa de reacție se răcește, se lasă să se separe glicerina, care se evacuează, se adaugă restul de amestec alcanol+cosolvent+amină și se mai continuă 0,5-2 ore, de preferință circa 1 oră reacția de transesterificare. 1
3

După terminarea transesterificării, masa de reacție se lasă să se răcească și să se separe fazele amestecului; în stratul superior fiind esterii acizilor grași, iar în stratul inferior glicerina. De asemenea, în funcție de solubilitățile relative ale componentelor soluției metanolice, aceștia se pot distribui între cele două straturi. 5
7

După separarea stratului superior prin aspirație sub vid, se realizează îndepărtarea excesului de metanol prin distilare azeotropă, împreună cu solventul cu care metanolul formează amestecul azeotrop. Distilarea azeotropă se poate realiza eventual la o presiune redusă. În acest context, este bine dacă, pe baza experienței, cantitatea de cosolvent, din amestecul alcanol+cosolvent+amină, se alege în așa fel încât aceasta să fie cu 1-5% mai mare decât cea necesară pentru a forma un amestec azeotrop cu alcanolul rămas netransesterificat. De asemenea, prin alegerea adecvată a naturii cosolventului, se poate renunța la evacuarea acestuia din masa de reacție. Unii cosolvenți (de exemplu MTBE) formează amestecuri azeotrope nu numai cu metanolul ci și cu apă, ceea ce permite realizarea pe această cale și a eliminării apei. 9
11
13
15
17

Într-o altă variantă de realizare, excesul de alcanol poate fi evacuat prin distilare azeotropă înainte de a răci masa de reacție și a separa și evacua glicerina. 19

De asemenea, se poate folosi și varianta cunoscută de îndepărtare a metanolului prin spălare, urmând ca etapa de uscare a masei de ulei transesterificat să se facă prin distilare azeotropă, împreună cu o parte a cosolventului. 21

Stratul inferior, care conține în principal glicerina, se prelucrează în continuare prin încălzire la 40...45°C, pentru fluidizare, apoi la 50...60°C, sub vid, pentru îndepărtarea metanolului, urmată de răcire la 30...45°C min și decantare. Urmele de metanol se îndepărtează prin barbotare de abur viu în masa de glicerina. 23
25

Procedeele de transesterificare se realizează într-o instalație conform invenției, care este constituită dintr-un vas de stocare **1** a uleiului a care urmează a fi transesterificat, prevăzut cu manta de încălzire/răcire și agitator, în care se încălzește uleiul la 40°C și presiune normală pentru reducerea viscozității, o sită metalică **2** pentru îndepărtarea eventualelor impurități mecanice **b**; o centrifugă **3** pentru îndepărtarea suspensiilor solide **c**, un reactor de transesterificare **4** din inox, prevăzut cu manta de încălzire/răcire, agitator, un condensator **5** multitubular pentru îndepărtarea azeotropului metanol+cosolvent **d**, o pompă de vid **6**; un vas **7** din inox, prevăzut cu manta de încălzire/răcire, sistem de agitare și condensator **8**, pentru prepararea soluției metanolice de catalizator aminic de transesterificare **e** din amestecul azeotrop **f** metanol+cosolvent, amină **g** și eventual metanol în exces **h**; un dozator **9** pentru dozarea soluției metanolice de catalizator aminic în reactorul de transesterificare **4**; o pompă **10** de aspirație a produsului de transesterificare **i**; un vas **11** de stocare a esterilor acizilor grași, în care există posibilitatea să se efectueze distilarea resturilor de azeotrop, metanol sau amină **j**, vasul **11** fiind legat printr-un condensator **12** la pompa de vid **6**; și există și posibilitatea efectuării unei spălări cu apă demineralizată **k** pentru îndepărtarea prin spălare a metanolului și a resturilor de catalizator din produsul finit **n**; un distribuitor **13** de abur viu pentru antrenarea urmelor de metanol din glicerina **m**. 27
29
31
33
35
37
39
41
43

Cantitatea componentelor din compoziția de ulei transesterificat conform invenției poate fi controlată prin alegerea condițiilor de realizare a procedurii și/sau în funcție de cerințele de calitate determinate de utilizările produsului de transesterificare. Astfel conținutul de mono-, di- și trigliceride poate fi redus prin conducerea corespunzătoare a procedurii de transesterificare. Cantitatea de cosolvent conținută în produsul de transesterificare poate fi mai mare sau mai mică, în funcție de utilizările ulterioare ale produsului. 45
47
49

RO 123649 B1

1 Compoziția conform invenției utilizată, ca atare, drept combustibil, se numește
biodiesel. Prin alegerea adecvată a parametrilor de realizare a procedurii, se poate obține
3 un valoros combustibil biodiesel.

Combustibilul biodiesel astfel obținut are următoarele caracteristici:

5	- Densitatea la 15 °C, g/cm ³	0,886-0,895
	- Viscositatea cinematică, 40 °C, mm ² /s	4,7 - 3,5
7	- Punct de inflamabilitate în vas deschis Pensky-Martens, °C	115-119
	- Temperatura limită de filtrabilitate, °C	-1 - -12
9	- Cifra de cocs Conradson,% g	0,10-0,25
	- Cifra octanică	52 - 55

11 De asemenea, acest produs se poate folosi ca solvent în industria lacurilor și
vopselelor.

13 Glicerina rezultată din procedeul conform invenției are un grad de puritate care o
recomandă pentru utilizări cum ar fi: în industria cosmeticelor, ca agent de degresare, ca
15 materie primă pentru detergenți, ș.a.

Invenția este ilustrată în continuare prin exemplele care urmează și care au rolul de
17 a ilustra invenția și nu de a o limita.

Exemplul 1. Într-un balon, se încălzesc, la 40°C, circa 500 ml amestec de ulei uzat
19 de floarea soarelui și soia, în raport de greutate de 1:1, după care amestecul se filtrează
pentru îndepărtarea resturilor solide, rezultând 476 ml produs. Se atașează la balon un
21 refrigerent descendent și se încălzește uleiul sub agitare, inițial la 100°C, lăsând să se
evapore cantitatea cea mai mare de apă, după care se ridică temperatura la 130°C pentru
23 circa 10 min și se lasă să se răcească. Uleiul astfel obținut (469 ml) are un indice de
saponificare Is de 192,3 mg KOH/g ulei, indice de aciditate la de 3,75 mg KOH/g ulei, o
25 densitate la 20°C de 0,890 g/cm³ și un conținut de apă de 0,1%. Se ia din uleiul răcit o
cantitate de 1 ml și după dizolvare în 10 ml alcool izopropilic uscat, se titrează în prezența
27 unei hârtii indicatoare cu trietilamină până la un pH între 8 și 9. S-au consumat circa 6,5 ml
trietilamină/100 ml ulei. Într-un balon cu fund rotund de 250 ml, prevăzut cu pâlnie de dozare,
29 agitare, refrigerent ascendent și o trapă de răcire cu zăpadă carbonică în acetonă, legată la
o trompă de vid, se introduc 100 ml din uleiul filtrat și uscat, 20 ml trietilamină și 120 ml
31 amestec azeotrop metanol+MTBE (eter metilț-butilic). Se pornește agitare și încălzind
balonul se realizează reacția la reflux (temperatura variind puțin în jurul temperaturii de
33 fierbere a azeotropului MTBE+metanol: 52°C). După terminarea reacției, se închide
refrigerentul ascendent, se deschide ieșirea trapei de răcire și continuând încălzirea la reflux,
35 se distilează excesul de metanol sub forma azeotropului cu MTBE și totodată se distilează și
o parte din MTBE (care are un p.f. 55,2°C, apropiat de al azeotropului) și trietilamină. După
37 oprirea agitării, se lasă masa de reacție circa 8 ore, pentru decantarea glicerinei. Produsul de
esterificare strâns deasupra se separă prin aspirație. În balon rămâne un produs de
39 esterificare care s-a analizat gaz-cromatografie după o metodă adaptată din GOST 30418-96,
rezultând 66,8% ester metilic, 14,2% monogliceride, 7,2% digliceride și 3,3% trigliceride, 4,2%
41 MTBE și 4,3 trietilamină.

Exemplul 2. Folosind 100 ml din uleiul filtrat și uscat din exemplul 1, se procedează
43 în continuare în mod analog cu cel descris în exemplul 1, cu diferența că se introduc 20 ml
dietilamină în 120 ml amestec azeotrop MTBE+metanol și reacția se realizează în două
45 etape. Într-o primă etapă, se introduc circa 90 ml din amestecul MTBE+metanol+dietilamină.
După o oră de reacție la reflux, se lasă amestecul circa 8 ore fără agitare la circa 38°C,
47 pentru decantarea glicerinei, care se separă prin aspirație și se introduce restul de
amestec MTBE+metanol+dietilamină și se mai continuă reacția la reflux timp de o oră.

RO 123649 B1

După terminarea reacției se lasă masa de reacție să se decanteze până a doua zi și se aspiră stratul de deasupra, care conține 79,3% ester metilic, 8,2% monogliceride, 3,1% digliceride, 2,9% trigliceride, 4,2% MTBE și 2,3% dietilamină. 1
3

Exemplul 3. Folosind 100 ml din uleiul filtrat și uscat din exemplul 1, se procedează în continuare în mod analog cu cel descris în exemplul 2, cu diferența că cei 20 ml trietilamină se introduc într-un amestec preparat din 50 ml azeotrop MTBE+metanol și 10 ml metanol, și reacția se realizează în două etape la fel ca în exemplul 2. Într-o primă etapă, se introduc circa 50 ml din amestecul MTBE+metanol+trietilamină. După o oră de reacție la reflux, se lasă amestecul circa 8 ore fără agitare, la circa 38°C, pentru decantarea glicerinei, care se separă prin aspirație și se introduce restul de amestec MTBE+metanol+trietilamină și se mai continuă reacția la reflux timp de o oră. După terminarea reacției, se lasă masa de reacție să se decanteze până a doua zi și se aspiră stratul de deasupra, care conține 80,2% ester metilic, 8,9% monogliceride, 4,0% digliceride și 3,2% trigliceride și 3,7% MTBE. 5
7
9
11
13

Exemplul 4. Folosind 100 ml din uleiul filtrat și uscat din exemplul 1, se procedează în continuare în mod analog cu cel descris în exemplul 1, cu diferența că se introduc 13 ml butilamină în 25 ml amestec azeotrop toluen+metanol și reacția se realizează într-o etapă. După o jumătate de oră de reacție la reflux, se lasă amestecul circa 8 ore fără agitare la circa 38°C, pentru decantarea glicerinei, care se separă prin aspirație. După terminarea reacției se lasă masa de reacție să se decanteze până a doua zi și se aspiră stratul de deasupra, care conține 78,3% ester metilic, 8,2% monogliceride, 4,1% digliceride și 3,0% trigliceride, 4,3% toluen și 2,0% butilamină. 15
17
19
21

Exemplul 5. Folosind 76 ml din uleiul filtrat și uscat din exemplul 1, se procedează în continuare în mod analog cu cel descris în exemplul 4, cu diferența că se introduc 10 ml butilamină în 25 ml amestec azeotrop benzen+metanol. Produsul conține 77,2% ester metilic, 7,9% monogliceride, 3,7% digliceride și 3,9% trigliceride, 4,9% toluen și 2,4% butilamină. 23
25

Exemplul 6. Se procedează ca în exemplul 1, cu diferența că se folosesc inițial 110 ml ulei brut de soia având $I_s = 189$ mg KOH/g, $I_a = 7,6$ mg KOH/g, conținut de fosfatide de 1,4% și 0,4% apă. După purificare de impurități, rămân 107 g ulei după reacție timp de 80 min, la reflux conduce la un produs care conține 75,3% ester metilic și 4,3% MTBE cu circa 2% trietilamină. 27
29

Exemplul 7. Se procedează ca în exemplul 1, cu diferența că se folosesc inițial 100 ml ulei brut de rapiță având $I_s = 186$ mg KOH/g, $I_a = 3,64$ mg KOH/g, conținut de fosfatide de 1,2% și 0,2% apă. După purificare de impurități, rămân 97 g ulei și după reacție timp de 60 min la reflux se lasă masa de reacție să se decanteze până a doua zi și se aspiră stratul de deasupra, care conține 77,2% ester metilic, 7,5% monogliceride, 4,1% digliceride, 3,2% trigliceride, 4,3% toluen și 3,7% butilamină. 31
33
35

Exemplul 8. Se procedează ca în exemplul 1, cu diferența că se folosesc inițial 100 ml ulei alimentar de floarea soarelui având $I_s = 192,1$ mg KOH/g, $I_a = 0,44$ mg KOH/g, conținut de fosfatide de 120 ppm și 0,1% apă. După purificare de impurități, rămân 99,5 g ulei și după reacție timp de 60 min, la reflux rezultă un produs conține 87,1% ester metilic, 5,1% monogliceride, 1,3% digliceride, 0,8% trigliceride, 3,3% toluen și 2,3% butilamină. 37
39
41

Exemplul 9. În vasul de stocare 1, se introduc 1060 l ulei de rapiță uzat, care se încălzește timp de 1 oră, la 40°C și presiune normală. Se filtrează prin sita metalică 2 pentru îndepărtarea impurităților mecanice și prin centrifuga 3 pentru îndepărtarea suspensiilor solide. Din acest vas, cu o pompă, se trece uleiul în reactorul din inox 4, unde se încălzește, cu abur viu în manta, sub agitare, timp de 1 oră, la 110°C și apoi 10 min la 130°C, pentru îndepărtarea apei prin condensatorul 5. Se obțin 944 kg ulei deshidratat. În vasul 7 prevăzut cu agitare, se introduc 150 kg azeotrop metanol+MTBE (conținutul de metanol 22,5 kg), întrucât pentru transformarea trigliceridelor din acest ulei în esteri metilici sunt necesari circa 43
45
47
49

RO 123649 B1

1 120 kg metanol și este nevoie de un exces de metanol, cantitatea totală de metanol folosită
este 140 kg. Se introduc în vasul 7 peste azeotrop 70 kg metanol și 15 kg trietilamină. Prin
3 dozatorul 9 se trece soluția metanolică de catalizator aminic în reactorul de transesterificare
4, în care la temperatura de fierbere a azeotropului (58°C) se realizează, sub agitare timp de
5 o oră, reacția de transesterificare. În continuare, după răcirea masei de reacție, din vasul 7
se introduc și restul de 70 kg metanol și se continuă reacția la reflux, timp de o oră. Se
7 oprește agitarea și încălzirea și se lasă masa de reacție circa 8 ore, pentru separarea fazelor.
Se evacuează stratul superior de acizi cu pompa 10 de aspirație în vasul 11 de stocare a
9 esterilor acizilor grași. Prin încălzire să distilează resturile de metanol sub formă de azeotrop,
evacuându-se totodată și o mare parte din amină. Pentru o mai bună evacuare a resturilor de
11 amină se videază spre sfârșitul operației de distilare cu pompa de vid 6. Stratul inferior care
a rămas în vasul 4 și care conține glicerina se încălzește la 40-45°C pentru fluidizare. Se
13 ridică temperatura la 50-60°C, sub vid și se îndepărtează metanolul. Se răcește masa de
reacție 30-45°C, pentru decantarea eventualelor impurități. Prin distribuitorul 13 de abur viu
15 se antrenează urmele de metanol din glicerina, care se stochează ca produs finit.

În esterii metilici ai acizilor grași obținuți s-au determinat cromatografic resturi de
17 MTBE (circa 2%) și trietilamină (circa 1,5%). Densitatea la 20°C este de 0,870 g/cm³; aspectul
este al unui lichid transparent de culoare galbenă; viscozitatea la 20°C, cupa Dyn 4 mm, este
19 de 10,5 sec.

RO 123649 B1

Revendicări

1. Compoziție de ulei transesterificat, **caracterizată prin aceea că** are un conținut de peste 70% esteri ai unui alcanol de transesterificare, de preferință esteri ai unui alcanol C₁-C₅, de preferință alcool metilic de puritate 99%, cu umiditate sub 0,1%, sau de preferință esteri metilici ai acizilor grași ai trigliceridelor, până la 20% mono-, bi- și trigliceride, cantitatea de alcool raportată la cantitatea de ulei supus transesterificării, exprimată în raport de echivalenți ai monoalcoolului la trigliceride este de 1 : 1 și 5 : 1, de preferință 1,15 : 1 până la 2 : 1, până la 15% cosolvent și până la 3 -5% amină reziduală. 3 5 7 9
2. Procedeu de transesterificare a trigliceridelor din grăsimi vegetale și/sau animale, brute, sau de preferință uzate, cu un alcool, în prezența unui catalizator bazic, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde etapele de: eventuala îndepărtare din uleiul încălzit, prin filtrare și/sau centrifugare, a impurităților mecanice; îndepărtarea apei din ulei, prin încălzirea acestuia la o temperatură peste punctul de fierbere al apei; determinarea, prin titrare pH-metrică, a cantității de catalizator necesară pentru neutralizarea uleiului și desfășurarea transesterificării; prepararea soluției de catalizator, prin dizolvarea catalizatorului într-un amestec de alcool cu un cosolvent, cu care alcoolul formează amestec azeotrop; transesterificarea trigliceridelor din ulei; separarea compoziției de ulei transesterificat din masa de reacție prin decantare și absorbție; distilarea azeotropă a excesului de alcool împreună cu cosolventul și totodată a urmelor de catalizator bazic aminic din compoziția de ulei transesterificat; și eventual spălarea compoziției de ulei transesterificat, urmată de decantare și eventual de neutralizare; prelucrarea stratului cu glicerina prin încălzire pentru fluidizare, vidare sau barbotare de abur viu pentru îndepărtarea metanolului, răcire și decantare. 11 13 15 17 19 21 23
3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** alcoolul de transesterificare este un alcanol C₁-C₅, de preferință alcool metilic de puritate 99%, cu umiditate sub 0,1%. 25 27
4. Procedeu conform revendicărilor 2 și 3, **caracterizat prin aceea că** alcoolul de transesterificare se introduce sub forma unui amestec cu un alt solvent organic, cu care alcoolul formează un amestec azeotrop. 29
5. Procedeu conform cu oricare dintre revendicările 2-4, **caracterizat prin aceea că**, respectiv, concentrația de alcool în amestecul cu alt solvent trebuie să fie cel puțin egală cu concentrația azeotropă de alcool, de preferință mai mare de această concentrație și mai preferat astfel încât după reacția de transterificare alcoolul rămas nereacționat să aibă suficient cosolvent cu care să formeze amestec azeotrop. 31 33 35
6. Procedeu conform cu oricare dintre revendicările 2-5, **caracterizat prin aceea că** alcoolul cu solventul organic sunt miscibili cu uleiul. 37
7. Procedeu conform cu oricare dintre revendicările 2-6, **caracterizat prin aceea că**, respectiv, cantitatea de alcool raportată la cantitatea de ulei supus transesterificării, exprimată în raport de echivalenți ai monoalcoolului la trigliceride este între 1 : 1 și 5 : 1, de preferință 1,15 : 1 până la 2 : 1. 39 41
8. Procedeu conform cu oricare dintre revendicările 2-7, **caracterizat prin aceea că**, respectiv, catalizatorul de transesterificare este un derivat organic cu azot bazic, cum ar fi de exemplu aminele primare, secundare și terțiare, care pot conține și grupe hidroxil, sau derivații ciclici cu azot bazic. 43 45

RO 123649 B1

1 9. Procedeu conform revendicării 8, **caracterizat prin aceea că**, respectiv,
catalizatorul de transesterificare este ales dintre dietilamină, trimetilamină, trietilamină,
3 dietanolamină, butilamină, N-metilbutilamină, dipropilamină, N,N-dimetiletilediamină, N,N-
Dimetiltrimetilendiamină, dimetilaminoetanol (DMAE), 2-metilaminoetanol, 4-metilpiperidină,
5 pirolidină.

7 10. Procedeu conform revendicărilor 8 și 9, **caracterizat prin aceea că**, respectiv,
catalizatorul aminic este solubil atât în amestecul dintre metanol și cosolvent, cât și în producții
de transesterificare.

9 11. Procedeu conform revendicărilor 7-10, **caracterizat prin aceea că**, respectiv,
cantitatea de catalizator este constituită din cantitatea necesară compensării acidității
11 remanente a uleiului și cantitatea necesară catalizării reacției de transesterificare.

13 12. Procedeu conform revendicării 11, **caracterizat prin aceea că**, respectiv,
cantitatea de catalizator necesară catalizării reacției de transesterificare este de aproximativ
2 - 10 g/l ulei, de preferință 3 - 7,5 g/l ulei.

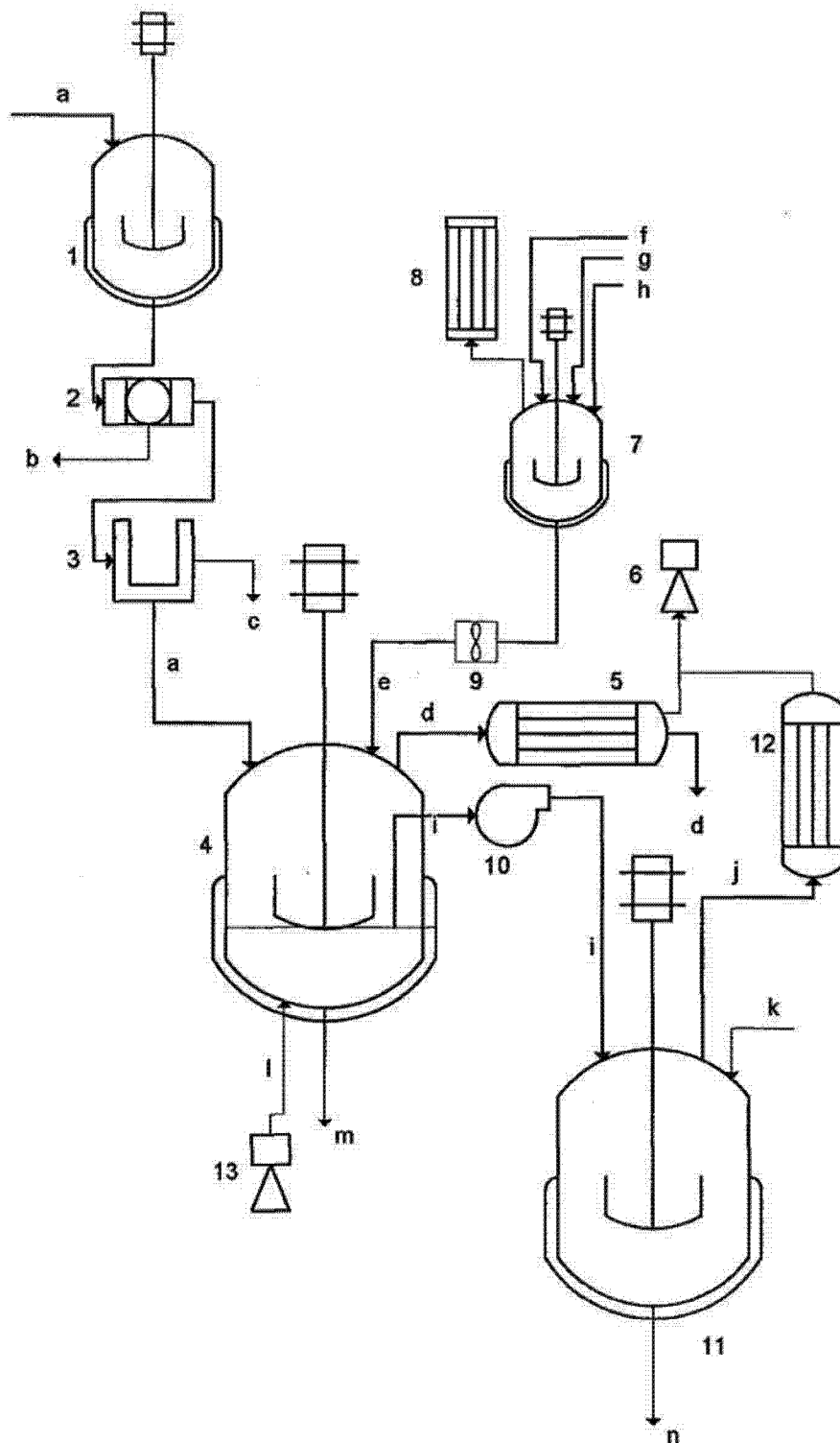
15 13. Procedeu conform cu oricare dintre revendicările 2-12, **caracterizat prin aceea**
că etapa de transesterificare a trigliceridelor din ulei se conduce la o temperatură cuprinsă
17 între 40 și 150°C, de preferință 60-100°C, timp de 0,5-3 ore, de preferință 1-1,5 ore; și la o
presiune între 1 și 3 bari.

19 14. Procedeu conform cu oricare dintre revendicările 2-13, **caracterizat prin aceea**
că etapa de transesterificare a trigliceridelor din ulei se conduce în două trepte, în prima
21 treaptă introducându-se o parte din soluția de catalizator, de preferință între 50 și 80% din
cantitatea totală, iar după circa 1 oră de transesterificare, masa de reacție se răcește, se lasă
23 să se separe glicerina, care se evacuează, și se adaugă restul de soluție de catalizator și se
mai continuă 0,5-2 ore, de preferință circa 1 oră, reacția de transesterificare

25 15. Instalație pentru transesterificarea trigliceridelor din grăsimi vegetale și/sau
animale, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-un vas de stocare (1), prevăzut
27 cu manta de încălzire/răcire și agitator; o sită metalică pentru îndepărtarea eventualelor
impurități mecanice (2); o centrifugă pentru îndepărtarea suspensiilor solide (3); un reactor
29 de transesterificare (4), prevăzut cu manta de încălzire/răcire, agitator; un condensator
multitubular (5); o pompă de vid (6); un reactor (7) prevăzut cu manta de încălzire/răcire,
31 sistem de agitare și condensator; un dozator (9), pentru dozarea soluției metanolice de
catalizator în reactorul de transesterificare (4); o pompă de aspirație (10) a produsului de
33 transesterificare; un vas de stocare a esterilor acizilor grași (11); un condensator (12); un
distribuitor (13) de abur viu pentru antrenarea urmelor de metanol din glicerină.

35 16. Utilizarea compoziției de ulei transesterificat, definită în revendicarea 1, ca atare
sau în amestec în orice proporție cu combustibili diesel convenționali, în calitate de
37 combustibil pentru motoare cu ardere internă.

(51) Int.Cl.
C07C 67/02 (2006.01),
C07C 69/00 (2006.01),
C10L 1/02 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 645/2015