



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00059**

(22) Data de depozit: **25.01.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.05.2013** BOPI nr. **5/2013**

(41) Data publicării cererii:  
**30.09.2011** BOPI nr. **9/2011**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **STEPAN EMIL, BD.TIMIȘOARA NR.49,  
BL.Cc6, SC.A, ET.3, AP.12, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,  
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,  
B, RO;**

• **TĂNASE CONSTANTIN,  
ȘOS.ALEXANDRIA NR.11, BL.C 11, SC.E,  
ET.2, AP.69, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **RADU ADRIAN, BD.TIMIȘOARA NR.35,  
BL.OD 6, SC.5, AP.174, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ENĂȘCUȚĂ CRISTINA EMANUELA,  
STR.BOZIENI NR.6, BL.832, SC.2, AP.131,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **OPRESCU ELENA EMILIA,  
ALEEA PROFESORILOR NR.6, BL.37 C,  
SC.C, AP.46, PLOIEȘTI, PH, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 7468450 B2; US 6127561**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI BIOCARBURANT DIESEL  
ȘI A UNOR TENSIDÉ, DIN MATERII GRASE**



# RO 126669 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui biocarburant diesel pe bază de  
2           esteri metilici ai acizilor grași, cunoscut și sub denumirea de biodiesel, și a unor tenside pe  
3           bază de monogliceride ale acizilor grași, prin procesarea chimică a materiilor grase.

4           Se cunosc numeroase procedee de obținere a biodieselului, prin metanoliza  
5           trigliceridelor componente ale materiilor grase, în cataliză omogenă sau heterogenă. Dintre  
6           acestea, cel mai frecvent aplicate industrial sunt tehnologiile în cataliză omogenă de tip  
7           alcalin. În acest caz, condițiile de reacție sunt relativ blânde, respectiv, presiune atmosferică  
8           și temperaturi variind în intervalul 20...70°C. La utilizarea unor catalizatori de tipul metoxidului  
9           de sodiu, a hidroxizilor de potasiu sau de sodiu dizolvați în metanol, după un timp de reacție  
10          de 45...90 min, rezultă o conversie în esteri metilici ai acizilor grași de 94...97%. Prezența  
11          acizilor grași liberi în componența materiilor grase și o reacție secundară nedorită, cunoscută  
12          ca fiind saponificarea esterilor metilici ai acizilor grași, conduc la impurificarea produsului cu  
13          săruri ale acizilor grași. Acestea, cunoscute și ca săpunuri alcaline, se îndepărtează de  
14          obicei prin spălarea produsului cu apă, ceea ce creează numeroase probleme tehnologice,  
15          datorită capacității emulsionante a săpunurilor. Au existat numeroase preocupări de  
16          înlăturare a acestui dezavantaj important.

17          Astfel, este cunoscut un procedeu de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași, prin  
18          metanoliza trigliceridelor în cataliza alcalină. După terminarea reacției, urmată de separarea  
19          glicerinei brute, esterii metilici bruți sunt purificați prin tratare cu o soluție apoasă de acizi  
20          organici sau anorganici (**US 5434279**).

21          Procedeul prezintă dezavantaje legate de purificarea cu soluții de acizi ale esterilor  
22          metilici. Săpunurile alcaline, formate în procesul de metanoliză în cataliza de KOH, după  
23          tratarea cu soluții acide, se transformă în acizi grași liberi. Aceștia rămân în faza de esteri  
24          metilici, impurificându-i, deoarece sunt complet miscibili cu aceștia. Standardul european de  
25          calitate pentru biodiesel, EN 14214, limitează indicele de aciditate al produsului, la maximum  
26          0,5 mg KOH/g.

27          Se cunoaște un procedeu de preparare a esterilor acizilor grași prin alcooliza  
28          materiilor grase cu un conținut de maximum 1% acizi grași liberi, dar preferabil mai mic de  
29          0,2%, în prezență de metanol, utilizând carbonatul de guanidiniu drept catalizator, la  
30          temperaturi de 50...120°C. Conform exemplelor de realizare a invenției, carbonatul de  
31          guanidiniu se utilizează în raport de 0,54...1,09% față de materiile grase, rezultând, după  
32          separarea glicerinei brute, o compoziție esterică cu conținut de 94,8...98,7% esteri metilici  
33          ai acizilor grași și 0,3...1,3% monogliceride (**US 7468450**).

34          Procedeul prezintă dezavantaje legate de necesitatea procesării numai a materiilor  
35          grase de calitate superioară, cu un conținut de maximum 1% acizi grași liberi, dar preferabil  
36          mai mic de 0,2%, și de utilizarea unui catalizator scump, în proporții destul de mari, pentru  
37          un produs relativ ieftin, ca biodieselul.

38          Monogliceridele acizilor grași, substanțe tensioactive cu valoare de utilizare ridicată,  
39          se fabrică în prezent prin procedee care necesită temperaturi ridicate și timp de reacție  
40          îndelungat, având la bază esterificarea glicerinei cu acizi grași, transesterificarea esterilor  
41          metilici ai acizilor grași cu glicerina, sau gliceroliza trigliceridelor acizilor grași din uleiuri  
42          vegetale sau grăsimi. De fiecare dată, rezultă amestecuri de mono-, di- și trigliceride, din  
43          care se separă monogliceride cu concentrație de maximum 90%, prin distilare la vid înaintat  
44          (distilare moleculară).

45          Monogliceridele au numeroase utilizări ca aditivi alimentari pentru produse de pani-  
46          ficație, băuturi, înghețată, creme, ciocolată, margarină, gumă de mestecat etc. Au largi  
47          utilizări și în industria de medicamente, produse farmaceutice, cosmetice, materiale de  
48          construcție, procesare mase plastice, pentru proprietățile lor emulsionante, emoliente, disper-  
49          sante și lubrifiante.

# RO 126669 B1

Conform unui exemplu reprezentativ dintr-un procedeu de fabricare a monogliceridelor, uleiurile vegetale au fost tratate cu glicerină în exces de 200% față de necesarul stoichiometric, în prezență de dioxan, luat în raport de 30% față de totalul materiilor prime, și de hidroxid de stronțiu, în proporție de 0,1% față de ulei. Amestecul de reacție a fost menținut la 250°C, timp de 60 min, asigurându-se o presiune de 130...140 p.s.i. în vasul de reacție. S-a îndepărtat dioxanul prin distilare, iar produsele de reacție au fost răcite rapid la 100°C. Glicerina care s-a separat a fost îndepărtată. Produsul final a fost constituit din 70% monogliceride ale acizilor grași (**GB 731388**).

Procedeul prezintă dezavantaje legate de utilizarea unui solvent de reacție (dioxan), de excesul mare de glicerină și de temperatura de reacție ridicată, respectiv, de necesitatea lucrului la presiune.

Problema tehnică, pe care urmărește să o rezolve invenția, este obținerea unor tenside cu structură de monogliceride ale acizilor grași de puritate avansată, produse cu valoare adăugată, împreună cu biocombustibili diesel, printr-o procesare adecvată a materiilor grase, în condițiile înlăturării unor dezavantaje ale procedeelor clasice.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior, prin aceea că, în prima etapă, materiile grase, selectate dintre uleiurile de rapiță, soia, floarea soarelui, șofrănel, palmier, in, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germeni de porumb, cocos, sâmburi de palmier, ricin, măslină, ulei microalgal, unt de cacao, untură de porc, de pește, grăsimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, în stare naturală (brute), purificate sau recuperate din deșeuri, se deshidratează prin încălzire sub agitare și depresiune, până la un conținut de apă de maximum 0,05%, se tratează sub agitare cu amina alifatică de tipul dietilaminei sau morfolinei, în proporție de 2...4% în greutate față de materia grasă, cu metanol în proporție de 12,5...16% în greutate față de materia grasă, cu carbonat de guanidiniu în proporție de 0,09...0,15% în greutate față de materia grasă, se menține agitarea masei de reacție în intervalul de temperatura de 67...75°C, timp de 3...6 h, în care are loc procesul de metanoliză, se îndepărtează inițial prin distilare atmosferică, apoi la depresiune progresivă, până la 5...20 mm Hg, condens metanolic cu conținut de amine, care se poate recicla la șarjele următoare, masa de reacție se separă prin decantare în 2 fracții: glicerina brută, care se îndepărtează în vederea valorificării, și o fracție esterică, iar aceasta din urmă se transvazează într-o instalație de distilare la vid înaintat în film descendent, cu parcurs molecular scurt, care funcționează în 2 etape, în prima etapă, se reglează temperatura evaporatorului în intervalul 152...162°C și presiunea în intervalul  $5...9 \times 10^{-4}$  at, separându-se o fracție cu conținut majoritar de esteri metilici ai acizilor grași, în proporție de 66,6...74% în greutate față de materia grasă, și o fracție de blaz, prima fracție fiind utilizată drept biocombustibil diesel, iar în etapa a 2-a, se reglează temperatura evaporatorului în intervalul 200...216°C și presiunea în intervalul  $1...5 \times 10^{-6}$  at, separându-se, din fracția de blaz, prin distilare, o fracție cu conținut majoritar de monogliceride ale acizilor grași, în proporție de 18,85...23,55% în greutate față de materia grasă, și un reziduu, fracția monogliceridică fiind utilizată ca tensid, iar reziduuul rămas putând fi reciclat la etapa de metanoliză.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- permite obținerea tensidelor pe bază de monogliceride ale acizilor grași, de purități avansate, superioare calitativ majorității produselor similare existente pe piață, la presiune atmosferică și temperaturi sensibil mai scăzute decât în cazul procedeelor clasice;
- asigură consumuri reduse de materii prime și posibilitatea reciclării și valorificării totale a produselor secundare (de exemplu, glicerina brută) și a deșeurilor tehnologice, reducându-se astfel costurile de fabricație;

# RO 126669 B1

1 - permite utilizarea atât a materiilor grase de calitate superioară, cât și a celor de  
calitate inferioară, amestecuri sau recuperate din deșeuri și având un conținut mare de acizi  
3 grași liberi;

- permite obținerea unui biocombustibil diesel de puritate superioară, în conformitate cu  
5 standardele de calitate în vigoare, împreună cu substanțe tensioactive pe bază de mono-  
gliceride ale acizilor grași.

7 Se dau, în continuare, 5 exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, având capacitatea de  
9 3 l, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electric, condensator  
răcitor prevăzut cu un balon colector pentru distilat și o pompă de vid, se introduc 2000 g ulei  
11 de rapiță brut, având indicii de saponificare 186,31 mg KOH/g, indicii de aciditate de  
1,79 mg KOH/g, conținutul de fosfatide 0,98% și 0,18% apă. Se pornește agitarea și  
13 încălzirea. La atingerea temperaturii de 70°C, se cuplează pompa de vid, și se colectează  
condensul apos. Se menține uleiul sub agitare, în intervalul de temperatură de 70...80°C și  
15 depresiune de 5...10 mm Hg, timp de 15 min, când conținutul de apă scade sub 0,05%. Se  
răcește uleiul la o temperatură mai mică de 65°C și se tratează sub agitare cu 40 g morfolină  
17 și 320 g metanol. Peste masa de reacție sub agitare, se introduc 2 g carbonat de guanidiniu.  
Se continuă agitarea masei de reacție, menținându-se temperatura la 70...75°C, timp de 3  
19 h. Se îndepărtează, inițial prin distilare atmosferică, apoi la depresiune progresivă până la  
5...10 mm Hg, 266 g condens. Condensul se poate reutiliza la șarjele ulterioare, după  
21 caracterizarea fizico-chimică a acestuia. Masa de reacție se separă prin decantare în 2  
fracții: 2021 g fracție esterică și 52 g glicerină brută. Frația esterică este compusă din:  
23 71,49% esteri metilici, 19,33% monogliceride, 7,96% digliceride, 0,90% trigliceride ale  
acizilor grași și 0,32% alți compuși. Frația esterică se transvazează într-o instalație de  
25 distilare la vid înaintat în film descendent, cu parcurs molecular scurt. Instalația funcționează  
în 2 etape. În prima etapă, are loc separarea esterilor metilici ai acizilor grași, de fracția de  
27 blaz, iar în etapa a 2-a, din fracția de blaz se separă monogliceridele acizilor grași de un  
reziduu. Parametrii primei etape de distilare sunt:

- 29 - debit alimentare fracție esterică: 1000 ml/h;
- temperatura alimentare: 40°C;
- 31 - temperatura evaporator: 152...155°C;
- temperatura fracție de blaz: 120°C;
- 33 - depresiune (vid):  $5...7 \times 10^{-4}$  at;
- viteza de rotație a agitatorului de nivelare a filmului: 360 rpm;
- 35 - temperatura trapei de răcire: -190°C (azot lichid).

Se colectează 1447 g biodiesel pe bază de esteri metilici ai acizilor grași și 572 g  
37 fracție de blaz. Biodieselul, cu caracteristici conform tabelului 1, îndeplinește cerințele  
calitative de biocombustibil diesel (biodiesel), în conformitate cu standardul SR EN 14214.  
39 Parametrii celei de-a doua etape de distilare sunt:

- debit alimentare fracție de blaz: 500 ml/h;
- 41 - temperatură evaporator: 200...205°C;
- temperatură reziduu: 160...170°C;
- 43 - depresiune (vid):  $1...2 \times 10^{-6}$  at;
- viteza de rotație a agitatorului de nivelare a filmului: 360 rpm;
- 45 - temperatura trapei de răcire: -190°C (azot lichid).

Se colectează 392 g tensid cu structura de monogliceride ale acizilor grași, cu  
47 caracteristici conform tabelului 2, și 179 g reziduu, compus în majoritate din digliceride ale  
acizilor grași.

# RO 126669 B1

Reziduul se poate reutiliza la șarjele ulterioare.	1
<b>Exemplul 2.</b> Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, având capacitatea de 3 l, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electric, condensator răcitor prevăzut cu un balon colector pentru distilat și o pompă de vid, se introduc 2000 g de ulei de palmier brut, având indicele de saponificare 202,14 mg KOH/g, indicele de aciditate de 2,32 mg KOH/g, indicele de iod de 52,4 g I/100 g și 0,14% apă. Se pornește agitarea și încălzirea. La atingerea temperaturii de 80°C, se cuplează pompa de vid și se colectează condensul apos. Se menține uleiul sub agitare, în intervalul de temperatură de 80...90°C și depresiune de 10...20 mm Hg, timp de 30 min, când conținutul de apă scade sub 0,05%. Se răcește uleiul la o temperatură mai mică de 65°C și se tratează sub agitare cu 20 g dietilamină și 250 g metanol. Peste masa de reacție sub agitare, se introduc 2 g carbonat de guanidiniu. Se continuă agitarea masei de reacție, menținându-se temperatura la 67...70°C, timp de 6 h. Se îndepărtează, inițial prin distilare atmosferică, apoi la depresiune progresivă până la 10...20 mm Hg, 248 g condens. Condensul se poate reutiliza la șarjele ulterioare, după caracterizarea fizico-chimică a acestuia. Masa de reacție se separă prin decantare în 2 fracții: 2014 g fracție esterică și 43 g glicerina brută. Fracția esterică este compusă din: 65,98% esteri metilici, 21,33% monogliceride, 9,84% digliceride, 2,32% trigliceride ale acizilor grași și 0,53% alți compuși. Fracția esterică se transvazează într-o instalație de distilare la vid înaintat în film descendent, cu parcurs molecular scurt. Instalația funcționează în 2 etape. În prima etapă, are loc separarea esterilor metilici ai acizilor grași, de fracția de blaz, iar în etapa a 2-a, din fracția de blaz, se separă monogliceridele acizilor grași de un reziduu. Parametrii primei etape de distilare sunt:	3
- debit alimentare fracție esterică: 1000 ml/h;	5
- temperatură alimentare: 40°C;	7
- temperatură evaporator: 160°C;	9
- temperatură fracție de blaz: 125°C;	11
- depresiune (vid): $7...9 \times 10^{-4}$ at;	13
- viteza de rotație a agitatorului de nivelare a filmului: 350 rpm;	15
- temperatura trapei de răcire : -190°C (azot lichid).	17
Se colectează 1332 g biodiesel pe bază de esteri metilici ai acizilor grași și 681 g fracție de blaz. Biodieselul, cu caracteristici conform tabelului 1, îndeplinește cerințele calitative de biocombustibil diesel (biodiesel), în conformitate cu standardul SR EN 14214. Parametrii celei de-a doua etape de distilare sunt:	19
- debit alimentare fracție de blaz: 500 ml/h;	21
- temperatură alimentare: 55...60°C;	23
- temperatură evaporator: 210...215°C;	25
- temperatură reziduu: 165...170°C;	27
- depresiune (vid): $3...4 \times 10^{-6}$ at;	29
- viteza de rotație a agitatorului de nivelare a filmului: 350 rpm;	31
- temperatura trapei de răcire: -190°C (azot lichid).	33
Se colectează 429 g tensid cu structura de monogliceride ale acizilor grași, cu caracteristici conform tabelului 2, și 251 g reziduu, compus în majoritate din digliceride ale acizilor grași.	35
Reziduul se poate reutiliza la șarjele ulterioare.	37
<b>Exemplul 3.</b> Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, având capacitatea de 3 l, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electric, condensator răcitor prevăzut cu un balon colector pentru distilat și o pompă de vid, se introduc 2000 g amestec de ulei de palmier brut cu ulei microalgal obținut din <i>Scenedesmus opoliensis</i> AICB	39

# RO 126669 B1

1 141, având indicele de saponificare 199,34 mg KOH/g, indicele de aciditate de 1,87 mg  
KOH/g, indicele de iod de 95,74 g I/100 g și 0,19% apă. Se pornește agitarea și încălzirea.  
3 La atingerea temperaturii de 80°C, se cuplează pompa de vid și se colectează condensul  
apos. Se menține uleiul sub agitare, în intervalul de temperatură de 80...90°C și depresiune  
5 de 5...10 mm Hg, timp de 30 min, când conținutul de apă scade sub 0,05%. Se răcește uleiul  
la o temperatură mai mică de 65°C și se tratează sub agitare cu 80 g mofolină și 272 g  
7 metanol. Peste masa de reacție, sub agitare se introduc 1,8 g carbonat de guanidiniu. Se  
continuă agitarea masei de reacție, menținându-se temperatura la 70...75°C, timp de 4 h. Se  
9 îndepărtează, inițial prin distilare atmosferică, apoi la depresiune progresivă până la  
10...20 mm Hg, 236 g condens. Condensul se poate reutiliza la șarjele ulterioare, după  
11 caracterizarea fizico-chimică a acestuia. Masa de reacție se separă prin decantare în 2  
fracții: 2027 g fracție esterică și 58 g glicerină brută. Frația esterică este compusă din:  
13 68,44% esteri metilici, 23,15% monogliceride, 6,46% digliceride, 1,26% trigliceride ale  
acizilor grași și 0,69% alți compuși. Frația esterică se transvazează într-o instalație de  
15 distilare la vid înaintat în film descendent, cu parcurs molecular scurt. Instalația funcționează  
în 2 etape. În prima etapă, are loc separarea esterilor metilici ai acizilor grași, de fracția de  
17 blaz, iar în etapa a 2-a, din fracția de blaz, se separă monogliceridele acizilor grași de un  
reziduu. Parametrii primei etape de distilare sunt:

- 19 - debit alimentare fracție esterică: 1000 ml/h;
- temperatură alimentare: 40°C;
- 21 - temperatură evaporator: 160°C;
- temperatură fracție de blaz: 125°C;
- 23 - depresiune (vid):  $8-9 \times 10^{-4}$  at;
- viteza de rotație a agitatorului de nivelare a filmului: 350 rpm;
- 25 - temperatura trapei de răcire: -190°C (azot lichid).

Se colectează 1390 g biodiesel pe bază de esteri metilici ai acizilor grași și 637 g  
27 fracție de blaz. Biodieselul, cu caracteristici conform tabelului 1, îndeplinește cerințele  
calitative de biocombustibil diesel (biodiesel). În conformitate cu standardul SR EN 14214.  
29 Parametrii celei de-a doua etape de distilare sunt:

- debit alimentare fracție de blaz: 500 ml/h;
- 31 - temperatură alimentare: 55...60°C;
- temperatură evaporator: 210...215°C;
- 33 - temperatură reziduu: 165...170°C;
- depresiune (vid):  $3...4 \times 10^{-6}$  at;
- 35 - viteza de rotație a agitatorului de nivelare a filmului: 350 rpm;
- temperatura trapei de răcire: -190°C (azot lichid).

37 Se colectează 471 g tensid cu structura de monogliceride ale acizilor grași, cu  
caracteristici conform tabelului 2, și 166 g reziduu, compus în majoritate din digliceride ale  
39 acizilor grași.

Reziduuul se poate reutiliza la șarjele ulterioare.

41 **Exemplul 4.** Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, având capacitatea de  
3 l, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electric, condensator  
43 răcitor prevăzut cu un balon colector pentru distilat și o pompă de vid, se introduc 1750 g ulei  
rezidual, colectat de la unități de alimentație publică, având indicele de saponificare 196,74  
45 mg KOH/g, indicele de aciditate de 2,92 mg KOH/g, indicele de iod de 126,56 g I/100 g,  
0,24% apă și 250 g reziduu 2, obținut conform exemplului 2, format din 2,34% monogliceride,  
47 75,51% digliceride, 17,92% trigliceride și 4,23% alți compuși. Se pornește agitarea și  
încălzirea. La atingerea temperaturii de 80°C, se cuplează pompa de vid și se colectează

# RO 126669 B1

condensul apos. Se menține uleiul sub agitare, în intervalul de temperatură de 85...95°C și depresiune de 10...20 mm Hg, timp de 30 min, când conținutul de apă scade sub 0,05%. Se răcește uleiul la o temperatură mai mică de 65°C și se tratează sub agitare cu 240 g condens	1
metanolic, obținut conform exemplului 2, având o concentrație de 20,8% dietilamină, 30 g dietilamină și 90 g metanol. Peste masa de reacție sub agitare, se introduc 2 g carbonat de	3
guanidiniu. Se continuă agitarea masei de reacție, menținându-se temperatura la 67...70°C, timp de 6 h. Se îndepărtează, inițial prin distilare atmosferică, apoi la depresiune progresivă	5
până la 10...20 mm Hg, 263 g condens. Condensul se poate reutiliza la șarjele ulterioare, după caracterizarea fizico-chimică a acestuia. Masa de reacție se separă prin decantare în	7
2 fracții: 2033 g fracție esterică și 43 g glicerină brută. Frația esterică este compusă din: 72,62% esteri metilici, 18,65% monogliceride, 7,36% digliceride, 0,66% trigliceride ale	9
acizilor grași și 0,71% alți compuși. Frația esterică se transvazează într-o instalație de distilare la vid înaintat în film descendent, cu parcurs molecular scurt. Instalația funcționează	11
în 2 etape. În prima etapă, are loc separarea esterilor metilici ai acizilor grași, de fracția de blaz, iar în etapa a 2-a, din fracția de blaz, se separă monogliceridele acizilor grași de un	13
reziduu. Parametrii primei etape de distilare sunt:	15
- debit alimentare fracție esterică: 1000 ml/h;	17
- temperatură alimentare: 40°C;	
- temperatură evaporator: 159...162°C;	19
- temperatură fracție de blaz: 125°C;	
- depresiune (vid): $8...9 \times 10^{-4}$ at	21
- viteza de rotație a agitatorului de nivelare a filmului: 350 rpm;	
- temperatura trapei de răcire: -190°C (azot lichid).	23
Se colectează 1480 g biodiesel pe bază de esteri metilici ai acizilor grași și 551 g fracție de blaz. Biodieselul, cu caracteristici conform tabelului 1, îndeplinește cerințele	25
calitative de biocombustibil diesel (biodiesel), în conformitate cu standardul EN 14214. Parametrii celei de-a doua etape de distilare sunt:	27
- debit alimentare fracție de blaz: 500 ml/h;	
- temperatură alimentare: 55...60°C;	29
- temperatură evaporator: 212...216°C;	
- temperatură reziduu: 165...170°C;	31
- depresiune (vid): $4...5 \times 10^{-6}$ at;	
- viteza de rotație a agitatorului de nivelare a filmului: 350 rpm;	33
- temperatura trapei de răcire: -190°C (azot lichid).	
Se colectează 377 g tensid cu structură de monogliceride ale acizilor grași, cu	35
caracteristici conform tabelului 2, și 172 g reziduu, compus în majoritate din digliceride ale acizilor grași.	37
Reziduuul se poate reutiliza la șarjele ulterioare.	
<b>Exemplul 5.</b> Se respectă procedeul descrise în exemplele 1...4, înlocuindu-se	39
materiile grase respective, cu uleiuri de soia, floarea soarelui, șofrănel, in, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germenii de porumb, cocos, sămburi de palmier, ricin, măsline, ulei	41
microalgal, unt de cacao, untură de porc, de pește, grăsimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, în stare naturală (brute), purificate sau recu-	43
perate din deșeuri, efectuându-se corecțiile impuse de calitatea materiei grase. Randamentele și caracteristicile produselor astfel obținute se încadrează în limitele valorilor	45
prezentate în exemplele de mai sus.	

# RO 126669 B1

Tabelul 1

Caracteristicile biocombustibilului diesel (biodiesel)

Nr. crt.	Caracteristici	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 3	Exemplul 4
1	Conținut de esteri metilici, % (greutate)	98,5	98,1	97,9	97,6
2	Densitate la 15°C, kg/nr*	872	875	869	871
3	Viscozitate la 40°C, W/s	3,95	4,11	4,04	3,87
4	Conținut de cenușă (sulfat), % (greutate)	0,006	0,004	0,008	0,007
5	Conținut de apă	54	30	72	66
6	Coroziune pe lama de cupru	clasa 1	clasa 1	clasa 1	clasa 1
7	Indice de aciditate, mg KOH/g	0,11	0,09	0,15	0,17
8	Indice de iod, g iod/100 g	109,57	50,64	94,22	118,43
9	Conținut în linolenat de metil, % (greutate)	0,14	0,02	0,11	0,06
10	Conținut de metanol, % (greutate)	0,01	0,01	0,01	0,01
11	Conținut de monogliceride, % (greutate)	0,75	0,58	0,71	0,67
12	Conținut de digliceride, % (gr)	0,11	0,09	0,13	0,16
13	Conținut de trigliceride, % (gr)	0	0	0	0
14	Conținut de glicerină liberă, % (gr)	0,015	0,010	0,015	0,010
15	Conținut de metale alcaline, mg/kg	0	0	0	0
16	Conținut de metale (Ca + Mg), mg/kg	0	0	0	0
17	Conținut de fosfor, mg/kg	8,3	7,7	5,1	2,2

Tabelul 2

Caracteristicile tensidului (monogliceride ale acizilor grași)

Nr. crt.	Caracteristici	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 3	Exemplul 4
1	Conținut de monogliceride, % (greutate)	96,1	97,1	96,4	95,4
2	Densitate la 20°C, kg/m <sup>3</sup>	968	972	970	964
3	Indice de saponificare, mg KOH/g	303,14	324,21	322,33	317,52
4	Tensiune superficială, dyn/cm	38,7	39,2	37,9	39,8



1. Procedeu de obținere simultană a unui biocarburant diesel pe bază de esteri metilici ai acizilor grași și a unor tenside pe bază de monogliceride ale acizilor grași, prin procesarea chimică a materiilor grase, în mai multe etape, **caracterizat prin aceea că**, în prima etapă, materiile grase se deshidratează prin încălzire sub agitare și depresiune, până la un conținut de apă de maximum 0,05%, se tratează sub agitare cu amina alifatică, în proporție de 2...4% în greutate față de materia grasă, cu metanol în proporție de 12,5...16% în greutate față de materia grasă, cu carbonat de guanidiniu în proporție de 0,09...0,15% în greutate față de materia grasă, se menține agitarea masei de reacție în intervalul de temperatură de 67...75°C, timp de 3...6 h, în care are loc procesul de metanoliză, se îndepărtează, inițial prin distilare atmosferică, apoi la depresiune progresivă până la 5...20 mm Hg, condens metanolic cu conținut de amine, care se poate recicla la șarjele următoare, masa de reacție se separă prin decantare în 2 fracții: glicerina brută, care se îndepărtează în vederea valorificării, și o fracție esterică, iar aceasta din urmă se transvazează într-o instalație de distilare la vid înaintat în film descendent, cu parcurs molecular scurt, care funcționează în 2 etape, în prima etapă, se reglează temperatura evaporatorului în intervalul 152...162°C și presiunea în intervalul  $5...9 \times 10^{-4}$  at, separându-se o fracție cu conținut majoritar de esteri metilici ai acizilor grași, în proporție de 66,6...74% în greutate față de materia grasă, și o fracție de blaz, prima fracție fiind utilizată drept biocombustibil diesel, iar în etapa a 2-a, se reglează temperatura evaporatorului în intervalul 200...216°C și presiunea în intervalul  $1...5 \times 10^{-6}$  at, separându-se, din fracția de blaz, prin distilare, o fracție cu conținut majoritar de monogliceride ale acizilor grași, în proporție de 18,85...23,55% în greutate față de materia grasă, și un reziduu, fracția monogliceridică fiind utilizată ca tensid, iar reziduu rămas putând fi reciclat la etapa de metanoliză. 25
2. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** materiile grase sunt selectate dintre uleiurile de rapiță, soia, floarea soarelui, șofrănel, palmier, in, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germe de porumb, cocos, sâmburi de palmier, ricin, măsline, ulei microalgal, unt de cacao, untură de porc, de pește, grăsimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, în stare naturală, purificate sau recuperate din deșeuri, iar aminele alifatice sunt de tipul dietilaminei sau morfolinei. 31

