



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00810**

(22) Data de depozit: **05/11/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2018** BOPI nr. **2/2018**

(41) Data publicării cererii:
27/11/2015 BOPI nr. **11/2015**

(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;**
• **OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5,
BL.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **OPRESCU ELENA EMILIA,
ALEEA PROFESORILOR NR.6, BL.37 C,
SC.C, AP.46, PLOIEȘTI, PH, RO;**
• **BOMBOȘ MARIANA MIHAELA,
CALEA CRÂNGAȘI NR.9, BL.5, ET.5, SC.I,
AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**MASATO KOUZU Ș.A., "ACTIVE PHASE
OF CALCIUM OXIDE USED AS SOLID
BASE CATALYST FOR
TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN
OIL WITH REFLUXING METHANOL",
(<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.023>); X. M. LIN, "THESIS: BIODIESEL
SYNTHESIS BY ESTERIFICATION/
TRANSESTERIFICATION USING SOLID
CATALYSTS",
(<http://homepage.ntu.edu.tw/~cswu/alumni/english/2011graduate.pdf>)**

(54) **CATALIZATOR PENTRU OBȚINEREA ESTERILOR METILICI
AI ACIZILOR GRAȘI, ȘI PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA
ACESTUI CATALIZATOR**



RO 130689 B1

1 Invenția se referă la un catalizator pentru obținerea esterilor metilici ai acizilor grași, și
la un procedeu pentru obținerea acestuia, prin procesarea pe cale chimică a grăsimilor cu
3 conținut de acizi grași liberi, în vederea utilizării acestora drept biocarburanți diesel, cunoscuți
și sub denumirea de biodiesel, intermediari pentru biocombustibili sintetici pentru aviație, sau
5 solvenți ecologici.

7 Se cunosc numeroase procedee de obținere a esterilor alchilici ai acizilor grași, prin
esterificarea acizilor grași liberi și/sau transesterificarea trigliceridelor conținute în materiile
grase de origine vegetală sau animală, cu un alcool inferior, de preferință metanol, în prezența
9 unor sisteme catalitice omogene, de tip acid, alcalin, sau heterogene.

11 **US 6642399** descrie un procedeu într-o singură fază lichidă, pentru esterificarea unui
amestec de acizi grași și trigliceride, care cuprinde:

13 (a) realizarea unei soluții formate din acizi grași, trigliceride, un alcool, un catalizator
acid, de tipul acidului sulfuric, și un cosolvent, la o temperatură mai mică decât punctul de
fierbere al soluției, alcoolul menționat fiind selectat dintre metanol, etanol și amestecuri ale
15 acestora, iar raportul molar dintre alcool și trigliceride, plus o treime din acizii grași fiind în
intervalul de la 15:1 la 35:1, cosolventul fiind într-o cantitate suficientă pentru formarea unei faze
17 lichide unice;

19 (b) menținerea soluției pentru o perioadă de timp necesară realizării esterificării acizilor
grași, catalizată de acid;

21 (c) neutralizarea catalizatorului acid, și adăugarea unei catalizator bazic, de tipul
hidroxidului de sodiu sau de potasiu, pentru transesterificarea trigliceridelor;

23 (d) după o perioadă de timp, separarea esterilor din respectiva soluție.

25 Procedeul prezintă dezavantaje legate de necesitatea neutralizării catalizatorului acid,
de îndepărtarea cosolventului prin distilare, și de utilizarea unor cantități apreciabile de ape
acide, pentru purificarea esterilor alchilici bruți.

27 **US 6399800** descrie o metodă de producere a esterilor alchilici ai acizilor grași din
grăsimi, care cuprinde:

29 (a) saponificarea grăsimilor cu un hidroxid alcalin, de tipul hidroxidului de sodiu sau de
potasiu;

31 (b) eliminarea apei din grăsimea saponificată, până la un conținut de 0...10% apă;

33 (c) esterificarea grăsimii saponificate deshidratate, cu un alcool și un catalizator acid
anorganic, de tipul acidului sulfuric, pentru a forma esteri alchilici ai acizilor grași, raportul molar
între acizii grași:alcool:catalizatorul acid fiind de 1:30:2,5;

35 (d) recuperarea esterilor alchilici ai acizilor grași.

37 Procedeul prezintă dezavantaje legate de utilizarea unor cantități mari de hidroxid alcalin
pentru saponificare, și a unor cantități mari de acid anorganic, pentru neutralizare/esterificare,
ceea ce determină obținerea unor cantități mari de săruri anorganice, ca produse secundare,
și, implicit, a apelor reziduale.

39 **US 8440847** descrie o metodă de conversie a acizilor grași liberi (FFA) din uleiuri, în
esteri metilici, la presiune atmosferică, având următoarele etape: esterificarea FFA folosind un
catalizator acid blând, de tipul acidului *p*-toluensulfonic, a unei rășini ionice sau a combinațiilor
41 acestora, dizolvat într-un alcool; separarea excesului de alcool, a catalizatorului acid, a apei,
glicerinei, săpunului și a altor impurități solubile non-lipidice, din intermediarul obținut în etapa
43 (a); neutralizarea uleiului în etapa (b); uscarea uleiului din etapa (c) și transesterificarea uleiului în
etapa (d) cu ajutorul unui catalizator alcalin, de tipul hidroxidului de sodiu sau potasiu, și a unui
45 alcool.

47 Procedeul prezintă dezavantaje legate de operațiile laborioase de purificări atât după
etapa de esterificare a FFA, cât și după cea de transesterificare, datorită prezenței săpunurilor
49 alcaline în esterii alchilici bruți.

RO 130689 B1

- WO 2011033346** descrie un procedeu de conversie a grăsimilor cu conținut ridicat de acizi grași liberi (FFA = 20...85%) în biodiesel, care cuprinde: 1
- (a) asigurarea materiilor grase ce conțin 20...85% FFA, fără pretratare sau purificare; 3
 - (b) esterificarea materiilor grase cu alcoolii inferiori, în prezența unor catalizatori acizi heterogeni, de tip rășină macroreticulată sau gel (de exemplu, Tulsion-42 sau Indion-130); 5
 - (c) încălzirea reactanților din etapa (b) la temperaturi de 55...65°C, cu agitare mecanică o perioadă de 8...10 h, pentru a se obține ulei cu esteri; 7
 - (d) transesterificarea uleiului rezultat din etapa (c) în prezența metanolului și a unui catalizator bazic omogen, de tipul hidroxidului de sodiu sau de potasiu, respectiv, a metoxidului de sodiu sau de potasiu, timp de 1...2 h, la 55...70°C; 9
 - (e) separarea produsului obținut în etapa (d) în biodiesel și glicerină, urmată de recuperarea metanolului; 11
 - (f) spălarea biodieselului cu apă caldă, urmată de uscare, pentru a se obține în final biodiesel. 13
- Procedeu prezintă dezavantaje legate de purificarea biodieselului brut prin spălare cu apă caldă, datorită apelor reziduale rezultate, și de impurificarea glicerinei brute, rezultate ca produs secundar, cu săpunuri alcaline. 17
- US 7700793** descrie o metodă de producere a unui ester dintr-o materie grasă, care cuprinde: amestecarea materiei grase cu un alcool și cu un cosolvent de tipul tetrahidrofuranolui; contactarea amestecului cu un prim catalizator solid insolubil, conținând grupe acide de tipul unei rășini schimbătoare de cationi, la presiuni de 50...5000 kPa, preferabil 1000...5000 kPa, pentru a produce un amestec inițial de reacție în care 90...99% din acizii grași liberi au fost convertiți în esteri; contactarea amestecului de reacție inițial, după îndepărtarea prealabilă a apei din sistem, cu un al doilea catalizator solid insolubil, conținând grupe bazice, de tipul unei rășini schimbătoare de anioni, la presiuni de 50...5000 kPa, preferabil 1000...5000 kPa, pentru a produce un amestec de reacție final, pe bază de esteri alchilici ai acizilor grași. Similar, sunt prezentate metode pentru obținerea esterilor alchilici prin esterificarea acizilor grași liberi și, respectiv, prin transesterificarea trigliceridelor. 21 23 25 27
- Procedeu prezintă dezavantaje legate de conducerea reacțiilor de esterificare și/sau transesterificare la presiune, ceea ce implică niște cheltuieli substanțiale de investiții în utilaje, și de utilizarea unui cosolvent care necesită consum energetic pentru îndepărtarea din sistem prin distilare. 29 31
- US 5525126** descrie un procedeu de producere a esterilor alchilici din materii grase conținând cel puțin 40% acizi grași liberi, utilizând un singur tip de catalizator heterogen, fără a se produce săpun, care conține: amestecarea materiei grase cu un alcool și un catalizator format dintr-un amestec de acetat de calciu și acetat de bariu în raport de 3:1, încălzirea amestecului de reacție la 200...220°C și o presiune de cel puțin 400 psi. 33 35 37
- Procedeu prezintă dezavantaje legate de conducerea reacțiilor la temperatură mare și presiune foarte ridicată, tehnologia fiind astfel neeconomică. 39
- WO 2013054306** descrie un procedeu de producere a esterilor, în special a biodieselului, procedeu care cuprinde contactarea grăsimilor cu conținut de trigliceride și acizi grași liberi în proporție de 0,1...99%, preferabil între 1...30%, cu un alcool inferior, în particular metanol, și cu un catalizator heterogen, din grupa 4 silicat, de preferință titanosilicat cu mai puțin de 3% (greutate) Na, respectiv, 3% (greutate) K. Catalizatorul conține și un promotor selectat dintre cationi, anioni și/sau compuși organici sau combinații ale acestora. Procesul de transesterificare are loc la temperaturi de 40...400°C, preferabil în intervalul 120...230°C. 41 43 45
- Procedeu prezintă dezavantaje legate de conducerea reacțiilor la temperaturi ridicate, care necesită consumuri energetice mari. 47

RO 130689 B1

1 Se cunosc numeroase procedee de prepararea a catalizatorilor heterogeni, în vederea
utilizării acestora în procese de esterificare a acizilor grași liberi, sau în procese de
3 transesterificare a trigliceridelor acizilor grași.

US 8445400 descrie un nou catalizator acid solid, de tip heterogen, bazat pe glicerină,
5 având următoarele caracteristici: formula moleculară $\text{CH}_{0,53-0,87} \text{S}_{0,015-0,03} \text{O}_{0,035-0,51}$; densitate acidă
în intervalul de 1,6...4,6 mmol/g; suprafața specifică de 2...12,6 m²/g; este insolubil în apă și
7 solvenți organici de tipul cloroform, hexan, piridină și N,N-dimetil-formamidă; este reutilizabil.
Procedeul de obținere a acestui catalizator cuprinde carbonizarea parțială, simultană cu
9 sulfonarea glicerinei prin reacția cu acid sulfuric concentrat sau fumans, la temperaturi de
200...300°C, sub curent de azot sau aer uscat, pentru o perioadă de timp până amestecul de
11 reacție devine pulbere neagră, răcirea acesteia la o temperatură de 20...30°C și spălare cu apă
caldă până la pH neutru, urmată de uscarea produsului, la o temperatură de 110...130°C. Un
13 procedeu de esterificare a acizilor grași liberi, din grăsimile de origine vegetală sau animală,
conținând 3...85% (FFA), utilizează catalizatorul heterogen acid solid, bazat pe glicerină, mai
15 sus prezentat, și un alcool, la rapoarte molare acizi grași-alcool variind în intervalul de la 1:1 la
1:30, la temperaturi de 35...90°C și perioade de 1...12 h. Conversiile variază în intervalul
17 45...99%.

Procedeul prezintă dezavantaje legate de conducerea reacțiilor la temperaturi de
19 200...300°C, care necesită consumuri energetice mari.

US 2010130769 descrie un catalizator heterogen de transesterificare, format din:
21 carbonat de calciu în proporție de 70...95% (în greutate), oxid de calciu în proporție de 5...25%)
(în greutate), și hidroxid de calciu în proporție de 5...25%) (în greutate), o metodă de preparare
23 a acestui catalizator, prin calcinarea calcarului cu un conținut de minimum 95% carbonat de
calciu, la 600°C, în aer cel mult 2 h, și o metodă de producere a esterilor acizilor grași și a
25 glicerinei, prin contactarea trigliceridelor cu un alcool inferior și catalizatorul heterogen anterior
prezentat, rezultând în urma procesului de transesterificare un amestec format din biodiesel,
27 alcool și glicerină. Transesterificarea are loc la temperaturi de 50...150°C, rezultate bune fiind
obținute la 85°C și un raport gravimetric trigliceride:metanol de 50:50.

29 Procedeul prezintă dezavantaje legate de necesitatea conducerii transesterificării la
presiune și cu exces mare de metanol, pentru a se obține conversii satisfăcătoare.

31 **WO 2010113011** descrie o compoziție de catalizator pentru obținerea biodieselului, pe
bază de oxid de calciu, din deșeuri naturale calcinate, formate din cochilii de scoici și coji de
33 ouă în rapoarte care variază de la 90:10 până la 10:90, catalizatorul având suprafața specifică
de 50...200 m²/g. Procedeul de obținere a compoziției de catalizator mai sus menționate
35 cuprinde:

a) spălarea și uscarea cochiliilor de scoici, urmată de măcinare și de cernere;

37 b) calcinarea acestora;

c) spălarea și uscarea cojilor de ouă, urmată de măcinare și de cernere;

39 d) calcinarea acestora;

e) măcinarea fină și omogenizarea compoziției formate din cochilii de scoici și coji de
41 ouă;

f) calcinarea materialului după amestecare cu alți ingrediente (de exemplu, oxid de
43 aluminiu), și transformare în granule prin extrudare, într-un cuptor la temperaturi de
750...1000°C, timp de 3...12 h. Procedeul de producere a biodieselului prin reacția dintre
45 trigliceride conținând 0...5% acizi grași liberi și 10...10000 ppm apă, împreună cu un alcool, în
prezența catalizatorului mai sus prezentat, este condus la presiuni variind între presiunea
47 atmosferică și 90 bar, preferabil între 3 și 15 bar, cu rapoarte molare între alcool:ulei în intervalul
20:1, preferabil 5:1.

Procedeeul prezintă dezavantaje legate de conducerea transesterificării la presiune. 1

De asemenea, în stadiul tehnicii mai sunt cunoscute obținerea unui catalizator pe bază de digliceroxid de calciu (în reflux de metanol, oxidul de calciu fiind combinat cu glicerina), și folosirea unui astfel de catalizator pentru obținerea unui combustibil de tip biodiesel, printr-un procedeu în două etape (etapa 1 - catalizator acid, etapa 2 - catalizator bazic, în condiții blânde - 60°C) (Masato Kouzu ș.a., *Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol* (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.023>; X.M. LIN., *Thesis: Biodiesel Synthesis by Esterification/Transesterification Using Solid Catalysts*, (<http://homepage.ntu.edu.tw/~cswu/alumni/english/2011graduate.pdf>)). 3 5 7 9

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este simplificarea procedeeului, prin producerea și utilizarea unor catalizatori heterogeni, la presiune atmosferică, făcând posibilă utilizarea unor materii grase cu conținut ridicat de acizi grași liberi, de calitate inferioară sau recuperate din deșeuri. 11 13

Procedeeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că, în prima etapă, grăsimile, alese dintre uleiul microalgal, de rapiță, camelină, soia, floarea-soarelui, șofrănel, in, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germeni de porumb, cocos, sămburi 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 (brute), purificate sau recuperate din deșeuri, se tratează cu metanol în proporție de 0,308...0,566% în greutate față de grăsime, și cu catalizator solid superacid, proaspăt sau recuperat de la șarjele anterioare, de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ având raportul $\text{Ti}:\text{La} = 30:1$, în proporție de 0,04...0,055% în greutate față de grăsime, la temperaturi de $68 \pm 2^\circ\text{C}$, apa rezultată din reacția de esterificare a acizilor grași se separă de metanol într-o coloană de rectificare, fiind îndepărtată, iar metanolul este recirculat, până când indicele de aciditate al masei de reacție scade sub valoarea de 2 mg KOH/g, apoi se îndepărtează catalizatorul solid superacid prin filtrare, putând fi reutilizat, iar filtratul se tratează în cadrul etapei următoare cu un catalizator bazic heterogen, constituit din 27,3...29,9% metoxid gliceroxid de calciu, 42,1...46,7% metoxid gliceroxid de calciu sililat, 23,1...25,1% trietilamină clorhidrat, 2,3...3,6% alți compuși, și are formula moleculară: $\text{CH}_{2,464-2,535}\text{O}_{0,428-0,528}\text{N}_{0,031-0,043}\text{Cl}_{0,031-0,043}\text{Ca}_{0,105-0,129}\text{Si}_{0,064-0,073}$, fiind insolubil în apă și solvenți organici de tipul hidrocarburi, diclormetan, cloroform, tetraclorură de carbon, N,N-dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, și reutilizabil, catalizatorul bazic heterogen fiind obținut printr-un procedeu prin care oxidul de calciu se tratează cu metanol în raport molar de 1:4, la temperatura de 65°C , timp de 60 min, amestecul se tratează cu glicerină proaspătă sau glicerină brută, produs secundar rezultat din proces, în raport molar de 1:1 față de oxidul de calciu, la temperaturi de $65\text{...}70^\circ\text{C}$, timp de 60 min, se îndepărtează prin distilare metanolul din masa de reacție, care se tratează cu un solvent ales dintre tetrahidrofuran, benzen, diclormetan, proaspăt sau recuperat de la șarjele anterioare, în proporție de 536...625% în greutate față de oxidul de calciu, cu trietanolamină în raport molar de 1:2 față de oxidul de calciu, și cu trietilclorsilan, de tipul trimetilclorsilanului sau al *t*-butil-dimetilclorsilanului, în raport molar de 1:2 față de oxidul de calciu, la temperatura ambiantă, timp de 60...120 min, suspensia rezultată se filtrează sau centrifughează, se spală pe filtru cu solvent și se îndepărtează solventul din turta de catalizator, prin uscare cu recuperare de solvent, catalizatorul bazic heterogen fiind proaspăt sau recuperat de la șarjele anterioare, în proporție de 0,05...0,06% în greutate față de grăsime, la temperaturi de $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 60...90 min, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separă prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grași, care se tratează în continuare cu catalizatorul bazic heterogen, anterior separat, la temperaturi de $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 60...90 min, se îndepărtează catalizatorul prin 15 17 19 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47

RO 130689 B1

1 filtrare sau centrifugare, iar excesul de metanol, prin distilare întâi la presiune atmosferică și
2 apoi la vid, se separă prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grași,
3 care, în final, se filtrează printr-un strat filtrant anorganic, selectat dintre bentonita tratată acid,
4 diatomită, cărbune activat și silicagel, bentonită, cărbune activat și bentonită, cu mențiunea că,
5 în cazul grăsimilor cu indicele de aciditate mai mic de 2 mg KOH/g și conținutul de apă mai mic
6 de 0,1%, se poate renunța la prima etapă, de esterificare a acizilor grași liberi cu catalizator
7 solid superacid.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

8 - realizează un procedeu economic viabil, prin utilizarea unor materii grase ieftine, cu
9 conținut ridicat de acizi grași liberi, de calitate inferioară sau recuperate din deșeuri;

10 - produce și utilizează în proces catalizatori heterogeni, care se îndepărtează ușor prin
11 filtrare, fără a necesita operații suplimentare de purificare a esterilor metilici;

12 - realizează utilizarea parțială a glicerinei brute, produs secundar rezultat din proces, la
13 obținerea catalizatorilor heterogeni pentru etapa de transesterificare;

14 - produce și utilizează în etapa de transesterificare catalizatori heterogeni cu caracter
15 amfifilic, ce facilitează contactarea reactantului hidrofob (trigliceridele) cu cel hidrofil (metanolul),
16 fiind în același timp ușor de manipulat, datorită rezistenței în prezența umidității și a dioxidului
17 de carbon;

18 - asigură consumuri reduse de materii prime, și posibilitatea reutilizării catalizatorilor și
19 a produselor secundare, contribuind la reducerea costurilor de fabricație;

20 - asigură consumuri energetice reduse, prin conducerea operațiilor tehnologice la
21 temperaturi relativ scăzute;

22 - nu necesită investiții costisitoare, datorită conducerii procesului la presiune
23 atmosferică.

24 Se dau în continuare 10 exemple de realizare a invenției.

25 Exemplul 1

26 Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric,
27 termometru, baie de ulei încălzită electric, condensator răcitor asamblat cu un balon colector
28 pentru distilat, se introduc 257 g metanol 99,8% și 112 g oxid de calciu 99,9%. Se pornesc
29 agitarea și încălzirea, menținându-se amestecul la 65°C, timp de 60 min. Se introduc peste
30 amestecul din vas 185 g glicerină 99,5%, menținându-se amestecul la 65...70°C, timp de
31 60 min. Se îndepărtează prin distilare metanolul din masa de reacție, peste care se introduc sub
32 agitare 600 g benzen și 102 g trietilamină 99,5%. Se introduc apoi în porțiuni mici, sub agitare,
33 110 g trimetilclorsilan 99%. Reacția este ușor exotermă. Se menține sub agitare masa de
34 reacție timp de 60 min. Se filtrează suspensia, se spală pe filtru cu 100 g benzen, și se recu-
35 perează benzenul din turta de produs, prin uscare. Rezultă 528 g catalizator bazic heterogen,
36 cu formula moleculară: $\text{CH}_{2,532}\text{O}_{0,521}\text{N}_{0,043}\text{Cl}_{0,043}\text{Ca}_{0,128}\text{Si}_{0,073}$, compus din 29,9% metoxid gliceroxid
37 de calciu $[\text{H}_3\text{C-O-Ca-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}]$, 42,7% metoxid gliceroxid de calciu sililat $[\text{H}_3\text{C-O-}$
38 $\text{Ca-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-Si(CH}_3)_3]$, 25,1% trietilamină clorhidrat $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}]$ și 2,3% alți
39 compuși.

40 Exemplul 2

41 Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric,
42 termometru și baie de ulei încălzită electric, având balonul asamblat cu o coloană de rectificare
43 cu umplutură structurată, alimentată median cu vapori de apă-metanol, cuplată la partea
44 superioară cu un distribuitor de reflux, termometru, condensator și balon colector metanol, iar
45 la partea inferioară cu un balon colector distilat apos, se introduc în balonul cu 4 găuri 1000 g
46 ulei microalgal, cu indicele de saponificare 196,52 mg KOH/g, indicele de aciditate de 78,61 mg
47 KOH/g, și 0,09% apă, care se tratează cu 448 g metanol și 50 g catalizator solid superacid, de
48 tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, având raportul Ti:La = 30:1 și numărul de centrii activi = 0,91 meq/g. Se

RO 130689 B1

pornește agitarea și se încălzește amestecul din balon la $68 \pm 2^\circ\text{C}$. Vaporii de metanol cu apă rezultată alimentează coloana de rectificare. Se reglează rația de reflux astfel încât temperatura vaporilor din vârful coloanei să se mențină la $65 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Metanolul colectat în balon este reintrodus în balonul cu 4 gâturi, iar apa separată în balonul colector inferior se îndepărtează. Se menține agitarea și încălzirea circa 6 h, până nu se mai separă apa, iar indicele de aciditate al masei de reacție scade la valoarea de 1,87 mg KOH/g. Se îndepărtează catalizatorul superacid prin filtrare, urmând a fi utilizat la șarjele ulterioare, iar filtratul se transvazează într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, condensator și baie de ulei încălzită electric. Se introduc peste filtratul din balon 50 g catalizator bazic heterogen, obținut conform exemplului 1, și se pornesc agitarea și încălzirea. Se menține masa de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 60 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se separă prin decantare 218 g glicerină 26,23%, de esterii metilici ai acizilor grași, care se reintroduc în balon împreună cu catalizatorul anterior separat prin filtrare. Se menține masa de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 60 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se îndepărtează excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică, și apoi la vid. Se separă prin decantare 8 g glicerină brută 95,43%, de esterii metilici ai acizilor grași, care se filtrează printr-un strat filtrant de bentonită tratată acid. Se obțin 949 g esteri metilici ai acizilor grași, cu compoziția în acizi grași conform tabelului 1 și caracteristicile conform tabelului 2.

Tabelul 1

Compoziția în acizi grași a esterilor metilici ai acizilor grași

| Nr. | Componenti, % greutate | Ex. 2 | Ex. 5 | Ex. 6 | Ex. 7 | Ex. 8 |
|-----|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1. | Decanoat de metil, C10:0 | 0,24 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2. | Dodecanoat de metil, C12:0 | 0,14 | 0 | 0,22 | 0 | 0 |
| 3. | Tetradecanoat de metil, C14:0 | 0,94 | 0 | 0,17 | 0 | 0 |
| 4. | Tetradecenoat de metil, C14:1 | 2,35 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5. | Hexadecanoat de metil, C16:0 | 12,85 | 19,89 | 6,72 | 4,12 | 4,40 |
| 6. | Hexadecenoat de metil, C16:1 | 8,53 | 1,67 | 1,31 | 0 | 2,23 |
| 7. | Hexadecadienoat de metil, C16:2 | 11,57 | 1,94 | 0 | 0 | 0 |
| 8. | Hexadecatrienoat de metil, C16:3 | 5,76 | 4,02 | 0 | 0 | 0 |
| 9. | Hexadecatetraenoat de metil, C16:4 | 0 | 5,45 | 0 | 0 | 0 |
| 10. | Octadecanoat de metil, C18:0 | 1,04 | 2,07 | 4,75 | 1,89 | 2,23 |
| 11. | Octadecenoat de metil, C18:1 | 15,94 | 15,05 | 21,83 | 63,17 | 16,82 |
| 12. | Octadecadienoat de metil, C18:2 | 22,82 | 14,88 | 63,16 | 20,33 | 19,66 |
| 13. | Octadecatrienoat de metil, C18:3 | 17,82 | 32,10 | 1,59 | 8,56 | 30,13 |
| 14. | Octadecatetraenoat de metil, C18:4 | 0 | 2,93 | 0 | 0 | 0 |
| 15. | Eicosanoat de metil, C20:0 | 0 | 0 | 0,25 | 0 | 1,95 |
| 16. | Eicosaenoat de metil, C20:1 | 0 | 0 | 0 | 1,93 | 17,71 |
| 17. | Eicosadienoat de metil, C20:2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,58 |
| 18. | Eicosatrienoat de metil, C20:3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,89 |
| 19. | Docosanoat de metil, C22:0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,32 |
| 20. | Docosaenoat de metil, C22:1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4,32 |

Caracteristicile esterilor metilici ai acizilor grași

| Nr. | Caracteristici | Ex. 2 | Ex. 5 | Ex. 6 | Ex. 7 | Ex. 8 |
|-----|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1. | Conținut de esteri metilici, % (g) | 97,32 | 97,63 | 97,14 | 97,55 | 98,11 |
| 2. | Densitate la 15°C, kg/m ³ | 876 | 879 | 883 | 881 | 877 |
| 3. | Indice de aciditate, mg KOH/g | 0,30 | 0,28 | 0,19 | 0,18 | 0,32 |
| 4. | Conținut de apă, % (mg/kg) | 125 | 112 | 154 | 117 | 142 |
| 5. | Conținut de metanol, % (g) | 0,10 | 0,12 | 0,11 | 0,14 | 0,19 |
| 6. | Conținut de monogliceride, % (g) | 0,67 | 0,59 | 0,55 | 0,62 | 0,56 |
| 7. | Conținut de digliceride, % (g) | 0,14 | 0,17 | 0,11 | 0,14 | 0,18 |
| 8. | Conținut de trigliceride, % (g) | 0,17 | 0,13 | 0,18 | 0,15 | 0,18 |
| 9. | Conținut de glicerina liberă, % (g) | 0,010 | 0,012 | 0,015 | 0,015 | 0,010 |
| 10. | Conținut metale (Ca + Mg), mg/kg | 3,43 | 2,76 | 3,92 | 2,95 | 2,69 |

Exemplul 3

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, baie de ulei încălzită electric, condensator răcitor asamblat cu un balon colector pentru distilat, se introduc 259 g distilat metanolic recuperat de la șarje, conform exemplului 1, și 112 g oxid de calciu 99,9%. Se pornesc agitarea și încălzirea, menținându-se amestecul la 65°C, timp de 60 de min. Se introduc peste amestecul din vas 193 g glicerină brută de concentrație 95,43%, recuperată de la șarje, conform exemplului 2, menținându-se amestecul la 65...70°C, timp de 60 min. Se îndepărtează prin distilare metanolul din masa de reacție, peste care se introduc sub agitare 500 g tetrahidrofuran și 102 g trietilamină. Se introduc apoi în porțiuni mici, sub agitare, 110 g trimetilclorsilan. Reacția este ușor exotermă. Se menține sub agitare masa de reacție timp de 60 min. Se centrifughează suspensia, se spală turta cu 100 g tetrahidrofuran, și se recuperează tetrahidrofuranul din turta de produs, prin uscare. Rezultă 534 g catalizator bazic heterogen, cu formula moleculară: CH_{2,535}O_{0,528}N_{0,043}Cl_{0,043}Ca_{0,129}Si_{0,072}, compus din 29,5% metoxid gliceroxid de calciu [H₃C-O-Ca-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH], 42,1% metoxid gliceroxid de calciu sililat [H₃C-O-Ca-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-Si(CH₃)₃], 24,8% trietilamină clorhidrat [(C₂H₅)₃N · HCl], și 3,6% alți compuși.

Exemplul 4

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, baie de ulei încălzită electric, condensator răcitor asamblat cu un balon colector pentru distilat, se introduc 257 g metanol și 112 g oxid de calciu. Se pornesc agitarea și încălzirea, menținându-se amestecul la 65°C, timp de 60 min. Se introduc peste amestecul din vas 185 g glicerină, menținându-se amestecul la 65...70°C, timp de 60 min. Se îndepărtează prin distilare metanolul din masa de reacție, peste care se introduc sub agitare 700 g diclorometan, proaspăt sau recuperat de la șarjele anterioare, și 102 g trietilamină. Se introduc apoi în porțiuni mici, sub agitare, 155 g *t*-butil-dimetilclorsilan 97%. Reacția este ușor exotermă. Se menține sub agitare masa de reacție timp de 120 min. Se filtrează suspensia, se spală pe filtru cu 100 g diclorometan și se recuperează diclorometanul din turta de produs, prin uscare. Rezultă 571 g catalizator bazic heterogen cu formula moleculară: CH_{2,464}O_{0,428}N_{0,031}Cl_{0,031}Ca_{0,105}Si_{0,064}, compus din 27,3% metoxid gliceroxid de calciu [H₃C-O-Ca-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH], 46,7% metoxid gliceroxid de calciu sililat [H₃C-O-Ca-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-Si(CH₃)₂(C₄H₉)], 23,1% trietilamină clorhidrat [(C₂H₅)₃N · HCl] și 2,9% alți compuși.

RO 130689 B1

Exemplul 5

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru și baie de ulei încălzită electric, având balonul asamblat cu o coloană de rectificare cu umplutură structurată, alimentată median cu vapori de apă-metanol, cuplată la partea superioară cu un distribuitor de reflux, termometru, condensator și balon colector metanol, iar la partea inferioară cu un balon colector distilat apos, se introduc în balonul cu 4 gâturi 1000 g ulei microalgal, cu indicele de saponificare 198,65 mg KOH/g, indicele de aciditate de 121,32 mg KOH/g, și 0,25% apă, care se tratează cu 566 g metanol recuperat de la șarje, conform exemplului 2, și 55 g catalizator solid superacid, de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, recuperat de la șarje, conform exemplului 2. Se pornește agitarea și se încălzește amestecul din balon la $68 \pm 2^\circ\text{C}$. Vaporii de metanol cu apă rezultați alimentează coloana de rectificare. Se reglează rația de reflux astfel încât temperatura vaporilor din vârful coloanei să se mențină la $65 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Metanolul colectat în balon este reintrodus în balonul cu 4 gâturi, iar apa separată în balonul colector inferior se îndepărtează. Se menține agitarea și încălzirea circa 7 h, până nu se mai separă apa, iar indicele de aciditate scade la valoarea de 1,28 mg KOH/g. Se îndepărtează catalizatorul superacid prin filtrare, iar filtratul se transvazează într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, condensator și baie de ulei încălzită electric. Se introduc peste filtratul din balon 55 g catalizator bazic heterogen, obținut conform exemplului 3, și se pornesc agitarea și încălzirea. Se menține masa de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 90 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se separă cu o centrifugă de tip lichid-lichid 249 g glicerină 15,23%, de esterii metilici ai acizilor grași, care se reintroduc în balon împreună cu catalizatorul anterior separat prin filtrare. Se menține masa de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 60 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se îndepărtează excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică, și apoi la vid. Se separă cu o centrifugă de tip lichid-lichid 4 g glicerină 96,22%, de esterii metilici ai acizilor grași, care se filtrează printr-un strat filtrant de diatomită. Se obțin 942 g esterii metilici ai acizilor grași, cu compoziția în acizi grași conform tabelului 1, și caracteristicile conform tabelului 2.

Exemplul 6

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru și baie de ulei încălzită electric, având balonul asamblat cu o coloană de rectificare cu umplutură structurată, alimentată median cu vapori de apă-metanol, cuplată la partea superioară cu un distribuitor de reflux, termometru, condensator și balon colector metanol, iar la partea inferioară cu un balon colector distilat apos, se introduc în balonul cu 4 gâturi 1000 g ulei rezidual, colectat din unități de alimentație publică, cu indicele de saponificare 187,25 mg KOH/g, indicele de aciditate de 15,67 mg KOH/g, și 0,17% apă, care se tratează cu 374 g metanol și 40 g catalizator solid superacid, de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$; de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ având raportul Ti:La = 30:1 și numărul de centri activi = 0,91 meq/g. Se pornește agitarea și se încălzește amestecul din balon la $68 \pm 2^\circ\text{C}$. Vaporii de metanol cu apă rezultați alimentează coloana de rectificare. Se reglează rația de reflux astfel încât temperatura vaporilor din vârful coloanei să se mențină la $65 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Metanolul colectat în balon este reintrodus în balonul cu 4 gâturi, iar apa separat, în balonul colector, se îndepărtează. Se mențin agitarea și încălzirea circa 7 h, până nu se mai separă apa, iar indicele de aciditate scade la valoarea de 1,54 mg KOH/g. Se îndepărtează catalizatorul superacid prin filtrare, iar filtratul se transvazează într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, condensator și baie de ulei încălzită electric. Se introduc peste filtratul din balon 50 g catalizator

RO 130689 B1

1 bazic heterogen, obținut conform exemplului 4, și se pornesc agitarea și încălzirea. Se menține
masa de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 60 min, apoi se îndepărtează catalizatorul
3 prin centrifugare. Se separă prin decantare 220 g glicerină 35,43%, de esterii metilici ai acizilor
grași, care se reintroduc în balon împreună cu catalizatorul anterior separat prin filtrare. Se
5 menține masa de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 60 min, apoi se îndepărtează catali-
zatorul prin filtrare. Se îndepărtează excesul de metanol prin distilare întâi la presiune
7 atmosferică și apoi la vid. Se separă prin decantare 14 g glicerină 95,83%, de esterii metilici ai
acizilor grași, care se filtrează printr-un strat filtrant de cărbune activat și silicagel de tip
9 Kieselgel 60 GF254. Se obțin 939 g esteri metilici ai acizilor grași, cu compoziția în acizi grași
conform tabelului 1, și caracteristicile conform tabelului 2.

11 Exemplul 7

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric,
13 termometru, baie de ulei încălzită electric și condensator, se introduc 1000 g ulei de rapiță, cu
indicele de saponificare 179,89 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,33 mg KOH/g, și 0,04%
15 apă, împreună cu 308 g metanol și 50 g catalizator bazic heterogen, obținut conform exemplului
1. Se pornesc agitarea și încălzirea. Se menține masa de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp
17 de 90 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se separă prin decantare 188 g
glicerină 42,53%, de esterii metilici ai acizilor grași, care se reintroduc în balon împreună cu
19 catalizatorul anterior, separat prin filtrare. Se menține masa de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$,
timp de 60 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se îndepărtează excesul de
21 metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică și apoi la vid. Se separă prin decantare 16 g
glicerină 96,13%, de esterii metilici ai acizilor grași, care se filtrează printr-un strat filtrant de
23 cărbune activat și bentonită. Se obțin 953 g esteri metilici ai acizilor grași, cu compoziția în acizi
grași conform tabelului 1, și caracteristicile conform tabelului 2.

25 Exemplul 8

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric,
27 termometru, baie de ulei încălzită electric și condensator, se introduc 1000 g ulei de camelină,
cu indicele de saponificare 188,45 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,87 mg KOH/g, și 0,09%
29 apă, împreună cu 430 g metanol și 60 g catalizator bazic heterogen, preparat conform
exemplului 4, recuperat de la șarjele anterioare. Se pornesc agitarea și încălzirea. Se menține
31 masa de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 60 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin
filtrare. Se separă prin decantare 290 g glicerină 28,56%, de esterii metilici ai acizilor grași, care
33 se reintroduc în balon împreună cu catalizatorul anterior separat prin filtrare. Se menține masa
de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 90 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin
35 filtrare. Se îndepărtează excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică, și apoi
la vid. Se separă prin decantare 18 g glicerină 95,99%, de esterii metilici ai acizilor grași, care
37 se filtrează printr-un strat filtrant de bentonită. Se obțin 959 g esteri metilici ai acizilor grași cu
compoziția în acizi grași conform tabelului 1, și caracteristicile conform tabelului 2.

39 Exemplul 9

Se respectă procedeul descris în exemplul 2, 5 sau 6, înlocuindu-se uleiul microalgal
41 sau uleiul rezidual cu uleiuri de rapiță, soia, floarea-soarelui, camelină, șofrănel, in, cânepă,
bumbac, arahide, dovleac, germe de porumb, cocos, sămburi de palmier, ricin, măsline, unt
43 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, având
45 indicele de aciditate mai mare de 2 mg KOH/g. Randamentele și caracteristicile produselor
astfel obținute se încadrează în limitele valorilor prezentate în exemplele de mai sus.

RO 130689 B1

Exemplul 10

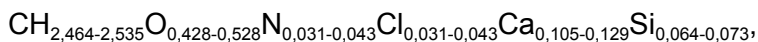
Se respectă procedeul descris în exemplul 7 sau 8, înlocuindu-se uleiul de rapiță sau de camelină cu uleiuri de soia, floarea-soarelui, șofrănel, in, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germeni de porumb, cocos, sâmburi de palmier, ricin, măslina, ulei microalgal, unt de cacao, untură de porc, de pește, grăsimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, în stare naturală (brute), purificate sau recuperate din deșeuri, având indicele de aciditate mai mic de 2 mg KOH/g, și conținutul de apă mai mic de 0,1%. Randamentele și caracteristicile produselor astfel obținute se încadrează în limitele valorilor prezentate în exemplele de mai sus.

1
3
5
7
9

RO 130689 B1

Revendicări

1. Catalizator bazic heterogen, pentru obținerea esterilor metilici ai acizilor grași, prin procesarea pe cale chimică a grăsimilor, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 27,3...29,9% metoxid gliceroxid de calciu, 42,1...46,7% metoxid gliceroxid de calciu sililat, 23,1...25,1% trietilamină clorhidrat, 2,3...3,6% alți compuși, are formula moleculară:



este insolubil în apă și solvenți organici de tipul hidrocarburi, diclormetan, cloroform, tetraclorură de carbon, N,N-dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, și este reutilizabil.

2. Procedeu pentru obținerea catalizatorului bazic heterogen, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** oxidul de calciu se tratează cu metanol în raport molar de 1:4, la temperatura de 65°C, timp de 60 min, amestecul se tratează cu glicerină proaspătă sau glicerină brută, produs secundar rezultat din proces, în raport molar de 1:1 față de oxidul de calciu, la temperaturi de 65...70°C, timp de 60 min, se îndepărtează prin distilare metanolul din masa de reacție, care se tratează cu un solvent în proporție de 536...625% în greutate față de oxidul de calciu, cu trietanolamină în raport molar de 1:2 față de oxidul de calciu, și cu trialchilclorsilan în raport molar de 1:2 față de oxidul de calciu, la temperatura ambiantă, timp de 60...120 min, suspensia rezultată se filtrează sau centrifughează, se spală pe filtru cu solvent și se îndepărtează solventul din turta de catalizator, prin uscare, cu recuperare de solvent.

3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** solventul este ales dintre tetrahidrofuran, benzen, diclormetan, proaspăt sau recuperat de la șarjele anterioare, iar trialchilclorsilanul este de tipul trimetilclorsilanului sau al *t*-butil-dimetilclorsilanului.

4. Procedeu pentru obținerea esterilor metilici ai acizilor grași, prin procesarea pe cale chimică a grăsimilor cu conținut de acizi grași liberi, în mai multe etape, utilizând catalizatorul definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, în prima etapă, grăsimile se tratează cu metanol în proporție de 0,308...0,566% în greutate față de grăsime, și cu catalizator solid superacid, proaspăt sau recuperat de la șarjele anterioare, de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, având raportul Ti:La = 30:1, în proporție de 4...5,5% în greutate față de grăsime, la temperaturi de 68 ± 2°C, apa rezultată din reacția de esterificare a acizilor grași se separă de metanol într-o coloană de rectificare, fiind îndepărtată, iar metanolul este recirculat, până când indicele de aciditate al masei de reacție scade sub valoarea de 2 mg KOH/g, apoi se îndepărtează catalizatorul solid superacid prin filtrare, putând fi reutilizat, iar filtratul se tratează în cadrul etapei următoare cu un catalizator bazic heterogen, proaspăt sau recuperat de la șarjele anterioare, în proporție de 5...6% în greutate față de grăsime, la temperaturi de 67 ± 2°C, timp de 60...90 min, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separă prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grași, care se tratează în continuare cu catalizatorul bazic heterogen, anterior separat, la temperaturi de 67 ± 2°C, timp de 60...90 min, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, iar excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică, și apoi la vid, se separă prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grași, care, în final, se filtrează printr-un strat filtrant anorganic.

5. Procedeu conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** grăsimile sunt alese dintre uleiul microalgal, de rapiță, camelină, soia, floarea-soarelui, șofrănel, in, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germeți de porumb, cocos, sămburi de palmier, ricin, măslina, ulei microalgal, unt de cacao, untură de porc, de pește, grăsimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare

RO 130689 B1

sau amestecuri ale acestora, în stare naturală (brute), purificate sau recuperate din deșeuri, iar stratul filtrant anorganic este selectat dintre bentonită tratată acid, diatomită, cărbune activat și silicagel, bentonită, cărbune activat și bentonită, iar în cazul grăsimilor cu indicele de aciditate mai mic de 2 mg KOH/g, și conținutul de apă mai mic de 0,1%, se poate renunța la prima etapă, de esterificare a acizilor grași liberi cu catalizator solid superacid.

1
3
5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 91/2018