



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00810

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

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

(71) Solicitant:
• 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.Cc 6, 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, SC.I, AP.30,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU ȘI CATALIZATOR PENTRU OBTINEREA
ESTERILOR METILICI AI ACIZILOR GRAȘI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator, un procedeu de obținere și la utilizarea catalizatorului pentru obținerea unor esteri metilici ai acizilor grași. Catalizatorul conform invenției conține, în procente masice, 27,3...29,9% metoxid gliceroxid de calciu, 42,1...46,7% metoxid gliceroxid de calciu sililat, 23,1...25,1% trietilamină clorhidrat, este insolubil în apă și solvenți organici. Procedeu conform invenției cuprinde tratarea oxidului de calciu cu metanol într-un raport molar de 1:4, urmată

de tratarea amestecului cu glicerină la o temperatură de 65...70°C, timp de 60 min, se îndepărtează metanolul din masa de reacție, care apoi se tratează cu trietanolamină și trietilclorsilan, la temperatura ambiantă, timp de 60...120 min, suspensia rezultată fiind filtrată și supusă uscării. Catalizatorul este utilizat pentru obținerea unui combustibil de tip biodiesel.

Revendicări: 6



PROCEDEU SI CATALIZATOR PENTRU OBTINEREA ESTERILOR METILICI AI ACIZILOR GRASI

Inventia se refera la un procedeu si catalizator pentru obtinerea esterilor metilici ai acizilor grasi, prin procesarea pe cale chimica a grasimilor cu continut de acizi grasi liberi, in vederea utilizarii acestora drept biocarburanti diesel cunoscuti si sub denumirea de biodiesel, intermediari pentru biocombustibili sintetici pentru aviatie, sau solventi ecologici.

Se cunosc numeroase procedee de obtinere a esterilor alchilici ai acizilor grasi, prin esterificarea acizilor grasi liberi si/sau transesterificarea trigliceridelor continute in materiile grase de origine vegetala sau animala, cu un alcool inferior, de preferinta metanol, in prezenta unor sisteme catalitice omogene de tip acid, alcalin, sau heterogene.

US Patent 6.642.399 descrie un procedeu intr-o singura faza lichida pentru esterificarea unui amestec de acizi grasi si trigliceride, care cuprinde: (a) realizarea unei solutii formate din acizi grasi, trigliceride, un alcool, un catalizator acid de tipul acidului sulfuric si un cosolvent, la o temperatura mai mica decat punctul de fierbere al solutiei, alcoolul mentionat fiind selectat dintre metanol, etanol si amestecuri ale acestora, iar raportul molar dintre alcool si trigliceride, plus o treime din acizii grasi fiind in intervalul de la 15:1 la 35:1, cosolventul fiind intr-o cantitate suficienta pentru formarea unei faze lichide unice; (b) mentinerea solutiei pentru o perioada de timp necesara realizarii esterificarii acizilor grasi, catalizata de acid; (c) neutralizarea catalizatorului acid si adaugarea unei catalizator bazic de tipul hidroxidului de sodiu sau de potasiu, pentru transesterificarea trigliceridelor si (d), dupa o perioada de timp, separarea esterilor din respectiva solutie.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de necesitatea neutralizarii catalizatorului acid, de indepartarea cosolventului prin distilare si de utilizarea unor cantitati apreciabile de ape acide pentru purificarea esterilor alchilici bruti.

US Patent 6.399.800 descrie o metoda de producere a esterilor alchilici ai acizilor grasi din grasimi, care cuprinde: (a) saponificarea grasimilor cu un hidroxid alcalin de tipul hidroxidului de sodiu sau de potasiu, (b) eliminarea apei din grasimea saponificata pana la un continut de 0-10% apa, (c) esterificarea grasimii saponificate dezhidratate, cu un alcool si un catalizator acid anorganic de tipul acidului sulfuric, pentru a forma esteri alchilici ai acizilor grasi, raportul molar intre acizii grasi:alcool:catalizatorul acid fiind de 1:30:2,5, si (d) recuperarea esterilor alchilici ai acizilor grasi.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de utilizarea unor cantitati mari de hidroxid alcalin pentru saponificare si a unor cantitati mari de acid anorganic, pentru

neutralizare/esterificare, ceea ce determina obtinerea unor cantitati mari de saruri anorganice ca produse secundare si implicit a apelor reziduale.

US Patent 8.440.847 descrie o metoda de conversie a acizilor grasi liberi (FFA) din uleiuri, in esteri metilici, la presiune atmosferica, avand urmatoarele etape: esterificarea FFA folosind un catalizator acid bland, de tipul acidului p-toluensulfonic, a unei rasini ionice sau a combinatiilor acestora, dizolvat într-un alcool; separarea excesului de alcool, a catalizatorului acid, a apei, glicerinei, sapunului si a altor impurități solubile non-lipidice din intermediarul obtinut in etapa (a); neutralizarea uleiul in etapa (b); uscarea uleiul din etapa (c); și transesterificarea uleiul in etapa (d) cu ajutorul unui catalizator alcalin de tipul hidroxidului de sodiu sau potasiu si a unui alcool.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de operatiile laborioase de purificari atat dupa etapa de esterificare a FFA cat si dupa cea de transesterificare, datorita prezentei sapunurilor alcaline in esterii alchilici bruti.

WO Patent 2011033346 descrie un procedeu de conversie a grasimilor cu continut ridicat de acizi grasi liberi, (FFA=20-85%) in biodiesel, care cuprinde: (a) asigurarea materiilor grase ce contin 20-85% FFA, fara pretratare sau purificare; (b) esterificarea materiilor grase cu alcoolii inferiori, in prezenta unor catalizatori acizi heterogeni de tip rasina macroreticulata sau gel (ex. Tulsion-42 sau Indion-130); (c) incalzirea reactantilor din etapa (b), la temperaturi de 55-65°C, cu agitare mecanica o perioada de 8-10 ore pentru a se obtine ulei cu esteri; (d) transesterificarea uleiului rezultat din etapa (c) in prezenta metanolului si 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 ore la 55-70°C; (e) separarea produsului obtinut in etapa (d) in biodiesel si glicerina, urmata de recuperarea metanolului; (f) spălarea biodieselului cu apa calda, urmata de uscarea, pentru a se obtine in final biodiesel.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de purificarea biodieselului brut prin spalare cu apa calda, datorita apelor reziduale rezultate si de impurificarea glicerinei brute rezultate ca produs secundar cu sapunuri alcaline.

US Patent 7.700.793 descrie o metoda de producere a unui ester dintr-o materie grasa, care cuprinde: amestecarea materiei grase cu un alcool si cu un cosolvent de tipul tetrahidrofuranului; contactarea amestecului cu un prim catalizator solid insolubil, continand grupe acide de tipul unei rasini schimbatoare de cationi, la presiuni de 50-5000 kPa, preferabil 1000-5000 kPa, pentru a produce un amestec initial de reactie in care 90-99% din acizii grasi liberi au fost convertiti in esteri; contactarea amestecului de reactie initial, dupa indepartarea prealabila a apei din sistem, cu un al doilea catalizator solid insolubil continand grupe bazice,

de tipul unei rasini schimbatoare de anioni, la presiuni de 50-5000 kPa, preferabil 1000-5000 kPa, pentru a produce un amestec de reacție final, pe baza de esteri alchilici ai acizilor grasi. Similar, sunt prezentate metode pentru obtinerea esterilor alchilici prin esterificarea acizilor grasi liberi si respectiv prin transesterificarea trigliceridelor.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de conducerea reactiilor de esterificare si/sau transesterificare la presiune, ceea ce implica cheltuieli substantiale de investitii in utilaje si de utilizarea unui cosolvent care necesita consum energetic pentru indepartarea din sistem prin distilare.

US Patent 5.525.126 descrie un procedeu de producere a esterilor alchilici din materii grase continand cel puțin 40% acizi grasi liberi, utilizand un singur tip de catalizator heterogen, fara a se produce sapun, contine: amestecarea materiei grase cu un alcool si un catalizator format dintr-un amestec de acetat de calciu si acetat de bariu in raport de 3:1, incalzirea amestecului de reactie la 200-220°C si o presiune de cel puțin 400 psi.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de conducerea reactiilor la temperatura mare si presiune foarte ridicata, tehnologia fiind astfel neeconomica.

WO Patent 2013054306 descrie un procedeu de producere a esterilor, în special a biodieselului, procedeu care cuprinde contactarea grasimilor cu continut de trigliceride si acizi grasi liberi in proportie de 0,1-99%, preferabil între 1-30%, cu un alcool inferior, in particular metanol si cu un catalizator heterogen, din grupa 4 silicat, de preferinta titanosilicat cu mai puțin de 3 % (greut.) Na, respectiv 3% (greut.) K. Catalizatorul contine si un promotor selectat dintre cationi, anioni si/sau compusi organici sau combinatii ale acestora. Procesul de transesterificare are loc la temperaturi de 40-400°C, preferabil între 120-230°C.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de conducerea reactiilor la temperaturi ridicate, care necesita consumuri energetice mari.

Se cunosc numeroare procedee de prepararea a catalizatorilor heterogeni in vederea utilizarii acestora in procese de esterificare a acizilor grasi liberi sau in procese de transesterificare a trigliceridelor acizilor grasi.

US patent 8,445,400 descrie un nou catalizator acid solid de tip heterogen, bazat pe glicerina, avand urmatoarele caracteristici: formula moleculara $CH_{0.53-0.87} S_{0.015-0.03} O_{0.035-0.51}$; densitate acida în intervalul de 1.6-4.6 mmol / g; suprafata specifica de 2 - 12,6 m² / g; e insolubil în apa si solventi organici de tipul cloroform, hexan, piridina și N,N-dimetil-formamida; e reutilizabil. Procedeul de obtinere a acestui catalizator cuprinde carbonizarea partiala simultana cu 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 perioada de timp pana

amestecul de reactie devine pulbere neagra, racirea acesteia la o temperatură de 20-30°C si spalare cu apa calda pana la pH neutru, urmata de uscarea produsului, la o temperatura de 110-130°C. Un procedeu de esterificare a acizilor grasi liberi, din grasimile de origine vegetala sau animala, continand 3-85% (FFA), utilizeaza catalizatorul heterogen acid solid bazat pe glicerina mai sus prezentat si un alcool, la rapoarte molare acizi grasi-alcool variind in intervalul de la 1:1 la 1:30, la temperaturi de 35-90°C si perioade de 1-12 ore. Conversiile variaza in intervalul 45-99%.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de conducerea reactiilor la temperaturi de 200-300°C, care necesita consumuri energetice mari.

US patent 2010130769 descrie un catalizator heterogen de transesterificare format din: carbonat de calciu in proportie de 70-95% (in greut.), oxid de calciu in proportie de 5-25% (in greut.), si hidroxid de calciu in proportie de 5-25% (in greut.), o metoda de preparare a acestui catalizator, prin calcinarea calcarului cu un continut de minim 95% carbonat de calciu, la 600°C, in aer cel mult 2 ore, si o metoda de producere a esterilor acizilor grasi si a glicerinei, prin contactarea trigliceridelor cu un alcool inferior si catalizatorul heterogen anterior prezentat, rezultand in urma procesului de transesterificare un amestec format din biodiesel, alcool si glicerina. Transesterificarea are loc la temperaturi de 50-150°C, rezultate bune fiind obtinute la 85°C si un raport gravimetric trigliceride:metanol de 50:50.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de necesitatea conducerii transesterificarii la presiune si cu exces mare de metanol, pentru a se obtine conversii satisfacatoare.

WO patent 2010113011 descrie o compozitie de catalizator pentru obtinerea biodieselului, pe baza de oxid de calciu, din deseuri naturale calcinate, formate din cochilii de scoici si coji de oua in rapoarte care variaza de la 90:10 pana la 10:90, catalizatorul avand suprafat specifica de 50 - 200 m²/g. Procedeul de obtinere a compozitiei de catalizator mai sus mentionate cuprinde: a) spalarea si uscarea cochiliilor de scoici, urmata de macinare si de cernere; b) calcinarea acestora; c) spalarea si uscarea cojilor de oua, urmata de macinare si de cernere; b) calcinarea acestora; e) macinarea fina si omogenizarea compozitiei formate din cochilii de scoici si coji de oua; f) calcinarea materialului dupa amestecare cu alti ingrediente (ex. oxid de aluminiu) si transformare in granule prin extrudare, într-un cuptor la temperaturi de 750-1000°C, timp de 3-12 ore. Procedeul de producere a biodieselului prin reactia dintre trigliceride continand 0-5% acizi grasi liberi si 10-10000 ppm apa impreuna cu un alcool in prezenta catalizatorului mai sus prezentat, este condus la presiuni variind intre presiunea atmosferica si 90 bar, preferabil intre 3 si 15 bar, cu rapoarte molare intre alcool:ulei in intervalul 20:1, preferabil 5:1.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de conducerea transesterificarii la presiune.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este simplificarea procedeeului, prin producerea si utilizarea unor catalizatori heterogeni, la presiune atmosferica, facand posibila utilizarea unor materii grase cu continut ridicat de acizi grasi liberi, de calitate inferioara sau recuperate din deseuri.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca, in prima etapa grasimile, alese dintre uleiul microalgal, de rapita, camelina, soia, floarea soarelui, sofranel, in, canepa, bumbac, arahide, dovleac, germeni de porumb, cocos, samburi de palmier, ricin, masline, ulei microalgal, unt de cacao, untura de porc, de peste, grasimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, in stare naturala (brute), purificate sau recuperate din deseuri, se trateaza cu metanol in proportie de 0,308-0,566% in greutate fata de grasime si cu catalizator solid superacid proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, avand raportul $\text{Ti:La} = 30:1$, in proportie de 0,04-0,055% in greutate fata de grasime, la temperaturi de $68 \pm 2^\circ\text{C}$, apa rezultata din reactia de esterificare a acizilor grasi se separa de metanol intr-o coloana de rectificare fiind indepartata, iar metanolul este recirculat, pana cand indicele de aciditate al masei de reactie scade sub valoarea de 2 mg KOH/g, apoi se indeparteaza catalizatorul solid superacid prin filtrare, putand fi reutilizat, iar filtratul se trateaza in cadrul etapei urmatoare 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% trietilamina clorhidrat, 2,3-3,6% alti compusi, are formula moleculara: $\text{CH}_{2,464-2,535}\text{O}_{0,428-0,528}\text{N}_{0,031-0,043}\text{Cl}_{0,031-0,043}\text{Ca}_{0,105-0,129}\text{Si}_{0,064-0,073}$, insolubil in apa si solventi organici de tipul hidrocarburi, diclormetan, cloroform, tetracolorura de carbon, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfoxid si reutilizabil, catalizatorul bazic heterogen fiind obtinut printr-un procedeu prin care, oxidul de calciu se trateaza cu metanol in raport molar de 1:4, la temperatura de 65°C timp de 60 minute, amestecul se trateaza cu glicerina proaspata sau glicerina bruta, produs secundar rezultat din proces, in raport molar de 1:1 fata de oxidul de calciu, la temperaturi de $65-70^\circ\text{C}$ timp de 60 minute, se indeparteaza prin distilare metanolul din masa de reactie, care se trateaza cu un solvent, ales dintre tetrahidrofuran, benzen, diclormetan, proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, in proportie de 536-625% in greutate fata de oxidul de calciu, cu trietanolamina in raport molar de 1:2 fata de oxidul de calciu, si cu trialchilclorsilan, de tipul trimetilclorsilanului sau al *t*-butil-dimetilclorsilanului, in raport molar de 1:2 fata de oxidul de calciu, la temperatura ambianta, timp de 60-120 minute, suspensia rezultata se filtreaza sau centrifugheaza, se spala pe filtru cu solvent si se indeparteaza solventul din turta de catalizator, prin uscare cu

recuperare de solvent, catalizatorul bazic heterogen fiind proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, in proportie de 0,05-0,06% in greutate fata de grasime, la temperaturi de $67\pm 2^{\circ}\text{C}$, timp de 60-90 minute, se indeparteaza catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separa prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grasi, care se trateaza in continuare cu catalizatorul bazic heterogen anterior separat, la temperaturi de $67\pm 2^{\circ}\text{C}$, timp de 60-90 minute, se indeparteaza catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, iar excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid, se separa prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grasi, care in final se filtreaza printr-un strat filtrant anorganic, selectat dintre bentonita tratata acid, diatomita, carbune activat si silicagel de tip Kieselgel 60 GF254, bentonita, carbune activat si bentonita, cu mentiunea ca in cazul grasimilor cu indicele de aciditate mai mic de 2 mg KOH/g si continutul de apa mai mic de 0,1%, se poate renunta la prima etapa, de esterificare a acizilor grasi liberi cu catalizator solid superacid.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- realizeaza un procedeu economic viabil, prin utilizarea unor materii grase ieftine, cu continut ridicat de acizi grasi liberi, de calitate inferioara sau recuperate din deseuri;
- produce si utilizeaza in proces catalizatori heterogeni, care se indeparteaza usor prin filtrare, fara a necesita operatii suplimentare de purificare a esterilor metilici;
- realizeaza utilizarea partiala a glicerinei brute, produs secundar rezultat din proces, la obtinerea catalizatorilor heterogeni pentru etapa de transesterificare;
- produce si utilizeaza in etapa de transesterificare catalizatori heterogeni cu caracter amfifilic, care faciliteaza contactarea reactantului hidrofob (trigliceridele) cu cel hidrofil (metanolul), fiind in acelasi timp usor de manipulat, datorita rezistentei in prezenta umiditatii si a dioxidului de carbon;
- asigura consumuri reduse de materii prime si posibilitatea reutilizarii catalizatorilor si a produselor secundare, contribuind la reducerea costurilor de fabricatie;
- asigura consumuri energetice reduse, prin conducerea operatiilor tehnologice la temperaturi relativ scazute;
- nu necesita investitii costisitoare, datorita conducerii procesului la presiune atmosferica.

Se dau in continuare 10 exemple de realizare a inventiei:

EXEMPLUL 1

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric, condensator racitor asamblat cu un balon

colector pentru distilat, se introduc 257 g metanol 99,8% si 112 g oxid de calciu 99,9%. Se porneste agitarea si incalzirea, mentinandu-se amestecul la 65°C timp de 60 de minute. Se introduc peste amestecul din vas 185 g glicerina 99,5%, mentinandu-se amestecul la 65-70°C timp de 60 de minute. Se indeparteaza prin distilare metanolul din masa de reactie, peste care se introduc sub agitare 600 g benzen si 102 g trietilamina 99,5%. Se introduc apoi in portiuni mici sub agitare 110 g trimetilclorsilan 99%. Reactia este usor exoterma. Se mentine sub agitare masa de reactie timp de 60 minute. Se filtreaza suspensia se spala pe filtru cu 100 g benzen si se recupereaza benzenul din turta de produs, prin uscare. Rezulta 528 g catalizator bazic heterogen cu formula moleculara: $\text{CH}_{2,532}\text{O}_{0,521}\text{N}_{0,043}\text{Cl}_{0,043}\text{Ca}_{0,128}\text{Si}_{0,073}$, compus din 29,9% metoxid gliceroxid 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, $[\text{H}_3\text{C-O-Ca-O-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-Si(CH}_3)_3]$, 25,1% trietilamina clorhidrat $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N.HCl}]$, si 2,3% alti compusi.

EXEMPLUL 2

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru si baie de ulei incalzita electric, avand balonul asamblat cu o coloana de rectificare cu umplutura structurata, alimentata median cu vapori de apa-metanol, cuplata la partea superioara cu un distribuitor de reflux, termometru, condensator si balon colector metanol, iar la partea inferioara cu un balon colector distilat apos, se introduc in balonul cu 4 gaturi 1000 g ulei microalgal, cu indicele de saponificare 196,52 mg KOH/g, indicele de aciditate de 78,61 mg KOH/g, si 0,09% apa, care se trateaza cu 448 g metanol si 50 g catalizator solid superacid de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, avand raportul Ti:La =30:1 si numarul de centrii activi = 0,91 meq/g. Se porneste agitarea si se incalzeste amestecul din balon la $68\pm 2^\circ\text{C}$. Vaporii de metanol cu apa rezultati, alimenteaza coloana de rectificare. Se regleaza ratia de reflux astfel incat temperatura vaporilor din varful coloanei sa se mentina la $65\pm 0,2^\circ\text{C}$. Metanolul colectat in balon este reintrodus in balonul cu 4 gaturi iar apa separata in balonul colector inferior se indeparteaza. Se mentine agitarea si incalzirea cca. 6 ore, pana nu mai separa apa, iar indicele de aciditate al masei de reactie scade la valoarea de 1,87 mg KOH/g. Se indeparteaza catalizatorul superacid prin filtrare, urmand a fi utilizat la sarjele ulterioare, iar filtratul se transvazeaza intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, condensator si baie de ulei incalzita electric. Se introduc peste filtratul din balon, 50 g catalizator bazic heterogen obtinut conform exemplului 1 si se porneste agitarea si incalzirea. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67\pm 2^\circ\text{C}$ timp de 60 minute. apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 218 g glicerina 26,23%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se reintroduc in

balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67\pm 2^{\circ}\text{C}$ timp de 60 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid. Se separa prin decantare 8 g glicerina bruta 95,43%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se filtreaza printr-un strat filtrant de bentonita tratata acid. Se obtin 949 g esterii metilici ai acizilor grasi cu compozitia in acizi grasi conform tabelului 1 si caracteristicile conform tabelului 2.

EXEMPLUL 3

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric, condensator racitor asamblat cu un balon colector pentru distilat, se introduc 259 g distilat metanolic recuperat de la sarje conform exemplului 1 si 112 g oxid de calciu 99,9%. Se porneste agitarea si incalzirea, mentinandu-se amestecul la 65°C timp de 60 de minute. Se introduc peste amestecul din vas 193 g glicerina bruta de concentratie 95,43%, recuperata de la sarje conform exemplului 2, mentinandu-se amestecul la $65-70^{\circ}\text{C}$ timp de 60 de minute. Se indeparteaza prin distilare metanolul din masa de reactie, peste care se introduc sub agitare 500 g tetrahidrofuran si 102 g trietilamina. Se introduc apoi in portiuni mici sub agitare 110 g trimetilclorsilan. Reactia este usor exoterma. Se mentine sub agitare masa de reactie timp de 60 minute. Se centrifugheaza suspensia, se spala turta cu 100 g tetrahidrofuran si se recupereaza tetrahidrofuranul din turta de produs, prin uscare. Rezulta 534 g catalizator bazic heterogen cu formula moleculara: $\text{CH}_{2,535}\text{O}_{0,528}\text{N}_{0,043}\text{Cl}_{0,043}\text{Ca}_{0,129}\text{Si}_{0,072}$, compus din 29,5% metoxid gliceroxid de calciu [$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$] 42,1% metoxid gliceroxid de calciu sililat [$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 24,8% trietilamina clorhidrat [$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$], si 3,6% alti compusi.

EXEMPLUL 4

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric, condensator racitor asamblat cu un balon colector pentru distilat, se introduc 257 g metanol si 112 g oxid de calciu. Se porneste agitarea si incalzirea, mentinandu-se amestecul la 65°C timp de 60 de minute. Se introduc peste amestecul din vas 185 g glicerina, mentinandu-se amestecul la $65-70^{\circ}\text{C}$ timp de 60 de minute. Se indeparteaza prin distilare metanolul din masa de reactie, peste care se introduc sub agitare 700 g diclormetan, proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare si 102 g trietilamina. Se introduc apoi in portiuni mici sub agitare 155 g *t*-butil-dimetilclorsilan 97%. Reactia este usor exoterma. Se mentine sub agitare masa de reactie timp de 120 minute. Se filtreaza suspensia

se spala pe filtru cu 100 g diclormetan si se recupereaza diclormetanul din turta de produs, prin uscare. Rezulta 571 g catalizator bazic heterogen cu formula moleculara: $\text{CH}_{2,464}\text{O}_{0,428}\text{N}_{0,031}\text{Cl}_{0,031}\text{Ca}_{0,105}\text{Si}_{0,064}$, compus din 27,3% metoxid gliceroxid de calciu [$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$], 46,7% metoxid gliceroxid de calciu sililat [$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_9)$], 23,1% trietilamina clorhidrat [$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}.\text{HCl}$], si 2,9% alti compusi.

EXEMPLUL 5

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru si baie de ulei incalzita electric, avand balonul asamblat cu o coloana de rectificare cu umplutura structurata, alimentata median cu vapori de apa-metanol, cuplata la partea superioara cu un distribuitor de reflux, termometru, condensator si balon colector metanol, iar la partea inferioara cu un balon colector distilat apos, se introduc in balonul cu 4 gaturi 1000 g ulei microalgal, cu indicele de saponificare 198,65 mg KOH/g, indicele de aciditate de 121,32 mg KOH/g, si 0,25% apa, care se trateaza cu 566 g metanol recuperat de la sarje conform exemplului 2 si 55 g catalizator solid superacid de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$, recuperat de la sarje conform exemplului 2. Se porneste agitarea si se incalzeste amestecul din balon la $68\pm 2^\circ\text{C}$. Vaporii de metanol cu apa rezultati, alimenteaza coloana de rectificare. Se regleaza ratia de reflux astfel incat temperatura vaporilor din varful coloanei sa se mentina la $65\pm 0,2^\circ\text{C}$. Metanolul colectat in balon este reintrodus in balonul cu 4 gaturi iar apa separata in balonul colector inferior se indeparteaza. Se mentine agitarea si incalzirea cca. 7 ore, pana nu mai separa apa, iar indicele de aciditate scade la valoarea de 1,28 mg KOH/g. Se indeparteaza catalizatorul superacid prin filtrare, iar filtratul se transvazeaza intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, condensator si baie de ulei incalzita electric. Se introduc peste filtratul din balon 55 g catalizator bazic heterogen obtinut conform exemplului 3 si se porneste agitarea si incalzirea. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67\pm 2^\circ\text{C}$ timp de 90 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa cu o centrifuga de tip lichid-lichid 249 g glicerina 15,23%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se reintroduc in balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67\pm 2^\circ\text{C}$ timp de 60 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid. Se separa cu o centrifuga de tip lichid-lichid 4 g glicerina 96,22%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se filtreaza printr-un strat filtrant de diatomita. Se obtin 942 g esterii metilici ai acizilor grasi cu compozitia in acizi grasi conform tabelului 1 si caracteristicile conform tabelului 2.

EXEMPLUL 6

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru si baie de ulei incalzita electric, avand balonul asamblat cu o coloana de rectificare cu umplutura structurata, alimentata median cu vapori de apa-metanol, cuplata la partea superioara cu un distribuitor de reflux, termometru, condensator si balon colector metanol, iar la partea inferioara cu un balon colector distilat apos, se introduc in balonul cu 4 gaturi 1000 g ulei rezidual colectat din unitati de alimentatie publica, cu indicele de saponificare 187,25 mg KOH/g, indicele de aciditate de 15,67 mg KOH/g, si 0,17% apa, care se trateaza cu 374 g metanol si 40 g catalizator solid superacid de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, avand raportul Ti:La =30:1 si numarul de centrii activi = 0,91 meq/g. Se porneste agitarea si se incalzeste amestecul din balon la $68\pm 2^\circ\text{C}$. Vaporii de metanol cu apa rezultati, alimenteaza coloana de rectificare. Se regleaza ratia de reflux astfel incat temperatura vaporilor din varful coloanei sa se mentina la $65\pm 0,2^\circ\text{C}$. Metanolul colectat in balon este reintrodus in balonul cu 4 gaturi iar apa separata in balonul colector se indeparteaza. Se mentine agitarea si incalzirea cca. 7 ore, pana nu mai separa apa, iar indicele de aciditate scade la valoarea de 1,54 mg KOH/g. Se indeparteaza catalizatorul superacid prin filtrare, iar filtratul se transvazeaza intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, condensator si baie de ulei incalzita electric. Se introduc peste filtratul din balon 50 g catalizator bazic heterogen obtinut conform exemplului 4 si se porneste agitarea si incalzirea. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67\pm 2^\circ\text{C}$ timp de 60 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin centrifugare. Se separa prin decantare 220 g glicerina 35,43%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se reintroduc in balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67\pm 2^\circ\text{C}$ timp de 60 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid. Se separa prin decantare 14 g glicerina 95,83%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se filtreaza printr-un strat filtrant de carbune activat si silicagel de tip Kieselgel 60 GF254. Se obtin 939 g esterii metilici ai acizilor grasi cu compozitia in acizi grasi conform tabelului 1 si caracteristicile conform tabelului 2.

EXEMPLUL 7

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric si condensator se introduc 1000 g ulei de rapita, cu indicele de saponificare 179,89 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,33 mg KOH/g, si 0,04% apa, impreuna cu 308 g metanol si 50 g catalizator bazic heterogen obtinut

conform exemplului 1. Se porneste agitarea si incalzirea. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67\pm 2^{\circ}\text{C}$ timp de 90 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 188 g glicerina 42,53%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se reintroduc in balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67\pm 2^{\circ}\text{C}$ timp de 60 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid. Se separa prin decantare 16 g glicerina 96,13%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se filtreaza printr-un strat filtrant de carbune activat si bentonita. Se obtin 953 g esterii metilici ai acizilor grasi cu compozitia in acizi grasi conform tabelului 1 si caracteristicile conform tabelului 2.

EXEMPLUL 8

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric si condensator se introduc 1000 g ulei de camelina, cu indicele de saponificare 188,45 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,87 mg KOH/g, si 0,09% apa, impreuna cu 430 g metanol si 60 g catalizator bazic heterogen preparat conform exemplului 4, recuperat de la sarjele anterioare. Se porneste agitarea si incalzirea. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67\pm 2^{\circ}\text{C}$ timp de 60 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 290 g glicerina 28,56%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se reintroduc in balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67\pm 2^{\circ}\text{C}$ timp de 90 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid. Se separa prin decantare 18 g glicerina 95,99%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se filtreaza printr-un strat filtrant de bentonita. Se obtin 959 g esterii metilici ai acizilor grasi cu compozitia in acizi grasi conform tabelului 1 si caracteristicile conform tabelului 2.

EXEMPLUL 9

Se respecta procedeul descris in exemplul 2, 5 sau 6, inlocuindu-se uleiul microalgal sau uleiul rezidual, cu uleiuri de rapita, soia, floarea soarelui, camelina, sofranel, in, cînepa, bumbac, arahide, dovleac, germeni de porumb, cocos, samburi de palmier, ricin, masline, unt de cacao, untura de porc, de peste, grasimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, in stare naturala (brute), purificate sau recuperate din deseuri, avand indicele de aciditate mai mare de 2 mg KOH/g. Randamentele si caracteristicile produselor astfel obtinute, se incadreaza in limitele valorilor prezentate in exemplele de mai sus.

EXEMPLUL 10

Se respecta procedeul descris in exemplul 7, sau 8, inlocuindu-se uleiul de rapita sau de camelina, cu uleiuri de soia, floarea soarelui, sofranel, in, cînepa, bumbac, arahide, dovleac, germeni de porumb, cocos, samburi de palmier, ricin, masline, ulei microalgal, unt de cacao, untura de porc, de peste, grasimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, in stare naturala (brute), purificate sau recuperate din deseuri, avand indicele de aciditate mai mic de 2 mg KOH/g si continutul de apa mai mic de 0,1%. Randamentele si caracteristicile produselor astfel obtinute, se incadreaza in limitele valorilor prezentate in exemplele de mai sus.

Tabelul 1. Compozitia in acizi grasi a esterilor metilici ai acizilor grasi

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

05-11-2013

Tabelul 2. Caracteristicile esterilor metilici ai acizilor grasi

Nr.	Caracteristici	Ex.2	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
1.	Continut de ester metilici, % (gr.)	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.	Continut de apa, % (mg/kg)	125	112	154	117	142
5.	Continut de metanol, % (gr.)	0,10	0,12	0,11	0,14	0,19
6.	Continut de monogliceride, % (gr.)	0,67	0,59	0,55	0,62	0,56
7.	Continut de digliceride, % (gr.)	0,14	0,17	0,11	0,14	0,18
8.	Continut de trigliceride, % (gr.)	0,17	0,13	0,18	0,15	0,18
9.	Continut de glicerina libera, % (gr.)	0,010	0,012	0,015	0,015	0,010
10.	Continut metale (Ca+Mg), mg/kg	3,43	2,76	3,92	2,95	2,69

REVENDICARI

1. Procedeu pentru obtinerea esterilor metilici ai acizilor grasi, prin procesarea pe cale chimica a grasimilor cu continut de acizi grasi liberi, in mai multe etape, **caracterizat prin aceea ca** in prima etapa, grasimile se trateaza cu metanol in proportie de 0,308-0,566% in greutate fata de grasime si cu catalizator solid superacid proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, de tipul $SO_4^{2-}/TiO_2-La_2O_3$, avand raportul Ti:La =30:1, in proportie de 4-5,5% in greutate fata de grasime, la temperaturi de $68\pm 2^\circ C$, apa rezultata din reactia de esterificare a acizilor grasi se separa de metanol intr-o coloana de rectificare fiind indepartata, iar metanolul este recirculat, pana cand indicele de aciditate al masei de reactie scade sub valoarea de 2 mg KOH/g, apoi se indeparteaza catalizatorul solid superacid prin filtrare, putand fi reutilizat, iar filtratul se trateaza in cadrul etapei urmatoare cu un catalizator bazic heterogen, proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, in proportie de 5-6% in greutate fata de grasime, la temperaturi de $67\pm 2^\circ C$, timp de 60-90 minute, se indeparteaza catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separa prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grasi, care se trateaza in continuare cu catalizatorul bazic heterogen anterior separat, la temperaturi de $67\pm 2^\circ C$, timp de 60-90 minute, se indeparteaza catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, iar excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid, se separa prin decantare sau centrifugare glicerina de esterii metilici ai acizilor grasi, care in final se filtreaza printr-un strat filtrant anorganic.

2. Catalizator bazic heterogen pentru obtinerea esterilor metilici ai acizilor grasi prin procesarea pe cale chimica a grasimilor, **caracterizat prin aceea ca** este constituit din 27,3-29,9% metoxid gliceroxid de calciu, 42,1-46,7% metoxid gliceroxid de calciu sililat, 23,1-25,1% trietilamina clorhidrat, 2,3-3,6% alti compusi, are formula moleculara: $CH_{2,464-2,535}O_{0,428-0,528}N_{0,031-0,043}Cl_{0,031-0,043}Ca_{0,105-0,129}Si_{0,064-0,073}$, e insolubil in apa si solventi organici de tipul hidrocarburi, diclormetan, cloroform, tetraclorura de carbon, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfoxid si e reutilizabil.

3. Procedeu pentru obtinerea catalizatorului bazic heterogen, **caracterizat prin aceea ca** oxidul de calciu se trateaza cu metanol in raport molar de 1:4, la temperatura de $65^\circ C$ timp de 60 minute, amestecul se trateaza cu glicerina proaspata, sau glicerina bruta, produs secundar rezultat din proces, in raport molar de 1:1 fata de oxidul de calciu, la temperaturi de $65-70^\circ C$ timp de 60 minute, se indeparteaza prin distilare metanolul din masa de reactie, care se trateaza cu un solvent in proportie de 536-625% in greutate fata de oxidul de calciu, cu trietanolamina in raport molar de 1:2 fata de oxidul de calciu, si cu trialchilclorsilan in raport molar de 1:2 fata de oxidul de calciu, la temperatura ambianta, timp de 60-120 minute,

suspensia rezultata se filtreaza sau centrifugheaza, se spala pe filtru cu solvent si se indeparteaza solventul din turta de catalizator, prin uscare cu recuperare de solvent.

4. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** grasimile sunt alese dintre uleiul microalgal, de rapita, camelina, soia, floarea soarelui, sofranel, in, canepa, bumbac, arahide, dovleac, germeni de porumb, cocos, samburi de palmier, ricin, masline, ulei microalgal, unt de cacao, untura de porc, de peste, grasimi de ecarisaj, seu de bovine, de ovine, ca atare sau amestecuri ale acestora, in stare naturala (brute), purificate sau recuperate din deseuri, iar strat filtrant anorganic este selectat dintre bentonita tratata acid, diatomita, carbune activat si silicagel de tip Kieselgel 60 GF254, bentonita, carbune activat si bentonita.

5. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** in cazul grasimilor cu indicele de aciditate mai mic de 2 mg KOH/g si continutul de apa mai mic de 0,1%, se poate renunta la prima etapa, de esterificare a acizilor grasi liberi cu catalizator solid superacid.

6. Procedeu conform revendicarii 3, **caracterizat prin aceea ca** solventul este ales dintre tetrahidrofuran, benzen, diclormetan, proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, iar trialchilclorsilanul este de tipul trimetilclorsilanului sau al *t*-butil-dimetilclorsilanului.