



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00440**

(22) Data de depozit: **13/06/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/04/2018** BOPI nr. **4/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2015 BOPI nr. **12/2015**

(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;**

• **OPRESCU ELENA EMILIA,
ALEEA PROFESORILOR NR.6, BL.37 C,
SC.C, AP.46, PLOIEȘTI, PH, RO;**
• **VASILIEVICI GABRIEL, STR.AZURULUI
NR.3, BL.114 A, SC.A, ET.8, AP.158,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RADU ELENA, CALEA GRIVIȚEI NR. 206,
BL. K, SC. E, AP. 31, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RADU ADRIAN, BD.TIMIȘOARA NR.35,
BL.OD 6, SC.5, AP.174, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 121913 B1; US 8624073 (B1);
US 2003083514 (A1)**

(54) **CATALIZATOR BAZIC HETEROGEN PENTRU OBTINEREA
ESTERILOR METILICI, PROCEDEU DE OBTINERE
AL ACESTUIA ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ESTERILOR
METILICI AI ACIZILOR GRAȘI**



RO 130749 B1

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

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

11 Este cunoscut, din brevetul **RO 121913 B1**, un biocombustibil diesel pe bază de esteri
metilici ai acizilor grași, și un procedeu de obținere a acestuia prin procesare pe cale chimică
13 a uleiurilor vegetale în mai multe etape.

De asemenea, este cunoscut, din **US 8624073 (B1)**, un procedeu pentru producerea
15 biodieselului prin transesterificare, ce cuprinde: contactarea unui ulei de origine vegetală sau
animală cu un alcool alifatic monohidroxilic cu 1 - 6 atomi de carbon, și un catalizator omogen,
17 pentru a se efectua transesterificarea în vederea obținerii unui amestec de esteri alchilici ai
acizilor grași și glicerină. Catalizatorul omogen este de tip non-bazic, non-acid, fiind un compus
19 organo-metalic cu formula: $M(OCH_3)_x$, în care M este un metal selectat din grupul: B, Na, Mg,
K, Ca, Se, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, Sn, Sb, Mo, Ag, Cd, iar x este un număr
21 întreg, 2, 3 sau 4. Procedeu prezintă unele dezavantaje legate de prețul de cost ridicat al
catalizatorului.

23 Este cunoscut, din brevetul **US 6642399 (B2)**, un procedeu într-o singură fază lichidă,
pentru esterificarea unui amestec de acizi grași și trigliceride, care cuprinde:

25 (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
27 soluției, alcoolul menționat fiind selectat dintre metanol, etanol și amestecuri ale acestora, iar
raportul molar dintre alcool și trigliceride, plus o treime din acizii grași fiind în intervalul de la
29 15:1 la 35:1, cosolventul fiind într-o cantitate suficientă pentru formarea unei faze lichide unice;

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

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

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

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

Din cererea de brevet **WO 2014033760 (A1)** este cunoscut un procedeu de preparare
39 a unui hidrotalcit sintetic, utilizând trei reziduuri industriale, deșeuri de clorură de aluminiu,
rezultate din procese având la bază reacții Friedel Craft, deșeuri cu magneziu din evaporarea
41 naturală a apei de mare sau a apelor din subsol, și o soluție de carbonat de amoniu generată
în industriile de pigmenți organici. Procesul implică prepararea precursorilor de aluminiu, și
43 îndepărtarea impurităților metalice prezente în hidroxidul de aluminiu, pregătirea precursorilor
de magneziu, amestecarea precursorilor, tratarea hidrotermică a amestecului, și adăugarea de
45 agenți de modificare a suprafeței, urmată de filtrare și uscare. Hidrotalcitul se poate utiliza ca:
47 (i) antiacid, (ii) sechestrant de halogeni, (iii) catalizator bază, sau ca suport, (iv) adsorbant
pentru tratarea apelor reziduale, (v) stabilizator pentru clorura de polivinil și (vi) agent de
ignifugare.

RO 130749 B1

Procedeul prezintă unele dezavantaje legate de temperatura ridicată necesară desfășurării procesului, ceea ce conduce la presiuni mari și, implicit, la costuri de producție semnificative. 1 3

De asemenea, din cererea de brevet **US 4698186 (A)**, se cunoaște un procedeu continuu pentru pre-esterificarea unei grăsimi sau a unui ulei, pentru reducerea conținutului de acizi grași liberi, anterior procesului de transesterificare, ce cuprinde: 5

(a) trecerea unei grăsimi brute în amestec cu metanol într-un raport molar metanol față de conținutul de acizi grași liberi din grăsimi de la aproximativ 10:1 la 50:1, la temperaturi de 55...65°C, peste un pat fix heterogen de catalizator de pre-esterificare, de tipul unei rășini acide solide, schimbătoare de anioni, care conține o matrice de polimer cu grupări de acid sulfonic, pentru a pre-esterifica acizii grași liberi, și de a reduce indicele de aciditate al grăsimilor sub valoarea de 1; 7 9 11

(b) separarea grăsimii pre-esterificate, și trecerea acesteia într-un vaporizator pentru îndepărtarea apei și a excesului de metanol. Procedeul recomandă diluarea grăsimii inițiale, înainte de pre-esterificare cu grăsimi cu conținut scăzut de acizi grași liberi sau cu esteri metilici ai acizilor grași. Procedeul prezintă unele dezavantaje legate de limitarea conținutului inițial de acizi grași liberi din grăsimi (indice de aciditate de cel mult 10). 13 15 17

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este simplificarea și eficientizarea procedeeului, prin producerea și utilizarea unor catalizatori heterogeni performanți, la presiune atmosferică, făcând posibilă utilizarea unor materii grase cu conținut ridicat de acizi grași liberi, de calitate inferioară, sau recuperate din deșeuri. 19 21

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că grăsimile, alese dintre uleiul microalgal, de rapiță, camelină, soia, floarea-soarelui, șofrănel, în, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germenii de porumb, cocos, palmier, 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, în prima etapă, se tratează cu metanol în proporție de 20...58% în greutate față de grăsimi, și cu catalizator solid superacid proaspăt sau recuperat de la șarjele anterioare, de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, în proporție de 4...6% în greutate față de grăsimi, 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 metasilicat de sodiu, hidrotalcit cu raportul atomic $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ de 2:1, având formula $[\text{Mg}^{2+}_{0,66}\text{Al}^{3+}_{0,33}(\text{OH})_2]^{0,33+} (\text{OH}^-)_{0,33} \cdot m \text{H}_2\text{O}$, sau hidrotalcit cu raportul atomic $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ de 3:1, având formula $[\text{Mg}^{2+}_{0,75}\text{Al}^{3+}_{0,25}(\text{OH})_2]^{0,25+} (\text{OH}^-)_{0,25} \cdot m \text{H}_2\text{O}$, și bentonită, hidrotalcitul fiind în proporție de 144...150% în greutate față de metasilicatul de sodiu, iar bentonita în proporție de 38% față de metasilicatul de sodiu, catalizatorul fiind reutilizabil, catalizatorul bazic heterogen fiind obținut printr-un procedeu prin care se amestecă metasilicat de sodiu pentahidrat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) cu turta de hidrotalcit cu raportul atomic $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ de 2:1, având 53,6% s.u., sau cu turta de hidrotalcit cu raportul atomic $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ de 3:1, având 53,6% s.u., în proporție de 161% în greutate față de metasilicatul de sodiu pentahidrat, cu bentonita în proporție de 21,8% în greutate față de metasilicatul de sodiu pentahidrat, și cu apa în proporție de 75% în greutate față de metasilicatul de sodiu pentahidrat, până devine o pastă care se extrudează, rezultând granule cu diametru de circa 2 mm, care se usucă la 100°C în etuvă cu vid, catalizatorul bazic heterogen fiind utilizat proaspăt sau recuperat de la șarjele anterioare, în proporție de 4...6% în greutate față de grăsimi, la temperaturi de $67 \pm 2^\circ\text{C}$, timp de 60...90 min, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separă 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45 47

RO 130749 B1

1 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
3 de 60...90 min, împreună cu metanol luat în proporție de 20...30% în greutate față de metanolul
utilizat inițial; se îndepărtează catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separă prin
5 decantare glicerina de esterii metilici ai acizilor grași, din care se îndepărtează excesul de
metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică, și apoi la vid, iar esterii metilici se filtrează
7 printr-un strat filtrant anorganic, selectat dintre bentonită, bentonită tratată acid, diatomită,
silicagel, cărbune activat și silicagel, cu mențiunea că, în cazul grăsimilor cu indicele de
9 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.

11 Invenția prezintă următoarele avantaje:

13 - furnizează un procedeu sustenabil, prin utilizarea unor materii grase ieftine, care nu
pot fi utilizate în alimentație, având un conținut ridicat de acizi grași liberi, fiind de calitate
inferioară sau recuperate din deșeuri;

15 - produce și utilizează în proces catalizatori heterogeni, care se îndepărtează ușor prin
filtrare, fără a necesita operații costisitoare de purificare a esterilor metilici ai acizilor grași;

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

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

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

23 Se dau în continuare 9 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

25 Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric,
termometru, pâlnie de picurare, condensator și baie de apă încălzită electric, se introduc 250 g
27 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și 180,06 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dizolvate în 1170 g apă distilată. Raportul atomic
 $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ este de 2:1. Peste această soluție se picură a doua soluție formată prin dizolvarea a
29 88,66 g NaOH și 73,52 g Na_2CO_3 în 520 g apă. pH-ul amestecului de reacție este menținut la
valoarea 10, timp de 30 min. Precipitatul rezultat este maturat la 60°C , timp de 2 h, după care
31 este filtrat, spălat cu apă deionizată, uscat la 110°C și calcinat la 500°C , timp de 3 h. Produsul
rezultat se suspendă în apă distilată, menținându-se sub agitare 3 h, pentru refacerea structurii
33 de hidrotalcit. Suspensia se filtrează, rezultând 184 g turtă de hidrotalcit având 53,6% s.u. și
formula $[\text{Mg}^{2+}_{0,75}\text{Al}^{3+}_{0,25}(\text{OH})_2]^{0,25+} (\text{OH}^-)_{0,25} \cdot m \text{H}_2\text{O}$.

35 Într-un malaxor se introduc 184 g turtă hidrotalcit de tip Mg:Al = 2:1, având 53,6% s.u.,
114,3 g metasilicat de sodiu pentahidrat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 86 g apă distilată și 25 g bentonită.
37 Se omogenizează amestecul până devine o pastă care se extrudează, rezultând granule cu
diametru de circa 2 mm. Granulele se usucă la etuva cu vid, la temperatura de 100°C .

Exemplul 2

39 Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric,
41 termometru, pâlnie de picurare, condensator și baie de apă încălzită electric, se introduc 250 g
Mg(NO_3)₂ · 6H₂O și 122,54 g Al(NO_3)₃ · 9H₂O, dizolvate în 1170 g apă distilată. Raportul atomic
43 $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ este de 3:1. Peste această soluție se picură a doua soluție formată prin dizolvarea a
88,66 g NaOH și 73,52 g Na_2CO_3 în 520 g apă. pH-ul amestecului de reacție este menținut la
45 valoarea 10, timp de 30 min. Precipitatul rezultat este maturat la 60°C timp de 2 h, după care
este filtrat, spălat cu apă deionizată, uscat la 110°C și calcinat la 500°C , timp de 3 h. Produsul
47 rezultat se suspendă în apă distilată, menținându-se sub agitare 3 h, pentru refacerea structurii
de hidrotalcit. Suspensia se filtrează, rezultând 170 g turtă de hidrotalcit având 51,5% s.u. și
49 formula $[\text{Mg}^{2+}_{0,75}\text{Al}^{3+}_{0,25}(\text{OH})_2]^{0,25+} (\text{OH}^-)_{0,25} \cdot m \text{H}_2\text{O}$.

RO 130749 B1

Într-un malaxor se introduc 170 g turtă hidrotalcit de tip Mg:Al= 3:1, având 51,5% s.u., 105,6 g metasilicat de sodiu pentahidrat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 79 g apă distilată și 23 g bentonită. Se omogenizează amestecul până devine o pastă care se extrudează, rezultând granule cu diametru de circa 2 mm. Granulele se usucă la etuvă cu vid, la temperatura de 100°C.

Exemplul 3

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gături, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru și baie de ulei încălzită electric, având balonul asamblat cu o coloană de rectificare cu umplutura structurată de tip Sulzer, alimentată median cu vaporii de apă-metanol rezultați din balonul cu 4 gături, coloana fiind cuplată la partea superioară cu un distribuitor de reflux, un termometru, un condensator și un balon colector metanol, iar la partea inferioară cu un balon colector distilat apos, se introduc în balonul cu 4 gături 100 g ulei microalgal, cu indicele de saponificare 203,54 mg KOH/g, indicele de aciditate de 87,54 mg KOH/g, și 0,12%) apă. Acesta se tratează cu 58 g metanol și 6 g catalizator solid superacid, de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$. Se pornește agitarea și se încălzește amestecul din balon la $68 \pm 2^\circ\text{C}$. Vaporii de metanol, cu apa rezultată din reacția de esterificare a acizilor grași liberi, alimentează coloana de rectificare. Se separă la partea superioară a coloanei o fracție metanolică, iar la cea inferioară, o fracție apoasă. Se reglează rația de reflux astfel încât temperatura vaporilor din vârful coloanei să se mențină la $65 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Frația metanolică se colectează într-un balon și este reintrodusă în balonul cu 4 gături, iar fracția apoasă, separată în balonul colector inferior, se îndepărtează. Se menține agitarea și încălzirea circa 6 h, până nu mai separă fracție apoasă în balonul inferior, iar indicele de aciditate al masei de reacție scade la valoarea de 0,91 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 gături, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, condensator și baie de ulei încălzită electric. Se introduc peste filtratul din balon 5 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 43,2 g glicerină de concentrație 22,84%, de esterii metilici ai acizilor grași bruți, care se reintroduc în balon împreună cu catalizatorul anterior separat prin filtrare, și cu 11,6 g metanol. 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 5,4 g glicerină brută de concentrație 17,6%, de esterii metilici ai acizilor grași bruți, din care se îndepărtează excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică, și apoi la vid, apoi se filtrează printr-un strat filtrant de bentonită tratată acid. Se obțin 93,9 g esteri metilici ai acizilor grași, cu compoziția în acizi grași conform tabelului 1, și caracteristicile conform tabelului 2.

Exemplul 4

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gături, 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 vaporii de apă-metanol rezultați din balonul cu 4 gături, coloana fiind cuplată la partea superioară cu un distribuitor de reflux, un termometru, un condensator și un balon colector metanol, iar la partea inferioară cu un balon colector distilat apos, se introduc în balonul cu 4 gături 100 g grăsime reziduală, recuperată din industria de prelucrare a pieilor, cu indicele de saponificare 194,21 mg KOH/g, indicele de aciditate de 9,32 mg KOH/g, și 0,15% apă. Aceasta se tratează cu 44 g metanol și 5 g catalizator solid superacid, de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, recuperat de la șarja 3. Se pornește agitarea și se încălzește amestecul din balon la $68 \pm 2^\circ\text{C}$. Vaporii de metanol, cu apa rezultată din reacția de esterificare a acizilor grași liberi, alimentează coloana de rectificare. Se separă la partea superioară a coloanei o fracție metanolică, iar la cea inferioară, o fracție apoasă. Se reglează rația de reflux

RO 130749 B1

1 astfel încât temperatura vaporilor din vârful coloanei să se mențină la $65 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Frația
metanolică se colectează într-un balon și este reintrodusă în balonul cu 4 gâturi, iar fracția
3 apoasă, separată în balonul colector inferior, se îndepărtează. Se mențin agitatea și încălzirea
circa 5 h, până nu mai separă fracție apoasă în balonul inferior, iar indicele de aciditate al masei
5 de reacție scade la valoarea de 0,82 mg KOH/g. Se îndepărtează catalizatorul superacid prin
filtrare, urmând a fi utilizat la șarjele ulterioare, iar filtratul se transvazează într-o instalație
7 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 6 g catalizator
9 bazic heterogen, obținut conform exemplului 2, și se pornesc agitatea și încălzirea. Se menține
masa de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$ timp de 50 min, apoi se îndepărtează catalizatorul prin
11 filtrare. Se separă prin decantare 37,5 g glicerină de concentrație 25,96%, de esterii metilici ai
acizilor grași bruți, care se reintroduc în balon împreună cu catalizatorul anterior separat prin
13 filtrare, și cu 8,8 g metanol. Se menține masa de reacție sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$ timp de 50 min,
apoi se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Se separă prin decantare 3,4 g glicerină brută
15 de concentrație 17,93% de esterii metilici ai acizilor grași bruți, din care se îndepărtează excesul
de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică, și apoi la vid, apoi se filtrează printr-un
17 strat filtrant de diatomită. Se obțin 94,4 g esteri metilici ai acizilor grași, cu compoziția în acizi
grași conform tabelului 1, și caracteristicile conform tabelului 2.

19 Exemplul 5

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric,
21 termometru și baie de ulei încălzită electric, având balonul asamblat cu o coloană de rectificare
cu umplutură structurată de tip Sulzer, alimentată median cu vaporii de apă-metanol rezultați
23 din balonul cu 4 gâturi, coloana fiind cuplată la partea superioară cu un distribuitor de reflux, un
termometru, un condensator și un balon colector metanol, iar la partea inferioară, cu un balon
25 colector distilat apos, se introduc în balonul cu 4 gâturi 100 g ulei rezidual colectat din unități
de alimentație publică, de tip fast food, cu indicele de saponificare 191,43 mg KOH/g, indicele
27 de aciditate de 12,25 mg KOH/g, și 0,11% apă, care se tratează cu 33 g metanol și 4 g
catalizator solid superacid, de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$. Se pornește agitatea și se încălzește amestecul
29 din balon la $68 \pm 2^\circ\text{C}$. Vaporii de metanol, cu apa rezultată din reacția de esterificare a acizilor
grași liberi, alimentează coloana de rectificare. Se separă la partea superioară a coloanei o
31 fracție metanolică, iar la cea inferioară, o fracție apoasă. Se reglează rația de reflux astfel încât
temperatura vaporilor din vârful coloanei să se mențină la $65 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Frația metanolică se
33 colectează într-un balon și este reintrodusă în balonul cu 4 gâturi, iar fracția apoasă, separată
în balonul colector inferior, se îndepărtează. Se mențin agitatea și încălzirea circa 6 h, până nu
35 mai separă apa, iar indicele de aciditate scade la valoarea de 0,85 mg KOH/g. Se îndepărtează
catalizatorul superacid prin filtrare, iar filtratul se transvazează într-o instalație formată dintr-un
37 balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, condensator și baie de ulei
încălzită electric. Se introduc peste filtratul din balon 5 g catalizator bazic heterogen, obținut
39 conform exemplului 2, și se pornesc agitatea 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 centrifugare. Se
41 separă prin decantare 24 g glicerină de concentrație 38,71%, de esterii metilici ai acizilor grași
bruți, care se reintroduc în balon împreună cu catalizatorul anterior separat prin filtrare, și cu 9,9
43 g metanol. 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 prin decantare 4,9 g glicerină brută de
45 concentrație 23,14%, de esterii metilici ai acizilor grași bruți, din care se îndepărtează excesul
de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică, și apoi la vid, iar esterii se filtrează
47 printr-un strat filtrant de cărbune activat și silicagel. Se obțin 94,7 g esteri 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 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, baie de ulei încălzită electric și condensator, se introduc 100 g ulei de camelină, cu indicele de saponificare 189,62 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,47 mg KOH/g, și 0,07% apă, împreună cu 22 g metanol recuperat de la șarjele anterioare, și 4 g catalizator bazic heterogen preparat conform exemplului 1, recuperat de la șarjele anterioare. 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 prin decantare 17 g glicerină 54,13%, de esterii metilici ai acizilor grași, care se reintroduc în balon împreună cu catalizatorul anterior separat prin filtrare, și cu 6,6 g metanol. 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 prin decantare 5 g glicerină de concentrație 17,81%, de esterii metilici ai acizilor grași bruți, din care se îndepărtează excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică, și apoi la vid, iar esterii se filtrează printr-un strat filtrant de bentonită. Se obțin 95,3 g esteri metilici ai acizilor grași, cu compoziția în acizi grași conform tabelului 1, și caracteristicile conform tabelului 2.

Exemplul 7

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, baie de ulei încălzită electric și condensator, se introduc 100 g ulei de palmier, cu indicele de saponificare 201,44 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,47 mg KOH/g, și 0,06% apă, împreună cu 20 g metanol și 4 g catalizator bazic heterogen, preparat conform exemplului 2, recuperat de la șarjele anterioare. 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 prin decantare 16,4 g glicerină 59,95%, de esterii metilici ai acizilor grași, care se reintroduc în balon împreună cu catalizatorul anterior separat prin filtrare, și cu 6 g metanol. 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 prin decantare 5,4 g glicerină de concentrație 15,83%, de esterii metilici ai acizilor grași bruți, din care se îndepărtează excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică, și apoi la vid, iar esterii se filtrează printr-un strat filtrant de silicagel. Se obțin 95,2 g esteri metilici ai acizilor grași, cu compoziția în acizi grași conform tabelului 1, și caracteristicile conform tabelului 2.

Exemplul 8

Se respectă procedeul descris în exemplul 3, 4 sau 5, înlocuindu-se uleiul microalgal, grăsimea reziduală recuperată din industria de prelucrare a pieilor, sau uleiul rezidual, colectat din unități de alimentație publică de tip fast food, cu uleiuri de rapiță, soia, floarea-soarelui, camelină, șofrănel, in, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germeni de porumb, cocos, palmier, sămburi de palmier, ricin, măsline, 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 mare de 2 mg KOH/g. Randamentele și caracteristicile produselor astfel obținute se încadrează în limitele valorilor prezentate în exemplele de mai sus.

Exemplul 9

Se respectă procedeul descris în exemplul 6 sau 7, înlocuindu-se uleiul de camelină sau de palmier, cu uleiuri de rapiță, 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, 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.

RO 130749 B1

Tabelul 1

Compoziția în acizi grași a esterilor metilici ai acizilor grași

Nr.	Compoziții, % greutate	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
1.	Octanoat de metil, C8:0	0	0,39	0	0	0
2.	Decanoat de metil, C10:0	0	0,28	0,17	0	0
3.	Dodecanoat de metil, C12:0	0	0,17	0,08	0	0,44
4.	Tetradecanoat de metil, C14:0	19,95	3,32	0,05	0	1,26
5.	Tetradecenoat de metil, C14:1	3,70	0	0	0	0
6.	Hexadecanoat de metil, C16:0	20,23	31,45	5,49	6,53	38,74
7.	Hexadecenoat de metil, C16:1	32,67	3,42	0,10	0	0
8.	Hexadecadienoat de metil, C16:2	4,64	0	0	0	0
9.	Hexadecatetraenoat de metil, C16:4	1,57	0	0	0	0
10.	Octadecanoat de metil, C18:0	0	20,14	4,98	2,93	4,74
11.	Octadecenoat de metil, C18:1	4,30	37,77	31,32	18,20	43,49
12.	Octadecadienoat de metil, C18:2	9,67	2,34	56,91	19,92	11,33
13.	Octadecatrienoat de metil, C18:3	3,26	0,61	0,27	28,19	0
14.	Icosanoat de metil, C20:0	0	0,11	0	2,09	0
15.	Icosaenoat de metil, C20:1	0	0	0	15,47	0
16.	Icosadienoat de metil, C20:2	0	0	0	1,69	0
17.	Icosatrienoat de metil, C20:3	0	0	0	0,92	0
18.	Docosanoat de metil, C22:0	0	0	0	0,41	0
19.	Docosaenoat de metil, C22:1	0	0	0,63	3,65	0

Tabelul 2

Caracteristicile esterilor metilici ai acizilor grași

Nr.	Caracteristici	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
1.	Conținut de esteri metilici, % (g)	97,23	97,81	97,19	98,12	98,01
2.	Densitate la 15°C, kg/mj	869	872	874	880	886
3.	Indice de aciditate, mg KOH/g	0,10	0,13	0,12	0,17	0,14
4.	Conținut de apă, % (mg/kg)	89	97	74	110	93
5.	Conținut de metanol, % (g)	0,11	0,13	0,12	0,09	0,12
6.	Conținut de monogliceride, % (g)	0,62	0,58	0,54	0,64	0,59
7.	Conținut de digliceride, % (g)	0,17	0,15	0,12	0,13	0,19
8.	Conținut de trigliceride, % (g)	0,15	0,18	0,19	0,14	0,17
9.	Conținut de glicerina liberă, % (g)	0,016	0,018	0,013	0,015	0,017
10.	Conținut metale (Na + K), mg/kg	2,56	3,14	2,94	3,01	2,87
11.	Conținut metale (Ca + Mg), mg/kg	0,53	0,79	0,92	0,47	0,81

1. Catalizator bazic heterogen, pentru obținerea biodieselului, pe bază de esteri metilici ai acizilor grași, **caracterizat prin aceea că** este constituit din metasilicat de sodiu pentahidrat, hidrotalcit cu raport atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 2:1, având formula $[Mg^{2+}_{0,66}Al^{3+}_{0,33}(OH)_2]^{0,33+}(OH^-)_{0,33}$ m H_2O , sau hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al_{3+} de 3:1, având formula $[Mg^{2+}_{0,75}Al^{3+}_{0,25}(OH)_2]^{0,25+}(OH^-)_{0,25}$ m H_2O și bentonită, hidrotalcitul fiind în proporție de 144...150% în greutate față de metasilicatul de sodiu, iar bentonita în proporție de 38% față de metasilicatul de sodiu, catalizatorul fiind reutilizabil. 3 5 7 9

2. Procedeu pentru obținerea catalizatorului bazic heterogen, **caracterizat prin aceea că** se amestecă metasilicat de sodiu pentahidrat ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) cu turta de hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 2:1, având 53,6% s.u., sau cu turta de hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 3:1, având 53,6% s.u., în proporție de 161% în greutate față de metasilicatul de sodiu pentahidrat, cu bentonita în proporție de 21,8% în greutate față de metasilicatul de sodiu pentahidrat, și cu apa în proporție de 75% în greutate față de metasilicatul de sodiu pentahidrat, până devine o pastă care se extrudează, rezultând granule cu diametru de circa 2 mm, care se usucă la 100°C în etuva cu vid. 11 13 15 17

3. 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 bazic heterogen definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, în prima etapă, grăsimile se tratează cu metanol în proporție de 20...58% în greutate față de grăsime, și cu catalizator solid superacid, proaspăt sau recuperat de la șarjele anterioare, de tipul SO_4^{2-}/SnO_2 , în proporție de 4...6% în greutate față de grăsime, la temperaturi de $68 \pm 2^\circ C$, 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 4...6% în greutate față de grăsime, la temperaturi de $67 \pm 2^\circ C$, 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 $67 \pm 2^\circ C$, timp de 60...90 min, împreună cu metanol luat în proporție de 20...30% în greutate față de metanolul utilizat inițial, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separă prin decantare glicerina de esterii metilici ai acizilor grași, din care se îndepărtează excesul de metanol prin distilare întâi la presiune atmosferică, și apoi la vid, iar esterii metilici se filtrează printr-un strat filtrant anorganic. 19 21 23 25 27 29 31 33 35

4. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** grăsimile sunt alese dintre uleiul microalgal, de rapiță, camelina, soia, floarea-soarelui, șofrănel, in, cânepă, bumbac, arahide, dovleac, germeni 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 sau amestecuri ale acestora, în stare naturală (brute), purificate sau recuperate din deșeuri, iar stratul filtrant anorganic este selectat dintre bentonită, bentonită tratată acid, diatomită, silicagel, cărbune activat. 37 39 41 43

5. Procedeu conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că**, 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. 45

47

