



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(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;**

• **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**

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator bazic heterogen și la un procedeu pentru obținerea esterilor metilici ai acizilor grași, care folosește acest catalizator. Catalizatorul conform invenției este constituit din metasilicat de sodiu, hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 2...3:1 și bentonită. Procedeu conform invenției constă în tratarea grăsimilor cu metanol și cu catalizator solid superacid, la temperatura de 66...70°C, din care filtratul se tratează cu catalizatorul bazic heterogen, conform

invenției, la o temperatură de 65...69°C, timp de 60...90 min, se îndepărtează catalizatorul, se separă glicerina de esterii metilici ai acizilor grași, care se tratează în continuare cu catalizatorul bazic separat anterior, împreună cu metanol, din care rezultă esterii metilici care se filtrează printr-un strat filtrant anorganic.

Revendicări: 5



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 materiilor grase 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, intermediari pentru detergenti, sau solventi ecologici.

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

US Patent 8.624.073 descrie un procedeu pentru producerea biodieselului, prin transesterificare care cuprinde: contactarea unei ulei de origine vegetala sau animala cu un alcool alifatic monohidroxilic cu 1 - 6 atomi de carbon si un catalizator omogen, pentru a se efectua transesterificarea in vederea obtinerii unui amestec de esteri alchilici ai acizilor grasi si glicerina. Catalizatorul omogen este de tip non-bazic, non-acid, fiind un compus organo-metalic cu formula: $M(OCH_3)_x$, în care M este un metal selectat din grupul: B, Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Al, Sn, Sb, Mo, Ag, Cd, iar x este un numar întreg, 2, 3 sau 4.

Procedeul prezinta unele dezavantaje legate de pretul de cost ridicat al catalizatorului.

WO Patent 2006/050925 descrie un procedeu pentru producerea esterilor acizilor grasi si a glicerinei, prin reactia uleiurilor vegetale sau a grasimilor animale cu un alcool alifatic monohidroxilic, la temperaturi cuprinse in intervalul 100-250°C, in prezenta unui catalizator care contine oxid de magneziu sau amestecuri de oxizi de magneziu si aluminiu, obtinut prin calcinarea unui compus de tipul hidrotalcitului, care contine Al si Mg cu un raport atomic Mg /Al > 1. Se formeaza esteri ai acizilor grasi si glicerina. Se indeparteaza alcoolul nereactionat, apoi se separa esterii acizilor grasi de glicerina.

Procedeul prezinta unele dezavantaje legate de temperatura ridicata necesara desfasurarii procesului, ceea ce conduce la presiuni mari si implicit la costuri de productie semnificative.

RO Patent 121913 descrie un biocombustibil diesel pe baza de esteri metilici ai acizilor grasi si un procedeu de obtinere a acestuia, prin procesare pe cale chimica a uleiurilor vegetale in mai multe etape. In prima etapa, uleiurile vegetale se trateaza cu o solutie de acid,

la temperaturi de 80-95°C, timp de 15-30 minute. Se separa fractia apoasa acida cu continut de fosfatide, de fractia uleioasa care se trateaza in continuare, cu o solutie formata din hidroxid alcalin dizolvat in metanol, la temperaturi scazute si timp scurt, pentru neutralizarea acizilor liberi. Se separa fractia metanolica de fractia uleioasa, care se trateaza in continuare cu o solutie metanolica de hidroxid alcalin, avand loc metanoliza trigliceridelor acizilor grasi. Se separa prin decantare sau separare centrifugala glicerina bruta I de esterii metilici bruti I, care in etapa urmatoare se trateaza cu o solutie metanolica de hidroxid alcalin, avand loc finalizarea procesului de metanoliza. Se separa glicerina bruta II de esterii metilici bruti II, care se purifica prin spalare cu o solutie apoasa de metanol. Se separa fractia apoasa, de fractia esterica, din care se indeparteaza apa si volatilele prin distilare. Esterii metilici astfel obtinuti indeplinesc cerintele unui biocombustibil diesel, conform standardului EN 14214.

Procedeu prezinta dezavantaje datorate utilizarii unor amestecuri de metanol-apa pentru purificarea esterilor metilici bruti, ceea ce poate conduce la probleme legate de ape reziduale.

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.

Procedeu 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 4.698.186 descrie un procedeu continuu pentru pre-esterificarea unei grasimi sau a unui ulei, pentru reducerea continutului de acizi grasi liberi anterior procesului de transesterificare care cuprinde: (a) trecerea unei grasimi brute in amestec cu metanol intr-un raport molar metanol fata de continutul de acizi grasi liberi din grasimi 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 rasini acide solide, schimbătoare de anioni, care contine o matrice

de polimer cu grupari de acid sulfonic, pentru a pre-esterifica acizii grasi liberi si de a reduce indicele de aciditate al grasimilor sub valoarea de 1; (b) separarea grasimii pre-esterificate si trecerea acesteia intr-un vaporizator pentru indepartarea apei si a excesului de metanol. Procedeu recomanda diluarea grasimii initiale, inainte de pre-esterificare cu grasime cu continut scazut de acizi grasi liberi sau cu esteri metilici ai acizilor grasi.

Procedeu prezinta unele dezavantaje legate de limitarea continutului initial de acizi grasi liberi din grasime (indice de aciditate de cel mult 10)

Se cunosc numeroare procedee de prepararea a compusilor de tip hidrotalcit, cu utilizari in domenii variate.

WO Patent 2014/033760 se refera la dezvoltarea unui procedeu de preparare a unui hidrotalcit sintetic, utilizand trei reziduuri industriale, deseuri de clorura de aluminiu, rezultate din procese avand la baza reactii Friedel Craft, deseuri cu magneziu din evaporarea naturala a apei de mare sau a apelor din subsol si o solutie de carbonat de amoniu generata in industriile de pigmenti organici. Procesul implica prepararea precursorilor de aluminiu si indepartarea impuritatilor metalice prezente in hidroxidul de aluminiu, pregatirea precursorilor de magneziu, amestecarea precursorilor, tratarea hidrotermica a amestecului si adaugarea de agenti de modificare a suprafetei, urmata de filtrare si uscare. Hidrotalcitul se poate utiliza ca: (i) antiacid, (ii) sechestrant de halogeni, (iii) catalizator baza, sau ca suport, (iv) adsorbant pentru tratarea apelor reziduale, (v) stabilizator pentru clorura de polivinil si (vi) agent de ignifugare.

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

Procedeu 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, palmier, 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, in prima etapa, grasimile se trateaza cu metanol in proportie de 20-58% in greutate fata de grasime si cu catalizator solid superacid proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, in proportie de 4-6% 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 metasilicat de sodiu, hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 2:1, avand formula $[Mg^{2+}_{0,66}Al^{3+}_{0,33}(OH)_2]^{0,33+} (OH)_{0,33} \cdot m H_2O$, sau hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 3:1, avand formula $[Mg^{2+}_{0,75}Al^{3+}_{0,25}(OH)_2]^{0,25+} (OH)_{0,25} \cdot m H_2O$, si bentonita, hidrotalcitul fiind in proportie de 144-150% in greutate fata de metasilicatul de sodiu, iar bentonita in proportie de 38% fata de metasilicatul de sodiu catalizatorul fiind reutilizabil, catalizatorul bazic heterogen fiind obtinut printr-un procedeu prin care se amesteca metasilicat de sodiu pentahidrat ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) cu turta de hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 2:1, avand 53,6% s.u., sau cu turta de hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 3:1, avand 53,6% s.u., in proportie de 161% in greutate fata de metasilicatul de sodiu pentahidrat, cu bentonita in proportie de 21,8% in greutate fata de metasilicatul de sodiu pentahidrat si cu apa in proportie de 75% in greutate fata de metasilicatul de sodiu pentahidrat, pana devine o pasta, care se extrudeaza, rezultand granule cu diametru de cca. 2 mm, care se usuca la $100^{\circ}C$ in etuva cu vid, catalizatorul bazic heterogen fiind utilizat proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, in proportie de 4-6% 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, impreuna cu metanol luat in proportie de 20-30% in greutate fata de metanolul utilizat initial, se indeparteaza catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separa prin decantare glicerina de esterii metilici ai acizilor grasi, din care se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid, iar esterii metilici se filtreaza printr-un strat filtrant anorganic, selectat dintre bentonita, bentonita tratata acid, diatomita, silicagel, carbune activat si silicagel, 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:

- furnizeaza un procedeu sustenabil, prin utilizarea unor materii grase ieftine, care nu pot fi utilizate in alimentatie, avand un continut ridicat de acizi grasi liberi, fiind de calitate inferioara sau recuperate din deseuri;

- produce si utilizeaza in proces catalizatori heterogeni, care se indeparteaza usor prin filtrare, fara a necesita operatii costisitoare de purificare a esterilor metilici ai acizilor grasi;
- 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 9 exemple de realizare a inventiei:

EXEMPLUL 1

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, palnie de picurare, condensator si baie de apa incalzita electric, se introduc 250 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ si 180,06 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dizolvate in 1170 g apa distilata. Raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} este de 2:1. Peste aceasta solutie se picura a doua solutie formata prin dizolvarea a 88,66 g NaOH si 73,52 g Na_2CO_3 in 520 g apa. pH-ul amestecului de reactie este mentinut la valoarea 10, timp de 30 min. Precipitatul rezultat este maturat la 60°C timp de 2 ore, dupa care este filtrat, spalat cu apa deionizata, uscat la 110°C si calcinat la 500°C, timp de 3 ore. Produsul rezultat se suspenda in apa distilata mentinandu-se sub agitare 3 ore, pentru refacerea structurii de hidrotalcit. Suspensia se filtreaza rezultand 184 g turta de hidrotalcit avand 53,6% s.u. si formula $[Mg^{2+}_{0,66}Al^{3+}_{0,33}(OH)_2]^{0,33+}(OH^-)_{0,33} \cdot m H_2O$.

Intr-un malaxor se introduc 184 g turta hidrotalcit de tip Mg :Al = 2 :1, avand 53,6% s.u., 114,3 g metasilicat de sodiu pentahidrat ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$), 86 g apa distilata si 25 g bentonita. Se omogenizeaza amestecul, pana devine o pasta, care se extrudeaza, rezultand granule cu diametru de cca. 2 mm. Granulele se usuca la etuva cu vid, la temperatura de 100°C.

EXEMPLUL 2

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, palnie de picurare, condensator si baie de apa incalzita electric, se introduc 250 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ si 122,54 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, dizolvate in 1170 g apa distilata. Raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} este de 3:1. Peste aceasta solutie se picura a doua solutie formata prin dizolvarea a 88,66 g NaOH si 73,52 g Na_2CO_3 in 520 g apa. pH-ul amestecului de reactie este mentinut la valoarea 10, timp de 30 min. Precipitatul rezultat este maturat la 60°C timp de 2 ore, dupa care este filtrat, spalat cu apa deionizata, uscat la 110°C si calcinat la 500°C,

timp de 3 ore. Produsul rezultat se suspenda in apa distilata mentinandu-se sub agitare 3 ore, pentru refacerea structurii de hidrotalcit. Suspensia se filtreaza rezultand 170 g turta de hidrotalcit avand 51,5% s.u. si formula $[Mg^{2+}_{0,75}Al^{3+}_{0,25}(OH)_2]^{0,25+} (OH^-)_{0,25} \cdot m H_2O$.

Intr-un malaxor se introduc 170 g turta hidrotalcit de tip Mg :Al= 3 :1, avand 51,5% s.u., 105,6 g metasilicat de sodiu pentahidrat ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$), 79 g apa distilata si 23 g bentonita. Se omogenizeaza amestecul, pana devine o pasta, care se extrudeaza, rezultand granule cu diametru de cca. 2 mm. Granulele se usuca la etuva cu vid, la temperatura de 100°C.

EXEMPLUL 3

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 de tip Sulzer, alimentata median cu vaporii de apa-metanol rezultati din balonul cu 4 gaturi, coloana fiind cuplata la partea superioara cu un distribuitor de reflux, un termometru, un condensator si un balon colector metanol, iar la partea inferioara cu un balon colector distilat apos, se introduc in balonul cu 4 gaturi 100 g ulei microalgal, cu indicele de saponificare 203,54 mg KOH/g, indicele de aciditate de 87,54 mg KOH/g, si 0,12% apa. Acesta se trateaza cu 58 g metanol si 6 g catalizator solid superacid de tipul SO_4^{2-}/SnO_2 . Se porneste agitarea si se incalzeste amestecul din balon la $68 \pm 2^\circ C$. Vaporii de metanol cu apa rezultata din reactia de esterificare a acizilor grasi liberi, alimenteaza coloana de rectificare. Se separa la partea superioara a coloanei o fractie metanolica iar la cea inferioara o fractie apoasa. Se regleaza ratia de reflux astfel incat temperatura vaporilor din varful coloanei sa se mentina la $65 \pm 0,2^\circ C$. Fractia metanolica se colecteaza intr-un balon si este reintrodusa in balonul cu 4 gaturi iar fractia apoasa, separata in balonul colector inferior se indeparteaza. Se mentine agitarea si incalzirea cca. 6 ore, pana nu mai separa fractie apoasa in balonul inferior, iar indicele de aciditate al masei de reactie scade la valoarea de 0,91 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, 5 g catalizator bazic heterogen obtinut conform exemplului 1 si se porneste agitarea si incalzirea. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67 \pm 2^\circ C$ timp de 60 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 43,2 g glicerina de concentratie 22,84%, de esterii metilici ai acizilor grasi bruti, care se reintroduc in balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare si cu 11,6 g metanol. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67 \pm 2^\circ C$ timp de 60

minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 5,4 g glicerina bruta de concentratie 17,6% de esterii metilici ai acizilor grasi bruti, din care se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid, apoi se filtreaza printr-un strat filtrant de bentonita tratata acid. Se obtin 93,9 g esterii metilici ai acizilor grasi cu compozitia in acizi grasi conform tabelului 1 si caracteristicile conform tabelului 2.

EXEMPLUL 4

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 vaporii de apa-metanol rezultati din balonul cu 4 gaturi, coloana fiind cuplata la partea superioara cu un distribuitor de reflux, un termometru, un condensator si un balon colector metanol, iar la partea inferioara cu un balon colector distilat apos, se introduc in balonul cu 4 gaturi 100 g grasime reziduala recuperata din industria de prelucrare a pieilor, cu indicele de saponificare 194,21 mg KOH/g, indicele de aciditate de 9,32 mg KOH/g, si 0,15% apa. Acesta se trateaza cu 44 g metanol si 5 g catalizator solid superacid de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$, recuperat de la sarja 3. Se porneste agitarea si se incalzeste amestecul din balon la $68 \pm 2^\circ\text{C}$. Vaporii de metanol cu apa rezultata din reactia de esterificare a acizilor grasi liberi, alimenteaza coloana de rectificare. Se separa la partea superioara a coloanei o fractie metanolica iar la cea inferioara o fractie apoasa. Se regleaza ratia de reflux astfel incat temperatura vaporilor din varful coloanei sa se mentina la $65 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Fractia metanolica se colecteaza intr-un balon si este reintrodusa in balonul cu 4 gaturi iar fractia apoasa, separata in balonul colector inferior se indeparteaza. Se mentine agitarea si incalzirea cca. 5 ore, pana nu mai separa fractie apoasa in balonul inferior, iar indicele de aciditate al masei de reactie scade la valoarea de 0,82 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, 6 g catalizator bazic heterogen obtinut conform exemplului 2 si se porneste agitarea si incalzirea. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$ timp de 50 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 37,5 g glicerina de concentratie 25,96%, de esterii metilici ai acizilor grasi bruti, care se reintroduc in balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare si cu 8,8 g metanol. Se mentine masa de reactie sub agitare la $67 \pm 2^\circ\text{C}$ timp de 50 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 3,4 g glicerina bruta de concentratie 17,93% de esterii metilici ai acizilor grasi bruti, din care se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai

la presiune atmosferica si apoi la vid, apoi se filtreaza printr-un strat filtrant de diatomita. Se obtin 94,4 g esteri metilici ai acizilor grasi cu compozitia in acizi grasi conform tabelului 1 si caracteristicile conform tabelului 2.

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 de tip Sulzer, alimentata median cu vaporii de apa-metanol rezultati din balonul cu 4 gaturi, coloana fiind cuplata la partea superioara cu un distribuitor de reflux, un termometru, un condensator si un balon colector metanol, iar la partea inferioara cu un balon colector distilat apos, se introduc in balonul cu 4 gaturi 100 g ulei rezidual colectat din unitati de alimentatie publica de tip fast food, cu indicele de saponificare 191,43 mg KOH/g, indicele de aciditate de 12,25 mg KOH/g, si 0,11% apa, care se trateaza cu 33 g metanol si 4 g catalizator solid superacid de tipul $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$. Se porneste agitarea si se incalzeste amestecul din balon la $68\pm 2^\circ\text{C}$. Vaporii de metanol cu apa rezultata din reactia de esterificare a acizilor grasi liberi, alimenteaza coloana de rectificare. Se separa la partea superioara a coloanei o fractie metanolica iar la cea inferioara o fractie apoasa. Se regleaza ratia de reflux astfel incat temperatura vaporilor din varful coloanei sa se mentina la $65\pm 0,2^\circ\text{C}$. Fractia metanolica se colecteaza intr-un balon si este reintrodusa in balonul cu 4 gaturi iar fractia apoasa, separata in balonul colector inferior se indeparteaza. Se mentine agitarea si incalzirea cca. 6 ore, pana nu mai separa apa, iar indicele de aciditate scade la valoarea de 0,85 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 5 g catalizator bazic heterogen obtinut conform exemplului 2 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 centrifugare. Se separa prin decantare 24 g glicerina de concentratie 38,71%, de esterii metilici ai acizilor grasi bruti, care se reintroduc in balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare si cu 9,9 g metanol. 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 4,9 g glicerina bruta de concentratie 23,14% de esterii metilici ai acizilor grasi bruti, din care se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid, iar esterii se filtreaza printr-un strat filtrant de carbune activat si silicagel. Se obtin 94,7 g esteri 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, baie de ulei incalzita electric si condensator se introduc 100 g ulei de camelina, cu indicele de saponificare 189,62 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,47 mg KOH/g, si 0,07% apa, impreuna cu 22 g metanol recuperat de la sarjele anterioare si 4 g catalizator bazic heterogen preparat conform exemplului 1, 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 90 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 17 g glicerina 54,13%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se reintroduc in balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare si cu 6,6 g metanol. 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 5 g glicerina de concentratie 17,81%, de esterii metilici ai acizilor grasi bruti, din care se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid, iar esterii se filtreaza printr-un strat filtrant de bentonita. Se obtin 95,3 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 100 g ulei de palmier, cu indicele de saponificare 201,44 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,47 mg KOH/g, si 0,06% apa, impreuna cu 20 g metanol si 4 g catalizator bazic heterogen preparat conform exemplului 2, 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 90 minute, apoi se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Se separa prin decantare 16,4 g glicerina 59,95%, de esterii metilici ai acizilor grasi, care se reintroduc in balon impreuna cu catalizatorul anterior separat prin filtrare si cu 6 g metanol. 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 5,4 g glicerina de concentratie 15,83%, de esterii metilici ai acizilor grasi bruti, din care se indeparteaza excesul de metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid, iar esterii se filtreaza printr-un strat filtrant de silicagel. Se obtin 95,2 g esterii metilici ai acizilor grasi cu compozitia in acizi grasi conform tabelului 1 si caracteristicile conform tabelului 2.

EXEMPLUL 8

Se respecta procedeul descris in exemplul 3, 4 sau 5, inlocuindu-se uleiul microalgal, grasimea reziduala recuperata din industria de prelucrare a pieilor, sau uleiul rezidual colectat

din unitati de alimentatie publica de tip fast food, cu uleiuri de rapita, soia, floarea soarelui, camelina, sofranel, in, cînepa, bumbac, arahide, dovleac, germeni de porumb, cocos, palmier, 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 9

Se respecta procedeul descris in exemplul 6, sau 7, inlocuindu-se uleiul de camelina, sau de palmier, cu uleiuri de rapita, 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.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 grasi

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

REVENDICARI

1. Catalizator bazic heterogen pentru obtinerea biodieselului pe baza de esteri metilici ai acizilor grasi, **caracterizat prin aceea ca** este constituit din metasilicat de sodiu, hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 2:1, avand formula $[Mg^{2+}_{0,66}Al^{3+}_{0,33}(OH)_2]^{0,33+}(OH^-)_{0,33} \cdot m H_2O$, sau hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 3:1, avand formula $[Mg^{2+}_{0,75}Al^{3+}_{0,25}(OH)_2]^{0,25+}(OH^-)_{0,25} \cdot m H_2O$, si bentonita, hidrotalcitul fiind in proportie de 144-150% in greutate fata de metasilicatul de sodiu, iar bentonita in proportie de 38% fata de metasilicatul de sodiu catalizatorul fiind reutilizabil.

2. Procedeu pentru obtinerea catalizatorului bazic heterogen, **caracterizat prin aceea ca** se amesteca metasilicat de sodiu pentahidrat ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) cu turta de hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 2:1, avand 53,6% s.u., sau cu turta de hidrotalcit cu raportul atomic Mg^{2+}/Al^{3+} de 3:1, avand 53,6% s.u., in proportie de 161% in greutate fata de metasilicatul de sodiu pentahidrat, cu bentonita in proportie de 21,8% in greutate fata de metasilicatul de sodiu pentahidrat si cu apa in proportie de 75% in greutate fata de metasilicatul de sodiu pentahidrat, pana devine o pasta, care se extrudeaza, rezultand granule cu diametru de cca. 2 mm, care se usuca la $100^\circ C$ in etuva cu vid.

3. 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 20-58% in greutate fata de grasime si cu catalizator solid superacid proaspat sau recuperat de la sarjele anterioare, de tipul SO_4^{2-}/SnO_2 , in proportie de 4-6% 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 4-6% 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, impreuna cu metanol luat in proportie de 20-30% in greutate fata de metanolul utilizat initial, se indeparteaza catalizatorul prin filtrare sau centrifugare, se separa prin decantare glicerina de esterii metilici ai acizilor grasi, din care se indeparteaza excesul de

metanol prin distilare intai la presiune atmosferica si apoi la vid, iar esterii metilici se filtreaza printr-un strat filtrant anorganic.

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, bentonita tratata acid, diatomita, silicagel, carbune activat si silicagel.

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.