



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2002 01579**

(22) Data de depozit: **10.12.2002**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.09.2006** BOPI nr. 9/2006

(41) Data publicării cererii:
28.02.2005 BOPI nr. 2/2005

(73) Titular:

- **ȚIGĂU VALENTINA, STR. SPLAIUL UNIRII NR. 45, BL. M15, SC. 3, AP. 67, SECTOR 3, BUCUREȘTI, RO;**
- **ȚIGĂU LAURENȚIU DANIEL, SPLAIUL UNIRII, NR. 45, BL. M14, SC. A, AP. 67, PARTER, SECTOR 3, BUCUREȘTI, RO;**
- **STEPAN EMIL, B-DUL TIMIȘOARA NR. 49, BL. C 6, SC. A ET. 3 AP. 12 SECTOR 6, BUCUREȘTI, RO;**
- **SEVER ȘERBAN, B-DUL KOGĂLNICEANU NR. 95A, AP.12, SECTOR 5, BUCUREȘTI, RO**

(72) Inventatori:

- **ȚIGĂU VALENTINA, STR. SPLAIUL UNIRII NR. 45, BL. M15, SC. 3, AP. 67, SECTOR 3, BUCUREȘTI, RO;**
- **ȚIGĂU LAURENȚIU DANIEL, SPLAIUL UNIRII NR. 45, BL. M15, SC. C, AP. 67, PARTER, SECTOR 3, BUCUREȘTI, RO;**
- **STEPAN EMIL, B-DUL TIMIȘOARA NR. 49, BL. C 6, SC. A, AP. 12, BUCUREȘTI, RO;**
- **SEVER ȘERBAN, B-DUL MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 49, AP. 12 SECTOR 5, BUCUREȘTI, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 109328, 119828

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ESTERILOR METILICI AI ACIZILOR GRAȘI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași, utilizați drept combustibili pentru motoare diesel, solvenți ecologici sau intermediari, pentru substanțe tensioactive. Procedeu conform invenției constă în aceea că materiile grase, de tipul uleiurilor vegetale sau al grăsimilor animale, se tratează cu o soluție metanolică de hidroxid alcalin, la temperaturi de 15...50°C, timp de 30...60 min, după

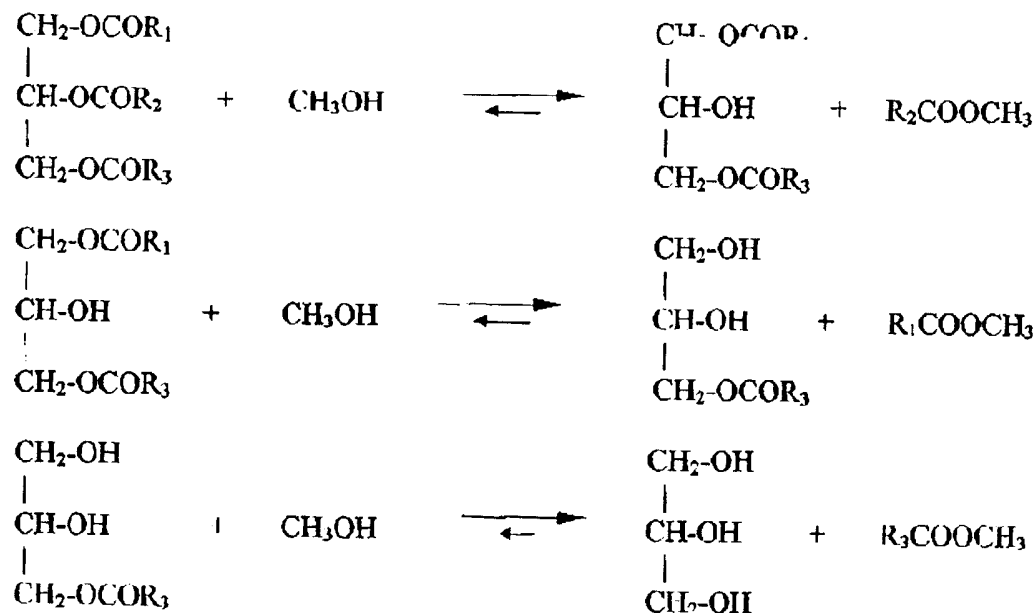
care se separă glicerina brută de esterii metilici ai acizilor grași și aceștia din urmă se purifică prin extracție cu solvent, la temperaturi de 15...40°C, cu obținerea, cu randament ridicat, a unui produs cu puritate avansată.

Revendicări: 2



Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași, utilizați drept combustibili pentru motoare diesel, solvenți ecologici sau intermediari pentru substanțe tensioactive.

Sunt cunoscute numeroase procedee de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași prin transesterificarea trigliceridelor din uleiurile sau grăsimile de proveniență naturală, având la bază următoarea succesiune de reacții:



unde $\text{R}_1, \dots, \text{R}_3$ = radical alchil cu 11...21 atomi de carbon.

Reacțiile respective sunt catalizate de acizi sau de baze.

Este cunoscut un procedeu de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași, utilizați drept combustibili diesel, prin transesterificarea trigliceridelor acizilor grași din materiile grase vegetale sau animale, cu metanol în exces, în prezența unui catalizator format dintr-un amestec de acetati de calciu și de bariu. Reacția are loc la temperaturi înalte, de 200...220°C, la care masa de reacție dezvoltă o presiune de vapori de până la 600 psi. După terminarea reacției, se separă prin decantare glicerina brută de esterii metilici, care se diluează cu un amestec de metanol și eter de petrol. Are loc separarea catalizatorului, care se îndepărtează prin filtrare. Se distilează eterul de petrol și se albesc esterii metilici obținuți, cu pământuri decolorante. Pe lângă mici cantități de acizi grași liberi, esterii metilici astfel obținuți conțin cel puțin 4,4% monogliceride [US 5525126].

Procedeul prezintă numeroase dezavantaje, datorită presiunii și temperaturilor relativ mari la care se desfășoară procesul, ceea ce implică cheltuieli de investiție și exploatare ridicate. În plus, esterii metilici conțin o cantitate apreciabilă de monogliceride, care impurifică produsul.

De asemenea, este cunoscut un procedeu de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași, prin metanoliza trigliceridelor în prezența unui catalizator de CaO activat, cu metanol în exces, la temperaturi de 65...85°C și presiuni mici, apropiate de cea atmosferică. După terminarea reacției, se îndepărtează catalizatorul prin filtrare și excesul de metanol prin distilare. Se separă prin decantare glicerina de esterii metilici ai acizilor grași, care se purifică prin centrifugare [RO 109328].

Procedeul prezintă numeroase dezavantaje legate de necesitatea utilizării unor materii grase de calitate superioară sau purificate în prealabil, deoarece acizii grași, prezenți

RO 120907 B1

de obicei în grăsimile tehnice, formează săpunuri de calciu, iar acestea se solubilizează preferențial în esterii metilici, impurificându-i.	1
Din brevetul RO 119828 sunt cunoscute un procedeu și o instalație de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași de înaltă puritate, utilizați ca solvenți, plastifianți, aditivi pentru combustibili, carburanți pentru motoare diesel. Procedeu constă în faptul că amestecarea, omogenizarea și încălzirea masei de reacție se realizează prin recirculare într-un circuit exterior, printr-un ejector special, excesul de alcool fiind recuperat prin distilare din reactorul de transesterificare, separarea esterilor bruți având loc prin decantare, neutralizarea esterilor bruți separați realizându-se prin contactare în contracurent cu apă acidulată, într-un extractor.	3 5 7 9
Este cunoscut un procedeu de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași, din materii grase cu conținut de acizi grași liberi, prin esterificarea prealabilă a acizilor grași liberi cu metanol în cataliză acidă, în prezența unui agent de antrenare lichid, nemiscibil cu faza uleioasă, după care se separă agentul de antrenare lichid, împreună cu apa de reacție și catalizatorul acid de fază uleioasă. În continuare, faza uleioasă se transesterifică cu metanol în prezență de catalizator alcalin (metoxid de sodiu) la 60...65°C. După terminarea reacției, se separă glicerina brută de esterii metilici bruți. Esterii metilici se purifică prin spălare cu apă, în vederea îndepărtării metanolului și a glicerinei [US 4608202].	11 13 15 17
Procedeu prezintă numeroase dezavantaje, legate în special de utilizarea apei în procesul de purificare a esterilor metilici ai acizilor grași. Pe lângă riscul formării unor emulsii, datorită săpunului rezultat din neutralizarea acizilor grași liberi, de către catalizatorul alcalin utilizat, apar și probleme specifice epurării apelor reziduale rezultate.	19 21
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este obținerea unui produs de puritate avansată, care să poată fi utilizat drept combustibil pentru motoare diesel, solvent ecologic, sau intermediar pentru substanțe tensioactive.	23 25
Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior, prin aceea că materiile grase se tratează sub agitare, cu o soluție metanolică de hidroxid alcalin, de concentrație 1,5...6,66%, în raport gravimetric de 1:4,88...1:8 față de materiile grase, la temperaturi de 15...50°C, timp de 30...60 min, se separă prin decantare glicerina brută la temperaturi de 15...40°C, de esterii metilici bruți, care se purifică prin extracție cu propilenglicol în raport gravimetric de 10...40% față de materiile grase, la temperaturi de 15...40°C, iar propilenglicolul brut, separat de la extracție, se fracționează prin distilare, rezultând o fracție metanolică, ce se reutilizează la prepararea soluției metanolice de hidroxid alcalin, o fracție propilenglicolică, ce se reutilizează la purificarea prin extracție a esterilor metilici și un reziduu glicerinos, care se amestecă cu glicerina brută, în scopul purificării ulterioare a acesteia.	27 29 31 33 35
Invenția prezintă următoarele avantaje:	37
- asigură consumuri energetice reduse, prin efectuarea metanolizei trigliceridelor la temperatura mediului ambiant sau la temperaturi apropiate de a acestuia;	39
- nu presupune investiții costisitoare, datorită lucrului la presiune atmosferică, temperatura apropiată de cea a mediului ambiant și numărului mic de faze ale procesului;	41
- permite reducerea consumurilor de materii prime și eliminarea deșeurilor de fabricație, în condițiile reutilizării propilenglicolului, ca atare sau în urma purificării prin distilare fracționată, a reciclării metanolului recuperat din extractul propilenglicolic și a rezidului glicerinos, care împreună cu glicerina brută separată ca subprodus de reacție, se valorifică după purificare prealabilă, contribuind astfel la reducerea costurilor de fabricație ale esterilor metilici ai acizilor grași.	43 45 47
Se dau, în continuare, șase exemple de realizare a invenției.	

Exemplul 1. Într-un vas de reacție de 300 l, prevăzut cu agitare mecanică, se încarcă 200 kg ulei de floarea soarelui, cu indicele de saponificare 190,9 mg KOH/g și indicele de aciditate de 0,2 mg KOH/g. Într-un vas de reacție de 50 l, prevăzut cu agitare mecanică, se prepară o soluție metanolică de KOH având o concentrație de 1,8%, prin dizolvarea sub agitare, la temperatura ambiantă, a 600 g KOH în 32,8 kg metanol, iar soluția respectivă se introduce sub agitare peste uleiul din balon. Masa de reacție se menține sub agitare la temperatura mediului ambiant (25° C), timp de o oră, interval în care are loc transesterificarea trigliceridelor din uleiul de floarea soarelui. Se oprește agitarea, iar masa de reacție se transvazează într-un decantor, unde se decantează timp de o oră. Se separă stratul inferior care conține 30,6 kg glicerină brută, de stratul superior ce conține esterii metilici bruți. Esterii metilici bruți se introduc într-o coloană de extracție, unde se extrag cu 80 kg propilenglicol, la temperatura mediului ambiant (25°C). Se separă prin decantare stratul inferior format din propilenglicolul care a extras impuritățile, de stratul esteric superior, în greutate de 194,4 kg, de puritate 99,5%. În blazul unei instalații discontinue de rectificare, se introduce propilenglicolul separat de la faza de purificare prin extracție a esterilor metilici. Se separă prin rectificare o fracție metanolică având p.f. = 65...67°C, în greutate de 4,7 kg, care se utilizează la prepararea soluției metanolice de hidroxid alcalin, pentru o nouă șarjă de esterii metilici, o fracție propilenglicolică cu p.f. = 187...190°C, în greutate de 77,8 kg, care se utilizează la faza de purificare prin extracție, pentru o nouă șarjă de esterii metilici, rămânând în blaz 2,5 kg reziduu glicerinos, care se amestecă cu glicerina brută separată la faza de sinteză și se valorifică după o purificare prealabilă.

Esterii metilici ai acizilor grași astfel obținuți au un conținut de metanol de 0,2% (gr.), un conținut de apă de 120 ppm, un conținut de glicerină de 0,01% (gr.) și un conținut de cenușă de 0,01% (gr.).

Esterii metilici respectivi au fost utilizați drept biocombustibil în motoare diesel, ca înlocuitor de motorină. În acest scop s-au determinat caracteristicile de combustibil, rezultând cifra cetanică = 57; temperatura limită de filtrabilitate = -12°C, cifra de cocs Conradson = 0,05%. Prin utilizarea esterilor metilici în calitate de combustibil, într-un motor diesel standard, s-a constatat o reducere cu 55% a emisiilor de oxid de carbon, cu 48% a emisiilor de fum și cu 19% a emisiilor de oxizi de azot din gazele de eșapament, în comparație cu motorina standard.

Exemplul 2. Într-un balon de 3 l, prevăzut cu agitare mecanică, se încarcă 2000 g ulei de floarea soarelui, cu indicele de saponificare 190,9 mg KOH/g și indicele de aciditate de 0,2 mg KOH/g. Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitare mecanică, se prepară o soluție metanolică de KOH având o concentrație de 1,8%, prin dizolvarea sub agitare, la temperatura ambiantă, a 6 g KOH în 328 g metanol, format din 164 g fracție metanolică recuperată din extractul propilenglicolic provenit de la șarje anterioare și 164 g metanol proaspăt. Soluția respectivă se introduce sub agitare peste uleiul din balon. Masa de reacție se menține sub agitare la temperatura mediului ambiant (25°C), timp de o oră, interval în care are loc transesterificarea trigliceridelor din uleiul de floarea soarelui. Se oprește agitarea, iar masa de reacție se transvazează într-o pâlnie de separare, unde se decantează timp de o oră. Se separă stratul inferior care conține 303 g glicerină brută, de stratul superior ce conține esterii metilici bruți. Esterii metilici bruți se introduc într-o coloană de extracție, unde se extrag la temperatura mediului ambiant (25°C), cu 800 g propilenglicol format din 400 g fracție propilenglicolică recuperată din extractul propilenglicolic provenit de la șarje anterioare și 400 g propilenglicol proaspăt. Se separă prin decantare stratul inferior format din propilenglicolul care a extras impuritățile, de stratul esteric superior, în greutate de 1951 g, de puritate 99,2%.

RO 120907 B1

Exemplul 3. Într-un balon de 3 l, prevăzut cu agitare mecanică, se încarcă 2000 g ulei de soia, cu indicele de saponificare 194,3 mg KOH/g și indicele de aciditate de 1,3 mg KOH/g. Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitare mecanică, se prepară o soluție metanolică de NaOH, având o concentrație de 3,1%, prin dizolvarea sub agitare, la temperatura de 40°C, a 10 g NaOH în 310 g metanol, iar soluția respectivă se introduce sub agitare peste uleiul din balon. Masa de reacție se menține sub agitare la temperatura mediului ambiant (15°C), timp de o oră, interval în care are loc transesterificarea trigliceridelor din uleiul de soia. Se oprește agitarea, iar masa de reacție se transvazează într-o pâlnie de separare, unde se decantează timp de o oră. Se separă stratul inferior, care conține 259 g glicerină brută, de stratul superior format din esterii metilici bruți. Esterii metilici bruți se introduc într-o coloană de extracție, unde se extrag cu 700 g propilenglicol la temperatura mediului ambiant (15°C). Se separă prin decantare stratul inferior format din propilenglicolul care a extras impuritățile, de stratul superior ce conține esterii metilici ai acizilor grași, în greutate de 1932 g, de puritate 99,1%.

Exemplul 4. Într-un balon de 3 l, prevăzut cu agitare mecanică, se încarcă 2000 g ulei de rapiță, cu indicele de saponificare 174,3 mg KOH/g și indicele de aciditate de 2,4 mg KOH/g. Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitare mecanică, se prepară o soluție metanolică, având o concentrație de 4% KOH, prin dizolvarea sub agitare, la temperatura ambiantă, a 10 g KOH în 238 g metanol, iar soluția respectivă se introduce sub agitare peste uleiul din balon. Masa de reacție se menține sub agitare la temperatura mediului ambiant (30°C), timp de o oră, interval în care are loc transesterificarea trigliceridelor din uleiul de floarea soarelui. Se oprește agitarea, iar masa de reacție se transvazează într-o pâlnie de separare, unde se decantează timp de o oră. Se separă stratul inferior, care conține 243 g glicerină brută, de stratul superior ce conține esterii metilici bruți. Esterii metilici bruți se introduc într-o coloană de extracție, unde se extrag cu 600 g propilenglicol, la temperatura mediului ambiant (30°C). Se separă prin decantare stratul inferior format din propilenglicolul care a extras impuritățile, de stratul esteric superior, în greutate de 1923 g, de puritate 98,2%.

Exemplul 5. Într-un balon de 3 l, prevăzut cu agitare mecanică, se încarcă 2000 g untură de porc reziduală, cu indicele de saponificare 197,2 mg KOH/g și indicele de aciditate de 6,8 mg KOH/g, și se încălzește sub agitare la 50°C. Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitare mecanică, se prepară o soluție metanolică de KOH, având o concentrație de 6,67%, prin dizolvarea sub agitare, la temperatura ambiantă, a 24 g KOH în 336 g metanol, iar soluția respectivă se introduce sub agitare peste untura din balon. Masa de reacție se menține sub agitare la 50°C, timp de 45 min, interval în care are loc transesterificarea trigliceridelor din untură. Se oprește agitarea, iar masa de reacție se transvazează într-o pâlnie de separare termostată, unde se decantează timp de o oră, menținându-se temperatura la 40°C. Se separă stratul inferior, care conține 374 g glicerină brută, de stratul superior ce conține esterii metilici bruți. Esterii metilici bruți se introduc într-o coloană de extracție, unde se extrag cu 500 g propilenglicol, la temperatura de 40°C. Se separă prin decantare stratul inferior format din propilenglicolul care a extras impuritățile, de stratul esteric superior, în greutate de 1879 g, de puritate 98,5%.

Exemplul 6. Într-un balon de 3 l, prevăzut cu agitare mecanică, se încarcă 2000 g ulei de cocos, cu indicele de saponificare 253,3 mg KOH/g și indicele de aciditate de 0,3 mg KOH/g, și se încălzește sub agitare la 50°C. Într-un balon de 500 ml, prevăzut cu agitare mecanică, se prepară o soluție metanolică, având o concentrație de 1,5% KOH, prin dizolvarea sub agitare, la temperatura ambiantă, a 6 g KOH în 404 g metanol, iar soluția respectivă se introduce sub agitare peste uleiul din balon. Masa de reacție se menține sub agitare

la 50°C, timp de o oră, interval în care are loc transesterificarea trigliceridelor din uleiul de floarea soarelui. Se oprește agitarea, iar masa de reacție se transvazează într-o pâlnie de separare, unde se decantează timp de o oră, menținându-se temperatura la 40°C. Se separă stratul inferior care conține 391 g glicerină brută, de stratul superior ce conține esterii metilici bruți. Esterii metilici bruți se introduc într-o coloană de extracție, unde se extrag cu 200 g propilenglicol, la temperatura de 40°C. Se separă prin decantare stratul inferior format din propilenglicolul care a extras impuritățile, de stratul esteric superior, în greutate de 1967 g, de puritate 97,5%.

Revendicări

1. Procedeu de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași, prin tratarea materiilor grase cu o soluție metanolică de hidroxid alcalin, separarea glicerinei brute de esterii metilici ai acizilor grași și purificarea acestora, **caracterizat prin aceea că** materiile grase se tratează sub agitare cu o soluție metanolică de hidroxid alcalin de concentrație 1,5...6,66%, în raport gravimetric de 1:4,88...1:8 față de materiile grase, la temperaturi de 15...50°C, timp de 30...60 min, se separă prin decantare glicerina brută, la temperaturi de 15...40°C, de esterii metilici bruți, care se purifică prin extracție cu propilenglicol în raport gravimetric de 10...40% față de materiile grase, la temperaturi de 15...40°C, iar propilenglicolul brut separat de la extracție se fracționează prin distilare, rezultând o fracție metanolică, ce se reutilizează la prepararea soluției metanolice de hidroxid alcalin, o fracție propilenglicolică, ce se reutilizează la purificarea prin extracție a esterilor metilici, și un reziduu glicerinos, care se amestecă cu glicerina brută, în scopul purificării ulterioare a acesteia.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** materiile grase sunt de tipul uleiurilor vegetale sau a grăsimilor animale, selectate dintre uleiurile de floarea soarelui, soia, rapiță, cocos, untură de porc sau amestecuri ale acestora, proaspete și/sau recuperate, iar hidroxidul alcalin este de tipul hidroxidului de sodiu și/sau de potasiu.

