



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01059**

(22) Data de depozit: **05.11.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2012 BOPI nr. 7/2012

(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. 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;**
• **ENĂȘCUTĂ CRISTINA EMANUELA,
STR. BOZIENI NR.6, BL.832, SC.2, AP.131,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RADU ADRIAN, BD. TIMIȘOARA NR 35,
BL OD6, SC.5, AP 174, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **OPRESCU ELENA EMILIA,
ALEEA PROFESORILOR NR.6, BL. 37C,
SC.C, AP.46, PLOIEȘTI, PH, RO;**
• **TUDOR ANDREI, STR. 11 IUNIE NR.17,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ESTERILOR METILICI AI
ACIZILOR GRAȘI SULFURIZAȚI, DIN GRĂSIMI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor esteri metilici ai acizilor grași sulfurizați, utilizați ca aditivi antiuzură, antioxidare și de extremă presiune, în compoziții lubrifiante. Procedeul conform invenției constă din deshidratarea unor grăsimi naturale brute, purificate sau recuperate din deșeuri, prin încălzire la vid, până la un conținut de apă de 0,05%, apoi se supun transesterificării cu metanol în prezență de

carbonat de guanidiniu la 67...70°C, timp de 1 h, se separă glicerina brută și esterii metilici bruți, cu conținut de guanidină, se supun sulfurizării cu sulf în prezență de catalizator de tip aminic, la 130...135°C, rezultând un produs care, după purificare, conține 11,2...16,5% sulf.

Revendicări: 2



PROCEDEU DE OBTINERE A ESTERILOR METILICI AI ACIZILOR GRASI SULFURIZATI, DIN GRASIMI

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a esterilor metilici ai acizilor grasi sulfurizati, din grasimi, compusi care confera proprietati anti uzura, anti oxidare si de extrema presiune in compozitii de lubrifianti sau fluide pentru prelucrari metalice.

Se cunosc numeroase procedee de obtinere a grasimilor sulfurizate si a derivatilor obtinuti din procesarea acestora.

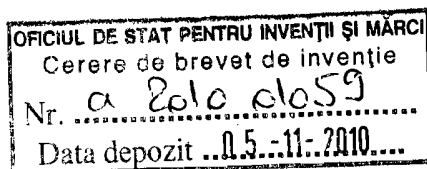
Conform unui astfel de procedeu, se sulfurizeaza o compozitie constand din mono-, di-, trigliceride ale acizilor monocarboxilici cu 3-30 atomi de carbon, acizii monocarboxilici avand cel putin o dubla legatura, cu sulf in prezenta unui derivat aminic solubil in apa si a apei. [brevet american US 6.054.418]. Compozitia supusa sulfurizarii poate rezulta si din transesterificarea unei grasimi naturale cu cel putin un alcool monohidroxic avand 1-12 atomi de carbon. Ca derivat aminic s-au utilizat: alcanolamine (monoetanolamina), morfolina, piperidina, piperazina, sau carbonat de guanidiniu. Procesul poate fi condus la presiune atmosferica sau la presiuni de pana la 20 atm, de preferat la presiuni supraatmosferice, temperatura de 130°C, timp de reactie 6 ore. Dupa terminarea sulfurizarii se dilueaza masa de reactie cu n-heptan si se separa materiile grase sulfurizate de faza apoasa care contine derivatul aminic. Se usuca pe sulfat de sodiu anhidru materiile grase sulfurizate, se indeparteaza sulfatul de sodiu prin filtrare si n-heptanul prin distilare.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de timpul de reactie indelungat, de 6 ore in toate exemplele de realizare, si de utilizarea unor amine de tipul etanolaminei, care la temperatura de 130°C si in timp de 6 ore pot forma amide cu esterii acizilor grasi, impurificand produsul.

Conform unui alt procedeu, se sulfurizeaza esterii ai acizilor grasi nesaturati cu 3-30 atomi de carbon cu alcooli mono- sau polihidroxic, cu sulf elementar in prezenta de hidrazina sau derivati ai acesteia (hidrat de hidrazina). [brevet francez FR 2.757.535] Sulfurizarea are loc la temperaturi de 5-200°C, preferabil la 130 °C, timp de reactie 6 ore si la presiune atmosferica sau la presiuni supraatmosferice. Dupa terminarea sulfurizarii se indeparteaza hidrazina prin distilare. Se dilueaza masa de reactie cu n-heptan se filtreaza si se indeparteaza n-heptanul prin distilare.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de utilizarea hidrazinei, un lichid toxic, potential cancerigen, foarte periculos pentru organismele acvatice si exploziv la distilare in contact cu aerul sau cu numeroase alte substante.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia, se refera la obtinerea unor produse cu structuri de esterii metilici ai acizilor grasi sulfurizati, cu continut ridicat de sulf, prin



procesarea unor materii grase de calitate inferioara, brute sau recuperate din deseuri, cu consumuri materiale si energetice reduse.

Procedeu de obtinere a esterilor metilici ai acizilor grasi sulfurizati, din grasimi conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca, in prima etapa materiile grase, selectate dintre uleiurile de rapita, soia, floarea soarelui, sofranel, palmier, in, cînepa, bumbac, arahide, dovleac, germenii 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 deshidrateaza prin incalzire sub agitare si depresiune, pana la un continut de apa de max. 0,05%, se trateaza sub agitare cu metanol in proportie de 31,4-40,0% in greutate fata de materia grasa, cu carbonat de guanidiniu in proportie de 1-1,6% in greutate fata de materia grasa, se mentine agitarea masei de reactie in intervalul de temperatura de 67-70°C timp de o ora, masa de reactie se separa prin decantare in 2 fractii: glicerina bruta care se indeparteaza in vederea valorificarii si esterii metilici ai acizilor grasi bruti, care contin 0,32-0,59% in greutate guanidina, component al sistemului catalitic al etapei de sulfurizare, esterii metilici ai acizilor grasi bruti se trateaza sub agitare cu sulf in proportie de 12,5-18% in greutate fata de materia grasa, se indeparteaza din masa de reactie metanolul, prin distilare atmosferica, iar urmele prin distilare la vid, se trateaza sub agitare cu un amestec de amine alifactice secundare si/sau terțiare, selectat dintre aminele: morfolina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, di-n-butilamina, in raport de 1:1-1:0, in proportie de 12,5-18% in greutate fata de materia grasa, se mentine agitarea masei de reactie in intervalul de temperatura de 130-155°C timp de 4-5ore, in care are loc procesul de sulfurizare, se indeparteaza prin distilare la vid condensul aminic, care poate fi reutilizat la sarjele ulterioare, se extrage masa de reactie sub agitare la o temperatura de 65-70°C cu o solutie de metanol in apa de concentratie 70-80%, se indeparteaza volatilele prin distilare la vid, iar produsul se filtreaza printr-un strat filtrant, compus din bentonita, bentonita tratata acid, diatomita, carbune activat, singure sau in amestec, rezultand esteri metilici ai acizilor grasi sulfurizati cu un continut de sulf de 11,2-16,5%.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- permite utilizarea atat a uleiurilor vegetale de calitate superioara, cat si a celor de calitate inferioara, brute, amestecuri, sau recuperate din deseuri si avand un continut mare de acizi grasi liberi, si apa.
- esterii metilici ai acizilor grasi, intermediari de reactie, nu necesita purificare in vederea sulfurizarii; din contra, prezenta guanidinei in compozitia de esteri metilici bruti, utilizata

drept catalizator in etapa de metanoliza, contribuie in cadrul sistemul catalitic utilizat in etapa de sulfurizare, la cresterea gradului de sulfurizare .

- o utilizarea unui sistem catalitic format dintr-un cuplu de amine secundare si terriere, impreuna cu guanidina ramasa din etapa anterioara de metanoliza, asigura un grad sporit de sulfurizare, in conditiile reducerii timpului de reactie si a conducerii exclusive a procesului la presiune atmosferica.
- o asigura consumuri reduse de materii prime si posibilitatea reciclarii deseurilor de fabricatie, impreuna cu glicerina bruta rezultata ca subprodus de reactie si prin a carei purificare si valorificare ulterioara, se reduc costurile de fabricatie ale produsului
- o nu necesita investitii costisitoare, datorita conducerii procesului la presiune atmosferica.

Se dau in continuare 7 exemple de realizare a inventiei:

EXEMPLUL 1

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 2 l, prevazut cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, condensator racitor prevazut cu un balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 1000 g ulei de rapita brut, avand indicele de saponificare 186,95 mg KOH/g, indicele de aciditate de 2,79 mg KOH/g, si 0,29% apa. Se porneste agitarea si incalzirea. La atingerea temperaturii de 70° C se cupleaza pompa de vid, si se colecteaza condensul apos. Se mentine uleiul sub agitare, in intervalul de temperatura de 70-80°C si depresiune de 5-10 mm Hg, timp de 20 minute, cand continutul de apa scade sub 0,05%. Se raceste uleiul la o temperatura mai mica de 65° si se trateaza sub agitare cu 320 g metanol. Peste masa de reactie sub agitare se introduc 11 g carbonat de guanidiniu. Se continua agitarea masei de reactie, mentinandu-se temperatura la 65-67°C, timp de o ora. Se separa prin decantare 234 g glicerina bruta de esterii metilici ai acizilor grasi bruti. Glicerina bruta se poate purifica si valorifica. Esterii metilici bruti cu un continut de 0,37% guanidina se reintroduc in balonul de 2 l. Se porneste agitarea si se introduc peste esterii metilici 140 g sulf. Se cupleaza incalzirea. Se separa prin distilare atmosferica un condens metanolic in balonul colector de distilat. Spre sfarsitul distilarii, se cupleaza pompa de vid pentru indepartarea urmelor de metanol. Se colecteaza 80 g condens metanolic, care impreuna cu metanolul recuperat din glicerina bruta se poate reutiliza ca atare la sarjele ulterioare. Masa de reactie se trateaza sub agitare cu 70 g morfolina si 70 g N,N-dietiletanolamina, apoi se mentine sub agitare la 150-155°C timp de 4 ore. Se cupleaza pompa de vid si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr, 110 g condens format din amine care poate fi recirculat la sarjele ulterioare. Se raceste masa de reactie si se trateaza sub agitare cu 300 g solutie de metanol in apa 80%. Dupa cca. 15 minute de agitare la 65-70°C se separa

prin decantare extractul metanolic de esterii metilici sulfurizati. Acestia se transvazeaza in balonul de 2 l si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr urmele de metanol si apa. In final produsul sulfurizat este filtrat printr-un strat filtrant de bentonita tratata acid. Se obtin 1103 g esterii metilici sulfurizati avand un continut de 12,4% (% greut.) sulf.

EXEMPLUL 2

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 2 l, prevazut cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, condensator racitor prevazut cu un balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 1000 g untura de porc, avand indicele de saponificare 198,52 mg KOH/g, indicele de aciditate de 1,79 mg KOH/g, si 0,38% apa. Se porneste agitarea si incalzirea. La atingerea temperaturii de 70° C se cupleaza pompa de vid, si se colecteaza condensul apos. Se mentine untura sub agitare, in intervalul de temperatura de 70-80°C si depresiune de 5-10 mm Hg, timp de 20 minute, cand continutul de apa scade sub 0,05%. Se raceste untura la o temperatura mai mica de 65° si se trateaza sub agitare cu 360 g metanol. Peste masa de reactie sub agitare se introduc 14 g carbonat de guanidiniu. Se continua agitarea masei de reactie, mentinandu-se temperatura la 65-67°C, timp de o ora. Se separa prin decantare 245 g glicerina bruta de esterii metilici ai acizilor grasi bruti. Glicerina bruta se poate purifica si valorifica. Esterii metilici bruti cu un continut de 0,48% guanidina se reintroduc in balonul de 2 l. Se porneste agitarea si se introduc peste esterii metilici 125 g sulf. Se cupleaza incalzirea. Se separa prin distilare atmosferica un condens metanolic in balonul colector de distilat. Spre sfarsitul distilarii, se cupleaza pompa de vid pentru indepartarea urmelor de metanol. Se colecteaza 97 g condens metanolic, care impreuna cu metanolul recuperat din glicerina bruta se poate reutiliza ca atare la sarjele ulterioare. Masa de reactie se trateaza sub agitare cu 125 g morfolina apoi se mentine sub agitare la 130°C timp de 5 ore. Se cupleaza pompa de vid si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr, 121 g condens format in majoritate din morfolina care poate fi recirculat la sarjele ulterioare. Se raceste masa de reactie si se trateaza sub agitare cu 300 g solutie de metanol in apa 80%. Dupa cca. 15 minute de agitare la 65-70°C se separa prin decantare extractul metanolic de esterii metilici sulfurizati. Acestia se transvazeaza in balonul de 2 l si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr urmele de metanol si apa. In final produsul sulfurizat este filtrat printr-un strat filtrant de diatomita. Se obtin 1092 g esterii metilici sulfurizati avand un continut de 11,2% (% greut.) sulf.

EXEMPLUL 3 COMPARATIV

Se obtin esterii metilici bruti cu continut de guanidina, prin metanoliza trigliceridelor din untura de porc, in conformitate cu exemplul 2. Acestia se purifica prin spalare sub agitare

la 50-60°C cu solutie de metanol in apa 40%, pana la indepartarea guanidinei. Se indeparteaza volatilele prin distilare la vid. Se obtin 994 g esterii metilici purificati, care se trateaza sub agitare cu 125 g morfolina si cu 125 g sulf. Masa de reactie se mentine sub agitare la 130°C timp de 5 ore. Se cupleaza pompa de vid si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr, 120 g condens format in majoritate din morfolina care poate fi recirculat la sarjele ulterioare. Se raceste masa de reactie si se trateaza sub agitare cu 300 g solutie de metanol in apa 80%. Dupa cca. 15 minute de agitare la 65-70°C se separa prin decantare extractul metanolic de esterii metilici sulfurizati. Acestia se transvazeaza in balonul de 2 l si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr urmele de metanol si apa. In final produsul sulfurizat este filtrat printr-un strat filtrant de diatomita. Se obtin 1086 g esterii metilici sulfurizati avand un continut de 10.3% (% greut.) sulf.

Se observa efectul catalitic benefic al guanidinei din esterii metilici bruti.

EXEMPLUL 4

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 2 l, prevazut cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, condensator racitor prevazut cu un balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 1000 g ulei de floarea soarelui brut, avand indicele de saponificare 187,62 mg KOH/g, indicele de aciditate de 0,87 mg KOH/g, si 0,18% apa. Se porneste agitarea si incalzirea. La atingerea temperaturii de 70°C se cupleaza pompa de vid, si se colecteaza condensul apos. Se mentine uleiul sub agitare, in intervalul de temperatura de 70-80°C si depresiune de 5-10 mm Hg, timp de 20 minute, cand continutul de apa scade sub 0,05%. Se raceste uleiul la o temperatura mai mica de 65° si se trateaza sub agitare cu 400 g metanol. Peste masa de reactie sub agitare se introduc 15 g carbonat de guanidiniu. Se continua agitarea masei de reactie, mentinandu-se temperatura la 65-67°C, timp de o ora. Se separa prin decantare 258 g glicerina bruta de esterii metilici ai acizilor grasi bruti. Glicerina bruta se poate purifica si valorifica. Esterii metilici bruti cu un continut de 0,59% guanidina se reintroduc in balonul de 2 l. Se porneste agitarea si se introduc peste esterii metilici 180 g sulf. Se cupleaza incalzirea. Se separa prin distilare atmosferica un condens metanolic in balonul colector de distilat. Spre sfarsitul distilarii, se cupleaza pompa de vid pentru indepartarea urmelor de metanol. Se colecteaza 134 g condens metanolic, care impreuna cu metanolul recuperat din glicerina bruta se poate reutiliza ca atare la sarjele ulterioare. Masa de reactie se trateaza sub agitare cu 90 g morfolina si 90 g N,N-dietiletanolamina, apoi se mentine sub agitare la 145-150°C timp de 5 ore. Se cupleaza pompa de vid si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr, 174 g condens format in majoritate din amine care poate fi recirculat la sarjele ulterioare. Se raceste masa de reactie si se trateaza sub

agitare cu 300 g solutie de metanol in apa 80%. Dupa cca. 15 minute de agitare la 65-70°C se separa prin decantare extractul metanolic de esterii metilici sulfurizati. Acestia se transvazeaza in balonul de 2 l si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr urmele de metanol si apa. In final produsul sulfurizat este filtrat printr-un strat filtrant de bentonita. Se obtin 1172 g esterii metilici sulfurizati avand un continut de 16,5% (% greut.) sulf.

EXEMPLUL 5

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 2 l, prevazut cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, condensator racitor prevazut cu un balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 1000 g ulei recuperat din unitati de alimentatie publica, avand indicele de saponificare 191,36 mg KOH/g, indicele de aciditate de 4,05 mg KOH/g, si 0,37% apa. Se porneste agitarea si incalzirea. La atingerea temperaturii de 70°C se cupleaza pompa de vid, si se colecteaza condensul apos. Se mentine uleiul sub agitare, in intervalul de temperatura de 70-80°C si depresiune de 5-10 mm Hg, timp de 20 minute, cand continutul de apa scade sub 0,05%. Se raceste uleiul la o temperatura mai mica de 65°C si se trateaza sub agitare cu 410 g metanol. Peste masa de reactie sub agitare se introduc 16 g carbonat de guanidiniu. Se continua agitarea masei de reactie, mentinandu-se temperatura la 65-67°C, timp de o ora. Se separa prin decantare 264 g glicerina bruta de esterii metilici ai acizilor grasi bruti. Glicerina bruta se poate purifica si valorifica. Esterii metilici bruti cu un continut de 0,51% guanidina se reintroduc in balonul de 2 l. Se porneste agitarea si se introduc peste esterii metilici 140 g sulf. Se cupleaza incalzirea. Se separa prin distilare atmosferica un condens metanolic in balonul colector de distilat. Spre sfarsitul distilarii, se cupleaza pompa de vid pentru indepartarea urmelor de metanol. Se colecteaza 139 g condens metanolic, care impreuna cu metanolul recuperat din glicerina bruta se poate reutiliza ca atare la sarjele ulterioare. Masa de reactie se trateaza sub agitare cu 70 g d-n-butilamina si 70 g N,N-dimetiletanolamina, apoi se mentine sub agitare la 135-140°C timp de 5 ore. Se cupleaza pompa de vid si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr, 135 g condens format in majoritate din amine care poate fi recirculat la sarjele ulterioare. Se raceste masa de reactie si se trateaza sub agitare cu 300 g solutie de metanol in apa 80%. Dupa cca. 15 minute de agitare la 65-70°C se separa prin decantare extractul metanolic de esterii metilici sulfurizati. Acestia se transvazeaza in balonul de 2 l si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr urmele de metanol si apa. In final produsul sulfurizat este filtrat printr-un strat filtrant de carbune activat. Se obtin 1124 g esterii metilici sulfurizati avand un continut de 12,2% (% greut.) sulf.

EXEMPLUL 6

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 2 l, prevazut cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, condensator racitor prevazut cu un balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 1000 g ulei de ricin, avand indicele de saponificare 183,26 mg KOH/g, indicele de aciditate de 1,16 mg KOH/g, si 0,12% apa. Se porneste agitarea si incalzirea. La atingerea temperaturii de 70°C se cupleaza pompa de vid, si se colecteaza condensul apos. Se mentine uleiul sub agitare, in intervalul de temperatura de 70-80°C si depresiune de 5-10 mm Hg, timp de 20 minute, cand continutul de apa scade sub 0,05%. Se raceste untura la o temperatura mai mica de 65° si se trateaza sub agitare cu 314 g metanol. Peste masa de reactie sub agitare se introduc 10 g carbonat de guanidiniu. Se continua agitarea masei de reactie, mentinandu-se temperatura la 65-67°C, timp de o ora. Se separa prin decantare 235 g glicerina bruta de esterii metilici ai acizilor grasi bruti. Glicerina bruta se poate purifica si valorifica. Esterii metilici bruti cu un continut de 0,32% guanidina se reintroduc in balonul de 2 l. Se porneste agitarea si se introduc peste esterii metilici 130 g sulf. Se cupleaza incalzirea. Se separa prin distilare atmosferica un condens metanolic in balonul colector de distilat. Spre sfarsitul distilarii, se cupleaza pompa de vid pentru indepartarea urmelor de metanol. Se colecteaza 76 g condens metanolic, care impreuna cu metanolul recuperat din glicerina bruta se poate reutiliza ca atare la sarjele ulterioare. Masa de reactie se trateaza sub agitare cu 65 g d-n-butilamina si 65 g morfolina, apoi se mentine sub agitare la 130-135°C timp de 5 ore. Se cupleaza pompa de vid si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr, 124 g condens format in majoritate din amine care poate fi recirculat la sarjele ulterioare. Se raceste masa de reactie si se trateaza sub agitare cu 300 g solutie de metanol in apa 70%. Dupa cca. 15 minute de agitare la 65-70°C se separa prin decantare extractul metanolic de esterii metilici sulfurizati. Acestia se transvazeaza in balonul de 2 l si se indeparteaza prin distilare la 10-15 torr urmele de metanol si apa. In final produsul sulfurizat este filtrat printr-un strat filtrant de diatomita cu carbune activat. Se obtin 1124 g esterii metilici sulfurizati avand un continut de 11,8% (% greut.) sulf.

EXEMPLUL 7

Se respecta procedeul descris in exemplele 1...6, inlocuindu-se materiile grase respective, cu uleiuri de soia, floarea soarelui, rapita, 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, efectuandu-se corectiile impuse de calitatea materiei grase. Randamentele si caracteristicile

produselor astfel obtinute, se incadreaza in limitele valorilor prezentate in exemplele de mai sus.

REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a esterilor metilici ai acizilor grasi sulfurizati, din grasimi, prin procesarea chimica a acestora in mai multe etape, **caracterizat prin aceea ca** in prima etapa grasimile se deshidrateaza prin incalzire sub agitare si depresiune, pana la un continut de apa de max. 0,05%, se trateaza sub agitare cu metanol in proportie de 31,4-40,0% in greutate fata de materia grasa, cu carbonat de guanidiniu in proportie de 1-1,6% in greutate fata de materia grasa, se mentine agitarea masei de reactie in intervalul de temperatura de 67-70°C timp de o ora, aceasta se separa prin decantare in 2 fractii: glicerina bruta care se indeparteaza in vederea valorificarii si esterii metilici ai acizilor grasi bruti, care contin 0,32-0,59% in greutate guanidina, component al sistemului catalitic al etapei de sulfurizare, esterii metilici ai acizilor grasi bruti se trateaza sub agitare cu sulf in proportie de 12,5-18% in greutate fata de materia grasa, se indeparteaza din masa de reactie metanolul, prin distilare atmosferica, iar urmele prin distilare la vid, se trateaza sub agitare cu un amestec de amine alifactice secundare si/sau terțiare in proportie de 12,5-18% in greutate fata de materia grasa, se mentine agitarea masei de reactie in intervalul de temperatura de 130-155°C timp de 4-5ore, in care are loc procesul de sulfurizare, se indeparteaza prin distilare la vid condensul aminic, care poate fi reutilizat la sarjele ulterioare, se extrage masa de reactie sub agitare la o temperatura de 65-70°C cu o solutie de metanol in apa de concentratie 70-80%, se indeparteaza volatilele prin distilare la vid, iar produsul se filtreaza printr-un strat filtrant rezultand esterii metilici ai acizilor grasi sulfurizati cu un continut de sulf de 11,2-16,5%.

2. Procedeu conform revendicarii 2, **caracterizat prin aceea ca** materiile grase sunt selectate dintre uleiurile de rapita, soia, floarea soarelui, sofranel, palmier, in, cînepa, bumbac, arahide, dovleac, germenii 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, amestecul de amine alifactice secundare si/sau terțiare este selectat dintre aminele: morfolina, N,N-dimetiletanolamina [2-(dimetilamino)etanol], N,N-dietiletanolamina [2-(dietilamino)etanol], di-n-butilamina, in raport de 1:1-1:0, iar stratul filtrant este compus din bentonita, bentonita tratata acid, diatomita, carbune activat, singure sau in amestec.