



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2009 00996

(22) Data de depozit: 27.11.2009

(41) Data publicării cererii:
30.06.2011 BOPI nr. 6/2011

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN
PLOIEȘTI, BD. BUCUREȘTI NR. 39,
PLOIEȘTI, PH, RO;
• UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ
BUCUREȘTI, CENTRUL DE TRANSFER
TEHNOLOGIC PENTRU INDUSTRIILE DE
PROCES, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• BOMBOȘ DORIN, CALEA CRÂNGAȘI
NR.9, BL.5, ET.5, AP.30, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• MANGOURILOS VESILEIOS,
L VENIZELOU 56, VERGA, KALAMATA, GR;
• CIUPARU DRAGOȘ MIHAEL,
BD.BUCUREȘTI NR.11, BL.8C, AP.38,
PLOIEȘTI, PH, RO;
• BOLOCAN ION, STR.ALBA IULIA, NR.24,
PLOIEȘTI, PH, RO;
• JUGĂNARU TRAIAN, STR. BAHLUIULUI
NR. 5, PLOIEȘTI, PH, RO;
• POPOVICI DANIELA ROXANA,
STR. BĂRCĂNEȘTI NR. 5B, BL. 14C, SC. A,
AP. 15, PLOIEȘTI, PH, RO;
• BOZGA GRIGORE, BD.I.C.BRĂȚIANU
NR.20, SC.B, AP.32, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BOMBOȘ MIHAELA MARIANA,
CALEA CRÂNGAȘI, NR.9, BL.5, ET.5,
AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• VASILIEVICI GABRIEL, STR. AZURULUI
NR. 3, BL. 114A, SC. C, ET.8, AP. 158,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ETERILOR GLICERINEI CU
OLEFINE ȘI UTILIZAREA ACESTOR ETERI CA ȘI
COMPONENȚI PENTRU COMBUSTIBILI AUTO**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a eterilor glicerinei, utilizați ca aditivi în carburanți petrolieri. Procedeu conform invenției constă din reacția glicerinei cu izobutenă, într-un raport molar izobutenă: glicerină 1:2,5, în prezența unui catalizator polimeric acid, de tip polistiren reticulat cu divinibenzen, și a unui emulgator neionic sau cationic, cu agitare timp de 8 h la tem-

peraturi de 20...100°C și presiuni de 1...20 at, din care rezultă un amestec de compuși oxigenați care se introduc în concentrații de 1...5%, în carburanți petrolieri, pentru reducerea emisiilor de fum și de particule poluante.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



15

Procedeu de obtinere a eterilor glicerinei cu olefine si utilizarea acestor eteri ca si componenti pentru combustibili auto

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unui amestec de eteri ai glicerinei cu olefine, precum izobutilena, destinat utilizarii ca si component pentru combustibili auto si la combustibilii auto modificati cu acest amestec.

Principalele obiective in fabricarea de combustibili auto constau in diminuarea efectelor poluante generata de gazele de esapament prin reducerea indicelui de fum si a emisiilor de CO, CO₂, hidrocarburi si NO_x, atat pentru cei de tip benzina cat si pentru combustibilul diesel. Procedeele cunoscute de obtinere a eterilor glicerinei in vederea diminuarii poluarii rezultate la arderea carburantilor auto constau in contactarea fazei polare glicerinoase cu olefinele in prezenta unui catalizator acid si purificarea ulterioara a fractiei de eteri obtinuta.

Este cunoscuta obtinerea eterilor glicerinei prin reactia glicerinei cu izobutilena, în prezenta unui catalizator. Astfel, un procedeu de obtinere a eterilor glicerinei consta in reactia dintre glicerina si izobutena in prezenta unui catalizator puternic acid (Brevet US 6,015,440). Eterii glicerinei sunt adaugati in faza de metil etil ester pentru a obtine biodiesel imbunatatit.

Un aditiv pentru combustibilii diesel cu continut redus de sulf in scopul reducerii emisiilor de particule (Brevet US 5,308,365) a fost preparat prin eterificarea glicerinei cu izobutena sau alcool tert-butilic. Se obtin emisii reduse de particule prin adaugarea de monoeter 1,3 di-t-butil glicerina sau amestecuri de eteri ai glicerinei: 1,3 di-t-butil glicerina cu 1,2 di-t-butil glicerina si 1,2,3 tri-t-butil glicerol.

Un procedeu de obtinere di-t-butil eter glicerina (Brevet US 5,476,971) prin reactia in faza lichida dintre faze glicerina si izobutena in prezenta unui catalizator acid, si separarea eterilor dintr-o faza de hidrocarburi usoare

Un aditiv pentru biodiesel pentru reducerea viscozitatii combustibilului si punctului de tulburare sub 0°C (Brevet US 6,174,501) obtinut prin eterificarea glicerinei cu izobutena sau izoamilena.

Toate aceste procedee necesita operatiuni suplimentare de separare a fractiei de eteri ce presupun investitii mari si in care consumurile energetice sunt relativ ridicate.

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2009 00996
Data depozit 27-11-2009

Este cunoscut ca glicerina, compus cu densitate si polaritate ridicata, prezinta o solubilitate scazuta cu hidrocarburile. Din acest motiv contactarea acesteia cu hidrocarburile olefinice in procesul de eterificare este greoaie si decurge cu randamente scazute.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in imbunatatirea performantelor procesului de eterificare a glicerinei cu olefinele in cataliza acida prin folosirea unui emulgator care sa imbunatateasca contactarea reactantilor prin cresterea suprafetei de contact; astfel produsul de reactie este omogen si nu necesita operatiuni suplimentare de purificare in vederea adaugarii in combustibilia auto asigurand diminuarea poluarii cu gazele arse a atmosferei la utilizarea acestor combustibili.

Procedeul de obtinere a combustibililor auto, conform inventiei, consta in contactarea fractiei de hidrocarburi cu glicerina, in prezenta catalizatorilor, in sistem discontinuu, sau in sistem continuu, in prezenta unui emulgator neionic sau cationic, la temperaturi de 20-100 °C, presiuni de 1-20 atm si o durata de 0,2-12 h.

Combustibili auto obtinuti prin adaugarea amestecului de eteri ai glicerinei obtinuti conform inventiei asigura reducerea emisiilor de fum si particule poluante.

Procedeul de obtinere a combustibililor prin adaugarea de componentii oxigenati obtinuti conform inventiei, prezinta urmatoarele avantaje:

- reduce emisiile de CO si CO₂;
- reduce emisiile de hidrocarburi;
- reduce cifra de fum.

Se dau trei exemple de realizare a procedurii conform inventiei.

Exemplul 1.

Într-o autoclava de 0.6 l, prevazuta cu agitare mecanica, se introduc 151 g glicerina, 133 g izobutena, 7.5 g schimbator de ioni Purolite CT 275, 0.3 g emulgator cationic tip ATICAMINA ROT 1 conditionat la pH 1 cu un acid anorganic. Amestecul de reactie se agita timp de 8 ore la 80°C si turatie 1300 rot./ min. Produsul de reactie este apoi analizat prin metoda gaz-cromatografica.

Exemplul 2.

Într-o autoclava de 0.6 l, prevazuta cu agitare mecanica, se introduc 151 g glicerina, 133 g izobutena, 7.5 g schimbator de ioni Purolite CT 275, 1 g emulgator neionic tip nonilfenol etoxilat cu 9 molecule de etilenoxid. Amestecul de reactie se agita timp de 8 ore la 80°C si turatie 1300 rot./ min. Produsul de reactie este apoi analizat prin metoda gaz-cromatografica.

In tabelul 1 sunt prezentate compozitiile produsului de reactie pentru cele 2 exemple.

Tabel 1. Compozitia produsului de reactie obtinut prin analiza gaz-cromatografica

Nr. exp.	glicerina	<i>t</i> -butoxi-glicerina	<i>di-t</i> -butoxi-glicerina	<i>tri-t</i> -butoxi-glicerina	diizobutena	t-butanol
Exp.1	0.2	6.3	47.6	19.7	24.6	1.6
Exp.2	0.6	11.2	41.8	16.2	29.5	0.7

Exemplul 3.

Testarea motorinei modificate conform exemplului 1 s-a realizat pe un stand de incercari motoare dotat cu un motor cu aprindere prin comprimare si injectie directa, cu 4 cilindri si un raport compresie 17,5:1. Standul este de asemenea dotat cu traductor pentru masurarea turatiei motorului, instalatie de masurare si afisare a consumului de carburant, aparat pentru determinarea cifrei de fum si analizor de emisii de particule. Rezultatele privind comportarea carburantului sunt prezentate in tabelul 2. Se remarca faptul ca cifra de fum si emisiile de particule se reduc fata de cazul utilizarii carburantului netratat cu amestec de eteri, reducerile fiind mai evidente la puteri mici ale motorului.

Tabel 2. Emisiile de fum si de particule la testarea combustibilului initial si combustibilul care contine amestec de eteri ai glicerinei

	Cifra de fum (U Bosch)	Emisii de particule (g/kWh)
Combustibil	19,2	11,7
Motorina cu 5% eteri	2,2	1,3

REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a amestecului de mono-, di- si tri-*t*-butoxiglicerina prin reactia glicerinei cu izobutena, în prezenta unui catalizator acid si a unui emulgator neionic sau cationic, la temperaturi de 20-100 °C, presiuni de 1-20 atm si un raport molar olefina / glicerina de 1-2.5, **caracterizat prin aceea ca** se obtine o singura faza de compusi oxigenati.
2. Combustibili auto obtinuti prin adaugarea in carburantii petrolieri a amestecului de eteri ai glicerinei obtinuti conform revendicarii 1 la concentratii de 1 – 5 %, caracterizati prin aceea ca, asigura reducerea emisiilor de fum si particule poluante.