



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00165**

(22) Data de depozit: **13.03.2012**

(41) Data publicării cererii:  
**29.11.2013** BOPI nr. **11/2013**

(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;**

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

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE PENTRU ACETALII ȘI CETALII  
GLICERINEI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acetaliilor și cetaliilor glicerinei. Procedeu conform invenției constă din reacția de condensare a glicerinei cu aldehide și cetone, în care glicerina se tratează cu un catalizator heterogen, constând din oxizi micști sulfatați, calcinat în prealabil, în proporție de 1,05...1,5% în greutate față de glicerină, după care timp de 5...60 min se dozează aldehida sau cetona, se introduce un solvent organic care formează amestec azeotropic heterogen cu apa, masa de reacție se încălzește până la începerea distilării amestecului azeotrop, după 45...240 min

reacția este terminată, catalizatorul se separă prin filtrare, din filtrat se îndepărtează solventul și excesul de aldehidă sau cetona, prin distilare la presiune atmosferică și la vid, rezultând acetal sau cetal al glicerinei, care poate fi utilizat ca atare sau se poate purifica prin distilare la vid, în vederea utilizării ca aditiv/component pentru biocarburanți și carburanți clasici, de natură petrochimică, sau ca solvent ecologic.

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).



## PROCEDEU DE OBTINERE PENTRU ACETALII SI CETALII GLICERINEI

Inventia se refera la un procedeu de obtinere pentru acetali si cetali glicerinei, cu utilizari ca aditivi / componenti pentru biocarburanti si carburanti clasici de natura petrochimica, sau ca solventi ecologici.

Se cunosc numeroase procedee de obtinere a acetalilor si cetalilor glicerinei.

Un astfel de procedeu (**EP 1905767; US 2008020792'**), are la baza reactia glicerinei cu aldehide selectate din grupul aldehidei izobutirice, 2-etilhexilice, furfuralice si benzaldehidei, reactia avand loc in absenta solventilor organici, in prezenta acidului fosforic drept catalizator, luat in raport volumetric de 0,1 - 0,8% fata de glicerina, raportul molar dintre glicerina si aldehida fiind mentinut in intervalul de la 1:1 la 1:1,2, iar temperatura de reactie in intervalul 70 - 130°C.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de utilizarea urui catalizator omogen de tipul acidului fosforic, care la terminarea reactiei trebuie indepartat din mediu, prin neutralizare cu solutii alcaline, ceea ce in mod uzual conduce la ape reziduale.

Conform unui alt procedeu (**WO 2008043947; US 20100099894**), acetalii ciclici se sintetizeaza prin reactia unui compus carbonilic de tip aldehida, cetona si/sau acetal liniar (ex. heptanal), cu o solutie concentrata de polioli (ex. glicerina), cu concentratie mai mare de 20%, intr-un reactor continand un catalizator acid. Compusul carbonilic este astfel selectat incat cetalul ciclic rezultat sa aiba o solubilitate in apa mai mica de 20 g/kg. In timpul reactiei de sinteza a acetalilor ciclici, cel putin o fractie de faza organica continand acetalul ciclic este separata prin extractie din faza apoasa continua din reactor. Catalizatorul acid este de tip omogen, caz in care se utilizeaza catalizatori puternic acizi solubili in apa, de tip heterogen, cand se utilizeaza un catalizator solid sub forma de rasina, zeolit sau orice alt solid acidifiat in mod corespunzator. Metoda de de tip reactie extractiva poate fi utilizata pentru obtinerea unor conversii si selectivitati ridicate.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de utilizarea limitata, fiind aplicabil numai la obtinerea de acetali ciclici cu solubilitati in apa mai mici de 20 g/kg. Acetalii si cetali ciclici proveniti de la aldehide/cetone cu numar mic de atomi de carbon nu indeplinesc aceasta conditie, avand o solubilitate in apa mult mai mare.

Un alt procedeu de preparare a acetalilor sau cetalilor ciclici (**US 5.917.059**) se bazeaza pe reactia unor polioli cu 2 pana la 12 atomi de carbon, in particular de tipul glicerinei, etilenglicolului, propilenglicolului, trimetilolpropanului, cu un exces de aldehida sau cetona avand 1-6 atomi de carbon si punct de fierbere mai mic de 110°C, in prezenta unui catalizator acid. O parte din aldehida sau cetona se indeparteaza din mediul de reactie prin

distilare, fiind inlocuita cu aldehida sau cetona proaspata, ceea ce conduce la un raport de 2-30 moli aldehida sau cetona pentru 1 mol de poliol (ex. glicerina).

Procedeul prezinta dezavantaje legate de utilizarea limitata, fiind aplicabil numai pentru aldehide si cetone cu 1-6 atomi de carbon si punct de fierbere mai mic de 110°C. Inlocuirea continua a aldehidei sau cetonei distilate cu produs proaspat, conduce la consumuri mari de reactant (1-29 moli/mol poliol)

Problema tehnica pe care urmareste sa o rezolve inventia, este obtinerea cu randamente mari si puritati ridicate a acetalilor si cetalilor glicerinei, in vederea utilizarii ca aditivi/componenti performanti pentru biocarburanti sau carburanti de natura petrochimica, respectiv ca solvent ecologici.

Procedeul pentru obtinerea acetalilor si cetalilor glicerinei conform inventiei, inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca, glicerina se trateaza cu un catalizator heterogen format din oxizi mixti sulfatati de tip  $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  cu raport molar intre oxizi de 40:1, calcinat in prealabil la 480°C, luat in proportie de 1,0-1,5% in greutate fata de glicerina, se dozeaza in timp de 5-60 minute aldehida selectata dintre etanal, butanal, but-2-enal, hexanal, 2-etilhexanal, 2-etilhexenal, furan-2-carboxaldehida, sau cetona selectata dintre ciclohexanona, butan-2-ona, 4-metilpentan-2-ona, luata in exces de 3-10% fata de necesarul stoichiometric, se introduce un solvent organic care formeaza amestec azeotropic heterogen cu apa, ales dintre n-heptan, ciclohexan, benzen, toluen, xilen, luat in proportie de 50-70% in greutate fata de glicerina, se incalzeste masa de reactie pana incepe distilarea amestecului azeotropic apa-solvent, se separa apa fiind eliminata din sistem, solventul se reintroduce in mediul de reactie, iar dupa un timp de 45-240 minute s-a definitivat reactia, prin indepartarea totala a apei rezultate ca produs secundar de reactie, se separa catalizatorul heterogen prin filtrare, putand fi reutilizat la sarjele ulterioare, se indeparteaza din filtrat solventul si excesul de aldehida sau cetona, prin distilare atmosferica si la vid, putand fi reutilizate la sarjele ulterioare, iar acetalul sau cetalul glicerinei astfel obtinut, poate fi utilizat ca atare, avand o puritate ridicata, sau poate fi purificat prin distilare la vid.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- asigura consumuri minime de materii prime, prin utilizarea unui exces minim de aldehide sau cetone fata de necesarul stoichiometric, a reutilizarii la sarjele ulterioare a excesului respectiv, si realizarea unor randamente ridicate, prin deplasarea favorabila a echilibrului de reactie, ca urmare a indepartarii rapide a apei de reactie prin distilare azeotropica

- asigura consumuri energetice reduse, prin conducerea operatiilor tehnologice la presiune atmosferica, temperaturi si timpi de reactie scazuti, prin utilizarea unui catalizator performant si indepartarea rapida a apei din mediul de reactie
- procedeul are un grad inalt de recuperare, reciclare a catalizatorului heterogen, a solventului si a excesului de aldehida sau cetona utilizat

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 3 l, prevazut cu agitare actionata electric, palnie de picurare, termometru, calota incalzita electric, dispozitiv Dean-Stark pentru separarea apei, asamblat cu un condensator racitor, se introduc 644 g glicerina. Se porneste agitarea si se introduc in balon 10 g catalizator heterogen format din oxizi micsti sulfatati de tip  $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  cu raport molar intre oxizi de 40:1, calcinat in prealabil la  $480^\circ\text{C}$ . Peste amestecul din vas sub agitare, se dozeaza prin palnia de picurare in timp de 5 minute 721 g ciclohexanona (5% exces fata de necesarul stoechiometric). Se introduc 386 g toluen. Se incalzeste masa de reactie pana incepe distilarea amestecului azeotropic apa-toluen. Apa se separa in dispozitivul Dean-Stark fiind eliminata pe la partea inferioara a acestuia, iar toluenul separat la partea superioara este reintrodus in balon. Dupa un timp de reactie de 45 minute s-au separat 126 g apa. Se separa catalizatorul heterogen prin filtrare, putand fi reutilizat la sarjele ulterioare. Se indeparteaza din filtrat toluenul si excesul de ciclohexanona prin distilare la vid, putand fi utilizate la sarjele ulterioare. Raman in balon 1190 g cetal al ciclohexanonei (1,2-O-ciclohexiliden-glicerol), cu o puritate de 98,16% determinata prin analiza GC-MS. Produsul poate fi utilizat ca atare, avand o puritate ridicata, sau poate fi purificat prin distilare la vid.

### Exemplul 2

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 3 l, prevazut cu agitare actionata electric, palnie de picurare, termometru, calota incalzita electric, dispozitiv Dean-Stark pentru separarea apei, asamblat cu un condensator racitor, se introduc 920 g glicerina. Se porneste agitarea si se introduc in balon 11 g catalizator heterogen format din oxizi micsti sulfatati de tip  $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  cu raport molar intre oxizi de 40:1, calcinat in prealabil la  $480^\circ\text{C}$ . Peste amestecul din vas sub agitare, se dozeaza prin palnia de picurare in timp de 60 minute 484 g etanal (10% exces fata de necesarul stoechiometric), racit in prealabil la  $10^\circ\text{C}$ . Se introduc 552 g benzen. Se incalzeste masa de reactie pana incepe distilarea amestecului azeotropic apa-benzen. Apa se separa in dispozitivul Dean-Stark fiind eliminata pe la partea inferioara a acestuia, iar benzenul separat la partea superioara este

reintrodus in balon. Dupa un timp de reactie de 120 minute s-au separat 202 g apa. Se separa catalizatorul heterogen prin filtrare, putand fi reutilizat la sarjele ulterioare. Se indeparteaza din filtrat benzenul si excesul de etanal prin distilare atmosferica si la vid, putand fi utilizate la sarjele ulterioare. Raman in balon 1173 g acetal al etanalului (amestec de izomeri *cis* si *trans* ai 2-metil-1,3-dioxolan-4-metanolului si 2-metil-5-hidroxi-m-dioxanului), cu o puritate de 97,34% determinata prin analiza GC-MS. Produsul poate fi utilizat ca atare, avand o puritate ridicata, sau poate fi purificat prin distilare la vid.

### Exemplul 3

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 3 l, prevazut cu agitare actionata electric, palnie de picurare, termometru, calota incalzita electric, dispozitiv Dean-Stark pentru separarea apei, asamblat cu un condensator racitor, se introduc 828 g glicerina. Se porneste agitarea si se introduc in balon 8 g catalizator heterogen format din oxizi micsti sulfatati de tip  $SO_4^{2-} / TiO_2 - La_2O_3$  cu raport molar intre oxizi de 40:1, calcinat in prealabil la  $480^\circ C$ . Peste amestecul din vas sub agitare, se dozeaza prin palnia de picurare in timp de 60 minute 681 g butanal (5% exces fata de necesarul stoechiometric), racit in prealabil la  $10^\circ C$ . Se introduc 414 g ciclohexan. Se incalzeste masa de reactie pana incepe distilarea amestecului azeotropic apa- ciclohexan. Apa se separa in dispozitivul Dean-Stark fiind eliminata pe la partea inferioara a acestuia, iar ciclohexanul separat la partea superioara este reintrodus in balon. Dupa un timp de reactie de 120 minute s-au separat 164 g apa. Se separa catalizatorul prin filtrare, putand fi reutilizat la sarjele ulterioare. Se indeparteaza din filtrat ciclohexanul si excesul de butanal prin distilare atmosferica si la vid, putand fi utilizate la sarjele ulterioare. Raman in balon 1306 g acetal al butanalului (amestec de izomeri *cis* si *trans* ai 2-propil-1,3-dioxolan-4-metanolului si 2-propil-5-hidroxi-m-dioxanului), cu o puritate de 98,52% determinata prin analiza GC-MS. Produsul poate fi utilizat ca atare, avand o puritate ridicata, sau poate fi purificat prin distilare la vid.

### Exemplul 4

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 3 l, prevazut cu agitare actionata electric, palnie de picurare, termometru, calota incalzita electric, dispozitiv Dean-Stark pentru separarea apei, asamblat cu un condensator racitor, se introduc 736 g glicerina. Se porneste agitarea si se introduc in balon 11 g catalizator heterogen format din oxizi micsti sulfatati de tip  $SO_4^{2-} / TiO_2 - La_2O_3$  cu raport molar intre oxizi de 40:1, calcinat in prealabil la  $480^\circ C$ . Peste amestecul din vas sub agitare, se dozeaza prin palnia de picurare in timp de 10 minute 841 g 4-metilpentan-2-ona (5% exces fata de necesarul stoechiometric). Se introduc 515 g n-heptan. Se incalzeste masa de reactie pana incepe

distilarea amestecului azeotropic apa- n-heptan. Apa se separa in dispozitivul Dean-Stark fiind eliminata pe la partea inferioara a acestuia, iar n-heptanul separat la partea superioara este reintrodus in balon. Dupa un timp de reactie de 90 minute s-au separat 143 g apa. Se separa catalizatorul prin filtrare, putand fi reutilizat la sarjele ulterioare. Se indeparteaza din filtrat n-heptanul si excesul de 4-metilpentan-2-ona prin distilare atmosferica si la vid, putand fi utilizate la sarjele ulterioare. Raman in balon 1385 g cetal al 4-metilpentan-2-onei (2-metil, 2-izobutil-1,3-dioxolan-4-metanol), cu o puritate de 97,83% determinata prin analiza GC-MS. Produsul poate fi utilizat ca atare, avand o puritate ridicata, sau poate fi purificat prin distilare la vid.

#### Exemplul 5

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 3 l, prevazut cu agitare actionata electric, palnie de picurare, termometru, calota incalzita electric, dispozitiv Dean-Stark pentru separarea apei, asamblat cu un condensator racitor, se introduc 644 g glicerina. Se porneste agitarea si se introduc in balon 10 g catalizator heterogen format din oxizi miesti sulfatati de tip  $SO_4^{2-} / TiO_2 - La_2O_3$  cu raport molar intre oxizi de 40:1, calcinat in prealabil la 480°C. Peste amestecul din vas sub agitare, se dozeaza prin palnia de picurare in timp de 10 minute 923 g 2-etilhexanal (3% exces fata de necesarul stoichiometric). Se introduc 386 g xilen. Se incalzeste masa de reactie pana incepe distilarea amestecului azeotropic apa- xilen. Apa se separa in dispozitivul Dean-Stark fiind eliminata pe la partea inferioara a acestuia, iar xilenul separat la partea superioara este reintrodus in balon. Dupa un timp de reactie de 240 minute s-au separat 125 g apa. Se separa catalizatorul prin filtrare, putand fi reutilizat la sarjele ulterioare. Se indeparteaza din filtrat xilenul si excesul de 2-etilhexanal prin distilare la vid. Raman in balon 1410 g acetal al 2-etilhexanalului (amestec de izomeri *cis* si *trans* ai 2-(2-etilpentil)-1,3-dioxolan-4-metanolului si 2-(2-etilpentil)-5-hidroxi-m-dioxanului), cu o puritate de 96,73% determinata prin analiza GC-MS. Produsul poate fi utilizat ca atare, avand o puritate ridicata, sau poate fi purificat prin distilare la vid.

#### Exemplul 6

Se respecta procedeul descris in exemplul 5, inlocuindu-se 2-etilhexanalul cu 2-etilhexenal sau cu hexanal. Randamentele si puritatile acetalilor obtinuti, se incadreaza in limitele valorilor prezentate in exemplele de mai sus.

#### Exemplul 7

Se respecta procedeul descris in exemplul 3, inlocuindu-se butanalul cu but-2-enal (crotonaldehida), cu butan-2-ona (metil etil cetona), sau cu furan-2-carboxaldehida (furfural).

Randamentele si puritatile cetalului obtinut, se incadreaza in limitele valorilor prezentate in exemplele de mai sus.

### Revendicari

1. Procedeu de obtinere pentru acetalii si cetalii glicerinei, prin reactii de condensare a glicerinei cu aldehide sau cetone, **caracterizat prin aceea ca** glicerina se trateaza cu un catalizator heterogen format din oxizi micsti sulfatati de tip  $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$  cu raport molar intre oxizi de 40:1, calcinat in prealabil la  $480^\circ\text{C}$ , luat in proportie de 1,0-1,5% in greutate fata de glicerina, se dozeaza in timp de 5-60 minute aldehida sau cetona luata in exces de 3-10% fata de necesarul stoichiometric, se introduce un solvent organic care formeaza amestec azeotropic heterogen cu apa, luat in proportie de 50-70% in greutate fata de glicerina, se incalzeste masa de reactie pana incepe distilarea amestecului azeotropic apa-solvent, se separa apa fiind eliminata din sistem, solventul se reintroduce in mediul de reactie, iar dupa un timp de 45-240 minute s-a definitivat reactia, prin indepartarea totala a apei rezultate ca produs secundar de reactie, se separa catalizatorul heterogen prin filtrare, putand fi reutilizat la sarjele ulterioare, se indeparteaza din filtrat solventul si excesul de aldehida sau cetona, prin distilare atmosferica si la vid, putand fi reutilizate la sarjele ulterioare, iar acetalul sau cetalul glicerinei astfel obtinut, poate fi utilizat ca atare, avand o puritate ridicata, sau poate fi purificat prin distilare la vid.

2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** aldehidele sunt selectate dintre etanal, butanal, but-2-enal, hexanal, 2-etilhexanal, 2-etilhexenal, furan-2-carboxaldehida, cetonele dintre ciclohexanona, butan-2-ona, 4-metilpentan-2-ona, iar solventul organic care formeaza amestec azeotropic heterogen cu apa, este ales dintre n-heptan, ciclohexan, benzen, toluen, xilen.