



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00047

(22) Data de depozit: 16.01.2013

(41) Data publicării cererii:
30.12.2013 BOPI nr. 12/2013

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA PETROL - GAZE DIN
PLOIEȘTI, BD.BUCUREȘTI NR.39,
PLOIEȘTI, PH, RO

(72) Inventatori:
• BOMBOȘ DORIN, CALEA CRÂNGAȘI
NR. 9, BL.6, SC.1, ET. 5, AP. 30,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• BOLOCAN ION, STR.ALBA IULIA NR.24,
PLOIEȘTI, PH, RO

(54) COMPOZIȚIE ANTIÎNGHEȚ NEPOLUANTĂ, PE BAZĂ DE
GLICERINĂ, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTEIA

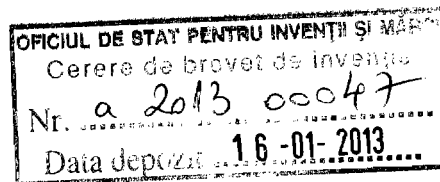
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unei compoziții antiîngheț. Procedeu conform invenției constă din oxidarea soluției apoase alcaline de glicerină cu oxigen, în prezența unui catalizator pe bază de Au,

la o temperatură de 80°C, o presiune de 50 at, compoziția având un punct de congelare de -25...-27°C.

Revendicări: 2





Compozitie antiinghet nepoluanta pe baza de glicerina si procedeu de obtinere a acesteia

Inventia se refera la o compozitie antiinghet sau pentru dezghetare care contine compusi organici hidroxilici si acizi hidroxi-carboxilici si la un procedeu de obtinere a acesteia prin oxidarea catalitica a glicerinei.

Produsele antigheata sunt produse care coboara punctul de congelare si sunt folosite in special pentru a scadea temperatura de congelare a apei, in diverse domenii precum protejarea suprafetelor soselelor impotriva poleiului si ghetii in timpul anotimpului rece. Toti componentii folositi pentru protejarea soselelor pe timp de iarna sunt de tipul solutii apoase, astfel incat aparitia coroziunii este inevitabila. Initial acesti componentii erau solutii saturate de saramura sau pur si simplu amestec de sare in stare solida si nisip. Ulterior au inceput sa se foloseasca clorura de calciu sau de magneziu sub forma de solutie. Efectele de salifiere (calcifiere) a solului agricol din vecinatatea soselelor au determinat inlocuirea totale sau partiala a ionului de calciu din componentii antigheata. Caracterul coroziv datorat atat prezentei apei cat si electrolitilor (in special a ionului de clorura) reprezinta principala deficiente a acestor componentii.

Procedeele cunoscute cu scopul inlaturarii acestor deficiente au constat in inlocuirea partiala a ionului de clorura cu alti anioni (de exemplu anionul de formiat) si de inlocuire partiala a apei din sistem cu diversi compusi organici. Prezenta acestor compusi organici genereaza un efect sinergetic asupra scaderii punctului de congelare a apei.

Literatura de specialitate indica diverse retete de componentii antigheata. Astfel intr-un procedeu de obtinere s-au folosit diverse ape secundare rezultate pe platformele industriale ce contin compusi depresanti si nu sunt periculoase pentru mediul inconjurator [Brevet US 6,315,919 /2001] [Brevet US 6,651,383 /2003]. Intr-un alt procedeu de obtinere se recomanda utilizarea solutiei apoase de uree si azotat de amoniu la un anumit raport masic la care se adauga acid benzoic si/sau benzo- sau tolil-trazol pentru protectia impotriva coroziunii [Brevet US 6,319,422 / 2001]. Folosirea unor polimeri sintetici solubili sau dispersabili in apa la prepararea

componentilor antigheata [Brevet US 6,372,842 /2002], este recomandata pentru diverse aplicatii, asigurand si controlul continutului de aerosoli inclusiv aerosolii rutieri. Carbohidratii cu anumite mase moleculare eventual in prezenta unor depresanti anorganici sub forma de cloruri sau acetati sunt recomandati in unele procedee de obtinere a compozitiilor antigheata [Brevet US 6,436,310 /2002], [Brevet US 6,440,325 /2002], [Brevet US 6,594,440 /2003]. Sarurile alcaline ale unor acizi organici cum ar fi acidul succinic [Brevet US 6,623,657 /2003] sau alti carboxilati ai metalelor alcaline [Brevet USA 20050230658] sunt recomandate pentru topirea ghetii. Un amestec solid format din saruri ale acidului formic si silicati ai metalelor alcaline sub forma de pudreta sau granule a fost folosit cu eficienta la dezghetarea apei de pe sosele [Brevet US 6,673,261 /2004].

Alte procedee de obtinere a compozitiilor antigheata propune utilizarea glicerinei in amestec cu acizi hidroxicarboxilici, monozaharoze si zaharuri reduse [Brevet USA 20050179000], acizi grasi si monoesteri ai acestora [Brevet USA 20050253110] sau subproduse rezultate la procesarea trigliceridelor [Brevet 20050062013].

Principalele caracteristici ale acestor componente se refera la efectul depresant asupra apei, efectele de coroziune pe care le genereaza si toxicitatea produsului. La formularea componentilor antiinghet trebuie sa se aiba in vedere obtinerea unui produs omogen si stabil in timp. Totodata ar trebui sa se aiba in vedere si.

Toate aceste procedee se refera de regula la identificarea unor compozitii care prezinta efect depresant neglijandu-se aspectele privind protectia mediului dat fiind ca acesti componente se vor regasi in final in mediul acvatic. Chiar si substantele biodegradabile pot genera efecte nedorite mediului acvatic atunci cand prezinta viteza mare de biodegradare, prin diminuarea accentuata a continutului de oxigen al apei.

Asa cum am amintit anterior, este cunoscut ca glicerina prezinta un efect depresant asupra apei pe un domeniu ingust de concentratii. Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in imbunatatirea caracteristicilor depresante ale acesteia concomitent cu diminuarea corozivitatii glicerinei si a consumului de oxigen in timpul biodegradarii prin oxidarea partiala a acesteia.

Pagina 2 revizuita:

componentilor antigheata [Brevet US 6,372,842 /2002], este recomandata pentru diverse aplicatii, asigurand si controlul continutului de aerosoli inclusiv aerosolii rutieri. Carbohidrati cu anumite mase moleculare eventual in prezenta unor depresanti anorganici sub forma de cloruri sau acetati sunt recomandati in unele procedee de obtinere a compozitiilor antigheata [Brevet US 6,436,310 /2002], [Brevet US 6,440,325 /2002], [Brevet US 6,594,440 /2003]. Sarurile alcaline ale unor acizi organici cum ar fi acidul succinic [Brevet US 6,623,657 /2003] sau alti carboxilati ai metalelor alcaline [Brevet USA 20050230658] sunt recomandate pentru topirea ghetii. Un amestec solid format din saruri ale acidului formic si silicati ai metalelor alcaline sub forma de pudreta sau granule a fost folosit cu eficienta la dezghetarea apei de pe sosele [Brevet US 6,673,261 /2004].

Alte procedee de obtinere a compozitiilor antigheata propune utilizarea glicerinei in amestec cu acizi hidroxicarboxilici, monozaharozes si zaharuri reduse [Brevet USA 20050179000], acizi grasi si monoesteri ai acestora [Brevet USA 20050253110] sau subproduse rezultate la procesarea trigliceridelor [Brevet 20050062013].

Principalele caracteristici ale acestor componente se refera la efectul depresant asupra apei, efectele de coroziune pe care le genereaza si toxicitatea produsului. La formularea componentilor antiinghet trebuie sa se aiba in vedere obtinerea unui produs omogen si stabil in timp.

Toate aceste procedee se refera de regula la identificarea unor compozitii care prezinta efect depresant neglijandu-se aspectele privind protectia mediului dat fiind ca acesti componente se vor regasi in final in apele de suprafata. Chiar si substantele biodegradabile pot genera efecte nedorite mediului acvatic atunci cand prezinta viteza mare de biodegradare, prin diminuarea accentuata a continutului de oxigen al apei.

Asa cum am amintit anterior, este cunoscut ca glicerina prezinta un efect depresant asupra apei pe un domeniu ingust de concentratii. Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in imbunatatirea caracteristicilor depresante ale acesteia concomitent cu diminuarea corozivitatii glicerinei si a consumului de oxigen in timpul biodegradarii prin oxidarea partiala a acesteia.

Procedeul de obtinere a compozitiei antiinghet, conform inventiei, consta in oxidarea catalitica a glicerinei cu oxigen, in prezenta catalizatorilor, in sistem discontinuu, sau in sistem continuu, cu sau fara recircularea amestecului gazos, la temperaturi de 20-100 C⁰, presiuni de 1-100 atm si o durata de 0,2-8 h.

Compozitia antiinghet obtinuta prin procedeul conform inventiei are un continut mai ridicat cu peste 2 % de derivati obtinuti prin oxidarea glicerinei, ca de exemplu: acizi hidroxicarboxilici (acid gliceric, acid gluconic, acid hidroxipiruvic si acid tartronic), acizi dicarboxilici (acid mezoxalic, acid glioxalic si acid oxalic), precum si compusi hidroxilici (dihidroxi-acetona, gliceraldehida), compusi care contribuie la reducerea temperaturii de inghet a apei.

Prin tratarea ghetii cu compozitia antiinghet conform inventiei se asigura imbunatatirea caracteristicilor antiinghet ale apei si diminuarea coroziunii metalelor datorita compozitiei produsului antiinghet care, conform inventiei, imbogateste apa tratata cu acizi hidroxi-carboxilici a caror eficienta la protectia anticoroziva este recunoscuta.

Astfel prin oxidarea catalitica a glicerinei cu oxigen sau aer s-a evdential modificarea caracteristicilor compozitiei antiinghet (indice de aciditate, temperatura de congelare si spectrul UV, IR). Imbunatatirea caractersticilor compozitiei antiinghet prin oxidare cu oxigen sunt evidente in modificarea punctului de congelare, in continutul de carbon, continutul de hidrogen si de oxigen.

Procedeul de obtinere a compozitiei antiinghet prin oxidarea catalitica a glicerinei cu oxigen, conform inventiei, prezinta urmatoarele avantaje:

- reduce punctul de congelare al apei;
- reduce corozivitatea apei;
- reduce consumul de oxigen in timpul procesului de biodegradare a solutiilor apoase rezultate dupa dezghetarea soselelor.

Se dau doua exemple de realizare a procedurii conform inventiei in legatura si cu o figura care reprezinta curbele de polarizare pentru otel OLC 45 la temperatura de 20°C, pentru compozitia antiinghet.

Exemplul 1.

O autoclava din inox echipata cu un sistem de agitare mecanica, sistem de reglare a temperaturii si sistem de reglare a presiunii de oxigen, este alimentata cu 5 g catalizator ce contine 1 % Au, si 0.1 % Ba, 390g solutie apoasa de glicerina de concentratie 33% gr. si 50 g NaOH. Se regleaza presiunea oxigenului la valoarea de 50 atm si temperatura la 80 °C se mentine procesul de agitare mecanica la turatia de 1300 rot/min. pe o durata de 8 ore. Produsul obtinut are punctul de congelare de -25 °C fata de valoarea initiala de -14 °C . Indice de aciditate al produsului obtinut a fost de 39.5 mg KOH/g proba.

Exemplul 2.

O autoclava din inox echipata cu un sistem de agitare mecanica, sistem de reglare a temperaturii si sistem de reglare a presiunii de oxigen, este alimentata cu 5 g catalizator ce contine 1 % Au, 0,2 % Pd si 0.1 % Ba, 390g solutie apoasa de glicerina de concentratie 33% gr. si 60 g NaOH. Se regleaza presiunea oxigenului la valoarea de 50 atm si temperatura la 80 °C se mentine procesul de agitare mecanica la turatia de 1300 rot/min. pe o durata de 8 ore. Produsul obtinut are punctul de congelare de -27 °C, fata de valoarea initiala de -14 °C. Indice de aciditate al produsului obtinut a fost de 42.5 mg KOH/g proba.

Pagina 4 revizuita:

Se dau doua exemple de realizare a procedurii conform inventiei.

Exemplul 1.

O autoclava din inox echipata cu un sistem de agitare mecanica, sistem de reglare a temperaturii si sistem de reglare a presiunii de oxigen, este alimentata cu 5 g catalizator ce contine 1 % Au, si 0.1 % Ba, 390g solutie apoasa de glicerina de concentratie 33% gr. si 50 g NaOH. Se regleaza presiunea oxigenului la valoarea de 50 atm si temperatura la 80 °C se mentine procesul de agitare mecanica la turatia de 1300 rot/min. pe o durata de 8 ore. Produsul obtinut are punctul de congelare de -25 °C fata de valoarea initiala de -14 °C . Indice de aciditate al produsului obtinut a fost de 39.5 mg KOH/g proba.

Exemplul 2.

O autoclava din inox echipata cu un sistem de agitare mecanica, sistem de reglare a temperaturii si sistem de reglare a presiunii de oxigen, este alimentata cu 5 g catalizator ce contine 1 % Au, 0,2 % Pd si 0.1 % Ba, 390g solutie apoasa de glicerina de concentratie 33% gr. si 60 g NaOH. Se regleaza presiunea oxigenului la valoarea de 50 atm si temperatura la 80 °C se mentine procesul de agitare mecanica la turatia de 1300 rot/min. pe o durata de 8 ore. Produsul obtinut are punctul de congelare de -27 °C, fata de valoarea initiala de -14 °C. Indice de aciditate al produsului obtinut a fost de 42.5 mg KOH/g proba.

REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a compozitie antiinghet sau pentru dezghetare, **caracterizat prin aceea ca** consta in oxidarea glicerinei cu oxigen, in prezenta unui catalizator pe baza de Au ce poate contine Pd, promotat cu Ba, la temperaturi de 20-100 °C, presiuni de 1-100 atm si un raport molar glicerina/ hidroxid de metal alcalin de 0,1-6 / 1;
2. Compozitie antiinghet sau pentru dezghetare obtinuta prin procedeul conform revendicarii 1, caracterizata prin aceea ca prezinta un punct de congelare mai coborat cu cel putin 5 °C decat solutia apoasa de glicerina si are un indice de aciditate de peste 5 mg KOH/g proba.