



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00076**

(22) Data de depozit: **22/01/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2019** BOPI nr. **9/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**29/08/2014** BOPI nr. **8/2014**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA PETROL - GAZE  
DIN PLOIEȘTI, BD.BUCUREȘTI NR.39,  
PLOIEȘTI, PH, RO**

(72) Inventatori:  
• **OPREA FLORIN, STR.MALU ROȘU  
NR.79 A, BL.106 C, SC.B, AP.34, PLOIEȘTI,  
PH, RO;**

• **FENDU ELENA MIRELA, STR. VORNICEI  
NR. 4, PARTER, AP. 2, PLOIEȘTI, PH, RO;**  
• **NICOLAE MARILENA,  
SAT TÂRGUȘORUL NOU NR. 39,  
COMUNA ARICEȘTII RAHTIVANI, PH, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 118805 B**

(54) **PROCEDEU DE SEPARARE A PROPILENGLICOLILOR  
DIN AMESTECUL REZULTAT LA HIDROLIZA  
PROPENOXIDULUI**



1           Invenția se referă la un procedeu de separare a propilenglicolilor (mono, di-, tri-, tetra-  
și polipropilenglicol) din amestecul acestora ce rezultă în reacția de hidroliză a propenoxi-  
3           dului. Obținerea propilenglicolilor amintiți se face prin hidroliza acidă sau bazică a propenoxi-  
dului descrisă în **Măcriș, V., *Ingineria derivațiilor etilenei și propilenei*, vol. I, Editura**  
5           **Tehnică, București, 1987.**

7           Propilenglicolii au numeroase aplicații, printre care amintim: agenți antimicrobieni,  
conservanți, solvenți pentru extracția și concentrarea esențelor, lichide antigel, solvenți, plas-  
tifianti, uretani, umectanți și deshidratanți, fluide funcționale (fluid de frână), obținerea răși-  
9           nilor poliesterice nesaturate, detergenților și vopselelor, industria cosmetică, industria farma-  
ceutică, industria alimentară, industria textilă etc.

11          Din reacție rezultă un amestec complex de mono-propilenglicol, izomeri ai di-propilen-  
glicolului (DPG), izomeri ai tri-propilenglicolului (TPG), izomeri ai tetra-propilenglicolului  
13          (TEPG), izomeri ai penta-propilenglicolului (PEPG), izomeri ai hexa-propilenglicolului (HPG)  
și chiar izomeri superiori (PPG). Având în vedere faptul că fiecare dintre propilenglicolii  
15          amintiți sunt de fapt amestecuri de izomeri, dar având puncte de fierbere foarte apropiate,  
ce fac practic imposibilă separarea lor individuală, se va considera de acum înainte că  
17          aceștia sunt de fapt un singur component care ține cont de proporția izomerilor rezultată din  
reacție. Reacția poate fi controlată în așa fel încât să se obțină proporții diferite ale propilen-  
19          glicolilor, în funcție de cererea de pe piață, compușii di-, tri-, tetra- propilenglicol sau superiori  
fiind produși prin introducerea succesivă a unei noi molecule de propenoxid în propilengli-  
21          colul imediat inferior. Amestecul de reacție conține și apă. Având în vedere compoziția ames-  
tecului de reacție, prima fază a procesului de separare este eliminarea apei, proces care este  
23          compus din mai multe etape de vaporizare adiabatică, la presiuni din ce în ce mai scăzute,  
urmate de o separare finală a apei într-o coloană de fracționare. După aceea, amestecul de  
25          propilenglicoli liber de apă este separat în componente prin fracționare. Instalația de fracțio-  
nare poate cuprinde mai multe coloane, în funcție de produsele dorite.

27          Propilenglicolii amintiți au puncte de fierbere relativ diferite (între 187 și 309°C, tem-  
peraturi normale de fierbere), prima concluzie fiind aceea că separarea pare a fi ușoară. Însă,  
29          începând chiar cu tri-propilenglicolul, punctele de fierbere sunt ridicate, de multe ori tempera-  
tura necesară putând fi mai mare decât temperatura de descompunere.

31          Practica ingineriei proceselor de separare descrisă în numeroase lucrări care se  
regăsesc în stadiul tehnicii, și anume: **Seader, J. D. și Henley, E. J., *Separation Process***  
33          ***Principles*, John Wiley & Sons, Inc., 1998, Seider, W. D., Seader, J. D. și Lewin, D. R.,**  
***Product and Process Design Principles*, John Wiley & Sons, Inc., 2003, Doherty, M. F.,**  
35          **și Malone, D. F., *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill International**  
**Edition, 2001, Kister, H. Z., *Distillation. Design*, McGraw-Hill, 1992, Kister, H. Z.,**  
37          ***Distillation. Operation*. McGraw-Hill, 1989**, prevede că pentru separarea unui amestec  
multicomponent format din "n" componente sunt necesare minimum "n-1" coloane de  
39          fracționare. Mai mult chiar, posibilitățile de combinare a acestor coloane ridică numărul de

41          variante de procese de separare prin fracționare la  $\frac{[2(n-1)]!}{n!(n-1)!}$

43          De exemplu, dacă pentru trei componente avem nevoie de două coloane care pot fi  
aranjate în două secvențe diferite, pentru patru componente avem nevoie de trei coloane  
45          aranjate în cinci secvențe, pentru cinci componente avem nevoie de patru coloane aranjate  
în 14 secvențe, și înșiruirea poate continua.

Având în vedere numărul mare de variante posibile, alegerea schemei optime se face apelând la o serie de reguli euristice expuse în **Seider, W. D., Seader, J. D. și Lewin, D. R., *Product and Process Design Principles*, John Wiley & Sons, Inc., 2003, Doherty, M. F., și Malone, D. F., *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill International Edition, 2001**. Practic, dintre toate schemele de separare convenționale, care nu apelează la integrarea termică, se detașează ca fiind cea mai economică secvența directă, adică cea care se obține separând succesiv componentele cele mai volatile drept produs la vârful coloanei. Marele avantaj al acestei scheme este acela că se separă la început componentele majoritare, degrevând astfel celelalte coloane. Cazul este similar instalațiilor de separare a propilenglicolilor care au alimentarea constituită în majoritate din propilenglicolii inferiori, proporția acestora scăzând odată cu creșterea masei molare. Utilizarea acestei scheme face ca, în cazul separării propilenglicolilor, coloanele de separare care au ca produs de bază amestecuri începând cu TPG și componentele mai grele (TEPG și superiori) să necesite temperaturi ridicate, la care stabilitatea componentelor este scăzută, adică de peste 180°C.

În industrie s-au făcut progrese importante în conceperea unor dispozitive interne de contactare care, având o eficacitate ridicată, să aibă totuși și o cădere de presiune mică. Umpluturile structurate sunt astfel de dispozitive care, pentru aceeași presiune la vârf, conduc la presiuni scăzute în baza coloanelor de fracționare. Cu toate aceste progrese, sunt cazuri în care totuși se ajunge la temperaturi ridicate la care componentele devin instabile.

Din practica ingineriei proceselor de separare (a se vedea documentele citate) se cunoaște așa-numitul "efect de gaz inert". Deoarece prezența componentelor ușoare este determinantă în ceea ce privește valoarea temperaturii de fierbere, acest efect constă în coborârea temperaturii de fierbere a unui amestec, prin prezența unor componente cu masă molară mai mică și temperatură de fierbere scăzută. Explicația este dată de faptul că presiunea parțială a unui component în amestec în fază lichidă depinde de fracția molară a acestuia, componentele cu masă molară scăzută având o concentrație molară mai mare decât concentrația masică. În acest fel, cu proporții de masă relativ scăzute, aceste componente au o pondere importantă a presiunii lor parțiale, conducând în ultimă instanță la scăderea temperaturii de fierbere a amestecurilor.

În industrie cel mai bun antrenant este apa, aceasta având o masă molară (18 kg/kmol) scăzută, comparativ cu masele molare ale glicolilor.

Brevetul **RO 118805 B** descrie un procedeu de separare a tetraetilenglicolului din amestecul de polietilenglicoli, prin distilare fracționată. Amestecul este introdus direct în rețierbătorul R1 al unei coloane CL-1, la o presiune de 3...10 mbari și temperatura de 160...180°C. Tetraetilenglicolul împreună cu glicolii inferiori se separă la vârful coloanei CL-1 și este alimentat în a doua coloană de fracționare CL-2, care separă tetraetilenglicolul la baza coloanei de glicolii inferiori.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea etapelor și parametrilor de lucru pentru elaborarea unui procedeu de separare a tuturor componentelor unui amestec de propilenglicoli din amestecurile rezultate din reacția de hidroliză a propenoxidului.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că amestecul de alimentare se introduce în rețierbătorul unei coloane de fracționare, unde amestecul este vaporizat la 3...10 mbar și 180...220°C, astfel încât la bază se separă amestecul de pentapropilenglicol, hexapropilenglicol și polipropilenglicoli, iar pe la vârf amestecul de monopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol și eventual apă, care este alimentat în a doua coloană de fracționare, unde, în aceleași condiții de presiune și temperatură, se separă la bază tetrapropilenglicolul, iar ca produs de vârf rezultă amestecul de propilenglicoli inferiori și eventual apă, care sunt separați ulterior într-o secvență directă de două

# RO 129719 B1

1 sau trei coloane de fracționare succesive, în care, în funcție de componentele amestecului  
și de condițiile de lucru, se obțin succesiv apă, monopropilenglicol și dipropilenglicol, iar pe  
3 la baza ultimei coloane, tripropilenglicol.

5 Procedeu poate fi condus în două variante, în funcție de componența amestecului  
de alimentare.

7 Astfel, într-o variantă preferată, amestecul de alimentare constituit din apă și  
propilenglicoli este fracționat conform procedurii descrise, până la obținerea amestecului de  
mono-, di-, tripropilenglicol și apă, care este alimentat ulterior într-o secvență de 3 coloane  
9 de fracționare succesive, în care, la presiuni de 3...1000 mbar și temperaturi de 40...220°C,  
se obțin, pe rând, la vârful fiecărei coloane, componentele apă, mono- și dipropilenglicol, la  
11 baza ultimei coloane rezultând tripropilenglicol.

13 Într-o ultimă variantă preferată, amestecul de alimentare constituit din propilenglicoli  
este fracționat conform procedurii descrise, până la obținerea amestecului de mono-, di- și  
15 tripropilenglicol, care este alimentat ulterior într-o secvență de 2 coloane de fracționare  
succesive, în care se lucrează la presiuni de 3...10 mbar și temperaturi de 40...180°C, și din  
17 care se obțin, pe rând, pe la vârful fiecărei coloane, componentele mono- și dipropilenglicol,  
iar la baza ultimei coloane rezultând tripropilenglicol.

19 Practic, amestecul de polipropilenglicoli rezultat din procesele succesive de detentă  
adiabatică, fiind un amestec multicomponent, poate fi separat în componente, fiind nevoie  
de cinci coloane de fracționare pentru a obține ca produse separate apa, MPG, DPG, TPG,  
21 TEPG și amestec PEPG, HPG și PPG. Folosind secvența directă (ilustrată în fig. 1) se  
separă pe rând la vârful coloanelor de fracționare C1...C5 apa, MPG, DPG, TPG, TEPG.

23 Coloanele C3...C5 au ca produse de bază amestecuri de propilenglicoli grei care,  
chiar și la presiuni reduse, de sub 3 mm Hg, au puncte de fierbere ridicate, de peste 180°C.  
25 Din punct de vedere al regulilor euristice, această variantă este cea recomandată, dar  
aceasta nu ia în considerare efectul de antrenare al apei și al glicolilor inferiori. Procedeu  
27 conform invenției are în vedere acest efect de gaz inert pe care îl au apa și glicolii cu masă  
molară mai mică, din amestec, asupra separării acestora.

29 Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:

31 - permite realizarea separării componentelor amestecului de propilenglicoli superiori  
în condiții mai scăzute de temperatură, datorită efectului de gaz inert al apei și glicolilor  
inferiori;

33 - permite o recuperare avansată a componentelor de interes din amestecul de  
propilenglicoli;

35 - permite evitarea temperaturilor ridicate din reținerile coloanelor de fracționare,  
reducând descompunerea termică a propilenglicolilor.

37 Se dau mai jos două exemple nelimitative de realizare a invenției, în legătură cu fig.  
2 și 3, ce reprezintă schemele tehnologice ale procedurilor de separare a propilenglicolilor  
39 individuali sau amestecurilor acestora din amestecul global de propilenglicoli.

41 **Exemplul 1.** *Procedeu de obținere a MPG, DPG, TPG, TEPG și amestec PEPG,  
HPG și PPG în cazul în care alimentarea instalației conține apă - conform fig. 2*

43 Din amestecul rezultat din reacția de hidroliză a propenoxidului este îndepărtată o  
parte din apă prin detente adiabactice succesive. Amestecul de glicoli, care mai conține o  
cantitate mică de apă, este introdus în reținerul coloanei de fracționare C1, care lucrează  
45 la o presiune de 3...10 mbar și o temperatură de 180...220°C. Datorită efectului de gaz inert  
al apei și MPG, TEPG este antrenat spre vârful coloanei odată cu propilenglicolii inferiori.  
47 Produsul de vârf al coloanei C1 alimentează coloana de fracționare C2, care, la o presiune  
de 3...10 mbar și o temperatură de 180...220°C, separă pe la bază TEPG produs final, și pe

# RO 129719 B1

la vârf amestecul de apă cu propilenglicolii MPG, DPG și TPG. Acest amestec este separat în trei coloane (C3-C5) care, la presiuni de 3...1000 mbar și temperaturi de 40...220°C, separă pe la vârf succesiv apă, MPG și DPG, la baza ultimei coloane obținându-se TPG. 1  
3

**Exemplul 2.** *Procedeu de obținere a MPG, DPG, TPG, TEPG și amestec PEPG, HPG și PPG în cazul în care alimentarea instalației nu conține apă - conform fig. 3* 5

Din amestecul rezultat din reacția de hidroliză a propenoxidului este îndepărtată apa prin detente adiabactice succesive și, în final, în totalitate, prin fracționare. Amestecul de glicoli, care nu mai conține apă, este introdus în refierbătorul coloanei de fracționare C1, care lucrează la o presiune de 3...10 mbar și o temperatură de 180...220°C. Datorită efectului de gaz inert al MPG, TEPG este antrenat spre vârful coloanei odată cu propilenglicolii inferiori. Produsul de vârf al coloanei C1 alimentează coloana de fracționare C2, care, la o presiune de 3...10 mbar și o temperatură de 180...220°C, separă pe la bază TEPG produs final, și pe la vârf amestecul de apă cu propilenglicolii MPG, DPG și TPG. Acest amestec este separat în două coloane (C3-C4) care, la presiuni de 3...200 mbar și temperaturi de 180...220°C, separă pe la vârf succesiv MPG și DPG, la baza ultimei coloane obținându-se TPG. 7  
9  
11  
13  
15

# RO 129719 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de separare a propilenglicolilor dintr-un amestec de propilenglicoli, care conține opțional apă, **caracterizat prin aceea că** amestecul de alimentare se introduce în reținerul unei coloane de fracționare, unde amestecul este vaporizat la 3...10 mbar și 180...220°C, astfel încât la bază se separă amestecul de pentapropilenglicol, hexapropilenglicol și polipropilenglicoli, iar pe la vârf amestecul de monopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol și eventual apă, care este alimentat în a doua coloană de fracționare, unde, în aceleași condiții de presiune și temperatură, se separă la bază tetrapropilenglicolul, iar ca produs de vârf rezultă amestecul de propilenglicoli inferiori și eventual apă, care sunt separați ulterior într-o secvență directă de două sau trei coloane de fracționare succesive, în care, în funcție de componentele amestecului și de condițiile de lucru, se obțin succesiv apă, monopropilenglicol, dipropilenglicol, iar pe la baza ultimei coloane, tripropilenglicol.

11

13

15

2. Procedeu de separare a propilenglicolilor, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul de alimentare constituit din apă și propilenglicoli este fracționat conform procedurii descrise, până la obținerea amestecului de propilenglicoli inferiori și apă, care este alimentat ulterior într-o secvență de 3 coloane de fracționare succesive, în care, la presiuni de 3...1000 mbar și temperaturi de 40...220°C, se obțin, pe rând, la vârful fiecărei coloane, componentele apă, monopropilenglicol și dipropilenglicol, la baza ultimei coloane rezultând tripropilenglicol.

17

19

21

23

3. Procedeu de separare a propilenglicolilor, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** amestecul de alimentare, constituit din propilenglicoli, este fracționat, conform procedurii descrise, până la obținerea amestecului de propilenglicoli inferiori și apă, care este alimentat ulterior într-o secvență de 2 coloane de fracționare succesive, în care, la presiuni de 3...10 mbar și temperaturi de 40...180°C, se obțin, pe rând, la vârful fiecărei coloane, componentele MPG și DPG, la baza ultimei coloane rezultând tripropilenglicol.

25

27

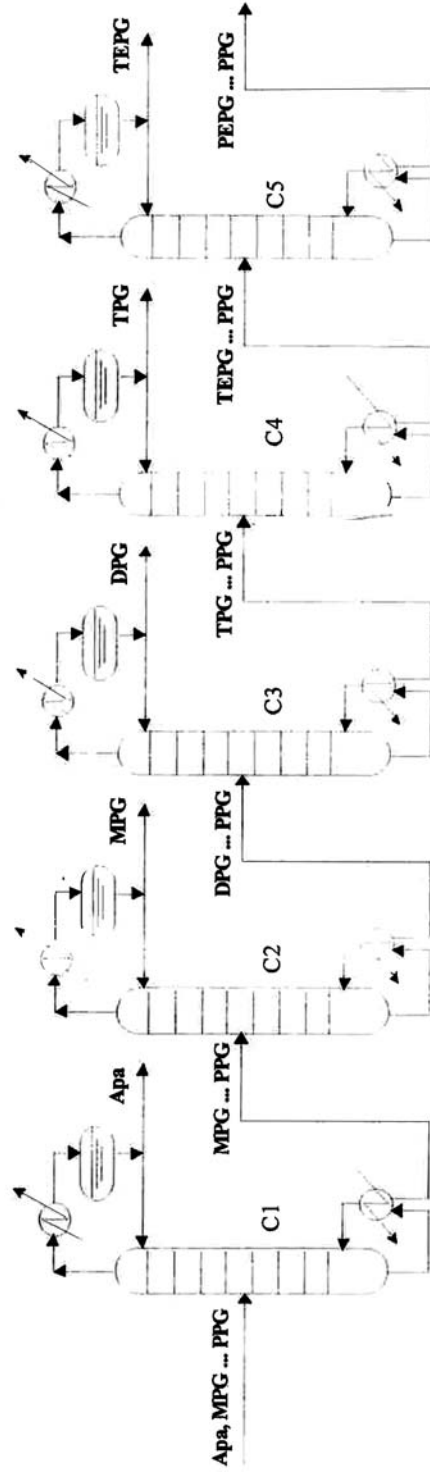


Fig. 1

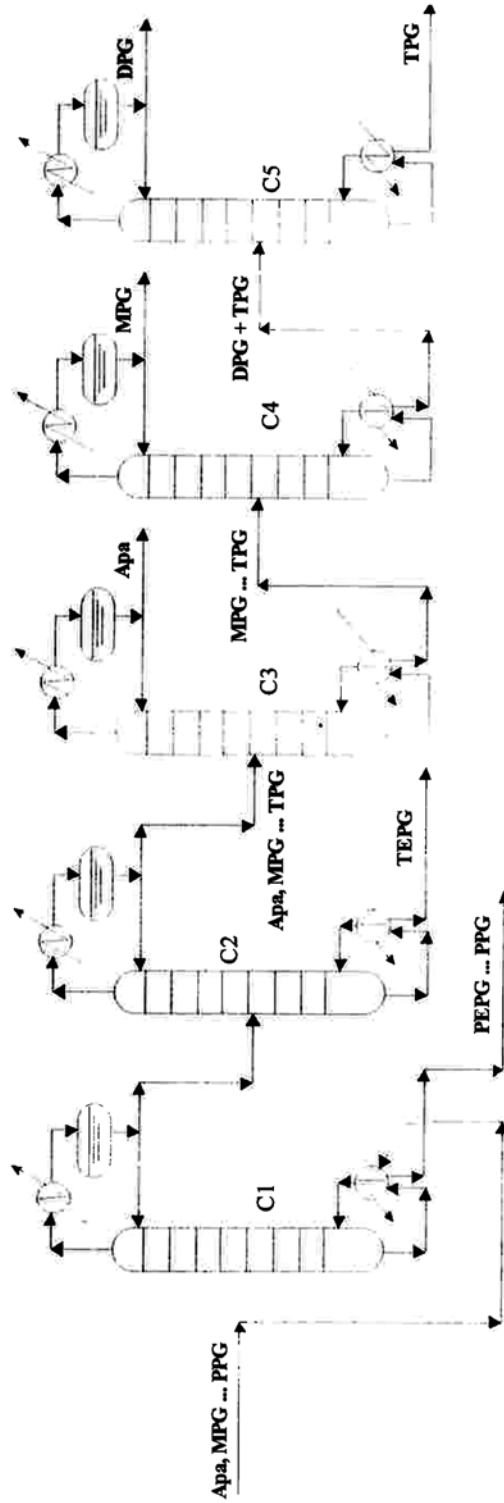


Fig. 2



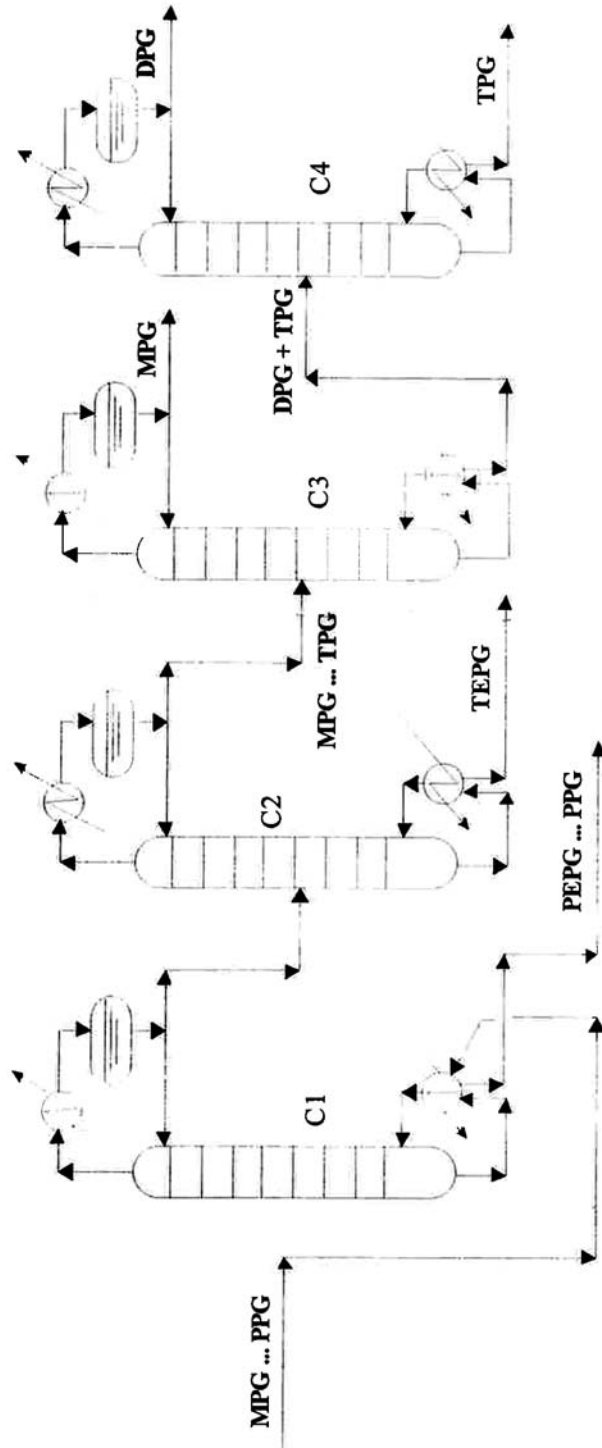


Fig. 3

