



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00076

(22) Data de depozit: 22.01.2013

(41) Data publicării cererii:
29.08.2014 BOPI nr. 8/2014

(71) Solicitant:
• 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de separare a propilenglicolilor din amestecul acestora, rezultat din reacția de hidroliză a propenoxidului. Procedeu conform invenției constă în aceea că amestecul constituit din apă și polipropilenglicol: *mono-*, *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-* și propilenglicoli superiori este supus unor etape succesive de fracționare la o presiune de 3...1000 mbar și temperaturi de 40...220°C, alimentarea primei coloane făcându-se în refierbător, pentru a utiliza efectul de gaz inert al apei și propilenglicolilor inferiori, obținându-se la bază un amestec de *penta-* și *hexa-*propilenglicoli și izomeri superiori, ca produs finit,

și la vârf un amestec de apă și *mono-*, *di-*, *tri-* și *tetra-*propilenglicol care este separat în continuare în patru etape succesive de fracționare, rezultând în prima etapă *tetra-*propilenglicol ca produs de bază finit, și la vârf un amestec constituit din apă, *mono-*, *di-* și *tri-*propilenglicol, în următoarele trei etape obținându-se ca produse de vârf succesiv apă, *mono-* și *di-*propilenglicol.

Revendicări: 2
Figuri: 3



PROCEDEU DE SEPARARE A PROPILENGLICOLILOR DIN AMESTECUL REZULTAT LA HIDROLIZA PROPENOXIDULUI

Prezenta invenție se referă la un procedeu de separare a propilenglicolilor (mono, di-, tri-, tetra- și polipropilenglicol) din amestecul acestora care rezultă în reacția de hidroliză a propenoxidului. Obținerea propilenglicolilor amintiți se face prin hidroliza (acidă sau bazică) a propenoxidului [1].

Propilenglicolii au numeroase aplicații, printre care amintim: agenți antimicrobieni, conservanți, solvenți pentru extracția și concentrarea esențelor, lichide antigel, solvenți, plastifianți, uretani, umectanți și deshidratați, fluide funcționale (fluid de frână), obținerea rășinilor poliesterice nesaturate, detergenților și vopselelor, industria cosmetică, industria farmaceutică, industria alimentară, industria textilă, etc.

Din reacție rezultă un amestec complex de mono-propilenglicol, izomeri ai di-propilenglicolului (DPG), izomeri ai tri-propilenglicolului (TPG), izomeri ai tetra-propilenglicolului (TEPG), izomeri ai penta-propilenglicolului (PEPG), izomeri ai hexa-propilenglicolului (HPG) și chiar izomeri superiori (PPG). Având în vedere faptul că fiecare din propilenglicolii 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 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 propilenglicolilor, 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 propilenglicolul imediat inferior. Amestecul de reacție conține și apă. Având în vedere compoziția amestecului de reacție, prima fază a procesului de separare este eliminarea apei, proces care este 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 propilenglicoli liber de apă, este separat în componenți prin fracționare. Instalația de fracționare poate cuprinde mai multe coloane, funcție de produsele dorite.

GR
Inth

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

Practica ingineriei proceselor de separare [2, 3, 4, 5, 6] prevede că pentru separarea unui amestec multicomponent format din "n" componenți sunt necesare minim "n-1" coloane de fracționare. Mai mult chiar, posibilitățile de combinare a acestor coloane ridică numărul de variante de procese de separare prin fracționare la $\frac{[2(n-1)]!}{n!(n-1)!}$. De exemplu, dacă pentru trei componenți avem nevoie de două coloane care pot fi aranjate în două secvențe diferite, pentru patru componenți avem nevoie de trei coloane aranjate în cinci secvențe, pentru cinci componenți 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 [3, 4]. 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 componenții cei mai volatili drept produs la vârful coloanei. Marele avantaj al acestei scheme este acela că se separă la început componenții majoritari, degrevând astfel celelalte coloane. Cazul este similar instalațiilor de separare propilenglicoli 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 componenții mai grei (TEPG și superiori) să necesite temperaturi ridicate la care stabilitatea componenților 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 componenții devin instabili.

Din practica ingineriei proceselor de separare [2, 5, 6] se cunoaște așa numitul “efect de gaz inert”. Deoarece prezența componentilor ușori 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, componentei cu masă molară scăzută având o concentrație molară mai mare decât concentrația masică. În acest fel, cu proporții de masă relativ scăzute, acești 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 ale glicolilor.

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, TEPG și amestec PEDG, HPG și PPG. Folosind secvența directă (vezi figura 1) se separă pe rând la vârful coloanelor de fracționare C1 ... C5 apa, MPG, DPG, TPG, TEPG.

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. Din punct de vedere al regulilor euristice [3, 4] această variantă este cea recomandată. Totuși ea nu ține cont de efectul de antrenare al apei și al glicolilor inferiori.

Scopul prezentei invenții este de a elabora un procedeu de separare a propilenglicolilor din amestecul de polipropilenglicoli, procedeu care ține seama de efectul de gaz inert pe care îl au apa și glicolii cu masă molară mai mică din amestec asupra separării acestora.

Procedeu de separare a propilenglicolilor din amestecul de polipropilenglicoli are două variante.

În prima variantă, alimentarea fiind constituită din apă, MPG, DPG, TPG, TEPG, PEPG, HPG și PPG așa cum rezultă din faza de evaporare apă prin detente adiabatic

successive, procedeul prevede introducerea amestecului de alimentare în refierbătorul unei coloane de fracționare, care, la presiune de 3 ... 10 mbar și temperatură de 180 ... 220 °C, separă pe la bază amestecul de PEPG, HPG și PPG ca produs finit și pe la vârf amestecul de apă și MPG, DPG, TPG și TEPG, produsul de vârf al coloanei alimentând cea de a doua coloană de fracționare, care, la presiune de 3 ... 10 mbar și temperatură de 180 ... 220 °C, separă pe la bază TEPG produs finit și pe la vârf amestecul de apă, MPG, DPG și TPG, acest amestec alimentând o secvență directă de trei 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 componentii apă, MPG și DPG, TPG fiind obținut la baza ultimei coloane.

În a doua variantă, alimentarea fiind constituită din MPG, DPG, TPG, TEPG, PEPG, HPG și PPG așa cum rezultă din coloana de eliminare a apei, procedeul prevede introducerea amestecului de alimentare în refierbătorul unei coloane de fracționare, care, la presiune de 3 ... 10 mbar și temperatură de 180 ... 220 °C, separă pe la bază amestecul de PEPG, HPG și PPG ca produs finit și pe la vârf amestecul de MPG, DPG, TPG și TEPG, produsul de vârf al coloanei alimentând cea de a doua coloană de fracționare, care, la presiune de 3 ... 10 mbar și temperaturi de 180 ... 220 °C, separă pe la bază TEPG produs finit și pe la vârf amestecul de MPG, DPG și TPG, acest amestec alimentând o secvență directă de două coloane de fracționare succesive, care lucrează la presiuni de 3 – 10 mbar și temperaturi de 180 – 220°C, și din care se obțin, pe rând, pe la vârful fiecărei coloane componentii MPG și DPG, TPG fiind obținut la baza ultimei coloane.

Se dau mai jos două exemple de realizare a invenției în legătură și cu figurile 2 și 3 care reprezintă schemele tehnologice ale procedeelor de separare propilenglicolilor individuali sau amestecuri ale acestora din amestecul global de propilenglicoli.



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 figurii 2

Din amestecul rezultat din reacția de hidroliză a propenoxidului este îndepărtată o parte din apă prin detente adiabatică succesive. Amestecul de glicoli, care mai conține o cantitate mică de apă, este introdus în rețeaua de coloane 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 apei și 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 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.

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 figurii 3

Din amestecul rezultat din reacția de hidroliză a propenoxidului este îndepărtată apa prin detente adiabatică succesive și în final, în totalitate, prin fracționare. Amestecul de glicoli, care nu mai conține apă, este introdus în rețierbătorul 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.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- permite realizarea separării TEPG din amestecul de propilenglicoli superiori în condiții mai scăzute de temperatură datorită efectului de gaz inert al apei și glicolilor inferiori;
- permite o recuperare avansată a TEPG din amestecul de propilenglicoli;
- permite evitarea temperaturilor ridicate din rețierbătoarele coloanelor de fracționare, respectiv evitarea descompunerilor termice ale propilenglicolilor.

REVENDICARE 1

Procedeu de separare a propilenglicolilor din amestecul de apă și propilenglicoli (MPG, DPG, TPG, TEPG, PEPG, HPG și PPG) caracterizat prin aceea că amestecul de alimentare se introduce în reținerătorul unei coloane de fracționare, care, la presiune de 3 ... 10 mbar și temperatură de 180 ... 220 °C, separă pe la bază amestecul de PEPG, HPG și PPG ca produs finit și pe la vârf amestecul de apă și MPG, DPG, TPG și TEPG, produsul de vârf al acestei coloane alimentând cea de a doua coloană de fracționare, care, la presiune de 3 ... 10 mbar și temperatură de 180 ... 220 °C, separă pe la bază TEPG produs finit și pe la vârf amestecul de apă, MPG, DPG și TPG, acest amestec alimentând o secvență directă de trei 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 componenții apă, MPG și DPG, TPG fiind obținut la baza ultimei coloane.

REVENDICARE 2

Procedeu de separare a propilenglicolilor din amestecul de propilenglicoli (MPG, DPG, TPG, TEPG, PEPG, HPG și PPG) caracterizat prin aceea că amestecul de alimentare se introduce în reținerătorul unei coloane de fracționare, care, la presiune de 3 ... 10 mbar și temperatură de 180 ... 220 °C, separă pe la bază amestecul de PEPG, HPG și PPG ca produs finit și pe la vârf amestecul de MPG, DPG, TPG și TEPG, produsul de vârf al primei coloane alimentând cea de a doua coloană de fracționare, care, la presiune de 3 ... 10 mbar și temperatură de 180 ... 220 °C, separă pe la bază TEPG produs finit și pe la vârf amestecul de MPG, DPG și TPG, acest amestec alimentând o secvență directă de două coloane de fracționare succesive, care lucrează la presiuni de 3 – 10 mbar și temperaturi de 40 – 180°C, și din care se obțin, pe rând, pe la vârful fiecărei coloane componenții MPG și DPG, TPG fiind obținut la baza ultimei coloane.



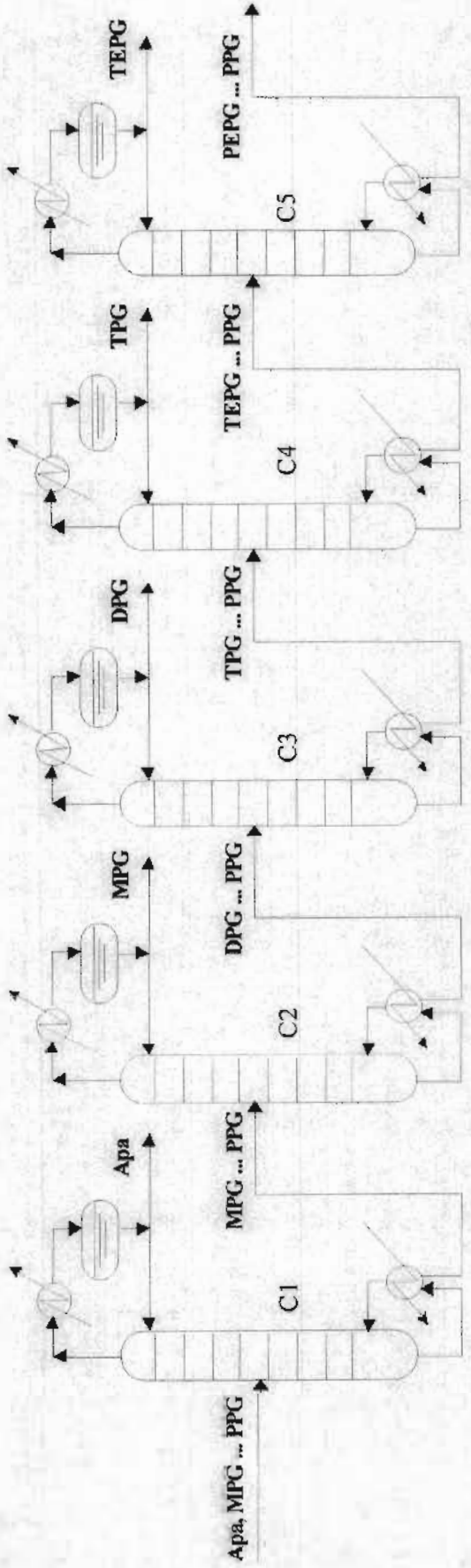


Figura 1 Schema instalației bazată pe secvența directă pentru separarea propilenglicolilor

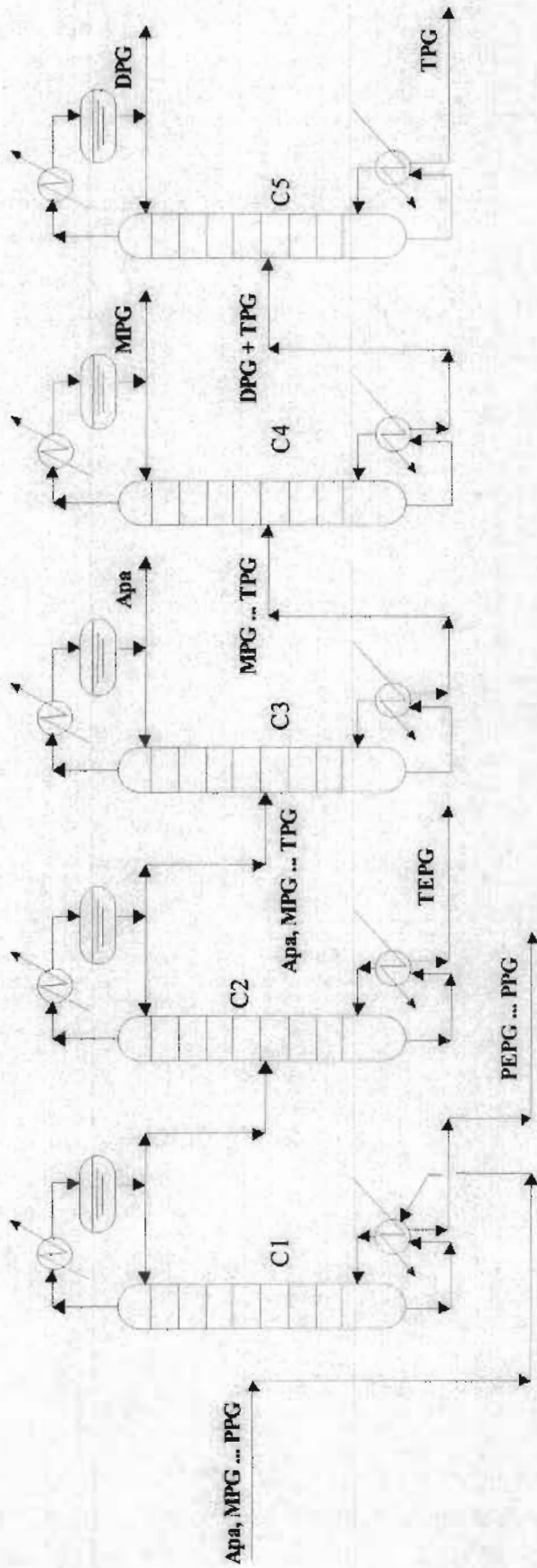


Figura 2 Schema instalatiei din exemplul I de aplicare

[Handwritten signature]

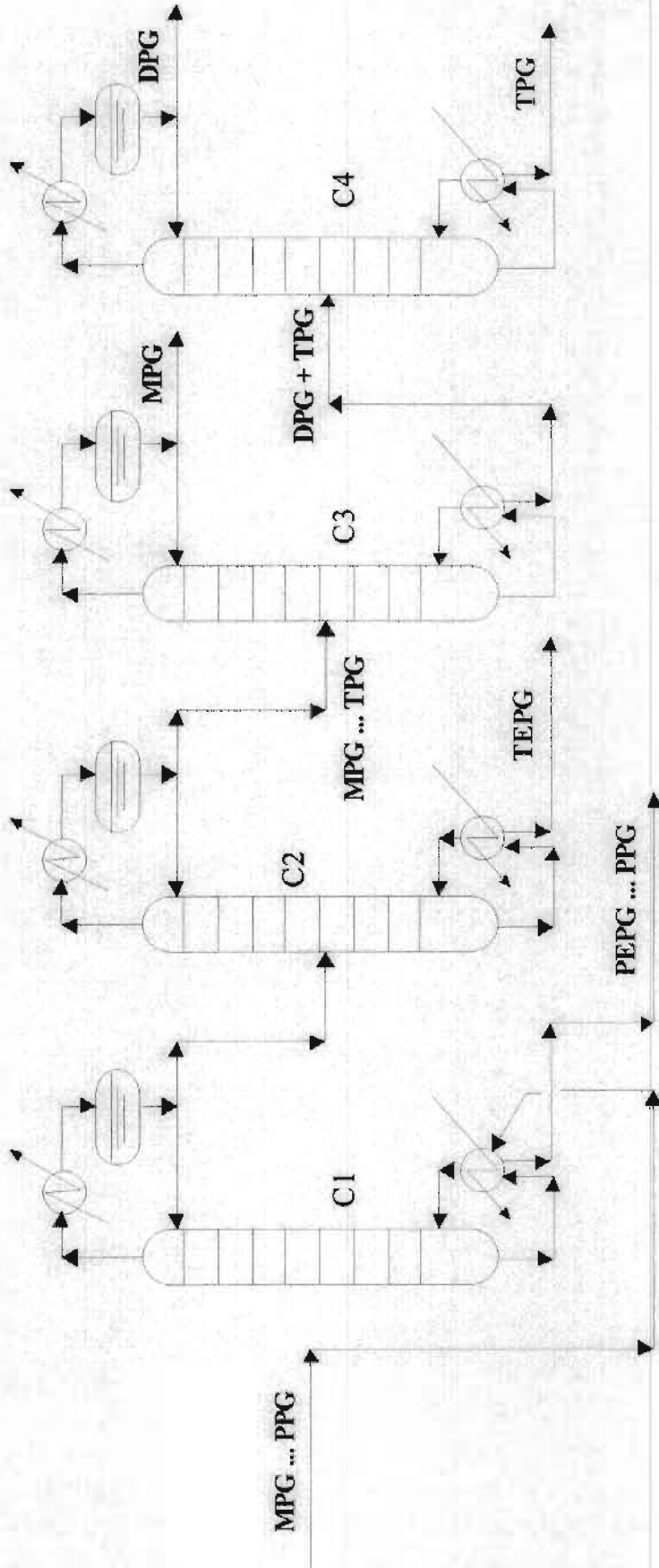


Figura 3 Schema instalatiei din exemplul 2 de aplicare