



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00953**

(22) Data de depozit: **03/12/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2017** BOPI nr. **5/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2014 BOPI nr. **10/2014**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **PLEȘU VALENTIN, BD. ION MIHALACHE
NR. 62, BL. 40, SC. C, ET. III, AP. 70,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **STEPAN EMIL, BD. TIMIȘOARA NR.49,
BL.Cc 6, SC.A, ET.3, AP.12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IANCU PETRICA, STR. PANDURI NR. 1,
BL. 2E1, ET. III, AP. 10, PLOIEȘTI, PH, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 128997 A2; US 5917059

(54) **PROCEDEU ÎN FLUX CONTINUU DE PREPARARE
A 1,2-O-IZOPROPILIDEN-GLICEROLULUI**



RO 129835 B1

1 Invenția se referă la un procedeu în flux continuu de preparare a 1,2-O-izopropiliden-
glicerolului (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-metanolului). 1,2-O-izopropiliden-glicerolul se utilizează ca
3 solvent ecologic sau ca aditiv pentru carburanți.

5 Sunt cunoscute numeroase procedee de preparare a 1,2-O-izopropiliden-glicerolului prin
condensarea glicerolului cu acetona în prezența unor catalizatori acizi.

7 Conform unui procedeu, dezvăluit în **US 5917059**, se prepară acetali sau cetali ciclici
prin reacția unui polioli, printre care și glicerina, cu o aldehydă sau cetona cu 1...6 atomi de
9 carbon, printre care și acetona, în prezența unui catalizator acid. În timpul procedurii, o parte
din aldehydă sau cetona se îndepărtează prin distilare, fiind înlocuită cu aldehydă sau cetona
11 proaspătă, cu un conținut de apă mai mic de 1%. Se utilizează un exces mare, de 2...30 moli
aldehydă sau cetona, pentru un mol de polioli. Conform exemplului unic de realizare al invenției,
13 se tratează glicerina cu acetona la un raport molar de 1:4, în prezența acidului *p*-toluensulfonic
monohidrat. Amestecul se refluxează 30 min, după care se îndepărtează, prin distilare, acetona
15 și apa de reacție. Se menține nivelul de lichid constant în reactor, prin alimentare continuă cu
acetona, timp de 12 h. La final, se îndepărtează acetona, prin distilare, obținându-se cetalul cu
un randament de 99,5%.

17 Procedeu prezintă dezavantaje legate de consumul foarte ridicat de acetona, care, după
îndepărtare din distilare, conține apa de reacție, iar deshidratarea acesteia presupune
19 consumuri energetice foarte mari.

21 Un alt procedeu, dezvăluit în **FR 2866654**, se referă la prepararea a două clase de
biocarburanți din uleiuri vegetale. Inițial, s-a preparat biodiesel prin transesterificarea
23 trigliceridelor acizilor grași, iar glicerina brută rezultată ca produs secundar s-a valorificat la
prepararea de acetali/cetali. Astfel, glicerina brută a fost tratată cu acetona la un raport molar
de 1:1,2 într-un reactor cu pat fix, format din catalizator de tip Amberlyst 15. Reacția s-a
25 desfășurat la temperatura 80°C și presiunea de 5 bar. După 30 min, se depresurizează brusc
reactorul și se îndepărtează excesul de acetona și apa de reacție. Masa de reacție a fost
27 transvazată în al doilea reactor, identic cu primul, alimentat cu acetona la un raport masic
acetona:efluent din primul reactor de 50:100. Reacția s-a desfășurat în aceleași condiții ca în
29 primul reactor. S-a obținut un produs solubil în biodiesel la raportul biodiesel:acetal = 87:13.

31 Procedeu prezintă dezavantaje legate de necesitatea unor investiții costisitoare, datorită
efectuării reacțiilor la presiuni supraatmosferice (5 bar).

33 Din cererea de brevet **RO 128997 A2**, se cunoaște un procedeu de obținere a acetalilor
și cetalilor glicerinei. Procedeu conform invenției constă din reacția de condensare a glicerinei
cu aldehyde și cetone, în care glicerina se tratează cu un catalizator heterogen, constând din
35 oxizi micști sulfatați, calcinat în prealabil, în proporție de 1,05...1,5% în greutate față de
glicerina, după care, timp de 5...60 min, se dozează aldehyda sau cetona, se introduce un
37 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
39 terminată, catalizatorul se separă prin filtrare, din filtrat se îndepărtează solventul și excesul de
aldehydă sau cetona, prin distilare la presiune atmosferică și la vid, rezultând acetal sau cetal
41 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,
43 sau ca solvent ecologic.

45 Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în prepararea în flux
continuu a 1,2-O-izopropiliden-glicerolului, în vederea utilizării ca solvent ecologic sau aditiv
pentru biocarburanți.

RO 129835 B1

Astfel, invenția redă un procedeu de preparare în flux continuu a 1,2-O-izopropiliden-glicerolului, în care se introduc, în reactoarele de condensare **R1** și **R2**, rășina schimbătoare de ioni puternic acidă, de tip PUROLITE CT 175, și un amestec inițial, format din 1,2-O-izopropiliden-glicerol și acetonă, în raport volumetric de 7:3, până când apare lichid în lanterna **L** de pe prea-plinul reactorului **R2**, se pornește agitarea și încălzirea cu abur în mantalele celor două reactoare **R1** și **R2**, se reglează debitul de agent termic din mantaua reactorului **R1**, astfel încât să se mențină temperatura în vârful coloanei **CR1** la valoarea de $57 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, se reglează rația de reflux la valoarea de 3:1, se reglează debitul de agent termic din mantaua reactorului **R2**, astfel încât să se mențină temperatura în vârful coloanei **CR2** la valoarea de $56,7 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, se reglează rația de reflux la valoarea de 3:1, se introduce, cu ajutorul pompei dozatoare **PD1**, acetona în instalație până la completare, când apare lichid în lanterna **L** de pe racordul de prea-plin al reactorului **R2**, se pornesc simultan pompele dozatoare **PD1** și **PD2**, care introduc continuu în reactorul **R1** acetona și, respectiv, glicerina, în raport stoechiometric, vaporii de apă rezultați din reacția glicerinei cu acetona, împreună cu vaporii de acetonă, intră în coloana de rectificare **CR1**, apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după condensare, se reintroduce în reactorul **R1**, masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de circa 3 h, trece din reactorul **R1**, prin racordul de prea-plin al acestuia, în reactorul **R2**, vaporii de apă rezultați din reacție, împreună cu vaporii de acetonă, intră în coloana de rectificare **CR2**, apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după condensare, se reintroduce în reactorul **R2**, masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de circa 3 h, trece în cădere liberă din reactorul **R2**, prin racordul de prea-plin al acestuia, în coloana de rectificare **CR3**, unde se separă vaporii de acetonă de izopropiliden-glicerolul brut, condensul de acetonă se introduce în reactorul **R2**, izopropiliden-glicerolul brut este evacuat pe la partea inferioară a coloanei **CR3**, urmând a fi utilizat ca atare, deoarece are o concentrație > 95%, sau după o purificare suplimentară prin distilare, când reziduul rezultat se recirculă în proces.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- conducerea procedurii în flux continuu conferă siguranță în exploatare, productivitate sporită, posibilitatea automatizării operațiilor, minimizarea pierderilor de materii prime, materiale și de energie, cu implicații pozitive asupra protecției mediului înconjurător și o calitate constantă a produsului;

- asigură consumuri energetice reduse, prin conducerea operațiilor tehnologice la presiune atmosferică, temperaturi mai mici de 60°C , și vehicularea unui exces mic de acetonă;

- nu necesită investiții costisitoare, datorită lucrului la presiune atmosferică și la temperaturi relativ scăzute.

În figură, se prezintă schema flux a procedurii de preparare a 1,2-O-izopropiliden-glicerolului, a cărei descriere se realizează în cadrul exemplului următor.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției:

Exemplu

Se introduc, prin gurile de vizitare, câte 40 kg rășină schimbătoare de ioni, puternic acidă, de tip PUROLITE CT 175, în reactoarele de condensare **R1** și **R2**, fiecare având o capacitate de 3 m^3 . Se introduc, în fiecare dintre reactoarele **R1** și **R2**, circa 3 m^3 dintr-un amestec inițial, format din 1,2-O-izopropiliden-glicerol și acetonă, în raport volumetric de 7:3 (până când apare lichid în lanterna **L** de pe prea-plinul reactorului **R2**). Se pornește agitarea și încălzirea cu abur în mantalele celor două reactoare **R1** și **R2**. Se reglează debitul de agent termic (abur) în mantaua reactorului **R1**, astfel încât să se mențină temperatura în vârful

RO 129835 B1

1 coloanei **TR1** = $57 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, și debitul **QR2** = 200 ± 20 l/h. Se reglează rația de reflux **QR1:QR2**
= 3:1. Se reglează debitul de agent termic (abur) în mantaua reactorului **R2**, astfel încât să se
3 mențină temperatura în vârful coloanei **TR2** = $56,7 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Se reglează rația de reflux
QR3:QR4 = 3:1. Se introduce, cu ajutorul pompei dozatoare **PD1**, acetona în instalație, până
5 la completare (când apare lichid în lanterna **L** de pe racordul de prea-plin al reactorului **R2**). Se
pornesc simultan pompele dozatoare **PD1** și **PD2**, care introduc, în reactorul **R1**, acetona, cu
7 un debit de 502 l/h (396,6 kg/h), respectiv, glicerina, cu un debit de 498 l/h (627,5 kg/h). Vaporii
de apă rezultați din reacția glicerinei cu acetona, împreună cu vaporii de acetonă, intră în
9 coloana de rectificare **CR1**. Apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după con-
densare, se reintroduce în reactorul **R1**. Masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de
11 circa 3 h, trece din reactorul **R1**, prin racordul de prea-plin al acestuia, în reactorul **R2**. Vaporii
de apă rezultați din reacție, împreună cu vaporii de acetonă, intră în coloana de rectificare **CR2**.
13 Apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după condensare, se reintroduce în
reactorul **R2**. Masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de circa 3 h, trece în cădere
15 liberă din reactorul **R2**, prin racordul de prea-plin al acestuia, în coloana de rectificare **CR3**,
unde se separă vaporii de acetonă de izopropiliden-glicerolul brut. Condensul de acetonă se
17 introduce în reactorul **R2**. Racordurile de prea-plin ale reactoarelor **R1** și **R2** sunt prevăzute cu
site, care împiedică ieșirea catalizatorului. Izopropiliden-glicerolul brut, cu un debit de circa 840
19 l/h, este evacuat pe la partea inferioară a coloanei **CR3**. Produsul brut se poate utiliza ca atare,
având o concentrație > 95%, sau se poate purifica prin distilare (p.f. = $188...189^{\circ}\text{C}/760$ mm Hg).
21 Reziduul de la distilare este în cantitate redusă și se poate recircula în proces.

RO 129835 B1

Revendicare

1

Procedeu în flux continuu de preparare a 1,2-O-izopropiliden-glicerolului prin conden- 3
sarea acetonei cu glicerol în cataliză acidă, **caracterizat prin aceea că** se introduc, în 5
reactoarele de condensare (**R1** și **R2**), rășina schimbătoare de ioni, puternic acidă, și un 5
amestec inițial, format din 1,2-O-izopropiliden-glicerol și acetonă, în raport volumetric de 7:3, 7
până când apare lichid în lanterna (**L**) de pe prea-plinul unui reactor **R2**, se pornește agitarea 7
și încălzirea cu abur în mantalele celor două reactoare (**R1** și **R2**), se reglează debitul de agent 9
termic din mantaua unui reactor (**R1**), astfel încât să se mențină temperatura în vârful unei 9
coloane (**CR1**) la valoarea de $57 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, se reglează rația de reflux la valoarea de 3:1, se 11
reglează debitul de agent termic din mantaua celuilalt reactor (**R2**), astfel încât să se mențină 11
temperatura în vârful altei coloane (**CR2**) la valoarea de $56,7 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, se reglează rația de reflux 13
la valoarea de 3:1, se introduce, cu ajutorul unei pompe dozatoare (**PD1**), acetona în instalație 13
până la completare, când apare lichid în lanterna (**L**) de pe racordul de prea-plin al unui reactor 15
(**R2**), se pornesc simultan pompele dozatoare (**PD1** și **PD2**), care introduc continuu, într-un 15
reactor (**R1**), acetonă și, respectiv, glicerină, în raport stoechiometric, vaporii de apă rezultați 17
din reacția glicerinei cu acetona, împreună cu vaporii de acetonă, intră într-o coloană de 17
rectificare (**CR1**), apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după condensare, se 19
reintroduce în reactor (**R1**), masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de circa 3 h, 19
trece dintr-un reactor (**R1**), prin racordul de prea-plin al acestuia, în celălalt reactor (**R2**), vaporii 21
de apă rezultați din reacție, împreună cu vaporii de acetonă, intră în coloana de rectificare 21
(**CR2**), apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după condensare, se reintroduce 23
în reactor (**R2**), masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de circa 3 h, trece în cădere 23
liberă din reactor (**R2**), prin racordul de prea-plin al acestuia, în coloana de rectificare (**CR3**), 25
unde se separă vaporii de acetonă de izopropiliden-glicerolul brut, condensul de acetonă se 25
introduce în reactor (**R2**), izopropiliden-glicerolul brut este evacuat pe la partea inferioară a unei 27
coloane (**CR3**), urmând a fi utilizat ca atare, deoarece are o concentrație > 95%, sau după o 27
purificare suplimentară prin distilare, când reziduul rezultat se recirculă în procedeu.

