



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00955

(22) Data de depozit: 03.12.2013

(41) Data publicării cererii:
30.10.2014 BOPI nr. 10/2014

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI- CENTRUL DE TRANSFER
TEHNOLOGIC PENTRU INDUSTRIILE DE
PROCES, STR. GH. POLIZU NR. 1,
CORP A, SALA A 056, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• STEPAN EMIL, BD. TIMIȘOARA NR.49,
BL.CC6, SC.A, ET.3, AP.12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• PLEȘU VALENTIN, BD. ION MIHALACHE
NR. 62, BL. 40, SC. C, ET. III, AP. 70,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• NEAMȚU CONSTANTIN,
STR. CROITORU VASILE NR. 5, BL. 3,
SC. A, ET. 7, AP. 42, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IANCU PETRICĂ, STR. PANDURI NR. 1,
BL. 2E1, ET. III, AP. 10, PLOIEȘTI, PH, RO

(54) PROCEDU PENTRU OBTINEREA ESTERILOR 1,2-O-IZO-
PROPILIDEN-GLICEROLULUI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului utilizați ca aditivi/componente pentru carburanți sau ca solvenți ecologici. Procedeu conform invenției constă din tratarea 1,2-O-izopropiliden-glicerol cu 1,3...1,98% hidroxid de potasiu dizolvat în 7,41...11,11% metanol, la o temperatură de până la 100°C, cu formarea unui catalizator de tip alcoxic, amestecul de reacție se tratează cu esteri metilici ai acizilor alifatici monocarboxilici, în

raport stoichiometric la o temperatură în intervalele 85...90°C până la 130...135°C, timp de 180...420 min, după care masa de reacție se răcește, se îndepărtează catalizatorul, produsul brut obținut fiind utilizat ca atare sau se supune distilării la vid, pentru purificare suplimentară.

Revendicări: 2



PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ESTERILOR

1,2-O-IZOPROPILIDEN-GLICEROLULUI

Inventia se refera la un procedeu pentru obtinerea esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-metanolului). Esterii 1,2-O-izopropiliden-glicerolul se utilizeaza ca aditivi/componenti pentru carburanti sau ca solventi ecologici.

Sunt cunoscute relativ putine procedee de obtinere a esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului.

Un astfel de procedeu (**WO 2006 084048**) se refera la fabricarea unui biocarburant diesel respectand urmatoarele etape:

- (a) transesterificarea trigliceridelor in scopul obtinerii unui amestec de esteri ai acizilor grasi impreuna cu glicerina
- (b) separarea glicerinei din amestec
- (c) transformarea glicerinei in acetal sau cetal ester
- (d) combinarea acetal sau cetal esterului format in etapa (c) cu esterii acizilor grasi pentru obtinerea biocarburantului diesel

In completare, se prezinta o metoda prin care glicerina rezultata, este transformata conform etapei (c) in acetal sau cetal ester prin:

- (i) contactarea glicerinei cu un catalizator acid si cu o aldehida sau cetona pentru a forma acetalul sau cetalul corespunzator, si
- (ii) contactarea acetalul sau cetalul cu un acid carboxilic pentru transformarea acestora in acetal ester sau cetal esteri.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de prezenta apei in mediul de reactie, pe intreg ciclul de reactii al procesului. Se cunoaste ca atat reactia de acetalizare/cetalizare a glicerinei cat si esterificarea acetalului/cetalului rezultat sunt reactii de echilibru, iar indepartarea apei din sistem are efect benefic prin deplasarea favorabila a echilibrului. De asemenea, se cunoaste ca acetali/cetali glicerinei se descompun in prezenta apei si a acizilor.

Un alt procedeu (**WO 2008 006860**) se refera la prepararea unui biocombustibil pe baza de glicerol formal esteri ai acizilor grasi, conform urmatoarelor etape:

- (a) efectuarea reactiei de transesterificare dintre trigliceridele continute in uleiuri vegetale sau grasimi animale si glicerol formal, timp de cca. 16 ore, in prezenta unui acid sau a unei baze
- (b) separarea si indepartarea stratului inferior (cu continut de glicerina) de cel superior format din biocombustibil, si optional spalarea biocombustibilului rezultat din etapa (b) cu apa si uscarea acestuia. Conform unui procedeu alternativ, aceleasi trigliceride au fost hidrolizate,

rezultand acizi grasi si glicerina. Acizii grasi au fost esterificati in continuare cu glicerol formal, in prezenta de acizi sau baze.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de timpul de reactie indelungat si eventual de apele reziduale rezultate din procesul de purificare prin spalare.

Problema tehnica pe care urmareste sa o rezolve inventia, este obtinerea cu randamente mari si puritati ridicate a esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului, in vederea utilizarii ca aditivi/componenti performanti pentru biocarburanti sau carburanti de natura petrochimica, respectiv ca solvent ecologici.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca, 1,2-O-izopropiliden-glicerolul se trateaza cu hidroxid de potasiu in proportie de 1,30-1,98% in greutate fata de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, dizolvat in metanol in proportie de 7,41-11,11% in greutate fata de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, se incalzeste amestecul pana la 100°C, se separa prin distilare atmosferica si la vid un condens metanolic care poate fi recirculat la sarjele ulterioare, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxic, se trateaza amestecul de reactie cu esterii metilici ai acizilor alifatici monocarboxilici, selectati dintre propanoat de metil, 2-metilpropanoat de metil, butanoat de metil, 3-metilbutanoat de metil, hexanoat de metil, 2-etilhexanoat de metil, octanoat de metil, esterii metilici ai acizilor grasi din ulei de camelina, esterii metilici ai acizilor grasi din ulei de soia, esterii metilici ai acizilor grasi din ulei de rapita, esterii metilici ai acizilor grasi din ulei de in, esterii metilici ai acizilor grasi din ulei de floarea soarelui, in raport stoechiometric fata de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, se incalzeste masa de reactie mentinandu-se in intervalele de la 85-90 °C pana la 130-135°C si o depresiune de 50-700 torr, timp de 180-420 minute, timp in care se separa prin rectificare condensul metanolic, masa de reactie se raceste si se indeparteaza prin filtrare catalizatorul, care se poate reutiliza la sarjele ulterioare, iar produsul brut se poate purifica prin distilare la vid, separandu-se in prealabil un cap de distilare format in majoritate din reactantii initiali, care se poate recircula la sarjele ulterioare.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- asigura consumuri energetice reduse, prin conducerea operatiilor tehnologice la presiune atmosferica / depresiune si temperaturi relative scazute
- asigura consumuri minime de materii prime, prin utilizarea reactantilor in raport stoechiometric si realizarea unor randamente inalte, datorita separarii si indepartarii eficiente a metanolului din sistem cat si a utilizarii unui catalizator de tip alcoxic
- procedeul are un grad inalt de recuperare, reciclare a produselor secundare, fara ape reziduale

Se dau in continuare 8 exemple de realizare a inventiei:

Exemplul 1

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 2 l, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o coloana de rectificare, asamblata cu un condensator racitor, racit cu agent termic de -20°C , prevazut cu termometru, balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 540 g 1,2-O-izopropiliden-glicerol 98% (4 moli). Se porneste agitarea si se introduc in balon 9 g hidroxid de potasiu granule 85%, dizolvat in 51 g metanol. Se incalzeste masa de reactie pana la 100°C si se colecteaza 52 g condens metanolic in vasul colector. Condensul metanolic se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Spre sfarsitul perioadei de incalzire se cupleaza pompa de vid pentru completa indepartarea a metanolului si a apei din sistem, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxid. Peste amestecul din balon se introduc sub agitare 640 g octanoat de metil 99% (4 moli). Se incalzeste sub agitare masa de reactie, mentinandu-se in intervalul $120-130^{\circ}\text{C}$, si o depresiune de 70 torr prin cuplarea pompei de vid. Dupa 240 minute s-au colectat 124 g distilat metanolic. Masa de reactie se raceste si se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Catalizatorul se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Produsul brut se poate purifica prin distilare la vid, utilizand aceeasi instalatie. Se separa 48 g cap de distilare format in majoritate din reactanti, care se poate reutiliza la sarjele ulterioare, contribuind la marirea randamentului global de reactie. In intervalul de temperatura de $130-133^{\circ}\text{C}$ / 3torr se colecteaza 964 g octanoat de 1,2-O-izopropiliden-gliceril, avand o puritate de 98,8% determinata prin analiza GC-MS.

Exemplul 2

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 2 l, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o coloana de rectificare, asamblata cu un condensator racitor, racit cu agent termic de -20°C , prevazut cu termometru, balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 540 g 1,2-O-izopropiliden-glicerol 98% (4 moli). Se porneste agitarea si se introduc in balon 7 g hidroxid de potasiu granule 85%, dizolvat in 40 g metanol. Se incalzeste masa de reactie pana la 100°C si se colecteaza 44 g condens metanolic in vasul colector. Condensul metanolic se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Spre sfarsitul perioadei de incalzire se cupleaza pompa de vid pentru completa indepartarea a metanolului si a apei din sistem, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxid. Peste amestecul din balon se introduc sub agitare 356 g propanoat de metil 99% (4 moli). Se incalzeste sub agitare masa de reactie, mentinandu-se in intervalul $85-90^{\circ}\text{C}$, si o depresiune de 700 torr prin cuplarea pompei de vid. Dupa 360 minute

s-au colectat 118 g distilat metanolic. Masa de reactie se raceste si se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Catalizatorul se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Produsul brut se poate purifica prin distilare la vid, utilizand aceeași instalatie. Se separa 38 g cap de distilare format in majoritate din reactanti, care se poate reutiliza la sarjele ulterioare, contribuind la marirea randamentului global de reactie. In intervalul de temperatura de 79-82°C / 6 torr se colecteaza 701 g propanoat de 1,2-O-izopropiliden-gliceril, avand o puritate de 98,5% determinata prin analiza GC-MS.

Exemplul 3

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 2 l, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o coloana de rectificare, asamblata cu un condensator racitor, racit cu agent termic de -20°C, prevazut cu termometru, balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 540 g 1,2-O-izopropiliden-glicerol 98% (4 moli). Se porneste agitarea si se introduc in balon 10 g hidroxid de potasiu granule 85%, dizolvat in 56 g metanol. Se incalzeste masa de reactie pana la 100°C si se colecteaza 57 g condens metanolic in vasul colector. Condensul metanolic se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Spre sfarsitul perioadei de incalzire se cupleaza pompa de vid pentru completa indepartarea a metanolului si a apei din sistem, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxid. Peste amestecul din balon se introduc sub agitare 640 g 2-etilhexanoat de metil 99% (4 moli). Se incalzeste sub agitare masa de reactie, mentinandu-se in intervalul 120-130°C, si o depresiune de 80 torr prin cuplarea pompei de vid. Dupa 180 minute s-au colectat 120 g distilat metanolic. Masa de reactie se raceste si se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Catalizatorul se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Produsul brut se poate purifica prin distilare la vid, utilizand aceeași instalatie. Se separa 31 g cap de distilare format in majoritate din reactanti, care se poate reutiliza la sarjele ulterioare, contribuind la marirea randamentului global de reactie. In intervalul de temperatura de 110-113°C / 4 torr se colecteaza 983 g 2-etilhexanoat de 1,2-O-izopropiliden-gliceril, avand o puritate de 99,2% determinata prin analiza GC-MS.

Exemplul 4

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 2 l, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o coloana de rectificare, asamblata cu un condensator racitor, racit cu agent termic de -20°C, prevazut cu termometru, balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 540 g 1,2-O-izopropiliden-glicerol 98% (4 moli). Se porneste agitarea si se introduc in balon 8 g hidroxid de potasiu granule 85%, dizolvat in 45 g metanol. Se incalzeste masa de reactie pana

la 100°C si se colecteaza 45 g condens metanolic in vasul colector. Condensul metanolic se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Spre sfarsitul perioadei de incalzire se cupleaza pompa de vid pentru completa indepartarea a metanolului si a apei din sistem, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxid. Peste amestecul din balon se introduc sub agitare 531 g hexanoat de metil 98% (4 moli). Se incalzeste sub agitare masa de reactie, mentinandu-se in intervalul 120-130°C, si o depresiune de 70 torr prin cuplarea pompei de vid. Dupa 300 minute s-au colectat 122 g distilat metanolic. Masa de reactie se raceste si se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Catalizatorul se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Produsul brut se poate purifica prin distilare la vid, utilizand aceeasi instalatie. Se separa 30 g cap de distilare format in majoritate din reactanti, care se poate reutiliza la sarjele ulterioare, contribuind la marirea randamentului global de reactie. In intervalul de temperatura de 128-132°C / 6 torr se colecteaza 874 g hexanoat de 1,2-O-izopropiliden-gliceril, avand o puritate de 98,4% determinata prin analiza GC-MS.

Exemplul 5

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 2 l, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o coloana de rectificare, asamblata cu un condensator racitor, racit cu agent termic de -20°C, prevazut cu termometru, balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 405 g 1,2-O-izopropiliden-glicerol 98% (3 moli). Se porneste agitarea si se introduc in balon 8 g hidroxid de potasiu granule 85%, dizolvat in 45 g metanol. Se incalzeste masa de reactie pana la 100°C si se colecteaza 46 g condens metanolic in vasul colector. Condensul metanolic se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Spre sfarsitul perioadei de incalzire se cupleaza pompa de vid pentru completa indepartarea a metanolului si a apei din sistem, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxid. Peste amestecul din balon se introduc sub agitare 870 g esteri metilici ai acizilor grasi din ulei de camelina, avand un indice de saponificare $I_{sap} = 193,39$ mg KOH/g (3 moli). Se incalzeste sub agitare masa de reactie, mentinandu-se in intervalul 130-135°C, si o depresiune de 60 torr prin cuplarea pompei de vid. Dupa 360 minute s-au colectat 94 g distilat metanolic. Masa de reactie se raceste 90°C si se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Catalizatorul se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Se obtin 874 g esteri de 1,2-O-izopropiliden-gliceril, un produs foarte vascos cu o puritate de 96,3% determinata prin analiza GC-MS.

Exemplul 6

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 2 l, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o

coloana de rectificare, asamblata cu un condensator racitor, racit cu agent termic de -20°C , prevazut cu termometru, balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 405 g 1,2-O-izopropiliden-glicerol 98% (3 moli). Se porneste agitarea si se introduc in balon 7 g hidroxid de potasiu granule 85%, dizolvat in 40 g metanol. Se incalzeste masa de reactie pana la 100°C si se colecteaza 63 g condens metanolic in vasul colector. Condensul metanolic se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Spre sfarsitul perioadei de incalzire se cupleaza pompa de vid pentru completa indepartarea a metanolului si a apei din sistem, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxid. Peste amestecul din balon se introduc sub agitare 882 g esterii metilici ai acizilor grasi din ulei de camelina, avand un indice de saponificare $I_{\text{sap}} = 190,85$ mg KOH/g (3 moli). Se incalzeste sub agitare masa de reactie, mentinandu-se in intervalul $125-130^{\circ}\text{C}$, si o depresiune de 50 torr prin cuplarea pompei de vid. Dupa 420 minute s-au colectat 93 g distilat metanolic. Masa de reactie se raceste 90°C si se indeparteaza catalizatorul prin filtrare. Catalizatorul se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Se obtin 869 g esterii de 1,2-O-izopropiliden-gliceril, un produs foarte vascos cu o puritate de 96,8% determinata prin analiza GC-MS.

Exemplul 7

Se respecta procedeul descris in exemplul 1, inlocuindu-se octanoatul de metil cu 2-metilpropanoat de metil, cu butanoat de metil, 3-metilbutanoat de metil. sau Randamentele si puritatile esterilor de 1,2-O-izopropiliden-gliceril obtinuti, se incadreaza in limitele valorilor prezentate in exemplele de mai sus.

Exemplul 8

Se respecta procedeul descris in exemplul 6, inlocuindu-se esterii metilici ai acizilor grasi din ulei de camelina cu esterii metilici ai acizilor grasi din ulei de soia, esterii metilici ai acizilor grasi din ulei de rapita, sau esterii metilici ai acizilor grasi din ulei de floarea soarelui. Randamentele si puritatile esterilor de 1,2-O-izopropiliden-gliceril obtinuti, se incadreaza in limitele valorilor prezentate in exemplele de mai sus.

Revendicari

1. Procedeu pentru obtinerea esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului prin reactii de transesterificare, **caracterizat prin aceea ca** 1,2-O-izopropiliden-glicerolul se trateaza cu hidroxid de potasiu in proportie de 1,30-1,98% in greutate fata de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, dizolvat in metanol in proportie de 7,41-11,11% in greutate fata de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, se incalzeste amestecul pana la 100°C, se separa prin distilare atmosferica si la vid un condens metanolic care poate fi recirculat la sarjele ulterioare, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxic, se trateaza amestecul de reactie cu esteri metilici ai acizilor alifatici monocarboxilici in raport stoechiometric fata de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, se incalzeste masa de reactie mentinandu-se in intervale de la 85-90°C pana la 130-135°C si o depresiune de 50-700 torr, timp de 180-420 minute, timp in care se separa prin rectificare condensul metanolic, masa de reactie se raceste si se indeparteaza prin filtrare catalizatorul, care se poate reutiliza la sarjele ulterioare, iar produsul brut se poate purifica prin distilare la vid, separandu-se in prealabil un cap de distilare format in majoritate din reactantii initiali, care se poate recircula la sarjele ulterioare.

2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** esterii metilici ai acizilor alifatici monocarboxilici sunt selectati dintre propanoat de metil, 2-metilpropanoat de metil, butanoat de metil, 3-metilbutanoat de metil, hexanoat de metil, 2-etilhexanoat de metil, octanoat de metil, esteri metilici ai acizilor grasi din ulei de camelina, esteri metilici ai acizilor grasi din ulei de soia, esteri metilici ai acizilor grasi din ulei de rapita, esteri metilici ai acizilor grasi din ulei de in, esteri metilici ai acizilor grasi din ulei de floarea soarelui.