



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00955**

(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:
• **STEPAN EMIL, BD.TIMIȘOARA NR.49,
BL.Cc 6, 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. SÓLD. 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 128997 A2; WO 2006/084048 A1

(54) **PROCEDEU DE PREPARARE A ESTERILOR
1,2-O-IZOPROPILIDEN-GLICEROLULUI**



RO 129837 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de preparare a esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului
(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-metanolului). Esterii 1,2-O-izopropiliden-glicerolului se utilizează ca
3 aditivi/componenți pentru carburanți sau ca solvenți ecologici. Sunt cunoscute relativ puține
procedee de preparare a esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului. Un astfel de procedeu,
5 dezvăluit în **WO 2006 084048**, se referă la fabricarea unui biocarburant diesel, respectând
următoarele etape:

7 (a) transesterificarea trigliceridelor în scopul obținerii unui amestec de esteri ai acizilor
grași împreună cu glicerina;

9 (b) separarea glicerinei din amestec;

 (c) transformarea glicerinei în acetal sau cetal ester;

11 (d) combinarea acetal sau cetal esterului format în etapa (c) cu esterii acizilor grași,
pentru obținerea biocarburantului diesel.

13 În completare, se prezintă o metodă prin care glicerina rezultată este transformată,
conform etapei (c), în acetal sau cetal ester, prin:

15 (i) contactarea glicerinei cu un catalizator acid și cu o aldehydă sau cetonă pentru a
forma acetalul sau cetalul corespunzător, și

17 (ii) contactarea acetalului sau cetalului cu un acid carboxilic pentru transformarea
acestora în acetal ester sau cetal esteri.

19 Procedeu prezintă dezavantaje legate de prezența apei în mediul de reacție, pe întreg
ciclul de reacții al procesului. Se cunoaște că atât reacția de acetalizare/cetalizare a glicerinei,
21 cât și esterificarea acetalului/cetalului rezultat sunt reacții de echilibru, iar îndepărtarea apei din
sistem conduce la deplasarea favorabilă a echilibrului. De asemenea, se cunoaște că acetali/
23 cetalii glicerinei se descompun în prezența apei și a acizilor.

 Un alt procedeu, dezvăluit în **WO 2008 006860**, se referă la prepararea unui
25 biocombustibil pe bază de glicerol formal esteri ai acizilor grași, conform următoarelor etape:

27 (a) efectuarea reacției de transesterificare dintre trigliceridele conținute în uleiuri
vegetale sau grăsimi animale și glicerol formal, timp de circa 16 h, în prezența unui acid sau a
unei baze;

29 (b) separarea și îndepărtarea stratului inferior (cu conținut de glicerină) de cel superior,
format din biocombustibil, și, opțional, spălarea biocombustibilului rezultat din etapa (b) cu apă,
31 și uscarea acestuia. Conform unui procedeu alternativ, aceleași trigliceride au fost hidrolizate,
rezultând acizi grași și glicerină. Acizii grași au fost esterificați în continuare cu glicerol formal,
33 în prezență de acizi sau baze.

 Procedeu prezintă dezavantaje legate de timpul de reacție îndelungat și, eventual, de
35 apele reziduale, rezultate din procesul de purificare prin spălare.

 Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția este obținerea, cu randa-
37 mente mari și purități ridicate, a esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului, în vederea utilizării ca
aditivi/componenți performanți pentru biocarburanți sau carburanți de natură petrochimică,
39 respectiv ca solvenți ecologici.

 Din cererea de brevet **RO 128997 A2**, se cunoaște un procedeu de obținere a acetalilor
41 și cetalilor glicerinei. Procedeu conform invenției constă din reacția de condensare a glicerinei
cu aldehide și cetone, în care glicerina se tratează cu un catalizator heterogen, constând din
43 oxizi micști sulfatați, calcinat în prealabil, în proporție de 1,05...1,5% în greutate față de gli-
cerină, după care, timp de 5...60 min, se dozează aldehida sau cetona, se introduce un solvent
45 organic, care formează amestec azeotropic heterogen cu apa, iar masa de reacție se încălzește
până la începerea distilării amestecului azeotrop; după 45...240 min, reacția este terminată,

RO 129837 B1

catalizatorul se separă prin filtrare, din filtrat se îndepărtează solventul și excesul de aldehydă sau cetonă, prin distilare la presiune atmosferică și la vid, rezultând acetal sau cetal 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, sau ca solvent ecologic.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior, prin aceea că 1,2-O-izopropiliden-glicerolul se tratează cu hidroxid de potasiu în proporție de 1,30...1,98% în greutate față de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, dizolvat în metanol în proporție de 7,41...11,11% în greutate față de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, se încălzește amestecul până la 100°C, se separă prin distilare atmosferică și la vid un condens metanolic care poate fi recirculat la șarjele ulterioare, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxic, se tratează amestecul de reacție cu esteri metilici ai acizilor alifatici monocarboxilici, selectați 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 grași din ulei de camelină, esteri metilici ai acizilor grași din ulei de soia, esteri metilici ai acizilor grași din ulei de rapiță, esteri metilici ai acizilor grași din ulei de in, esteri metilici ai acizilor grași din ulei de floarea soarelui, în raport stoechiometric față de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, se încălzește masa de reacție, menținându-se în intervalele de la 85...90°C până la 130...135°C și o depresiune de 50...700 torr, timp de 180...420 min, timp în care se separă, prin rectificare, condensul metanolic; masa de reacție se răcește și se îndepărtează, prin filtrare, catalizatorul, care se poate reutiliza la șarjele ulterioare, iar produsul brut se poate purifica prin distilare la vid, separându-se, în prealabil, un cap de distilare format, în majoritate, din reactanții inițiali, care se poate recircula la șarjele ulterioare.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- asigură consumuri energetice reduse, prin conducerea operațiilor tehnologice la presiune atmosferică/depresiune și temperaturi relativ scăzute;
- asigură consumuri minime de materii prime, prin utilizarea reactanților în raport stoechiometric și realizarea unor randamente ridicate, datorită separării și îndepărtării eficiente a metanolului din sistem, cât și a utilizării unui catalizator de tip alcoxic;
- procedeul are un grad ridicat de recuperare, reciclare a produselor secundare, fără ape reziduale.

Se dau în continuare 8 exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi având capacitatea de 2 l, prevăzută cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electric, balon prevăzută cu o coloană de rectificare, asamblată cu un condensator răcitor, răcit cu agent termic de - 20°C, prevăzută cu termometru, balon colector pentru distilat, și o pompă de vid, se introduc 540 g 1,2-O-izopropiliden-glicerol 98% (4 moli). Se pornește agitarea și se introduc în balon 9 g hidroxid de potasiu granule 85%, dizolvat în 51 g metanol. Se încălzește masa de reacție până la 100°C și se colectează 52 g condens metanolic în vasul colector. Condensul metanolic se poate reutiliza la șarjele ulterioare. Spre sfârșitul perioadei de încălzire, se cuplează pompa de vid, pentru completa îndepărtare a metanolului și a apei din sistem, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxic. Peste amestecul din balon se introduc, sub agitare, 640 g octanoat de metil 99% (4 moli). Se încălzește sub agitare masa de reacție, menținându-se în intervalul 120...130°C, și o depresiune de 70 torr, prin cuplarea pompei de vid. După 240 min, s-au colectat 124 g distilat metanolic. Masa de reacție se răcește și se îndepărtează catalizatorul prin

RO 129837 B1

1 filtrare. Catalizatorul se poate reutiliza la șarjele ulterioare. Produsul brut se poate purifica prin
2 distilare la vid, utilizând aceeași instalație. Se separă 48 g cap de distilare format, în majoritate,
3 din reactanți, care se poate reutiliza la șarjele ulterioare, contribuind la mărirea randamentului
4 global de reacție. În intervalul de temperatură de 130...133°C/3 torr se colectează 964 g
5 octanoat de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, având o puritate de 98,8%, determinată prin analiza
6 GC-MS.

7 Exemplit 2

8 Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gături având capacitatea de 2 l, prevăzută
9 cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electric, balon prevăzut cu o coloană
10 de rectificare, asamblată cu un condensator răcitor, răcit cu agent termic de - 20°C, prevăzut
11 cu termometru, balon colector pentru distilat, și o pompă de vid, se introduc 540 g 1,2-O-izo-
12 propiliden-glicerol 98% (4 moli). Se pornește agitare și se introduc în balon 7 g hidroxid de
13 potasiu granule 85%, dizolvat în 40 g metanol. Se încălzește masa de reacție până la 100°C
14 și se colectează 44 g condens metanolic în vasul colector. Condensul metanolic se poate reuti-
15 liza la șarjele ulterioare. Spre sfârșitul perioadei de încălzire, se cuplează pompa de vid, pentru
16 completa îndepărtare a metanolului și a apei din sistem, concomitent cu formarea catalizatorului
17 de tip alcoxid. Peste amestecul din balon se introduc, sub agitare, 356 g propanoat de metil
18 99% (4 moli). Se încălzește sub agitare masa de reacție, menținându-se în intervalul 85...90°C,
19 și o depresiune de 700 torr, prin cuplarea pompei de vid. După 360 min, s-au colectat 118 g
20 distilat metanolic. Masa de reacție se răcește și se îndepărtează catalizatorul prin filtrare.
21 Catalizatorul se poate reutiliza la șarjele ulterioare. Produsul brut se poate purifica prin distilare
22 la vid, utilizând aceeași instalație. Se separă 38 g cap de distilare format, în majoritate, din
23 reactanți, care se poate reutiliza la șarjele ulterioare, contribuind la mărirea randamentului
24 global de reacție. În intervalul de temperatură de 79...82°C/6 torr, se colectează 701 g pro-
25 panoat de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, având o puritate de 98,5%, determinată prin analiza
26 GC-MS.

27 Exemplit 3

28 Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gături având capacitatea de 2 l, prevăzută
29 cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electric, balon prevăzut cu o coloană
30 de rectificare, asamblată cu un condensator răcitor, răcit cu agent termic de - 20°C, prevăzut
31 cu termometru, balon colector pentru distilat, și o pompă de vid, se introduc 540 g 1,2-O-
32 izopropiliden-glicerol 98% (4 moli). Se pornește agitare și se introduc în balon 10 g hidroxid
33 de potasiu granule 85%, dizolvat în 56 g metanol. Se încălzește masa de reacție până la 100°C
34 și se colectează 57 g condens metanolic în vasul colector. Condensul metanolic se poate
35 reutiliza la șarjele ulterioare. Spre sfârșitul perioadei de încălzire, se cuplează pompa de vid,
36 pentru completa îndepărtare a metanolului și a apei din sistem, concomitent cu formarea
37 catalizatorului de tip alcoxid. Peste amestecul din balon se introduc, sub agitare, 640 g
38 2-etilhexanoat de metil 99% (4 moli). Se încălzește sub agitare masa de reacție, menținându-se
39 în intervalul 120...130°C, și o depresiune de 80 torr, prin cuplarea pompei de vid. După 180 min,
40 s-au colectat 120 g distilat metanolic. Masa de reacție se răcește și se îndepărtează
41 catalizatorul prin filtrare. Catalizatorul se poate reutiliza la șarjele ulterioare. Produsul brut se
42 poate purifica prin distilare la vid, utilizând aceeași instalație. Se separă 31 g cap de distilare
43 format, în majoritate, din reactanți, care se poate reutiliza la șarjele ulterioare, contribuind la
44 mărirea randamentului global de reacție. În intervalul de temperatură de 110...113°C/4 torr, se
45 colectează 983 g 2-etilhexanoat de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, având o puritate de 99,2%,
determinată prin analiza GC-MS.

RO 129837 B1

Exemplul 4

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi având capacitatea de 2 l, prevăzută cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electric, balon prevăzut cu o coloană de rectificare, asamblată cu un condensator răcitor, răcit cu agent termic de - 20°C, prevăzut cu termometru, balon colector pentru distilat, și o pompă de vid, se introduc 540 g 1,2-O-izopropiliden-glicerol 98% (4 moli). Se pornește agitarea și se introduc în balon 8 g hidroxid de potasiu granule 85%, dizolvat în 45 g metanol. Se încălzește masa de reacție până la 100°C și se colectează 45 g condens metanolic în vasul colector. Condensul metanolic se poate reutiliza la șarjele ulterioare. Spre sfârșitul perioadei de încălzire se cuplează pompa de vid, pentru completa îndepărtare a metanolului și 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 încălzește sub agitare masa de reacție, menținându-se în intervalul 120...130°C, și o depresiune de 70 torr, prin cuplarea pompei de vid. După 300 min, s-au colectat 122 g distilat metanolic. Masa de reacție se răcește și se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Catalizatorul se poate reutiliza la șarjele ulterioare. Produsul brut se poate purifica prin distilare la vid, utilizând aceeași instalație. Se separă 30 g cap de distilare format, în majoritate, din reactanți, care se poate reutiliza la șarjele ulterioare, contribuind la mărirea randamentului global de reacție. În intervalul de temperatură de 128...132°C/6 torr, se colectează 874 g hexanoat de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, având o puritate de 98,4%, determinată prin analiza GC-MS.

Exemplul 5

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi având capacitatea de 2 l, prevăzută cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electric, balon prevăzut cu o coloană de rectificare, asamblată cu un condensator răcitor, răcit cu agent termic de - 20°C, prevăzut cu termometru, balon colector pentru distilat și o pompă de vid, se introduc 405 g 1,2-O-izopropiliden-glicerol 98% (3 moli). Se pornește agitarea și se introduc în balon 8 g hidroxid de potasiu granule 85%, dizolvat în 45 g metanol. Se încălzește masa de reacție până la 100°C și se colectează 46 g condens metanolic în vasul colector. Condensul metanolic se poate reutiliza la șarjele ulterioare. Spre sfârșitul perioadei de încălzire, se cuplează pompa de vid, pentru completa îndepărtare a metanolului și 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 grași din ulei de camelină, având un indice de saponificare $I_{\text{sap}} = 193,39$ mg KOH/g (3 moli). Se încălzește sub agitare masa de reacție, menținându-se în intervalul 130...135°C, și o depresiune de 60 torr, prin cuplarea pompei de vid. După 360 min, s-au colectat 94 g distilat metanolic. Masa de reacție se răcește 90°C și se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Catalizatorul se poate reutiliza la șarjele ulterioare. Se obțin 874 g esteri de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, un produs foarte vâscos, cu o puritate de 96,3%, determinată prin analiza GC-MS.

Exemplul 6

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 gâturi având capacitatea de 2 l, prevăzută cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electric, balon prevăzut cu o coloană de rectificare, asamblată cu un condensator răcitor, răcit cu agent termic de - 20°C, prevăzut cu termometru, balon colector pentru distilat și o pompă de vid, se introduc 405 g 1,2-O-izopropiliden-glicerol 98% (3 moli). Se pornește agitarea și se introduc în balon 7 g hidroxid de potasiu granule 85%, dizolvat în 40 g metanol. Se încălzește masa de reacție până la 100°C și se colectează 63 g condens metanolic în vasul colector. Condensul metanolic se poate

RO 129837 B1

1 reutiliza la șarjele ulterioare. Spre sfârșitul perioadei de încălzire, se cuplează pompa de vid,
2 pentru completa îndepărtare a metanolului și a apei din sistem, concomitent cu formarea cata-
3 lizatorului de tip alcoxid. Peste amestecul din balon se introduc, sub agitare, 882 g esteri metilici
4 ai acizilor grași din ulei de camelină, având un indice de saponificare $I_{\text{sap}} = 190,85$ mg KOH/g
5 (3 moli). Se încălzește sub agitare masa de reacție, menținându-se în intervalul 125...130°C,
6 și o depresiune de 50 torr, prin cuplarea pompei de vid. După 420 min, s-au colectat 93 g distilat
7 metanolic. Masa de reacție se răcește la 90°C și se îndepărtează catalizatorul prin filtrare.
8 Catalizatorul se poate reutiliza la șarjele ulterioare. Se obțin 869 g esteri de 1,2-O-izopropiliden-
9 glicerol, un produs foarte vâscos, cu o puritate de 96,8%, determinată prin analiza GC-MS.

Exemplul 7

11 Se respectă procedeul descris în exemplul 1, înlocuindu-se octanoatul de metil cu
12 2-metilpropanoat de metil, cu butanoat de metil, sau 3-metilbutanoat de metil. Randamentele
13 și puritățile esterilor de 1,2-O-izopropiliden-glicerol obținuți se încadrează în limitele valorilor
14 prezentate în exemplele de mai sus.

Exemplul 8

15 Se respectă procedeul descris în exemplul 6, înlocuindu-se esterii metilici ai acizilor
16 grași din ulei de camelină cu esteri metilici ai acizilor grași din ulei de soia, esteri metilici ai
17 acizilor grași din ulei de rapiță, sau esteri metilici ai acizilor grași din ulei de floarea soarelui.
18 Randamentele și puritățile esterilor de 1,2-O-izopropiliden-glicerol obținuți se încadrează în
19 limitele valorilor prezentate în exemplele de mai sus.

1. Procedeu de preparare esterilor 1,2-O-izopropiliden-glicerolului prin reacții de transesterificare, **caracterizat prin aceea că** 1,2-O-izopropiliden-glicerolul se tratează cu hidroxid de potasiu, în proporție de 1,30...1,98% în greutate față de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, dizolvat în metanol în proporție de 7,41...11,11% în greutate față de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, se încălzește amestecul până la 100°C, se separă prin distilare atmosferică și la vid un condens metanolic care poate fi recirculat la șarjele ulterioare, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxic, se tratează amestecul de reacție cu esteri metilici ai acizilor alifatici monocarboxilici, în raport stoichiometric față de 1,2-O-izopropiliden-glicerol, se încălzește masa de reacție, menținându-se în intervalele de la 85...90°C până la 130...135°C și o depresiune de 50...700 torr, timp de 180...420 min, timp în care se separă, prin rectificare, condensul metanolic, masa de reacție se răcește, și se îndepărtează, prin filtrare, catalizatorul, care se poate reutiliza la șarjele ulterioare, iar produsul brut se poate purifica prin distilare la vid, separându-se, în prealabil, un cap de distilare format, în majoritate, din reactanții inițiali, care se poate recircula la șarjele ulterioare.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** esterii metilici ai acizilor alifatici monocarboxilici sunt selectați 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 grași din ulei de camelină, esteri metilici ai acizilor grași din ulei de soia, esteri metilici ai acizilor grași din ulei de rapiță, esteri metilici ai acizilor grași din ulei de in, esteri metilici ai acizilor grași din ulei de floarea soarelui.

