



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00963**

(22) Data de depozit: **04/12/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2020** BOPI nr. **4/2020**

(41) Data publicării cererii:
28/08/2015 BOPI nr. **8/2015**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **DIMONIE DOINA OLGA AFINA,
ALEEA BAIA DE ARIEȘ NR.2, BL.7, AP.2,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PETRACHE MARIUS, STR.LAURILOR
NR.2, BL.35 A, SC.C, ET.4, AP.59,
PLOIEȘTI, PH, RO;**
• **ANTON LILIANA, BD.RÂMNICU SĂRAT
NR.29, BL.11 A1, AP.72, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BOTOC MIHAELA, STR.GOVORA NR.8,
BL.16, AP.18, MEDIAȘ, SB, RO;**
• **BEDO DAVID, STR.PRINCIPALĂ NR.216,
FILIA, CV, RO;**
• **CONSTANTIN VIRGIL, STR.TULNICI
NR.10, BL.40, SC.2, ET.2, AP.72,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**SANGKORN KONGJAO,
SOMSAK DAMRONGLERD ȘI MALI
HUNSOM, "PURIFICATION OF CRUDE
GLYCEROL DERIVED FROM WASTE
USED-OIL METHYL ESTER PLANT",
KOREAN J. CHEM. ENG., NO. 3, VOL. 27,
PP. 944-949, 2010; RO 122909 B1**

(54) **PROCEDEU DE UTILIZARE A GLICERINEI PROVENITE
DE LA FABRICAREA BIODIESELULUI**



RO 130509 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de utilizare a glicerinei provenite de la fabricarea
biodieselului în producția unor amestecuri și biohibride polimerice de proveniență
3 regenerabilă.

 Biodieselul (esterii metilici ai acizilor grași) este un biocombustibil lichid care se
5 obține din acizi grași din uleiuri vegetale, grăsimi animale primare sau din uleiuri și grăsimi
folosite prin procedee industriale de esterificarea și trans-esterificarea cu alcooli (de
7 exemplu: metanolul) care se desfășoară în prezența catalizatorilor [1]. Pentru a se asigura
o conversie rapidă, alcoolul este introdus de regulă în exces. Din proces rezultă circa 20%
9 glicerină brută care conține, însă, și 10...20% metanol, 1...5% apă, 1...10% acizi grași liberi,
1...10% mono, di- și trigliceride nereacționate, și urme de săruri anorganice care au fost
11 folosite drept catalizator.

 Plastifierea amestecurilor polimerice de proveniență neregenerabilă sau regenerabilă
13 este o operație care se realizează la prelucrarea în produs finit, în scopul îmbunătățirii unor
proprietăți, cum ar fi: prelucrabilitate, flexibilitate, extensibilitate etc. [2].

 În scopul obținerii unor compozite biodegradabile pentru ambalaje nealimentare, se
15 cunoaște o compoziție pe bază de alcool polivinilic și amidon, și un procedeu de obținere a
acestora, caracterizat prin aceea că plastifiantul folosit este de tip glicol, ales dintre glicerină
17 sau amestecurile acestora cu diferiți glicoli, inclusiv de tipul reziduurilor de la fabricarea
dietilenglicolului [3]. Această compoziție prezintă dezavantajul că glicerina nu este de
19 proveniență regenerabilă și că nu orice amestec al glicerinei cu glicoli are bune proprietăți
de plastifiere a amestecurilor amidon-alcool polivinilic.
21

 În scopul purificării glicerinei provenite de la metanoliza trigliceridelor, se cunoaște
23 un procedeu caracterizat prin aceea că glicerina brută adusă la temperaturi de 60...70°C este
tratată cu un acid, până la pH de 4...5, apoi se supune extracției cu un solvent care se
25 îndepărtează la o temperatură de 50...70°C, stratul glicerinos inferior fiind neutralizat cu
hidroxid de sodiu până la un pH de 8...9, iar apoi impuritățile solide se îndepărtează prin
27 filtrare. Volatilele se separă prin distilare peliculară la presiunea atmosferică, iar glicerina
rezultată se distilează în continuare la un vid de 5...15 torr și, în final, se microfiltrează la
29 75...80°C [4]. Acest procedeu prezintă dezavantaje legate de acuratețea controlului fazelor
de lucru.

 În scopul purificării glicerinei se mai cunoaște un procedeu, care constă în aceea că
31 se precipită soluțiile de glicerină cu suspensie de hidroxid de calciu în prezența sulfatului de
aluminu până la pH 8...10,5, după care pH-ul se reduce la 7 prin barbotare cu CO₂,
33 adăugare de clorură de bariu, coagulare cu soluție de poliacrilamidă, decantare și filtrare prin
trecerea pe schimbători de ioni [5]. Acest procedeu prezintă dezavantaje legate de consumul
35 ridicat de material, manoperă și energie.

 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu de
37 valorificare a glicerinei provenită de la fabricarea biodieselului în producția unor amestecuri
și biohibride polimerice de natură regenerabilă.
39

 Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea
41 că, în scopul purificării, amestecul pe bază de glicerină rezultat la fabricarea biodieselului
este supus pentru început unui proces de decantare care are drept scop îndepărtarea
43 esterilor metilici și care se desfășoară la 15...30°C timp de 1...5 h, după care, în scopul
precipitării sărurilor anorganice și a săpunurilor, amestecul rămas este neutralizat cu acid
45 fosforic sau acid clorhidric. Compușii rezultați din această reacție se îndepărtează prin filtrare
la vid, la 5...200 mbar și la temperatura ambiantă. Metanolul se îndepărtează din prin
47 distilare la 70...90°C și 400...600 mbar operație, după care se corectează pH-ul în blaz până
la 7,5...10 cu carbonat de natriu sau amine, se elimină apa prin distilarea la 140...170°C și

RO 130509 B1

40...70 mbar și glicerina prin distilarea la 150...225°C și 7...30 mbar. Glicerina colectată se decolorează, la temperatura ambiantă, timp de 1...2 h cu cărbune activ și se filtrează la temperatura mediului și 100...400 mbar, produsul rezultat având o puritate de 99,5...99,9%.	1
Glicerina astfel obținută este folosită la plastifierea unor amestecuri cu (1...99)% amidon și (99...1)% alcool polivinilic, și alți componenți specifici prelucrării din topitură, inclusiv de tipul silicaților stratificați, după amestecare, în funcție de compoziția amestecului de polimeri, cu (15...90)% glicoli, de preferință dietilen glicol sau polietilen glicol cu o anumită masă moleculară sau (5...30)% esteri metilici de proveniență regenerabilă. Dacă amestecul conține în proporție majoritară amidon, atunci amestecul glicerină-glicoli conține (70...90)% glicoli sau (5...30)% ester metilic de proveniență regenerabilă, iar dacă amestecul de polimeri are component majoritar alcoolul polivinilic, atunci amestecul de plastifianți conține (5...15)% glicoli sau (10...50)% ester metilic de proveniență regenerabilă. După realizarea amestecului de plastifianți, acesta este introdus treptat în amestecul componenților solizi specific compoziției vizate, prin procedura cunoscută, la cald în amestec[toare fluid Mischer sau la rece după maturare 24...48 h, amestecul astfel obținut fiind extrus și granulat. Granulele rezultate se prelucrează prin tehnici din topitură uzuale în ambalaje alimentare sau nealimentare de interes.	3
Procedeul de valorificare a glicerinei provenite de la fabricarea biodieselului conform invenției prezintă următoarele avantaje:	5
- rentabilizează fabricația de biodiesel prin introducerea, în circuitul de producție al ambalajelor ecologice alimentare și nealimentare pe bază de amestecuri și biohibride regenerabile, a unui produs secundar;	7
- protejează mediul și reduce încălzirea globală prin diminuarea cantităților de CO ₂ eliminate în natură ca urmare a arderii combustibililor fosili, consecință a înlocuirii acestora cu combustibil de proveniență regenerabilă;	9
- economisirea resurselor convenționale care se folosesc pentru obținerea glicerinei sau a esterilor metilici sintetici, a plastifianților extrem de importanți pentru fabricarea materialelor polimerice pe bază de amidon și a altor polimeri biodegradabili sau hidrosolubili compatibili cu amidonul;	11
- amestecuri și biohibride regenerabile plastificate cu glicerina și esteri metilici regenerabili pot avea și alte aplicații, nu numai în domeniul ambalajelor, ca, de exemplu, produse cu viață scurtă pentru agricultură, construcții etc.	13
În continuare, se dau câteva exemple de realizare a procedurii conform convenției:	15
Exemplul 1	17
Se decantează la temperatura mediului, timp de 2...5 h, glicerina brută rezultată la fabricarea biodieselului, se neutralizează cu acid fosforic, se filtrează la temperatura ambiantă și 175 mbar și se distilă la 80°C și 550 mbar, când se îndepărtează metanolul. În continuare, se corectează pH-ul în blaz până la pH 8,5 cu carbonat de sodiu, se continuă distilarea la 150°C și 65 mbar când se elimină apa, apoi la 200°C și 25 mbar, când se separă glicerina care se decolorează cu cărbune activ, la temperatura mediului timp de 2 h, și se filtrează la 300 mbar. 45 g de glicerină cu puritatea de 99,9% astfel obținută, se amestecă cu 15 g dietilenglicol, iar amestecul de plastifianți rezultat se adaugă treptat în amestecul componenților solizi format din 15 g amidon, 85 g alcool polivinilic, 0,075 g Irganox B 215, 0,1 g stearat de calciu cu omogenizare intensă după fiecare etapă. După 48 h de maturare, amestecul astfel preparat este extrus în extrudere mono sau dublu șnec, uzuale în domeniul prelucrării polimerilor și apoi se granulează. Granulele rezultate după faza de extrudere-granulare se prelucrează în ambalaje alimentare/nealimentare de interes prin tehnici clasice de interes. Se obțin materiale biodegradabile de proveniență regenerabilă cu proprietăți conforme cu tabelul 1.	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 130509 B1

Tabelul 1

Nr. crt	Proprietate, UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Indicele de curgere în topitură, g/10 min. ASTM D 1238, 125°C, 3,8 kg	3,22
2	Tranziția sticloasă, DSC două treceri, 10°C/min, °C	-10
3	Conținut de fază cristalină, XRD, %	22
4	Modul de elasticitate, MPa, DMA	5000
5	Densitate, g/cm ³ , ASTM D 4052	1,231

Exemplul 2

10 g de glicerină cu puritatea de 99,9%, obținută din purificarea glicerinei brute provenite de la fabricarea biodieselului, se amestecă cu 40 g ester metilic regenerabil, iar amestecul rezultat se adaugă treptat într-un amestec de componenți solizi format din 70 g amidon, 30 g alcool polivinilic, 0.15 g Irganox B 215, 0,1 g stearat de calciu, 0,7 g silicat stratificat, cu amestecare intensă timp de 15...20 min după fiecare etapă de adăugare a componenților solizi. După maturare timp de 30 h, amestecul rezultat se extrude în extrudere mono sau dublu șnec uzuale în domeniul prelucrării polimerilor și apoi se granulează. Granulele rezultate după faza de extrudere-granulare se prelucrează în ambalaje alimentare/nealimentare de interes prin tehnici clasice uzuale. Se obțin materiale biodegradabile de proveniență regenerabilă cu proprietăți conforme cu tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt.	Proprietate, UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Indicele de curgere în topitură, g/10 min. ASTM D 1238, 125°C, 3,8 kg	2,5
2	Tranziția sticloasă, DSC două treceri, 10°C/min, °C	-8
3	Conținut de fază cristalină, XRD, %	15
4	Modul de elasticitate, MPa, DMA	600
5	Densitate, g/cm ³ , ASTM D 4052	1,35

RO 130509 B1

Revendicare

1

Procedeu de purificare a glicerinei provenite de la fabricarea biodieselului,	3
caracterizat prin aceea că acesta cuprinde etapele de decantare a glicerinei brute, la 15...30°C, timp de 1...5 h, pentru îndepărtarea esterilor metilici, neutralizare cu acid fosforic sau acid clorhidric pentru precipitarea sărurilor anorganice și săpunurilor, filtrare la vid, la 5...200 mbar și temperatura ambiantă, distilare a metanolului la 70...90°C și 400...600 mbar, cu corectarea pH-ului în blaz la 7,5...10 cu carbonat de sodiu, distilarea apei la 140...170°C și 40...70 mbar, distilarea glicerinei la 150...225°C și 7...30 mbar, decolorarea glicerinei colectate cu cărbune activ, la temperatura ambiantă, timp de 1...2 h, și filtrare la temperatura ambiantă și 100...400 mbar.	11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 164/2020