



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00963

(22) Data de depozit: 04.12.2013

(41) Data publicării cererii:
28.08.2015 BOPI nr. 8/2015

(71) Solicitant:
• 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. 35A, 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

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

(57) Rezumat:

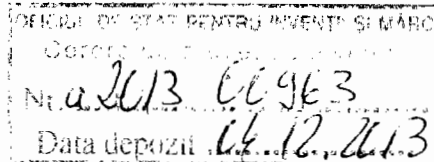
Invenția se referă la un procedeu de utilizare a glicerinei provenite de la fabricarea biodieselului. Procedeu conform invenției constă în purificarea glicerinei brute până la o puritate de 99,95...99,98%, după care este amestecată cu glicoli sau esteri metacrilici din surse

regenerabile și este folosită la plastifierea unor amestecuri pe bază de amidon, alcool polivinilic și silicați stratificați.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





PROCEDEUL DE UTILIZARE A GLICERINEI PROVENITA DE LA FABRICAREA BIODIESELULUI

DESCRIERE

Inventia se refera la un procedeu de utilizare a glicerinei provenita de la fabricarea biodieselului in productia unor amestecuri si biohibride polimerice de provenienta regenerabila.

Biodieselului (esterii metilici ai acizilor grasi) este un biocombustibil lichid care se obtine din acizi grasi din uleiuri vegetale sau grasimii animale primare sau din uleiurilor si grasimi folosite prin procedee industriale de esterificarea si trans – esterificarea cu alcooli (ex.metanolul) care se desfasoara in prezenta catalizatorilor [1]. Pentru a se asigura o conversie rapida alcoolul este introdus de regula in exces. Din proces rezulta si cca. 20% glicerina bruta care contine insa si 10 – 20 % metanol, 1-5 % apa, 1 – 10 % acizi grasi liberi, 1-10 % mono, di si trigliceride nereactionate si urme de saruri anorganice care au fost folosite ca si catalizator.

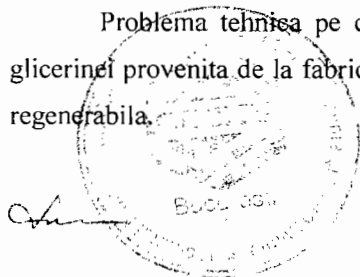
Plastifierea amestecurilor polimerice de provenienta neregenerabila sau regenerabila este o operatie care se realizeaza la prelucrarea in produs finit, in scopul imbunatatirii unor proprietati cum ar fi: prelucrabilitate, flexibilitate, extensibilitate etc.[2].

In scopul obtinerii unor compozite biodegradabile pentru ambalaje nealimentare se cunoaste o compozitie pe baza de alcool polivinilic si amidon si un procedeu de obtinere a acestora caracterizata prin aceea ca plastifiantul folosit este de tip glicol, ales dintre glicerina sau amestecurile acesteia cu diferiti glicoli inclusiv de tipul rezidiilor de la fabricarea dietilenglicolului [3]. Aceasta compozitie prezinta dezavantajul ca glicerina nu este de provenienta regenerabila si ca nu orice amestec al glicerinei cu glicoli are bune proprietati de plastifiere a amestecurilor amidon – alcool polivinilic.

In scopul purificarii glicerinei provenita de la metanoliza trigliceridelor se cunoaste un procedeu caracterizat prin aceea ca glicerina bruta adusa la temperature de 60 – 70 °C este tratata cu un acid, pana la pH de 4 -5 apoi se supune extractiei cu un solvent care se indeparteaza la o temperature de 50 – 70 °C, stratul gliceros inferior fiind neutralizat cu hidroxid de sodiu pana la un pH de 8 – 9, iar apoi impuritatiile solide se indeparteaza prin filtrare. Volatilele se separa prin distilare peliculara la presiunea atmosferica iar glicerina rezultata se distileaza in continuare la un vid de 5 – 15 torr si in final se microfiltreaza la 75 – 80 °C [4]. Acest procedeu prezinta dezavantaje legate de acuratetea controlului fazelor de lucru.

In scopul purificarii glicerinei se mai cunoaste un procedeu, care consta in aceea ca se precipita solutiile de glicerina cu suspensie de hidroxid de calciu in prezenta sulfatului de aluminiu pana la pH 8 – 10.5 dupa care pH se reduce la 7 prin barbotare cu CO₂, adaugare de clorura de bariu, coagulare cu solutie de poli-acrilamida, decantare si filtrare prin trecerea pe schimbatori de ioni [5]. Acest procedeu prezinta dezavantaje legate de consumul ridicat de material, manopera si energie.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in realizarea unui procedeu de valorificare a glicerinei provenita de la fabricarea biodiesel in productia unor amestecuri si biohibride polimerice de natura regenerabila.



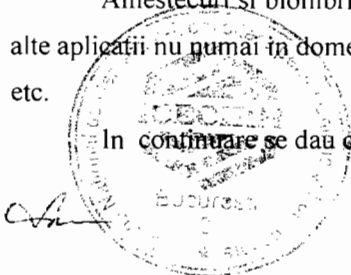
Procedeu conform inventiei inlatura dezavantajele procedeelor cunoscute prin aceea ca in scopul purificarii, amestecul pe baza de glicerina rezultat la fabricarea biodieselului este supus pentru inceput unui proces de decantare care are drept scop indepartarea esterilor metilici si care se desfasoara la 15 – 30°C timp de 1 – 5 h, dupa care in scopul precipitarii sarurilor anorganice si a sapunurilor amestecul ramas este neutralizat cu acid fosforic sau acid clorhidric. Compusii rezultati din aceasta reactie se indeparteaza prin filtrare la vid, la 5 – 200 mbar si la temperatura ambianta. Metanolul se indeparteaza din prin distilare la 70 °C – 90 °C si 400 - 600 mbar operatie, dupa care se corecteaza pH-ul in blaz pana la 7.5 – 10 cu carbonat de natriu sau amine, se elimina apa prin distilarea la 140 - 170 °C si 40 – 70 mbar si glicerina prin distilarea la 150 – 225 °C si 7 – 30 mbar. Glicerina colectata se decoloreaza, la temperatura ambianta, timp de 1 - 2 h cu carbune active si se filtreaza la temperatura mediului si 100 – 400 mbar, produsul rezultat avand o puritate de 99.5 – 99.9 %.

Glicerina astfel obtinuta este folosita la plastifierea unor amestecuri cu (1-99) % amidon si (99 – 1) % alcool polivinilic si alti componentii specifici prelucrarii din topitura, inclusiv de tipul silicailor stratificati, dupa amestecare, in functie de compozitia amestecului de polimeri, cu (15 – 90) % glicoli, de preferinta dietilen glicol sau polietilen glicol cu o anumita masa moleculara sau (5 – 30) % ester metilici de provenienta regenerabila. Daca amestecul contine in proportie majoritara amidon atunci amestecul glicerina – glicoli contine (70 – 90) % glicoli sau (5 – 30) % ester metilic de provenienta regenerabila iar daca amestecul de polimeri are ca si component majoritar alcoolul polivinilic atunci amestecului de plastifianti contine (5 – 15) % glicoli sau (10 – 50) % ester metilic de provenienta regenerabila. Dupa realizarea amestecului de plastifianti acesta este introdus treptat in amestecul componentilor solizi specific compozitiei vizate, prin procedura cunoscute, la cald in amestecatoare fluid Mischer sau la rece dupa maturare 24 – 48 ore, amestecul astfel obtinut fiind extrus si granulat. Granulele rezultate se prelucreaza prin tehnici din topitura uzuale in ambalaje alimentare sau nealimentare de interes.

Procedeu de valorificare a glicerinei provenita de la fabricarea biodieselului conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- Rentabilizeaza fabricatia de biodiesel prin introducerea in circuitul de productie al ambalajelor ecologice alimentare si nealimentare pe baza de amestecuri si biohibride regenerabile a unui produs secundar;
- Protejeaza mediului si reduce incalzirea globala prin diminuarea cantitatilor de CO₂ eliminata in natura ca urmare a arderii combustibililor fosili consecinta a inlocuirii acestora cu combustibil de provenienta regenerabila;
- Economisirea resurselor conventionale care se folosesc pentru obtinerea glicerinei sau a esterilor metilici sintetice, plastifianti extreme de importanti pentru fabricatia de material polimerice pe baza de amidon si alti polimeri biodegradabili sau hidrosolubili compatibili cu amidonul;
- Amestecuri si biohibride regenerabile plastificate cu glicerina si ester metilici regenerabili pot avea si alte aplicatii nu numai in domeniul ambalajelor ca de ex. produse cu viata scurta pentru agricultura, constructii etc.

In continuare se dau cateva exemple de realizare a procedeuului conform conventiei:



Exemplul 1

Se decanteaza la temperature mediului timp de 2 – 5 ore glicerina bruta rezultata la fabricarea biodieselului, se neutralizeaza cu acid fosforic, se filtreaza la temperatura ambianta si 175 mbar si se distila la 80°C si 550 mbar cand se indeparteaza metanolului. In continuare se corecteaza pH-ul in blaz pana la pH 8.5 cu carbonat de natriu, se continua distilarea la 150°C si 65 mbar cand se elimina apa iar apoi la 200°C si 25 mbar cand se separa glicerina care se decoloreaza cu carbune activ, la temperatura mediului timp de 2 h in, si se filtreaza la 300 mbar. 45 g de glicerina cu puritatea de 99.9 % astfel obtinuta se amesteca cu 15 g dietilenglicol iar amestecul de plastifianti rezultat se adauga treptat in amestecul componentilor solizi format din 15 g amidon, 85 g alcool polivinilic, 0.075 g Irganox B 215, 0.1 g stearat de calciu cu omogenizare intensa dupa fiecare etapa. Dupa 48 ore de maturare amestecul astfel preparat este extrus in extrudare mono sau dublu snec, uzuale in domeniul prelucrarii polimerilor si apoi se granuleaza. Granulele rezultate dupa faza de extrudare – granulare se prelucreaza in ambalaje alimentare / nealimentare de interes prin tehnici clasice de interes. Se obtin materiale biodegradabile de provenienta regenerabila cu proprietati conforme cu tabelul 1.

Tabelul 1

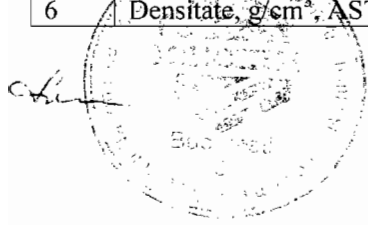
Nr. crt	Proprietate, UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Indicele de curgere in topitura, g/10 min. ASTM D 1238, 125 0C, 3,8 kg	3.22
2	Tranzitia sticloasa, DSC doua treceri, 10 °C / min., °C	-10
3	Continut de faza cristalina, XRD, %	22
4	Modul de elasticitate, MPa, DMA	5000
6	Densitate, g/cm ³ , ASTM D 4052	1.231

Exemplul 2

10 g de glicerina cu puritatea de 99.9 % obtinuta din purificarea glicerinei brute provenite de la fabricarea biodieselului se amesteca cu 40 g ester metilic regenerabil, iar amestecul rezultat se adauga treptat intr-un amestec de componentii 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 intensa timp de 15 – 20 min. dupa fiecare etapa de adaugare a componentilor solizi. Dupa maturare timp de 30 ore amestecul rezultat se extrude in extrudare mono sau dublu snec uzuale in domeniul prelucrarii polimerilor si apoi se granuleaza. Granulele rezultate dupa faza de extrudare – granulare se prelucreaza in ambalaje alimentare / nealimentare de interes prin tehnici clasice uzuale. Se obtin materiale biodegradabile de provenienta regenerabila cu proprietati conforme cu tabelul 1.

Tabelul 2

Nr. crt	Proprietate, UM, Metoda de caracterizare	Valori
1	Indicele de curgere in topitura, g/10 min. ASTM D 1238, 125 0C, 3,8 kg	2.5
2	Tranzitia sticloasa, DSC doua treceri, 10 °C / min., °C	- 8
3	Continut de faza cristalina, XRD, %	15
4	Modul de elasticitate, MPa, DMA	600
6	Densitate, g/cm ³ , ASTM D 4052	1.35



PROCEDEUL DE UTILIZARE A GLICERINEI PROVENITA DE LA FABRICAREA BIODIESELULUI

REVENDICARI

1. Procedeu de utilizare a glicerinei provenita de la fabricarea biodieselului *caracterizat prin aceea ca* in scopul purificarii glicerina bruta este supus pentru inceput unui proces de decantare care are drept scop indepartarea esterilor metilici care se desfasoara la 15 -- 30^oC timp de 1 -5 h, dupa care in scopul precipitarii sarurilor anorganice si a sapunurilor amestecul ramas este neutralizat cu acid fosforic sau acid clorhidric. Compusii rezultati din aceasta reactie se indeparteaza prin filtrare la vid, la 5 - 200 mbar si la temperatura ambianta. Metanolul se indeparteaza din prin distilare la 70 ^oC - 90 ^oC si 400 - 600 mbar operatie, dupa care se corecteaza pH-ul in blaz pana la 7.5 - 10 cu carbonat de natriu sau amine, se elimina apa prin distilarea la 140 - 170 ^oC si 40 - 70 mbar si glicerina prin distilarea la 150 - 225 ^oC si 7 - 30 mbar. Glicerina colectata se decoloreaza, la temperatura ambianta, timp de 1 - 2 h cu carbune active si se filtreaza la temperatura mediului si 100 - 400 mbar, produsul rezultat avand o puritate de 99.5 - 99.9 %.
2. Procedeu de valorificare a glicerinei purificat conform revendicarii 1 caracterizat prin aceea ca este folosita la plastifierea unor amestecuri cu (1-99) % amidon si (99 - 1) % alcool polivinilic si alti componentii specifici prelucrarii din topitura, inclusiv de tipul silicatilor stratificati, dupa amestecare, in functie de compozitia amestecului de polimeri, cu (15 - 90) % glicoli, de preferinta dietilen glicol, polietilen glicol cu o anumita masa moleculara sau (5 - 30) % esterii metilici de provenienta regenerabila. Daca amestecul contine in proportie majoritara amidon atunci amestecul glicerina - glicoli contine (70 - 90) % glicoli sau (5 - 30) % ester metilic de provenienta regenerabila iar daca amestecul de polimeri are ca si component majoritar alcoolul polivinilic atunci amestecului de plastifianti contine (5 - 15) % glicoli sau (10 - 50) % ester metilic de provenienta regenerabila. Dupa realizarea amestecului de plastifianti acesta este introdus treptat in amestecul componentilor solizi specific compozitiei vizate, prin procedura cunoscuta, la cald in amestecatoare fluid Mischer sau la rece dupa maturare 24 - 48 ore, amestecul astfel obtinut fiind extras si granulat. Granulele rezultate se prelucreaza prin tehnici din topitura uzuale in ambalaje alimentare sau nealimentare de interes.

