



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00210**

(22) Data de depozit: **24/03/2015**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2016 BOPI nr. **9/2016**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CERCETĂRI PRODUSE
AUXILIARE ORGANICE, STR.CARPAȚI
NR.8, MEDIAȘ, SB, RO**

(72) Inventatori:
• **CRUCEAN AUGUSTIN CONSTANTIN,
STR.CUZA VODĂ NR.4, MEDIAȘ, SB, RO;**

• **BLĂJAN OLIMPIU, STR.TEILOR NR.11,
MEDIAȘ, SB, RO;**
• **TRIFOI ANCUȚA ROXANA,
BD.INDEPENDENȚEI NR.71, SC.A, AP.5,
BISTRIȚA, BN, RO;**
• **STANULEȚ LUCICA, STR.CIBIN NR.1,
BL.34, SC.B, ET.3, AP.23, MEDIAȘ, SB, RO;**
• **BEDO DAVID, STR.PRINCIPALĂ NR.216,
FILIA, CV, RO**

(54) **PROCEDEU DE PURIFICARE A GLICERINEI BRUTE
REZULTATĂ LA FABRICAREA BIODIESELUI, LA
CALITATEA DE GLICERINĂ DE "UZ FARMACEUTIC
CONFORM FARMACOPEEI EUROPENE"**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de purificare a glicerinei brute rezultată din tehnologia de obținere a biocombustibilului din materiale oleaginoase regenerabile. Procedeu conform invenției constă în tratarea glicerinei separate cu acid ortofosforic, urmată de filtrare centrifugală, din care filtratul se supune unei distilări în vid, pentru îndepărtarea alcoolului și a apei solubilizate în glicerol, după care glicerina brută se

supune la 1...2 distilări în vid, la o presiune remanentă de 0,7...2,5 torr, pe o coloană peliculară statică, la temperaturi de 80...118°C, rezultând glicerină pură la calitatea de uz farmaceutic.

Revendicări: 4
Figuri: 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI Cerere de brevet de invenție Nr. a. 2015. 00210 Data depozit ... 24.03.2015..

Procedeu de purificare a glicerinei brute rezultata la fabricarea biodieselului , la calitatea de glicerina de “uz farmaceutic conform farmacopeei europene”

Procedeu se refera la o succesiune de operatii de separare a glicerinei rezultata din tehnologiile de obtinere a biocombustibililor proveniti din materiale oleaginoase regenerabile.

In urma transesterificarii trigliceridelor naturale cu alcoolii alifatici inferiori , rezulta glicerina in proportie de 10% din cantitatea de biocombustibil produsa. O data cu produsul principal biodieselul, apar la acidularea cu acid ortofosforic , acizi grasi superiori liberi ,fosfatul acid de potasiu si urme de apa. Acestia din urma se separa de regula din glicerina prin filtrare centrifugala, astfel ca glicerina separata mai poate contine numai alcoolul alifatic folosit (metanol sau etanol)si apa rezultata din neutralizare. Separarea biodieselului de glicerina bruta nu ridica probleme deosebite. Glicerina bruta care se separa in vasele de separare dupa terminarea reactiei de transesterificare este de fapt un amestec variabil format din glicerina de cca . 50 -70% glicerina, metanol 10-20%, apa 1-5% , acizi grasi liberi mono-, di-, si trigliceride nereactionate (1-10%) precum si saruri anorganice (provenite de la neutralizarea catalizatorului). Pentru obtinerea unei glicerine de calitate utilizabila in farmacie este nevoie de purificari laborioase si costisitoare. In cele ce urmeza ne vom ocupa numai de purificarea prin distilare a glicerinei brute dupa indepartarea prin filtrare centrifugala a suspensiilor si sarurilor de neutralizare a catalizatorului si sapunurilor acizilor grasi, numita in continuare glicerina bruta

Excesul de metanol se separa prin distilare in vid la o temperatura mai scazuta. Glicerolul fiind sensibil la incalzire poate da o serie de reactii de condensare, policondensare sau eterificare, iar randamentul operatiilor de distilare este cu atat mai mare cu cat durata de mentinere la temperatura mai ridicata este mai scurta.

Literatura de specialitate arata ca glicerina [1,2] se poate purifica pe coloane cu rasini schimbatoare de ioni cu particole de 200-400 μm care se incalzeste cu o manta pana la 60°C si se pot separa diferentiat: apa, alcoolul si glicerina. Purificarea glicerinei rezultata de la obtinerea biodieselului in cataliza bazica , se purifica conform brevetelor [3, 4] prin tratarea stratului de glicerina cu acid sulfuric 96% in exces fata de stoichiometric de 25%. Se agita amestecul si se incalzeste pana la 60°C timp de 30 minute . Se separa trei sraturi : sus – esterii metilici, la mijloc – glicerina , iar jos sarea . Stratul de glicerina se trateaza sub agitare la temperatura camerei cu 12% NaBH₄ (in solutie de 40% KOH) la pH 8-9 timp de 15 minute Se filtreaza sarurile solide si se obtine glicerina decolorata de puritate 98%.

Literatura mai precizeaza ca exista o tehnologie pusa la punct de canadieni [5]care obtine o glicerina corespunzatoare acestui scop prin membrane pentru deionizarea glicerinei brute.procesul este de fapt o combinatie de doua procese de membrane si anume electrodializa pe de-o parte si respectiv nanofiltrarea , si /sau osmoza inversa pe de alta parte , intr-o patre comuna denumita

Stavru In Bedo Tofu Olmu

HEEPM™ (Membrana de electropresiune de inalta eficienta). Aceasta tehnologie se spune ca permite un randament de recuperare a glicerinei de inalta puritate de peste 99%

Procedeul de distilare in vid a glicerinei provenite de la obtinerea biocombustibililor din surse regenerabile este descries de US Patent: 7998317B2 -16 08 2011[69] care foloseste in acest sens coloane moleculare cu rotor racit.obtinand rezultate deosebit de bune. Consideram insa ca acest procedeu impune dificultati mai mari in excoatare datorita dezechilibrelor dinamice care pot aparea datorita vibratiilor sau socurilor mecanice la schimbarea conditiilor de alimentare sau efectuarea unor manevre de evacuare din instalatia in fuctiune in sistem continuu. Acest lucru se poate face folosind o instalatie de distilare statica conform [7]

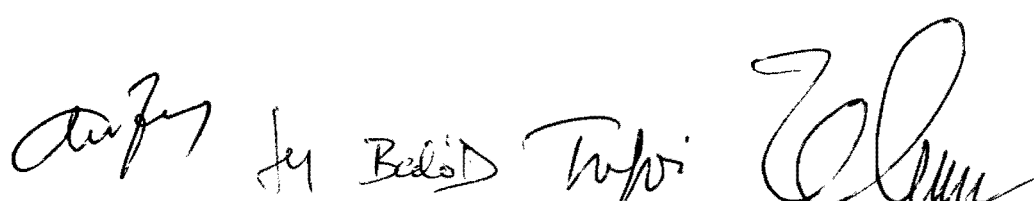
Pentru realizarea acestui obiectiv ne propunem sa utilizam o instalatie de distilare in vid inaintat in care timpul de stationare in zona de incalzire a glicerolului brut in instalatie sa fie cat mai scurt posibil. Acest lucru se poate realiza cu o instalatie conform brevetului RO – 108847 [7], la care acest timp de stationare este determinat de debitul de alimentare a coloanei , de inaltimea acesteia si de caracteristicile fizice ale fluidului de alimentat .

Mentionam ca prezenta inventie se refera numai la faza de purificare prin distilare a glicerinei brute care in prealabil a fost purificata de producatorii de biocombustibili pana la calitartea de glicerina bruta,cand au fost indepartati acizi grasi , sapunurile lor si sarurile minerale prin procedee cunoscute, numita in continuare glicerina bruta

In fig. 1 este atasata o schema de principiu a instalatiei discontinue de distilare a glicerolului care contine strict necesarul de echipamente pentru fuctionarea unei instalatii de distilare in vid ca si statie pilot discontinua. Glicerina bruta,din vasul de stocare (nefigurat in schema) se introduce in vasul din poz.1 de alimentare a instalatiei , care este prevazut cu o camasa de termostatare cu apa calda la o valoare prescrisa . Pompa de dozare din poz.2 alimenteaza cu debitul prescris coloana de rectificare statica din poz. 2 ajungand in distribuitorul de lichid P₂ care dirijeaza fluxul de fluid prin orificiile 4 pe peretele cilindrului cald al coloanei poz.10 din fig. 2 . Acest miez interior incalzit, asigura evaporarea componentelor din fluidul care-l umecteza in traseul sau descendent spre evacuarea prn stutul R₄ care apoi se colecteaza in vasul din poz.4. Produsul care ramane este constituit din glicerina anhidrizata . Partea evaporata (componentele mai volatile) ating suprafata rece Fig.1 poz.5 a coloanei care este racita cu apa , se condenseaza si sunt evacuate din sistem prin stutul R₃ si colectate in rezervorul destianat componentului volatile din poz.5 din Fig.1

Tot sistemul este conectat la instalatia de vid formata din pompele din poz.10 si 11, prin intermediul vasului tampon din poz.12.

Incalzirea purtatorului de caldura organic de tip siliconic, a mizului coloane de distilare peliculara statica se face electric in cuptorul din poz.7 din schema din fig1 si se vehiculeaza cu pompa din poz.7. Pentru a asigura functionarea corecta sistemul este complectat cu un vas de expansie poz. 9 fig.1 Preincalzirea fluidului supus distilarii se face cu apa calda de la o instalatie anexa poz.13 si pompa de vehiculare din poz.14.



Prin modificari simple ale sistemului de distribuire a fluidului de distilat poz.2 fig 2, aceasta poate fi dirijata pe peretele interior poz.5 din fig.2 care in descrierea anterioara a fost mentionat ca si suprafata de condensare, si inversarea conexiunilor de purtator de caldura si apei de racire. Pentru acelasi coeficient de transfer de caldura al suprafetei incalzite cu purtatorul de caldura se poate creste debitul de alimentare cu fluid de distilat cu 34,5%

In cele ce urmeaza se prezinta cateva moduri de realizare ale brevetului prin exemple:

Exemplul 1

Se iau 50 l de glicerina bruta si se introduc in vasul de dozare din poz.1 cu o pompa care nu este figurata pe schema dintr-un vas de stocare , de asemenea nefigurat in schema . Se termostateaza continutul lui la cca.40°C dupa care se alimentaza cu pompa de dozarea in coloana de distilare peliculara statica din poz.2. Lichidul de distilat curge pe suprafata incalzita a coloanei , iar pe traseul pana la baza coloanei componentele volatile , -metanol –apa, sunt evaporate si se condenseaza pe peretele 5 al coloanei. Componentele mai volatile sunt evacuate prin stutul R₃ si colectate in vasul de receptie din poz.5 Componentele mai putin volatile – glicerina deshidratata se evacueaza prin stutul R₄ si sunt colectate in vasul de produs mai greu volatil din poz.4. Aceasta este etapa de deshidratare – demetanolare a glicerinei brute. Se lucreaza la o presiune remanenta de 900 mbar si o temperatura a agentului termica de cca 55 -70°C . Compozitia chimica a glicerinei brute si a fractiunilor rezultate sunt redade in tabelul 1 conditiile de lucru s-au mentinut foarte usor in limitele aratate , iar durata deshidratarii a variat intre 15 si 25 minute

Fractia colectata in vasul poz.4 este preluata de pompa 6 si reintrodusa in vasul de dozare din poz. 2 . La purificarea glicerinei in treapta a doua se ridica temperaura agentului termic la 116-118°C al coloanei de distilare si temperatura de preincalzire a glicerinei anhidre la 80-85°C , pentru vasul din poz.1. Iar tot sistemul de distilare se aduce la o presiune remanenta de 0,3-3 torri. Adica vasele din poz.1, coloana 3 si vasele de captare din poz.4 si 5 .De data aceasta glicerina pura se colecteaza in vasul din poz.5 , iar polieterii grei si produsul de blaz care pe langa glicerina neevaporata contine si alti produse organici si de degradare termica se colecteaza in vasul din poz. 4. Rezultatele privind compozitia chimica sunt prezentate in tabelul 2 .

Tabelul nr 1 Compozitia fractiei de deshidratare

Nr. ctr.	Glicerina bruta				Fractia apoasa			glicerol
	ρ = g/cm ³	%Apa	%Metanol	%Glicerol	Apa	Metanol	kg	/Kg
1	1,0773	37,8	17,63	44,38	68,20	31,80	29,857	24,008
2					68,14	31,86	29,867	23,996
3					68,12	31,82	29,870	23,995

Handwritten signatures and notes:
 [Signature] by [Signature] [Signature] [Signature]

4	1,1913	25,99	0,45	73,56	98,30	1,70	15,749	43,816
5					98,32	1,68	15,735	43,800
6					98,36	1,64	15,728	43,802
7	1,2134	9,01	0,04	84,60+alt.	95,74	4,26	5,709	54,961
8					95,76	4,24	5,700	54,580
9					95,75	4,25	5,705	54,575

Tabelul nr 2. Purificarea glicerinei in trapata a doua de distilare

Nr.ctr	P= torr	°C –preinc.	°C –distil.	Q=l/min	% Comp.	$\eta = \%$
1	0,7-0,8	80	101	94,2	94,26	89,5
2	0,9-1,2	85	105	95,0	93,87	90,2
3	1,5-1,8	83	109	95,5	96,08	90,6
4	0,85-1,2	85	106	94,3	95,48	90,4
5	0,9-0,95	85	107	93,9	96,50	91,2
6	1-1,5	80	109	94,7	96,86	90,6
7	1,5- 2	85	113	94,1	95,10	90,1
8	1,2-1,8	86	116	93,6	96,07	90,2
9	1,7-2,5	86	118	94,7	95,83	90,1

Exemplele 2-9

Procedand ca si in exemplul 1 s-au facut cate 3 distilari pentru o glicerina bruta de compozitie chimica diferita provenind de la producatori diferiti, iar rezultatele obtinute sunt redade in tabelele mai sus mentionate pentru fiecare faza

Exemplele 10-12

Facand modificarea distribuitorului de produs de alimentare poz.2 fig.2 se face in aceste exemple alimentarea pe suprafata poz.5 din fig.2 se poate creste debitul de alimentare cu pana la 34,5%. Pentru aceasta trebuie facute si by-passuri ca alimentarea purtatorului de caldura sa se faca ,nu in miezul interior ci in camasa exteriora a virolei coloanei de distilare,respective intre

Amf by *Beelid* *Wp* *Clm*

suprafetele din poz.5si 6 din fig.2, iar a agentului de racire in miezul coloanei prin staturile de intrare si iesire R₇si R₈.Apoi se procedeaza ca si in exemplul 1-9.Rezultatele sunt redade in tabelul 3 pentru faza de purificare a glicerinei. Se observa insa o usoara diminuare a randamentului, iar concentratia ramane aproxinativ la fel. Mentiune se pot face si mai multe treceri prin coloana de distilare peliculara dar randamentul in produs finit scade cu fiecare trecere cu circa 2-2.5%

Tabelul 3- purificarea glicerinei treapta a doua

Nr.ctr	P= torr	°C -preinc.	°C -distil.	Q=l/min	% Comp.	η = %
1	0,7-0,8	80	101	110	93,26	88,5
2	0,9-1,2	85	105	120	93,87	87,9
3	1,5-1,8	83	109	95,5	95,08	88.1

Revendicari

1- Procedeu de purificare a glicerinei brute rezultate la fabricarea biodieselului la calitatea de glicerina de " uz farmaceutic conform farmacopeei europene" caracterizata prin aceea ca : foloseste o coloana peliculara statica, in care evaporarea se face pe un miez incalzit in interiorul unei coloane prevazuta cu manta de racire in exterior

2- Procedeu de purificare a glicerinei brute rezultate la fabricarea biodieselului la calitatea de glicerina de " uz farmaceutic conform farmacopeei europene " caracterizata prin aceea ca: foloseste o coloana peliculara statica, in care evaporarea se face pe suprafata interioara a unei virole care formeaza coloana, cu modificarea corespunzatoare a sistemului de dozare si inversarea traseelor de incalzire/racire din cazul anterior

3- Procedeu de purificare a glicerinei brute rezultate la fabricarea biodieselului la calitatea de glicerina de " uz farmaceutic conform farmacopeei europene " caracterizata prin aceea ca: se lucreaza pentru deshidatare presiune remanenta de 900mbar si o temperature de 55-70°C

4- Procedeu de purificare a glicerinei brute rezultate la fabricarea biodieselului la calitatea de glicerina de " uz farmaceutic conform farmacopeei europene " caracterizata prin aceea ca: se lucreaza la faza de distilare finala presiune remanenta de 0,1- 3 torri cu temperaturi de 100-116°C

Amplas
Sey Beles
Tupor
Elm

α-2015--0021 n =
24-03-2015

28

Schimbarea instalatiei de distilare a glicerolului

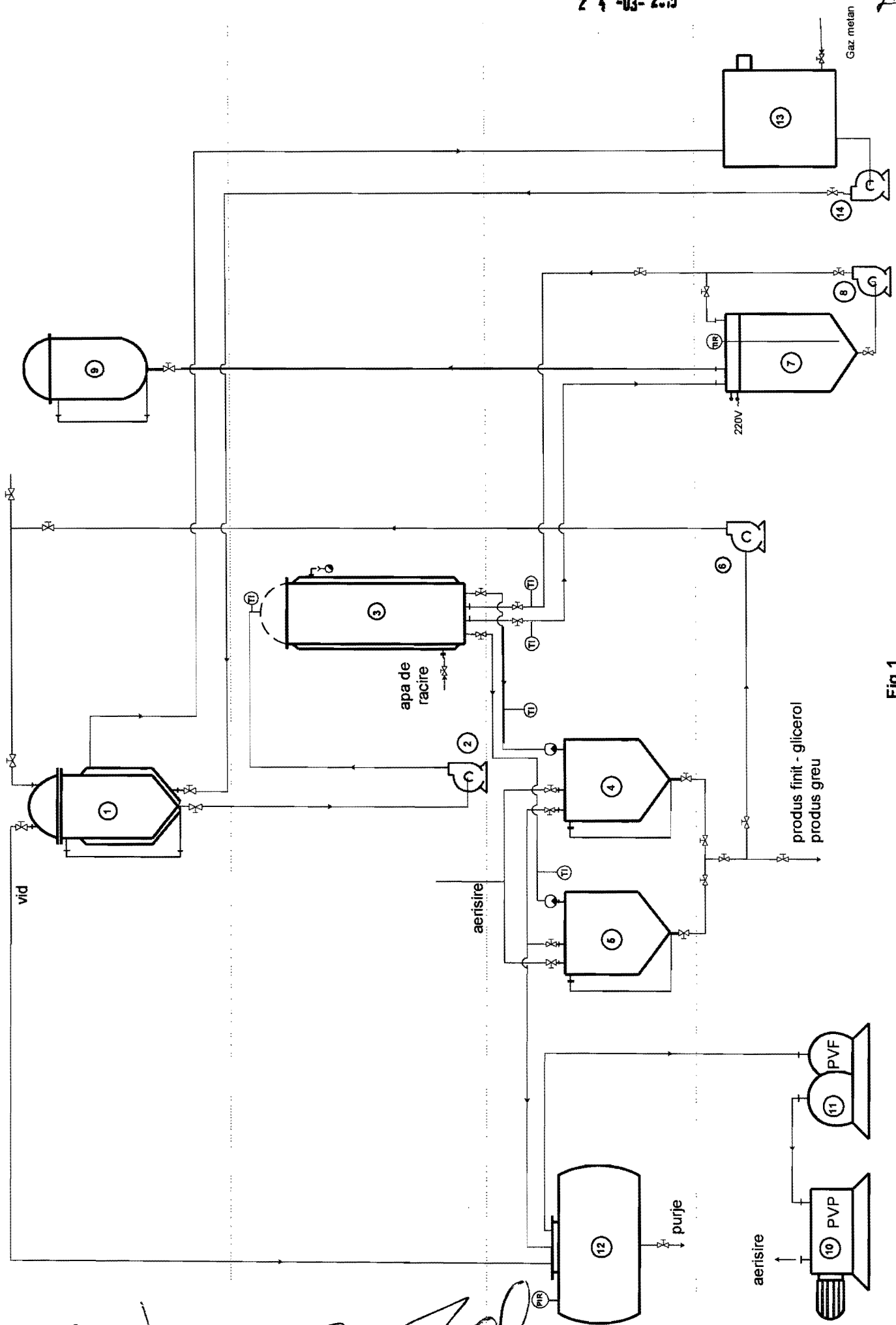


Fig 1.

Handwritten signature and notes at the bottom of the page.

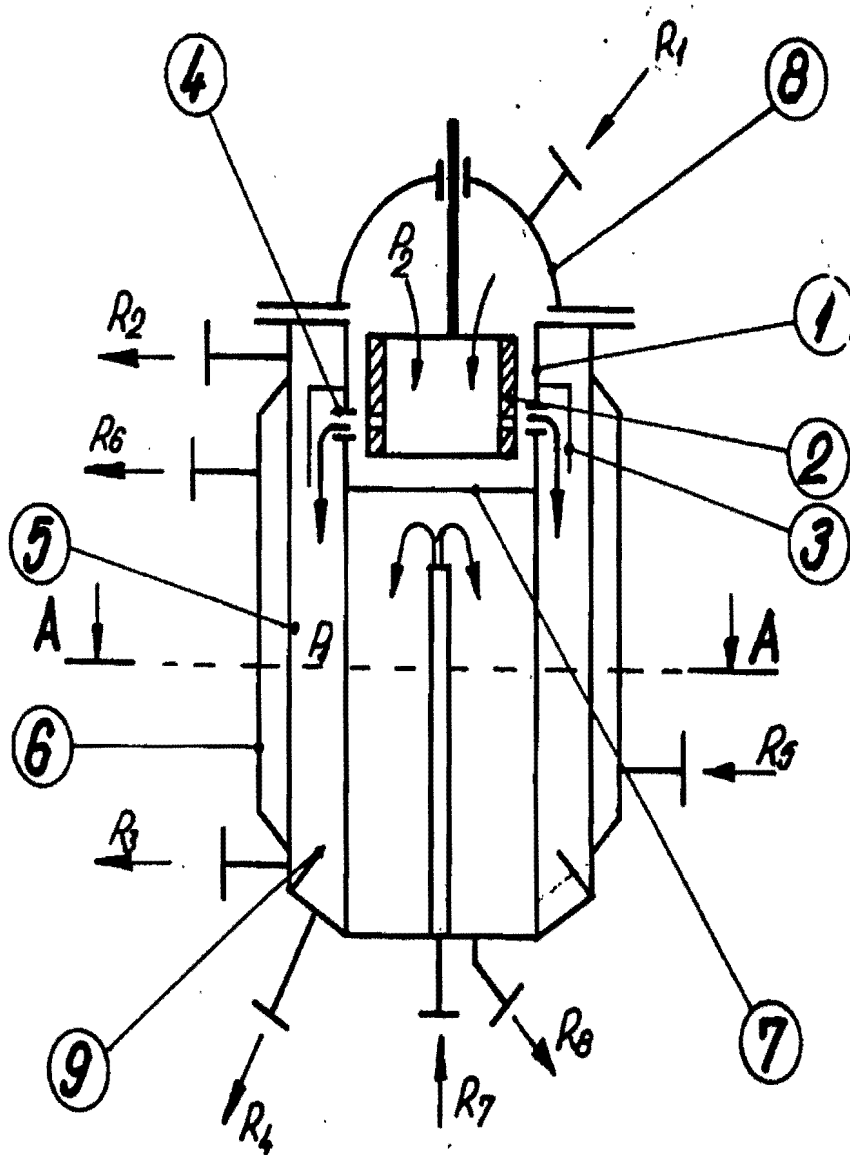


Fig.2 - Sectiune verticala in coloana peliculara statica

Amfuz in balot turor Cluj

sectiunea A-A

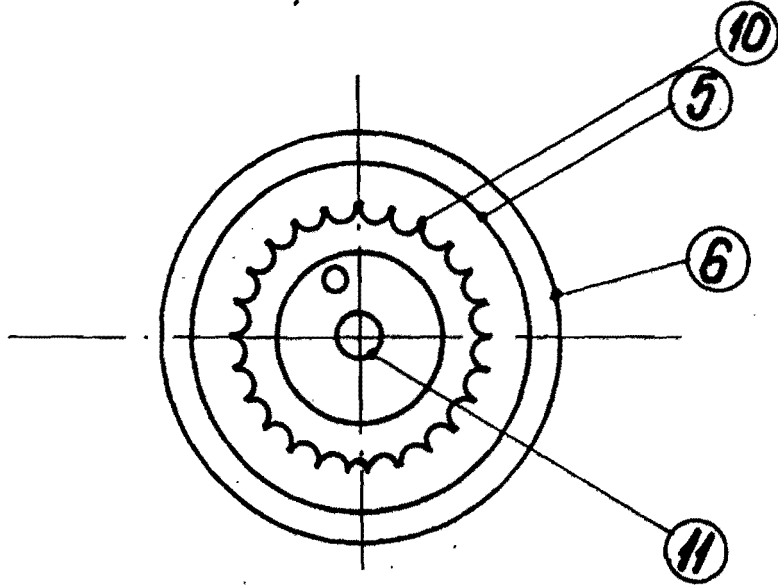


Fig.-3 Sectiune orizontala a coloanei peliculare

Handwritten signature or text at the bottom of the page.