



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2015 00272**

(22) Data de depozit: **20/04/2015**

(41) Data publicării cererii:
28/10/2016 BOPI nr. **10/2016**

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

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

• **STANULEȚ LUCICA, STR.CIBIN NR.1,
BL.34, SC.B, ET.3, AP.23, MEDIAȘ, SB, RO;**
• **TRIFOI ANCUȚA ROXANA,
BD.INDEPENDENȚEI NR.71, SC.A, AP.5,
BISTRIȚA, BN, RO;**
• **PAP TIMEA, STR.FAGULUI NR.2, ET.3,
AP.15, GHERLA, CJ, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE ȘI PURIFICARE A GLICEROL
FORMALULUI, UTILIZAT LA OBȚINEREA UNOR NOI
AMESTECURI BIOCOMBUSTIBILE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de purificare a glicerol formalului utilizat la obținerea unor amestecuri biocombustibile. Procedeu conform invenției constă în amestecarea glicerinei cu p-formaldehidă cu grad de polimerizare 100, la un raport molar de 1:1, la temperatura de 80...110°C, în prezența unui catalizator acid de tip

acid sulfuric sau acid fosforic, timp de reacție 3...4 h, amestecul brut de reacție rezultat fiind purificat prin rectificare pe o coloană peliculară statică la vid înaintat.

Revendicări: 5



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. *a 2015 00272*
Data depozit *2.0.-04-2015*

18

Procedeu de obtinere si purificare a glicerol formalului utilizat la obtinerea unor noi amestecuri biocombustibile

Inventia se refera la un procedeu de obtinere si purificare a glicerol formalului, pornind de la glicerina reziduala din procesul de obtinere a biocombustibililor.

In literatura de specialitate sunt prezentate mai multe metode pentru obtinerea de acetali si cetali ciclici ai glicerinei. Conform brevetului US 5917059/1999 [1], obtinerea de acetali si cetali ciclici se realizeaza prin reactia glicerinei sau a altor polioli (trimetilolpropan, etilenglicerol) cu aldehide sau cetone cu un exces de alcool/cetona de 1/2 molar pana la 1/30 molar in cataliza acida (p-toluensulonic 0,05 mol % fata de alcool). Stoparea reactiei se realizeaza cu metanolat de sodiu, 0,1 mol % fata de alcool. Excesul de cetone se elimina prin distilare in rotavapor.

Un alt brevet, US 0283619/2007 [2], descrie obtinerea de acetali ciclici ai glicerinei cu butiraldehida si cu acetona, in cataliza heterogena, pe rasini schimbatoare de ioni, Amberlist 15. Temperatura de reactie este intre 50-80°C la o presiune de 5 bari si un raport molar cetona/glicerina de 1,2/1. Dupa depresurizare, cetona se elimina prin distilare. O alta metoda de obtinere a glicerol acetalilor conform US 0207927/2008 [3] consta in tratarea glicerinei cu o aldehida din grupul: izobutilaldehida, 2-etilhexilaldehida, furfurilaldehida si benzaldehida, tot in cataliza acida dar utilizand acidul fosforic. Procesul are loc in absenta solventilor, cu eliminarea continua a apei de reactie. Raportul intre reactanti este de 1:1 pana la 1:1.2 glicerol:aldehida, iar temperatura de reactie 70-130°C. Aldehida in exces se elimina prin barbotare cu azot. Obtinerea acetalilor de tip 4 metanol- 1,3 dioxolani este descrisa in brevetul US 6124479/2000 [4], pornind de la 3- halogeno-1,2 propandiol sau glicidol cu un alcool, in prezenta unei baze. Produsul obtinut este mai apoi acetalizat in cataliza acida, rezultand 4 metanol- 1,3 dioxolani. Obtinerea glicerol formalului se poate realiza prin condensarea glicerinei crude cu para-formaldehida in cataliza acida, apoi distilarea fractionata la presiune scazuta pentru indepartarea apei rezultate si separarea glicerol formalului. Aceasta metoda de obtinere a glicerol formalului cuprinde mai multe etape: reactia glicerinei cu paraformaldehida (in raport molar de 1,5:1 glicerina: formaldehida; in prezenta acidului sulfuric, la 100°C), neutralizarea amestecului cu indepartarea catalizatorului si distilarea in 3 etape amestecului de reactie pentru indepartarea apei, amestecului apa/produs si a glicerol formalului.

Toate aceste tehnologii au anumite dezavantaje cum ar fi: utilizarea unui solvent, timp de reactie indelungat, exces mare de reactanti iar conditiile de lucru stabilite, sunt pentru substante pure. Sunt putin precizate conditiile de lucru pentru o glicerina reziduala, care poate avea si alte impuritati accidentale de natura minerala in functie de provenienta ei. Inventia de fata inlatura aceste deficiente pentru obtinerea glicerol formalului, prin stabilirea unor conditii de lucru pentru o glicerina provenita din tehnologiile de biodiesel, purificata in prealabil. In plus, separarea glicerol

PopP. Traian
Amf

formalului de reactantii netransformati sau in exces, se face pe o coloana de distilare peliculara statica.

Reactia are loc la un raport molar dintre glicerina:formaldehida de 1:1 pana la 1,5:1, la $T=80-110^{\circ}\text{C}$, in cataliza acida: H_2SO_4 sau H_3PO_4 (0,25-0,7% fata de aldehida), timp de reactie 3-4h. Randamentele obtinute in aceste conditii de lucru sunt intre 87%-98,2%.

In cele ce urmeaza se dau cateva exemple care ilustreaza modul de obtinere a glicerol formalului, utilizabil la obtinerea unor noi amestecuri biocombustibile.

Exemplul 1

Prepararea glicerol formalului

Intr-un reactor de sticla, imersat in cuva unui termostat, echipat cu un agitator electric, palnie de picurare si termometru se introduce o cantitate de glicerina de 620,2 g. Glicerina utilizata provine dintr-un proces de obtinere a biodieselului si a fost purificata prin distilare la vid inaintat pe o coloana peliculara statica, pana la o concentratie de 98%.

Dupa introducerea glicerinei se cupleaza agitarea reactorului si se incepe incalzirea glicerinei pana la $45-60^{\circ}\text{C}$ cand incepe sa se introduca in portiuni mici 189,7 g p-formaldehida cu grad de polimerizare 100, rezultand astfel o pasta vascoasa. Pe masura cresterii temperaturii in reactor pasta se fluidifica. Cand temperatura amestecului atinge 80°C se adauga 2 g catalizator (H_2SO_4 sau H_3PO_4) si se mentine temperatura timp de 3-4 h cand se atinge conversia maxima de glicerina la glicerol formal. Apoi se raceste amestecul la 50°C si se neutralizeaza catalizatorul cu o baza (NaOH sau NaHCO_3) in cantitati stoichiometrice. Neutralizarea se face sub agitare timp de 15 minute. Se filtreaza amestecul iar solutia se transvazeaza in vasul de alimentare a unei coloane de distilare peliculare pentru purificare. Randamentul obtinut este de 87%.

Separarea glicerol formalului

Separarea glicerol formalului se face pe o coloana de distilare peliculara statica, incalzita cu ulei siliconic. Se porneste incalzirea coloanei pana la 50°C si se alimenteaza cu amestec de reactie de glicerol formal. Pentru indepartarea apei de reactie se lucreaza la o presiune remanenta de 660 mmHg. Dupa indepartarea apei, se creste temperatura in coloana pana la $110-120^{\circ}\text{C}$ si la o presiune intre 5-10 mmHg se distila glicerol formalul pur.

Exemplul 2

Prepararea glicerol formalului

Intr-un reactor de sticla, imersat in cuva unui termostat, echipat cu un agitator electric, palnie de picurare si termometru se introduce o cantitate de glicerina de 676,57 g, de aceeaasi provenienta ca si la exemplul 1. Dupa introducerea glicerinei se cupleaza agitarea reactorului si se incepe incalzirea glicerinei pana la $45-60^{\circ}\text{C}$ cand incepe sa se introduca in portiuni mici 189,7 g p-formaldehida cu grad de polimerizare 100, rezultand astfel o pasta vascoasa. Pe masura cresterii temperaturii in reactor pasta se fluidifica. Cand temperatura amestecului atinge 100°C se adauga 3,6 g

PopP. Trefor
by

catalizator (H_2SO_4 sau H_3PO_4) si se mentine temperatura timp de 3-4 h cand se atinge conversia maxima de glicerina la glicerol formal. Apoi se raceste amestecul la $50^\circ C$ si se neutralizeaza catalizatorul cu o baza ($NaOH$ sau $NaHCO_3$) in cantitati stoichiometrice. Netralizarea se face sub agitare timp de 15 minute. Se filtreaza amestecul iar solutia se transvazeaza in vasul de alimentare a unei coloane de distilare peliculare pentru purificare. Randamentul obtinut este de 98,05%.

Separarea glicerol formalului are loc conform descrierii de la exemplul 1.

Exemplul 3

Prepararea glicerol formalului

Intr-un reactor de sticla, imersat in cuva unui termostat, echipat cu un agitator electric, palnie de picurare si termometru se introduce o cantitate de glicerina de 676,57 g, de aceeaasi provenienta ca si la exemplul 1. Dupa introducerea glicerinei se cupleaza agitarea reactorului si se incepe incalzirea glicerinei pana la $45-60^\circ C$ cand incepe sa se introduca in portuni mici 189,7 g p-formaldehida cu grad de polimerizare 100, rezultand astfel o pasta vascoasa. Pe masura cresterii temperaturii in reactor pasta se fluidifica. Cand temperatura amestecului atinge $100^\circ C$ se adauga 5,7 g catalizator (H_2SO_4 sau H_3PO_4) si se mentine temperatura timp de 3-4 h cand se atinge conversia maxima de glicerina la glicerol formal. Apoi se raceste amestecul la $50^\circ C$ si se neutralizeaza catalizatorul cu o baza ($NaOH$ sau $NaHCO_3$) in cantitati stoichiometrice. Netralizarea se face sub agitare timp de 15 minute. Se filtreaza amestecul iar solutia se transvazeaza in vasul de alimentare a unei coloane de distilare peliculare pentru purificare. Randamentul obtinut este de 98,18%.

Separarea glicerol formalului are loc conform descrierii de la exemplul 1.

Pop P. Trajic
2017

Revendicari

- 1-Procedeu de obtinere a glicerol formalului caracterizat prin aceea ca : foloseste ca materie prima glicerina reziduala obtinuta de la fabricarea biodieselului, purificata prin procedeele cunoscute si finalizata printr-o distilare la vid inaintata pe o colona peliculara statica
- 2- Procedeu de obtinere a glicerol formalului caracterizat prin aceea ca sursa de formaldehida este para-formaldehida cu grad de polimerizare 100.
- 3- Procedeu de obtinere a glicerol formalului caracterizat prin aceea ca : foloseste foloseste catalizator acid sulfuric sau acid fosforic in concentratii intre 0,25-0,75 %
- 4- Procedeu de obtinere a glicerol formalului caracterizat prin aceea ca: foloseste pentru purificarea acestuia o rectificare peliculara statica la vid avansat.
- 5- Procedeu de obtinere a glicerol formalului caracterizat prin aceea ca : produsul obtinut conform revendicarilor 1-4 poate fi utilizat pentru obtinerea unor noi amestecuri biocombustibile

Pept. Trufsi Jy
Amf