



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00753

(22) Data de depozit: 22/10/2015

(41) Data publicării cererii:  
28/04/2017 BOPI nr. 4/2017

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
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;  
• VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,  
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,  
B, RO;

• VASILIEVICI GABRIEL, STR.AZURULUI  
NR.3, BL.114 A, SC.A, ET.8, AP.158,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• RADU ELENA, CALĒA GRIVIȚEI NR. 206,  
BL. K, SC. E, AP. 31, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• RADU ADRIAN, BD.TIMIȘOARA NR.35,  
BL.OD 6, SC.5, AP.174, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• OPRESCU ELENA EMILIA,  
ALEEA PROFESORILOR NR.6, BL.37 C,  
SC.C, AP.46, PLOIEȘTI, PH, RO;  
• ENĂȘCUȚĂ CRISTINA EMANUELA,  
STR. SABINELOR NR. 106, BL. 115, ET. 6,  
AP. 25, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) BIOCARBURANT DIESEL PE BAZĂ DE DERIVAȚI  
AI FURFURILIDEN GLICEROLULUI, ȘI PROCEDEU  
PENTRU OBTINEREA ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un biocarburant diesel și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Biocarburantul conform invenției este constituit, în procente masice, din 90,3...95,4% derivați ai esterilor de 1,2-furfuriliden-gliceril, 4,6...7,4% esteri de 1,2-izopropiliden-gliceril și până la 2,6% derivați de fur-fural. Procedeu conform invenției constă în tratarea esterilor de 1,2-izopropiliden-gliceril cu derivați de furfural, în prezență de catalizator

puternic acid, eventual cu un solvent uzual, amestecul de reacție se încălzește până la temperatura de 65...120°C, cu menținere timp de 1...6 h, după care se îndepărtează acetona și catalizatorul, eventual solventul, prin distilare.

Revendicări: 5



## **BIOCARBURANT DIESEL PE BAZA DE DERIVATI AI FURFURILIDEN GLICEROLULUI SI PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ACESTUIA**

Inventia se refera la un biocarburent diesel pe baza de derivati ai furfuriliden glicerolului si la un procedeu pentru obtinerea acestuia. Derivatii furfuriliden glicerolului se utilizeaza ca biocarburenti diesel, ca aditivi/componenti pentru motorina sau ca aditivi/componenti pentru biodiesel.

Obtinerea si utilizarea derivatilor furfuriliden glicerolului ca biocarburent diesel nu au fost descrise anterior in literatura de specialitate. Sunt cunoscute procedee de obtinere a biocarburentilor diesel continand esterii ai acetalilor/cetalilor derivati de la glicerol. Esterii glicerol acetalilor/cetalilor se obtin de obicei prin condensarea glicerolului cu aldehide/cetone, rezultand acetalul/cetalul corespunzator, care se esterifica in continuare cu acizi carboxilici sau se transesterifica cu esterii alchilici ai acestora.

Un astfel de procedeu (WO 2006 084048) se refera la fabricarea unui biocarburent diesel, continand esterii ai acizilor grasi si esterii ai acetalilor/cetalilor derivati de la glicerol. Procedeu are urmatoarele etape: (a) transesterificarea trigliceridelor in scopul obtinerii unui amestec de esterii ai acizilor grasi impreuna cu glicerina; (b) separarea glicerinei din amestec; (c) transformarea glicerinei in acetal sau cetal ester; (d) amestecarea acetal sau cetal esterului format in etapa (c) cu esterii acizilor grasi din etapa (a), pentru obtinerea biocarburentului diesel.

Procedeu prezinta dezavantaje legate de prezenta apei in mediul de reactie, pe intreg ciclul de reactii al procesului. Se cunoaste ca atat reactia de acetalizare/cetalizare a glicerinei cat si esterificarea acetalului/cetalului rezultat sunt reactii de echilibru, iar indepartarea apei din sistem are efect benefic, prin deplasarea favorabila a echilibrului. De asemenea, se cunoaste ca acetali/cetali glicerinei se descompun in prezenta apei si a acizilor.

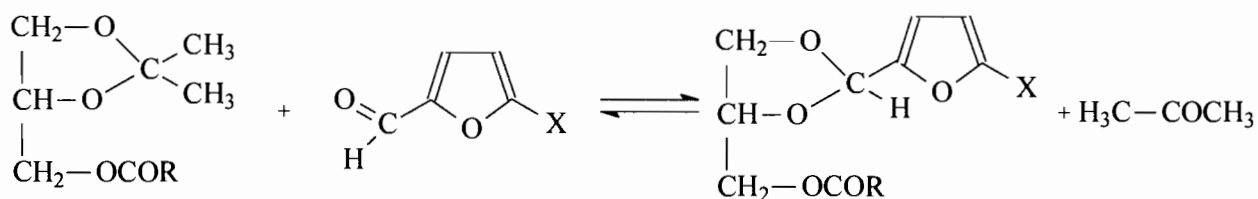
Un alt procedeu (WO 2014 072453) se refera la obtinerea simultana a mai multor compozitii cu utilizare ca biocarburent, care contin esterii alchilici ai acizilor grasi, glicerol formal si glicerol formal esterii ai acizilor grasi, cu urmatoarele etape: (A) Reactia dintre trigliceride, glicerol și dialcoximetan in prezenta unui catalizator acid omogen sau heterogen, formandu-se astfel doua straturi: stratul superior continand esterii alchilici ai acizilor grasi, glicerol formal esterii ai acizilor grasi, excesul de dialcoximetan, alcoolul alchilic si respectiv stratul inferior continand glicerol formal, excesul de glicerol, si catalizatorul omogen; (B1) Separarea dialcoximetanului si alcoolului alchilic din stratul superior; (B2) Separarea glicerol formalului din stratul inferior, de glicerolul nereactionat si de catalizatorul omogen; (C) Reactia compusilor din stratul superior, obtinuti conform etapei (A), cu alcoolul alchilic si

22 -10- 2015

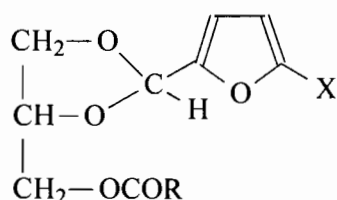
catalizatorul acid pentru obtinerea unei compozitii formate din esteri alchilici ai acizilor grasi si glicerol formal; (D) Realizarea unei reactii de transesterificare intre compozitia obtinuta in etapa (B1) sau intre compozitia cu esteri alchilici ai acizilor grasi obtinuta din etapa (C) si compozitia cu glicerol formal din etapa (C), in prezenta unei catalizator omogen sau heterogen, pentru a forma o compozitie continand glicerol formal esteri ai acizilor grasi.

Procedeul prezinta dezavantaje legate de complexitatea procesului, continand etape si operatii numeroase, care conduc la costuri de productie ridicate.

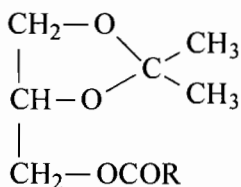
Problema tehnica pe care urmareste sa o rezolve inventia, este obtinerea cu randamente mari si puritati ridicate a derivatilor furfuraliden glicerolului, in vederea utilizarii ca biocarburanti diesel, ca aditivi/componenti pentru motorina sau ca aditivi/componenti pentru biodiesel, utilizand o metoda noua, bazata pe reactia dintre derivatii furfuralului si esterii 1,2-izopropiliden glicerolului, conform ecuatiei de mai jos:



Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca, biocarburant diesel pe baza de derivati ai furfuraliden glicerolului este constituit din 90,3-95,4% in greutate derivati ai esterilor de 1,2-furfuraliden-gliceril, cu structura:

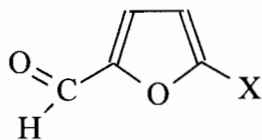


unde: X= -H, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OH; R = alchil liniar (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-), 4,6-7,4% in greutate esteri de 1,2-izopropiliden-gliceril cu structura:



unde: R = alchil liniar (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>-, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-), si 0-2,6% in greutate derivati de furfural cu structura:

22-10-2015



unde: X= -H, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -OH, iar procedeul pentru obtinerea acestuia, inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca esterii de 1,2-izopropiliden-gliceril, selectati dintre propanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, butanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, pentanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, hexanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, octanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, decanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, dodecanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, se trateaza sub agitare cu derivati de furfural alesi dintre furfural [furan-2-carbaldehida], 5-metoximetil furfural [5-(metoximetil)furan-2-carbaldehida], 5-etoximetil furfural [5-(etoximetil)furan-2-carbaldehida], 5-hidroximetil furfural [5-(hidroximetil)furan-2-carbaldehida], in raport molar de 1: 0,95...1,2 fata de derivatii de furfural, cu un catalizator puternic acid, selectati dintre catalizatorii polimerici macroporosi de tip PUROLITE CT 275, de tip AMBERLYST 15, dintre catalizatorii superacizi de tipul acidului tungstosforic (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) de pe silice mezoporoasa, sau de tipul SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in proportie de 3-8% in greutate fata de esterii de 1,2-izopropiliden-gliceril si un solvent ales dintre 1,4-dioxan, 1,2-dicloretran, cloroform, tricloretilena, tetracloretilena, tetracloretran, benzen, toluen, xilen, etilbenzen, acetat de metil, acetat de etil, sau fara solvent, in proportie de 0-200% in greutate fata de esterii de 1,2-izopropiliden-gliceril, se incalzeste amestecul de reactie mentinandu-se 1-6 ore la 88-120°C, timp in care se indeparteaza prin rectificare acetona rezultata din reactie, se indeparteaza apoi prin filtrare catalizatorul puternic acid, care se poate reutiliza la sarjele ulterioare, si se indeparteaza prin distilare solventul si eventualii compusi nereactionati.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- asigura consumuri minime de materii prime, prin utilizarea reactantilor in raport apropiat de cel stoechiometric si realizarea unor randamente inalte, datorita separarii si indepartarii eficiente a acetonei din sistem cat si a utilizarii unor catalizatori performanti
- utilizeaza catalizatori superacizi heterogeni, care se pot separa usor din mediul de reactie si pot fi reutilizati un numar mare de cicluri de fabricatie
- procedeul are un grad inalt de recuperare, reciclare a produselor secundare, fara ape reziduale si deseuri
- s-au realizat si variante fara solvent, asigurandu-se consumuri energetice mici si respectiv protejarea mediului inconjurator de poluarea cu compusi organici volatili.

Se dau in continuare 7 exemple de realizare a inventiei:

### Exemplul 1

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 1000 ml, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o coloana de rectificare asamblata cu distribuitor de reflux, termometru, condensator racitor racit cu agent termic de  $-20^{\circ}\text{C}$ , balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 188 g propanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril (1 mol), 106 g furfural [furan-2-carbaldehida] (1,1 moli), 300 g toluen si 15 g catalizator polimeric macroporos puternic acid PUROLITE CT 275. Se porneste agitarea si se incalzeste masa de reactie la  $110^{\circ}\text{C}$ . Se regleaza ratia de reflux astfel incat temperatura in capul coloanei de rectificare sa fie mentinuta la  $57\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Dupa 4 ore se colecteaza 54 g condens acetonic in vasul colector. Se indeparteaza din masa de reactie prin filtrare si spalare cu 60 g toluen, catalizatorul de tip PUROLITE CT 275, care se poate reutiliza ca atare la sarjele ulterioare. Se indeparteaza din filtrat prin distilare la vid 340 g distilat format toluen si furfural care se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Se obtin 220 g propanoat de 1,2-furfuriliden-gliceril brut, avand un continut de 4,6% propanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril.

### Exemplul 2

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 1000 ml, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o coloana de rectificare asamblata cu distribuitor de reflux, termometru, condensator racitor racit cu agent termic de  $-20^{\circ}\text{C}$ , balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 202 g butanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril (1 mol), 116 g furfural [furan-2-carbaldehida] (1,2 moli) si 7 g catalizator superacid de tipul acidului tungstosforic ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) depus pe silice mezoporoasa. Se porneste agitarea si se incalzeste masa de reactie la  $100^{\circ}\text{C}$ . Se porneste pompa de vid, realizandu-se o presiune de 100 mbar. Dupa o ora se colecteaza 54 g condens acetonic in vasul colector. Se indeparteaza din masa de reactie prin filtrare, catalizatorul superacid, care se poate reutiliza ca atare la sarjele ulterioare. Se indeparteaza din filtrat prin distilare la 30 mbar 16 g furfural care se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Se obtin 235 g butanoat de 1,2-furfuriliden-gliceril brut, avand un continut de 6,3% butanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril.

### Exemplul 3

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 1000 ml, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o coloana de rectificare asamblata cu distribuitor de reflux, termometru, condensator racitor racit cu agent termic de  $-20^{\circ}\text{C}$ , balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc

22 -10- 2015

198 g propanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril (1,05 moli), 140 g 5-metoximetil furfural [5-(metoximetil)furan-2-carbaldehida] (1 mol), 400 g cloroform si 16 g catalizator polimeric macroporos puternic acid AMBERLYST 15. Se porneste agitarea si se incalzeste masa de reactie la 65°C. Se regleaza ratia de reflux astfel incat temperatura in capul coloanei de rectificare sa fie mentinuta la 57±1°C. Dupa 6 ore se colecteaza 51 g condens acetonice in vasul colector. Se indeparteaza din masa de reactie catalizatorul de tip PUROLITE CT 175, prin filtrare si spalare cu 70 g tricloretilena, care se poate reutiliza ca atare la sarjele ulterioare. Se indeparteaza din filtrat prin distilare tricloretilena care se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Se obtin 273 g propanoat de 1,2-(metoximetil)furfuriliden-gliceril brut, avand un continut de 6,5% propanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril si 1,4% 5-metoximetil furfural.

#### Exemplul 4

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 1000 ml, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o coloana de rectificare asamblata cu distribuitor de reflux, termometru, condensator racitor racit cu agent termic de -20°C, balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 227 g pentanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril (1,05 moli), 140 g 5-metoximetil furfural [5-(metoximetil)furan-2-carbaldehida] (1 mol), si 8 g catalizator superacid de tipul acidului tungstosfosforic ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) depus pe silice mezoporoasa. Se porneste agitarea si se incalzeste masa de reactie la 110°C. Se porneste pompa de vid, realizandu-se o presiune de 100 mbar. Dupa 2 ore se colecteaza 52 g condens acetonice in vasul colector. Se indeparteaza din masa de reactie prin filtrare catalizatorul superacid, care se poate reutiliza ca atare la sarjele ulterioare. Se obtin 307 g pentanoat de 1,2-(metoximetil)furfuriliden-gliceril brut, avand un continut de 7,4% pentanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril si 2,1% 5-metoximetil furfural.

#### Exemplul 5

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 1000 ml, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o coloana de rectificare asamblata cu distribuitor de reflux, termometru, condensator racitor racit cu agent termic de -20°C, balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 242 g hexanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril (1,05 moli), 154 g 5-metoximetil furfural [5-(metoximetil)furan-2-carbaldehida] (1 mol), 400 g tetracloretan si 10 g catalizator heterogen superacid de tipul  $SO_4^{2-}/TiO_2-La_2O_3$ . Se porneste agitarea si se incalzeste masa de reactie la 120°C. Se regleaza ratia de reflux astfel incat temperatura in capul coloanei de rectificare sa

22 -10- 2015

fie mentinuta la  $57\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Dupa 6 ore se colecteaza 50 g condens acetonice in vasul colector. Se indeparteaza din masa de reactie catalizatorul superacid prin filtrare si spalare cu 30 g tetracloretena, care se poate reutiliza ca atare la sarjele ulterioare. Se indeparteaza din filtrat prin distilare tetracloretena care se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Se obtin 334 g hexanoat de 1,2-(etoximetil)furfuriliden-gliceril brut, avand un continut de 7,1% hexanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril si 2,6% 5-etoximetil furfural.

### Exemplul 6

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi avand capacitatea de 1000 ml, prevazuta cu agitare actionata electric, termometru, calota incalzita electric, balon prevazut cu o coloana de rectificare asamblata cu distribuitor de reflux, termometru, condensator racitor racit cu agent termic de  $-20^{\circ}\text{C}$ , balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 198 g propanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril (1,05 moli), 126 g 5-hidroximetil furfural [5-(hidroximetil)furan-2-carbaldehida] (1 mol), 400 g 1,4-dioxan si 8 g catalizator superacid de tipul acidului tungstosfosforic ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) depus pe silice mezoporoasa. Se porneste agitarea si se incalzeste masa de reactie la  $100^{\circ}\text{C}$ . Se regleaza ratia de reflux astfel incat temperatura in capul coloanei de rectificare sa fie mentinuta la  $57\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Dupa 5 ore se colecteaza 52 g condens acetonice in vasul colector. Se indeparteaza din masa de reactie catalizatorul de tip superacid, prin filtrare si spalare cu 20 g 1,4-dioxan, care se poate reutiliza ca atare la sarjele ulterioare. Se indeparteaza din filtrat prin distilare 1,4-dioxanul care se poate reutiliza la sarjele ulterioare. Se obtin 264 g propanoat de 1,2-(hidroximetil)furfuriliden-gliceril brut, avand un continut de 7,1% propanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril si 2,6% 5-hidroximetil furfural.

### Exemplul 7

Se respecta procedeul descris in exemplul 1, inlocuindu-se propanoatul de 1,2-izopropiliden-gliceril cu octanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, decanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, sau dodecanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, si toluenul cu benzen, xilen, etilbenzen, 1,2-dicloretena, tricloretena, tetracloretena, acetat de etil, acetat de metil. Randamentele si puritatile produselor obtinute, se incadreaza in limitele valorilor prezentate in exemplele de mai sus.





22-10-2015

prin filtrare catalizatorul puternic acid, care se poate reutiliza la sarjele ulterioare, si se indeparteaza prin distilare solventul si eventualii compusi nereactionati.

4. Procedeu conform revendicarii 3, **caracterizat prin aceea ca** esterii de 1,2-izopropiliden-gliceril sunt selectati dintre propanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, butanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, pentanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, hexanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, octanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, decanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, dodecanoat de 1,2-izopropiliden-gliceril, derivatii de furfural sunt alesi dintre furfural [furan-2-carbaldehida], 5-metoximetil furfural [5-(metoximetil)furan-2-carbaldehida], 5-etoximetil furfural [5-(etoximetil)furan-2-carbaldehida], 5-hidroximetil furfural [5-(hidroximetil)furan-2-carbaldehida], catalizatorii puternic acizi sunt selectati dintre catalizatorii polimerici macroporosi de tip PUROLITE CT 275, de tip AMBERLYST 15, dintre catalizatorii superacizi de tipul acidului tungstosfosforic ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) depus pe silice mezoporoasa, sau de tipul  $SO_4^{2-}/TiO_2-La_2O_3$ , iar solventii sunt alesi dintre 1,4-dioxan, 1,2-dicloretran, cloroform, tricloretilena, tetracloretilena, tetracloretran, benzen, toluen, xilen, etilbenzen, acetat de metil, acetat de etil.

5. Procedeu conform revendicarii 3, **caracterizat prin aceea ca** nu se utilizeaza solvent.