



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00880

(22) Data de depozit: 22/11/2016

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

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

(72) Inventatori:
• VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO;
• BOMBOȘ MARIANA MIHAELA,
CALEA CRÂNGAȘI NR.9, BL.5, ET.5, SC.I,
AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• VASILIEVICI GABRIEL, STR.AZURULUI
NR.3, BL.114 A, SC.A, ET.8, AP.158,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ESTERILOR GLICEROL-
FURFURAL-ACETALILOR, COMPONENTE
PENTRU MOTORINA AUTO**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a esterilor glicerol-furfural-acetalilor utilizați drept componente lichide pentru carburanți auto. Procedeu conform invenției constă în transesterificarea glicerol-furfural-acetalilor cu esteri ai acizilor alifatici C3-C12 cu alcooli alifatici C1-C2, în cataliză omogenă sau eterogenă, la o concentrație a catalizatorului de 0,1...3,5% față de ester, concomitent cu distilarea azeotropă a alcoolului

rezultat din procesul de alcooliză în prezența unui solvent antrenant, care formează cu alcoolul un amestec azeotrop cu punct de fierbere scăzut, din care rezultă un ester care, după purificare, prezintă un indice de saponificare de 233,45 mg KOH/g.

Revendicări: 2
Figuri: 1



PROCEDEU DE OBTINERE A ESTERILOR GLICEROL-FURFURAL- ACETALILOR, COMPONENTI PENTRU MOTORINA AUTO

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a esterilor glicerol-furfural-acetalilor prin transesterificare, realizata concomitent cu indepartarea alcoolului rezultat in urma procesului de alcooliza prin distilare azeotropa. Schema reactiei de transesterificare a glicerol-furfural-acetalilor este prezentata în figura 1.

Se cunosc numeroase procedee de obtinere a biocomponentilor lichizi oxigenati pentru carburantii auto.

In brevetul US **8,728,177** se propune un sistem și o metodă pentru conversia acizilor grași liberi la gliceride și conversia ulterioară a gliceridelor la glicerină și biodiesel care include transesterificarea unui flux de gliceride cu un alcool. Esterii alchilici ai acizilor grași sunt separați de glicerina pentru a produce o fază lichidă care conține un concentrat de alchil ester al acidului gras și o a doua fază lichidă care conține un concentrat de glicerină. Fluxul concentrat în alchil ester al acidului gras este apoi supus distilării, distilare preferabil reactivă, în care acesta suferă atât separare fizică cât și reacție chimică.

Brevetul US **9,157,039** se referă la un procedeu de obținere simultană a mai multor compoziții care conțin esteri alchilici ai acizilor grași (biodiesel), glicerol formal și esteri ai acizilor grași cu glicerol formal.

Brevetul US **9,260,674** prezinta un biocombustibil constând dintr-un amestec de compuși furanici și compuși de tip polimetoxi benzen, care poate fi amestecat cu un combustibil standard. Procesul de obținere a acestor compuși din trestie de zahăr prin conversia celulozei, hemicelulozei și zaharurilor în derivații de furan și esteri ai acidului levullinic și prin transformarea ligninei în compuși de tip alcoxi benzen.

Utilizarea distilării reactive în procese combinate de reacție și distilare este o metoda eficienta din punct de vedere economic. De exemplu în brevetul US **7,399,881** se propune un procedeu de transesterificare a acetatului de metil care cuprinde: (a) realizarea unei prime de distilari reactive a unei soluții de acetat de metil și un prim alcool pentru a genera un prim ester și un prim amestec; (B) efectuarea unei prime distilari a unei prime părți a primului amestec pentru a genera un al doilea amestec; și (c) efectuarea unei a doua distilari reactive a unei prime părți din al doilea amestec și un al doilea alcool pentru a genera un al doilea ester; în care unul dintre respectiv primul și al doilea alcool este un agent limitativ.



Se cunoaste ca pentru reducerea emisiilor de fum din gazele rezultate in urma arderii carburantilor in motoarele diesel se adauga biodiesel in motorina auto. In urma procesului de fabricare a biodieselului se obtine glicerina in proportie de 10% fata de cantitatea de biodiesel produsa. O varianta de valorificare acestei glicerine consta in utilizarea ei la obtinerea de compusi oxigenati pentru carburanti cu o eficienta mai ridicata in reducerea emisiilor de fum rezultate la arderea motorinei in motoarele cu ardere interna. Astfel de compusi oxigenati sunt acetalii glicerinei cu furfuralii obtinuti prin procesarea pentozanilor si hexozanilor obtinuti din resurse bioregenerabile. Principalele dezavantaje ale acestor acetali sunt: solubilitatea scazuta in carburanti si stabilitate termica scazuta, astfel incat aceiasi compusi nu pot fi adaugati in carburanti ca atare iar modificarea lor chimica in scopul cresterii solubilitatii in carburanti este limitata la procese ce decurg la temperatura relativ scazute.

Valorificarea grupei functionale de tip hidroxil libera din structura acestor acetali reprezinta metoda de imbunatatire a solubilitatii acetalilor glicerol-furfuralici. Astfel prezenta unei grupe esterice care contine un rest alchilic determina cresterea solubilitatii acestor acetali in motorina auto, crestere proportionala cu marimea restului alchil. Introducerea unei grupe alchil prin esterificarea directa a grupei hidroxil libere din acesti acetali decurge cu conversii foarte reduse atat datorita tendintei de descompunere a acetalilor in prezenta catalizatorilor acizi utilizati de regula in procese de esterificare directa cat si datorita faptului ca esterificarea directa este un proces la echilibru. Fabricarea esterilor acetalilor glicerol-furfuralilor prin transesterificarea de tip alcooliza a gliceril-furfural acetalilor cu esterii alcoolilor inferiori decurge cu conversii mici datorita faptului ca alcoolii inferiori rezultati din procesul de alcooliza formeaza un amestec azeotrop cu esterul respectiv. Utilizarea esterilor unor alcooli cu puncte de fierbere mai ridicate necesita realizarea procesului de transesterificare la temperaturi mai ridicate in vederea indepartarii alcoolilor formati prin alcooliza, temperaturi care favorizeaza descompunerea acetalilor.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia, se refera la transesterificarea glicerol-furfural-acetalilor cu esterii acizilor alifatici C3- C12 cu alcooli alifatici C1-C2, in cataliza omogena sau eterogena si indepartarea alcoolului rezultat din procesul de transesterificare prin distilare azeotropa in prezenta unui antrenant cu care acest alcool formeaza un amestec azeotrop cu punct de fierbere mai scazut decat amestecul azeotrop al alcoolului respectiv cu esterul folosit in procesul de transesterificare.

Procedeul conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceasta propune realizarea procesului de transesterificarea acetalilor glicerol- furfuralilor cu esterii acizilor alifatici C3-C12 care contin alcooli alifatici inferiori C1-C2, in prezenta unui



antrenant, astfel incat indepartarea alcoolului rezultat in urma procesului de alcooliza sa se realizeze sub forma de azeotrop binar alcool-antrenant, favorizand deplasarea reactiei de transesterificare spre formarea esterului acetalului respectiv. Selectarea esterilor care contin alcooli alifatici inferiori limiteaza temperatura de transesterificare la punctul de fierbere al azeotropului alcool-antrenant si elimina astfel riscul descompunerii acetalului glicerol-furfural in timpul procesului de alcooliza.

Procesul de transesterificare se poate realiza in cataliza omogena in prezenta de hidroxizi ai metalelor alcaline precum NaOH sau KOH sau cataliza eterogena in prezenta de catalizatori bazici precum hidrotalcitul de magneziu sau CaO sub forma granulata sau pulverulenta. Procesul de distilare reactiva azeotropa se poate realiza in sistem discontinuu sau sistem continuu, numarul de echilibre de separare si ratia de reflux fiind determinate de natura esterului folosit in procesul de esterificare si tipul alcoolului rezultat in procesul de alcooliza.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- este un procedeu economic viabil, prin realizarea in sistem integrat a procesului de sinteza a componentului bioregenerabil prin transesterificare si purificarea acestuia prin distilare azeotropa;
- asigura transformarea in biocombustibil pentru motorina, atat a glicerinei rezultate la fabricarea biodieselului cat si a furfuralilor obtinuti din pentozanii si hexozanii componentii ai biomasei;
- elimina dezavantajul solubilitatii scazute a acetalilor glicerinei cu furfuralii in carburanti;
- favorizeaza realizarea procesului de alcooliza la temperaturi scazute si elimina dezavantajul generat de stabilitatea termica scazuta a acestor acetali;
- realizeaza reciclarea glicerinei brute, rezultate ca produs secundar din procesarea uleiului vegetal, in procesul de fabricare a biocombustibililor;

Se dau in continuare 2 exemple de realizare a inventiei:

EXEMPLUL 1

102g butirat de metil si 2,6g hidrotalcit de Mg pulverulent se introduc in blazul de 1L al unei coloane de distilare cu 13 talere teoretice, impreuna cu 170g glicerol-furfural-acetal si 300 mL ciclohexan. Se porneste incalzirea blazului si circulatia apei de racire din vasul de reflux si dupa stabilizarea temperaturii din varful coloanei de distilare la 45°C se regleaza ratia de reflux la valoarea de 3/1. Se indeparteaza prin distilare azeotropa



nemiscibil ciclohexan-metanol. După separarea amestecului s-au obținut 31,5 g metanol iar solventul antrenant se poate reutiliza. Se continuă distilarea pentru îndepărtarea ciclohexanului și, după recuperarea blazului de distilare se obțin 242 g ester care este separat prin decantare și spălare cu apă demineralizată până la un pH neutru al apei de spălare. Indicele de saponificare al esterului purificat a fost de 233,45 mg KOH/g.

EXEMPLUL 2

116g butirat de etil și 1,2g hidroxid de potasiu pulverulent se introduc în blazul de 1L al unei coloane de distilare cu 13 talere teoretice, împreună cu 170g glicerol-furfural-acetal și 300 mL heptan. Se porneste încălzirea blazului și circulația apei de răcire din vasul de reflux și după stabilizarea temperaturii din vârful coloanei de distilare la 71°C se reglează ratia de reflux la valoarea de 3/1. Se îndepărtează prin distilare azeotropa amestecul miscibil heptan-etanol. Separarea etanolului din amestecul cu heptan s-a realizat prin adăugare de apă iar antrenantul se poate reutiliza. Se continuă distilarea pentru îndepărtarea heptanului și, după recuperarea blazului de distilare se obțin 241,6 g ester care este neutralizat la rece prin spălări repetate cu soluții apoase de HCl 1% și apă demineralizată până la un pH neutru al apei de spălare. Indicele de saponificare al esterului purificat a fost de 233,31 mg KOH/g.



REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a esterilor glicerol-furfural-acetalilor, prin transesterificarea glicerol-furfural-acetalilor cu esteri ai acizilor alifatici C3- C12 care contin alcooli alifatici C1-C2, in cataliza omogena pe catalizatori de tip hidroxizi ai metalelor alcaline precum NaOH sau in cataliza eterogena pe catalizatori de tip hidrotalcit de magneziu sau oxid de calciu, la o concentratie a catalizatorului de 0,1...3,5% fata de esterul folosit in procesul de transesterificare.

2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** transesterificarea se realizeaza concomitent cu distilarea azeotropa a alcoolului rezultat din procesul de alcooliza, in prezenta unui antrenant cu care acest alcool formeaza un amestec azeotrop cu punct de fierbere scazut, intr-o coloana de distilare discontinua sau continua, prevazuta cu un numar de 4....20 talere teoretice de echilibru, la o ratie de reflux de 1....8/1.



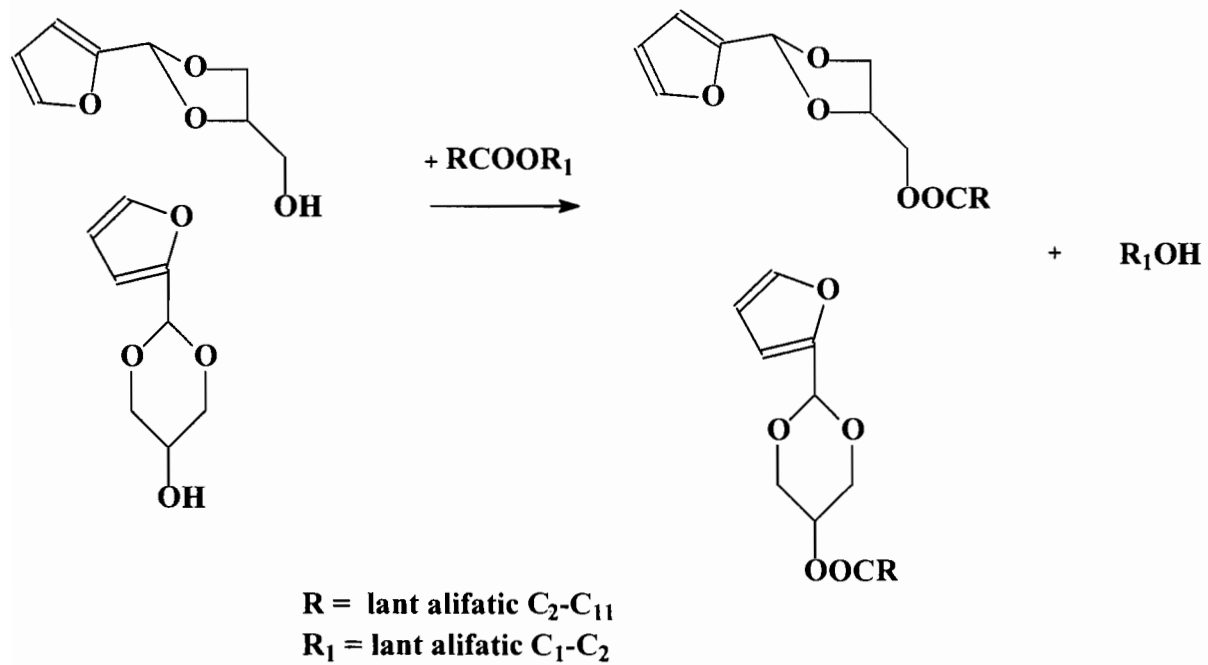


Figura 1. Schema reacției de transesterificare a esterilor glicerol-furfural-acetalilor

