



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00880**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2020** BOPI nr. **3/2020**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**BENJAMIN L. WEGENHART, SHUO LIU,
MELANIE THOM, DAVID STANLEY AND
MAHDI M. ABU-OMAR, "SOLVENT-FREE
METHODS FOR MAKING ACETALS
DERIVED FROM GLYCEROL AND
FURFURAL AND THEIR USE AS A
BIODIESEL FUEL COMPONENT", ACS
CATAL., VOL. 2, PP. 2524-2530, 2012;
US 2008/0161595 A1**

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



1 Inventția se referă la un procedeu de obținere a esterilor glicerol-furfural-acetalilor prin
transesterificare, realizată concomitent cu îndepărtarea alcoolului rezultat în urma procesului
3 de alcooliză prin distilare azeotropă.

5 Se cunosc numeroase procedee de obținere a biocompușilor lichizi oxigenați
pentru carburanții auto.

7 În brevetul **US 8728177** se propun 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
9 sunt separați de glicerină 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
11 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.

13 Brevetul **US 9157039** 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
15 acizilor grași cu glicerol formal.

17 Brevetul **US 9260674** prezintă un biocombustibil constând dintr-un amestec de com-
puși 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 celulo-
19 zei, hemicelulozei și zaharurilor în derivații de furan și esteri ai acidului levullinic și prin trans-
formarea ligninei în compuși de tip alcoxi benzen.

21 Utilizarea distilării reactive în procese combinate de reacție și distilare este o metodă
eficientă din punct de vedere economic. De exemplu, în brevetul **US 7399881** se propune
23 un procedeu de transesterificare a acetatului de metil, care cuprinde: (a) realizarea unei
prime de distilări reactive a unei soluții de acetat de metil, și un prim alcool pentru a genera
25 un prim ester și un prim amestec; (b) efectuarea unei prime distilări a unei prime părți a
primului amestec pentru a genera un al doilea amestec; (c) efectuarea unei a doua distilări
27 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 primul și al doilea alcool este un agent limitativ. Tot în
29 literatura de specialitate, **Benjamin L. Wegenhart ș.a.**, în articolul ***Solvent-Free Methods
for Making Acetals Derived from Glycerol and Furfural and Their Use as a Biodiesel
31 Fuel Component***, ACS Catal. 2012, 2, 2524-2530, prezintă o metodă de obținere a glicerol-
furfural-acetalilor și testarea acestora pentru utilizarea lor ca aditivi în carburanți.

33 Se cunoaște că pentru reducerea emisiilor de fum din gazele rezultate în urma arderii
carburanților în motoarele diesel se adaugă biodiesel în motorina auto. În urma procesului
35 de fabricare a biodieselului, se obține glicerină în proporție de 10% față de cantitatea de
biodiesel produsă. O variantă de valorificare a acestei glicerine constă în utilizarea ei la obți-
37 nerea de compuși oxigenați pentru carburanți cu o eficiență mai ridicată în reducerea emi-
siilor de fum rezultate la arderea motorinei în motoarele cu ardere internă. Astfel de compuși
39 oxigenați sunt acetalii glicerinei cu furfuralii obținuți prin procesarea pentozanilor și hexo-
zanilor obținuți din resurse bioregenerabile. Principalele dezavantaje ale acestor acetali sunt:
41 solubilitatea scăzută în carburanți și stabilitate termică scăzută, astfel încât aceiași compuși
nu pot fi adăugați în carburanți ca atare, iar modificarea lor chimică în scopul creșterii
43 solubilității în carburanți este limitată la procese ce decurg la temperaturi relativ scăzute.

45 Valorificarea grupei funcționale de tip hidroxil liberă din structura acestor acetali
reprezintă metoda de îmbunătățire a solubilității acetalilor glicerol-furfuralici. Astfel, prezența
unei grupe esterice care conține un rest alchilic determină creșterea solubilității acestor
47 acetali în motorina auto, creștere proporțională cu mărimea restului alchil. Introducerea unei
grupe alchil prin esterificarea directă a grupei hidroxil libere din acești acetali decurge cu

RO 132584 B1

conversii foarte reduse atât datorită tendinței de descompunere a acetalilor în prezența catalizatorilor acizi utilizați, de regulă, în procese de esterificare directă, cât și datorită faptului că esterificarea directă este un proces la echilibru. Fabricarea esterilor acetalilor glicerol-furfuralilor prin transesterificarea de tip alcoliză a gliceril-furfural acetalilor cu esteri ai alcoolilor inferiori decurge cu conversii mici datorită faptului că alcoolii inferiori rezultați din procesul de alcoliză formează un amestec azeotrop cu esterul respectiv. Utilizarea esterilor unor alcoolii cu puncte de fierbere mai ridicate necesită realizarea procesului de transesterificare la temperaturi mai ridicate în vederea îndepărtării alcoolilor formați prin alcoliză, temperaturi care favorizează descompunerea acetalilor.	1 3 5 7 9
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea esterilor glicerol-furfural-acetalilor utilizați drept aditivi în carburanții auto.	11
Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că amestecă glicerol-furfural-acetalul cu esterul metilic sau etilic al acidului butiric în prezența unui catalizator ales dintre hidrotalcit de magneziu sau hidroxid de potasiu și a unui antrenant ales dintre ciclohexan sau heptan, și se supune distilării la o temperatură de 45...71°C, cu o rație de reflux de 3/1 și o concentrație a catalizatorului de 0,1...3,5% față de esterul metilic/etilic al acidului butiric, urmată de distilarea azeotropă pentru îndepărtarea amestecului nemiscibil ciclohexan-metanol sau a amestecului miscibil heptan-etanol din care, după decantare și spălare, se obțin esteri glicerol-furfural-acetali cu un indice de saponificare de 233,45 mg KOH/g. Transesterificarea, în procedeul conform invenției, se realizează concomitent cu distilarea azeotropă a alcoolului rezultat din procesul de alcoliză, în prezența antrenantului, într-o coloană de distilare discontinuă sau continuă, prevăzută cu un număr de 13 talere teoretice de echilibru, la o rație de reflux de 1...8/1.	13 15 17 19 21 23
Invenția prezintă următoarele avantaje:	25
- este un procedeu economic viabil, prin realizarea în sistem integrat a procesului de sinteză a componentului bioregenerabil prin transesterificare și purificarea acestuia prin distilare azeotropă;	27
- asigură transformarea în biocombustibil pentru motorină, atât a glicerinei rezultate la fabricarea biodieselului, cât și a furfuralilor obținuți din pentozanii și hexozanii componenți ai biomasei;	29
- elimină dezavantajul solubilității scăzute a acetalilor glicerinei cu furfuralii în carburanți;	31
- favorizează realizarea procesului de alcoliză la temperaturi scăzute și elimină dezavantajul generat de stabilitatea termică scăzută a acestor acetali;	33
- realizează reciclarea glicerinei brute, rezultate ca produs secundar din procesarea uleiului vegetal, în procesul de fabricare a biocombustibililor;	35
Procedeul, conform invenției, propune realizarea procesului de transesterificare a acetalilor glicerol-furfuralilor cu esterii acizilor alifatici C ₃ -C ₁₂ care conțin alcoolii alifatici inferiori C ₁ -C ₂ , în prezența unui antrenant, astfel încât îndepărtarea alcoolului rezultat în urma procesului de alcoliză să se realizeze sub formă de azeotrop binar alcool-antrenant, favorizând deplasarea reacției de transesterificare spre formarea esterului acetalului respectiv. Selectarea esterilor care conțin alcoolii alifatici inferiori limitează temperatura de transesterificare la punctul de fierbere al azeotropului alcool-antrenant și elimină astfel riscul descompunerii acetalului glicerol-furfural în timpul procesului de alcoliză.	37 39 41 43
Procesul de transesterificare se poate realiza în cataliza omogenă în prezență de hidroxizi ai metalelor alcaline, precum NaOH sau KOH sau cataliza eterogenă în prezență de catalizatori bazici, precum hidrotalcitul de magneziu sau CaO sub formă granulată sau pulverulentă. Procesul de distilare reactivă azeotropă se poate realiza în sistem discontinuu	45 47

RO 132584 B1

1 sau sistem continuu, numărul de echilibre de separare și rația de reflux fiind determinate de
natura esterului folosit în procesul de esterificare și tipul alcoolului rezultat în procesul de
3 alcooliză.

5 Schema reacției de transesterificare a glicerol-furfural-acetalilor este prezentată în
figură.

Se dau, în continuare, 2 exemple de realizare a invenției:

7 **Exemplul 1**

102 g butirat de metil și 2,6 g hidrotalcit de Mg pulverulent se introduc în blazul de
9 1 L al unei coloane de distilare cu 13 talere teoretice, împreună cu 170 g glicerol-furfural-
acetal și 300 mL ciclohexan. Se pornește încălzirea blazului și circulația apei de răcire din
11 vasul de reflux și după stabilizarea temperaturii din vârful coloanei de distilare la 45°C se
reglează rația de reflux la valoarea de 3/1. Se îndepărtează prin distilare azeotropă
13 amestecul nemiscibil ciclohexan-metanol. După separarea amestecului s-au obținut 31,5 g
metanol, iar solventul antrenant se poate reutiliza. Se continuă distilarea pentru îndepărtarea
15 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
17 spălare. Indicele de saponificare al esterului purificat a fost de 233,45 mg KOH/g.

19 **Exemplul 2**

116 g butirat de etil și 1,2 g hidroxid de potasiu pulverulent se introduc în blazul de
21 1 L al unei coloane de distilare cu 13 talere teoretice, împreună cu 170 g glicerol-furfural-
acetal și 300 mL heptan. Se pornește 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
23 rația de reflux la valoarea de 3/1. Se îndepărtează, prin distilare azeotropă, amestecul mis-
cibil heptan-etanol. Separarea etanolului din amestecul cu heptan s-a realizat prin adăugare
25 de apă, iar antrenantul se poate reutiliza. Se continuă distilarea pentru îndepărtarea hepta-
nului și, după recuperarea blazului de distilare, se obțin 241,6 g ester care este neutralizat
27 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
29 233,31 mg KOH/g.

RO 132584 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a esterilor glicerol-furfural-acetalilor pentru motorină auto prin transesterificarea glicerol-furfural-acetalilor, cu esteri ai acizilor alifatici C_3-C_{12} , cu alcooli alifatici C_1-C_2 în cataliză omogenă pe catalizatori de tip hidroxizi ai metalelor alcaline sau cataliză eterogenă cu hidroxid de potasiu, **caracterizat prin aceea că se amestecă glicerol-furfural-acetalul cu esterul metilic sau etilic al acidului butiric în prezența unui catalizator ales dintre hidrotalcit de magneziu sau hidroxid de potasiu și a unui antrenat ales dintre ciclohexan sau heptan și se supune distilării la o temperatură de 45...71°C, cu o rație de reflux de 3/1 și o concentrație a catalizatorului de 0,1...3,5% față de esterul metilic/etilic al acidului butiric, urmată de distilarea azeotropă pentru îndepărtarea amestecului nemiscibil ciclohexan-metanol sau a amestecului miscibil heptan-etanol din care, după decantare și spălare, se obțin esteri glicerol-furfural-acetali cu un indice de saponificare de 233,45 mg KOH/g.**
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că transesterificarea se realizează concomitent cu distilarea azeotropă a alcoolului rezultat din procesul de alcooliză, în prezența antrenantului, într-o coloană de distilare discontinuă sau continuă, prevăzută cu un număr de 13 talere teoretice de echilibru, la o rație de reflux de 1...8/1.**

