



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00530

(22) Data de depozit: 16/07/2018

(41) Data publicării cererii:
30/01/2020 BOPI nr. 1/2020

(71) Solicitant:
• ANGHELUȚĂ TIBERIU-RĂZVAN,
STR.ENERGIEI NR.3, DĂRMĂNEȘTI, BC,
RO;
• GAIVORONSKI BORIS SERGIU,
ȘOS. GIURGIULUI NR. 115A, BL. 9, SC. A,
ET.10, AP. 43, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(72) Inventatori:
• ANGHELUȚĂ TIBERIU-RĂZVAN,
STR.ENERGIEI NR.3, DĂRMĂNEȘTI, BC,
RO;
• GAIVORONSKI BORIS SERGIU,
ȘOS. GIURGIULUI NR. 115A, BL. 9, SC. A,
ET.10, AP. 43, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A CARBONATULUI
DE GLICERINĂ DIN SURSE REGENERABILE VEGETALE
ȘI/SAU ANIMALE (DEȘEU) PRIN INTERMEDIUL
PRODUCERII BIODIESELULUI ȘI A VALORIFICĂRII
GLICERINEI CA SUBPRODUS AL PROCESULUI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de valorificare glicerinei rezultate din procesul de obținere a biodieselului. Procedeu, conform invenției, constă în pretratarea unor uleiuri vegetale regenerabile și/sau grăsimi animale pentru îndepărtarea impurităților mecanice, urmat de transesterificare în condiții uzuale, rezultând biodiesel și glicerină brută ca sub-produs având un conținut de glicerină de minimum 70%, maximum 5% metanol, respectiv biodiesel, maximum 1,6% metoxid de sodiu/potasiu și o umiditate de maximum 10%, care, în

continuare, se încălzește la 130°C cu agitare la 250 rpm timp de 1 h, cu barbotare de azot gazos, după care se răcește la 80...100°C și tratează cu uree în prezență de catalizator aluminat de sodiu, cu agitare timp de 4 h la temperatura de 140°C, rezultând o conversie a glicerinei de 80% și o selectivitate a carbonatului de glicerină de 94%.

Revendicări: 4



18

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2018 00530
Data depozit 16-07-2018

PROCEDEU DE OBTINERE A CARBONATULUI DE GLICERINĂ DIN SURSE REGENERABILE VEGETALE ȘI/SAU ANIMALE(DEȘEU) PRIN INTERMEDIUL PRODUCERII BIODIESELULUI ȘI A VALORIFICĂRII GLICERINEI CA SUB-PRODUS AL PROCESULUI

DESCRIEREA INVENȚIEI

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a carbonatului de glicerină din surse regenerabile vegetale și/sau animale (deșeu) prin intermediul producerii biodieselului și a valorificării glicerinei ca sub-produs al procesului.

Invenția se referă în special la un proces de valorificare a glicerinei , un co-produs obținut în cursul procesului de producere a biodieselului prin procedeul clasic de transesterificare a surselor regenerabile vegetale și/sau animale(deșeu) și a obținerii în continuare a carbonatului de glicerină. Biodieselul este un amestec de esteri metilici/etilici ai acizilor grași proveniți din triacil-gliceride și/sau diacil-gliceride și/sau monoacil-gliceride.

Prin surse regenerabile vegetale (deșeu) se înțelege conform prezentei invenții , în general , acele uleiuri obținute prin extracția sau presarea semințelor naturale și folosite ulterior în procesul de pregătire al alimentelor. Aceste uleiuri după un timp de folosire (în restaurante de tip fast-food , bucătării de restaurante și hoteluri , gospodării etc.) sunt o bună sursă de materie primă pentru obținerea biodieselului și a glicerinei ca co-produs și implicit și a carbonatului de glicerină , având un cost redus și o eficiență economică considerabilă.

Prin grăsimi de origine animală se înțelege acele conform prezentei invenții grăsimi topite rezultate din prelucrarea cărnii de porc , și/sau vite , și/sau păsări , și/sau pește.

Invenția de față se referă în special și la reacția directă a glicerinei rezultată din procesul de obținere a biodieselului cu uree în prezența unui catalizator pe bază de aluminat de sodiu (NaAlO_2) comercial , în vederea obținerii directe a carbonatului de glicerină.

În ultimii ani a crescut interesul biomaterialelor obținute din surse regenerabile vegetale și/sau animale. Glicerina este componentul principal al uleiurilor vegetale și/sau grăsimilor. În cursul reacțiilor de saponificare sau transesterificare se obțin cantități importante de glicerină. Din aceasta se pot obține derivați importanți ai glicerinei care pot înlocui o serie de produși chimici obținuți din industria petrolului.

Carbonatul de glicerină (4-hidroxi-metil-1,3-dioxolan-2-onă , CAS No. 31-40-8) este cunoscut ca un produs chimic neinflamabil (p.inf.>204°C), solubil în apă , netoxic , biodegradabil , vâscos (83,4 mPa.s la 25°C) , lichid greu evaporabil (p.f. 110-115°C la 0,1 mmHg).

Are numeroase aplicații : intermediar chimic , electrolit în baterii de tip litiu și ion-litiu , în produse cosmetice cu rol de emolient , în produse farmaceutice ca solvent , industria detergenților , materie primă pentru obținerea poliuretanilor și policarbonaților , component de bază în separarea gazelor prin membrane, agent de uscare în cimenturi , solvent ecologic pentru materiale plastice și rășini etc.

Angela

Sunt cunoscute procedee de obținere a carbonatului de glicerină care constau , în principiu , din reacția glicerinei cu o serie de produși chimici ca de exemplu dioxidul de carbon , carbonatul de etilenă , fosgen , dimetil-carbonatul, 3-cloro-1,2-propan-diol și alții în prezența unor catalizatori omogeni și/sau eterogeni și/sau enzime la diverse temperaturi .

Dezavantajul acestor procedee constă în ponderea ridicată a consumurilor specifice de utilități și manopere , legate de timpul de reacție , a conversiei scăzute , efectul raportului molar și a solventului.

Este cunoscut un procedeu prin care se obține carbonatul de glicerină din carbonat de etilenă și glicerină în condiții alcaline (hidroxidului de sodiu , bicarbonat de sodiu) și temperatură relativ ridicată (**US2915529**).Procedeele este destul de complicat., necesitând mai multe reacții și reglări parțiale ale pH-lui.

Un alt procedeu cunoscut este prepararea carbonatului de glicerină din carbonat de etilenă și glicerină în prezența schimbătorului de ioni (Amberlyst A26) sau zeoliți de forma $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot wH_2O$ (**EP 0739888**). Procedeele prezintă dezavantajul că necesită temperaturi și presiuni ridicate , făcând procesul foarte energofag.

Problema tehnică pe care o urmărește să o rezolve invenția prezentă este de a produce un carbonat de glicerină din surse vegetale regenerabile (deșeu) și/sau grăsimi animale animale, prin intermediul producerii biodieselului și a valorificării glicerinei ca sub-produs a procesului , materii prime relativ ieftine , cu cât mai puține etape de reacție pe cât posibil , reducând astfel costul total al produsului .

Procedeele de obținere a carbonatului de glicerină , conform invenției , înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că , într-o primă etapă , uleiurile vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimile animale sunt supuse unei pretratament , în vederea eliminării impurităților mecanice , urmate apoi de un procedeu clasic de transesterificare în urma căruia rezultă biodiesel și glicerină , ca sub-produs care reacționează direct cu ureea în următoarele condiții:

- raport molar glicerină brută : uree 1 : 1.5
- temperatura reacției 130-170 °C , preferabil 140-150°C
- presiune : 5-50 kPa , preferabil 10-30 kPa
- atmosfera reacției : azot
- timp de reacție 2-8 ore , preferabil 4-6 ore
- catalizator : aluminat de sodiu ($NaAlO_2$) comercial , 1%-10% în greutate raportat la glicerină , preferabil 2%-6%
- agitare 200-500 rpm , preferabil 350-400 rpm
- conținut inițial de minim de glicerină 70%
- umiditate inițială de glicerină max. 10%
- conținut inițial de metanol în glicerină max. 5%
- conținut inițial de biodiesel în glicerină max. 5%
- conținut inițial de metoxid de sodiu/potasiu în glicerină max. 1,6%

Invenția prezintă următoarele avantaje :

- permite obținerea carbonatului de glicerină direct în urma procesului de preparare a biodieselului;
- realizează consumuri reduse de materii prime;
- asigură consumuri energetice reduse , prin conducerea proceselor tehnologice la presiuni și temperaturi normale proceselor chimice;
- utilizează direct glicerina , fără procese de purificare , care sunt destul de costisitoare;
- randamentul obținerii carbonatului de glicerină este în jur de 96%;

Glicerina obținută în urma procesului de producere a biodieselului , conține o serie de impurități (catalizator , alcool metilic , săruri , săpun , acizi grași liberi etc.).

Aceste impurități în glicerină sunt următoarele :

- conținut de minim de glicerină 70%
- umiditate de glicerină max. 10%
- conținut de metanol în glicerină max. 5%
- conținut de biodiesel în glicerină max. 5%
- conținut de metoxid de sodiu/potasiu în glicerină max. 1,6%

Ele nu influențează reacția dintre glicerină și uree. Există chiar opinia că urmele de metoxid de sodiu și/sau potasiu influențează favorabil catalizarea reacției.

Se dau în continuare două exemple de realizarea invenției :

Exemplul 1.

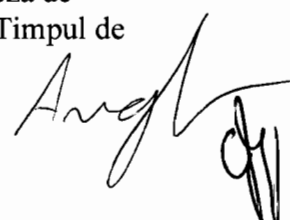
Într-un balon de reacție cu trei găuri , prevăzut cu agitare , termometru și refrigerent descendent se introduc 276 g glicerină brută .Aceasta este încălzită la 130°C și agitată la 250 rpm timp de 1 oră , barbotând prin aceasta azot gazos. Apoi este răcită la 80-100°C și apoi se introduce 180 g uree și 3 g aluminat de sodiu comercial (NaAlO_2). Amestecul este agitat și încălzit la 140°C timp de 4 ore. Amoniacul degajat în reacție este absorbit printr-o pompă de vid la presiune de 30 kPa într-un vas colector ce conține 1% acid clorhidric (HCl). Astfel amoniacul este colectat sub formă de clorură de amoniu (NH_4Cl) evitând degajarea în atmosferă și deplasând echilibrul reacției spre dreapta.

Produsul de reacție este analizat cu un gaz-cromatograf cu detector de ionizare în flacăra (FID) folosind ca etalon intern tetraetilen-glicolul.

Rezultă o conversie a glicerinei de 80% și o selectivitate a carbonatului de glicerină de 94%.Caracteristicile produsului sunt prezentate în tabelul nr. 1.

Exemplul 2.

552 g de glicerină brută se tratează identic ca la exemplul 1 , exepând viteza de agitație a amestecului care este de 400 rpm și utilizând 6g de aluminat de sodiu . Timpul de reacție este de 6 ore.



Se obține un grad de conversie a glicerinei de 85% și o selectivitate a carbonatului de glicerină de 95%. Caracteristicile produsului sunt prezentate în tabelul nr. 1.

Tabelul 1 - Caracteristicile carbonatului de glicerină

Caracteristici	Exemplu 1	Exemplu 2
Conținut carbonat de glicerină min. %	94	95
Glicerină max. %	0,8	0,7
Apă	0,05	0,03
Ph soluție 1%	3,5-4,0	3,7-4,0
Punct de fierbere °C la 0,1 mmHg	126-128	127-128

Angela
9/11

REVENDICARI

1. Procedeu de obținere directă a carbonatului de glicerină caracterizat prin aceea că carbonatul de glicerină se obține prin intermediul producerii de biodiesel și a valorificării glicerinei ca sub-produs al procesului
2. Proces de valorificare a glicerinei caracterizat prin aceea că glicerina se obține ca un co-produs în cursul procesului de producere a biodieselului prin procedeul clasic de transesterificare a surselor regenerabile vegetale și/sau animale(deșeu) și a obținerii în continuare a carbonatului de glicerină
3. Procedeu de obținere a carbonatului de glicerină caracterizat prin aceea că în prima etapă uleiurile vegetale reutilizabile (deșeu) și/sau grăsimile animale sunt supuse unei pretratament , în vederea eliminării impurităților mecanice , urmate apoi de un procedeu clasic de transesterificare în urma căruia rezultă biodiesel și glicerină , ca sub-produs care reacționează direct cu ureea în următoarele condiții: raport molar glicerină brută : uree 1 : 1.5, temperatura reacției 130-170 °C , preferabil 140-150°C, presiune : 5-50 kPa , preferabil 10-30 kPa, reacția are loc în atmosferă de azot , cu un timp de reacție 2-8 ore , preferabil 4-6 ore , utilizând un catalizator pe bază de aluminat de sodiu (NaAlO_2) comercial , 1%-10% în greutate raportat la glicerină , preferabil 2%-6% ,agitare 200-500 rpm , preferabil 350-400 rpm
4. Procedeu de obținere a carbonatului de glicerină caracterizat prin aceea că glicerina inițială are următoarea compoziție : conținut inițial de minim de glicerină 70% ,umiditate inițială de glicerină max. 10% , conținut inițial de metanol în glicerină max. 5% , conținut inițial de biodiesel în glicerină max. 5% ,conținut inițial de metoxid de sodiu/potasiu în glicerină max. 1,6%

