



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00046

(22) Data de depozit: 03/02/2023

(41) Data publicării cererii:
30/08/2023 BOPI nr. 8/2023

(71) Solicitant:
• ROSERV R&D S.R.L.,
STR. INDUSTRIILOR, NR.3, PAVILION
ADMINISTRATIV, NR.1, CAMERA 22, ET.1,
ONEȘTI, BC, RO

(72) Inventatori:
• DIDILĂ VASILE, STR.CONSTANTIN
DOBROGEANU GHEREA, NR.71,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• GAIVORONSKI BORIS SERGIU,
ȘOS. GIURGIULUI NR. 115A, BL. 9, SC. A,
ET.10, AP. 43, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) SISTEM INTEGRAT DE PURIFICARE A GLICERINEI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de purificare a glicerinei rezultată în urma reacției de transesterificare a uleiului de rapiță pentru obținerea combustibilului biodiesel. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: amestecare a glicerinei impure sub agitare mecanică cu un amestec format din solvent acetonă sau alcool etilic/acetonă și sulfat de aluminiu, în raport glicerină:acetonă sau alcool etilic/acetonă de 1:1...1:30 și solvent: sulfat de aluminiu de 1000:1...2000:1, agitare timp de 30...50 min la temperatura de 30°C, separarea

a două faze: la bază, o fază inferioară conținând impurități organice și anorganice și în partea superioară o fază organică conținând glicerina solubilizată, filtrare pe cărbune activ și α -celuloză, urmată de îndepărtarea urmelor de solvent prin distilare la temperatura de 50°C sub vid, rezultând glicerină cu o puritate de peste 99% confirmată prin analiză gaz-cromatografică.

Revendicări: 5



15

SISTEM INTEGRAT DE PURIFICARE A GLICERINEI

Descrierea invenției :

Invenția descrie un sistem integrat de purificare a glicerinei obținută ca sub-produs la fabricarea esterilor metilici ai acizilor grași (biodiesel).

Glicerina (glicerol , propan-triol) este un compus cu trei grupări hidroxil care conferă o solubilitate în apă și higroscopicitate specifică compusului. Este elementul de bază în compoziția uleiurilor vegetale și a grăsimilor. Acizii carboxilici $C_4 - C_{24}$ (saturați , și/sau nesaturați cu 2-4 duble legături) formează esteri cu glicerina cunoscuți sub numele de trigliceride.

Substituția glicerinei cu un alcool alifatic (polar sau nepolar $C_1 - C_4$) duce la obținerea unor esteri alifatici în cadrul unui proces denumit transesterificare , când se obține biodieselul iar ca sub-produs se obține glicerina cu diferite impurități (alcooli , monogliceride , digliceride , trigliceride , steroli , tocoferoli , digliceroli , poligliceroli , impurități colorate și/sau anorganice , apă etc.). Prezența acestor compuși se datorează compoziției chimice a trigliceridelor , precum și a unor etape preliminare de tratare a acestora.

Purificarea acestei glicerine necesită cantități mari de produse chimice , energie și timp.

Purificarea în mod tradițional a glicerinei se poate face prin următoarele procese :

- tratare cu acid sulfuric , sau acid clorhidric , acid fosforic , acid acetic , acid citric etc.
- tratare cu baze alcaline : hidroxid de sodiu , hidroxid de potasiu , metoxid de sodiu , metoxid de potasiu .
- rășini schimbătoare de ioni (zeoliți sau rășini – Amberlite 252 , Amberlite IRA-120 , Amberlite IRA-420 etc.).
- rășini de excludere de ioni.
- diverse chimicale : săruri sau agenți de floclulare.
- adsorbție pe cărbune activ
- evaporatoare în vid (10-15 kPa)
- distilare fracționată cu film descendent
- dializă
- cristalizare

Aceste procese necesită un timp îndelungat de prelucrare , consum mare de energie datorită vâscozității mari a glicerinei și a căderii de presiune ridicate , obținându-se în final o puritate scăzută a glicerinei ce necesită redistilări și randamente scăzute. Se constată și o serie de dezavantaje economice și tehnologice printre care un consum exagerat de utilități , complexitatea instalației de separare , poluarea mediului, cheltuieli mari de investiții și exploatare.

Se cunosc mai multe procedee de purificare. Este cunoscută o metodă de tratare cu cărbune activ în prezența apei oxigenate (US 2120227) ce permite corectarea culorii și mirosului , dar nu rezolvă problema impurităților anorganice. Tratamentul acid duce la formarea de dimer și poliglicerol ca impurități.

14

Un alt procedeu cunoscut de purificare a glicerinei prin tratarea acesteia cu acid sulfuric la 100...140°C timp de 1...6 ore , neutralizarea soluției cu o rășină schimbătoare de ioni (anionit) sau oxizi de metale alcaline urmată de o distilare fracționată a glicerinei (**US 2977291**). Procesul este puternic energointensiv.

Un alt procedeu se bazează pe alcalinizarea la o temperatură de 90...100°C a glicerinei și oxidării cu aer , urmată de re-distilarea rezidului , rectificare și re-evaporarea într-un evaporator cu peliculă descendentă , urmată de decolorarea sub pernă de azot și cărbune activ (**US 4655879**) . Procedeu implică o instalație costisitoare , distilări succesive , o coroziune mărită a instalației , existând și pierderi de produs datorită polimerizării în mediu alcalin.

Se cunosc și alte procedee care se bazează pe centrifugare , ultrafiltrare și microfiltrare pe membrane polimerice(**US 5527974** , **RO 96185** , **GB 2437516**) , sau microfiltre ceramice (**US 4990695**). Aceste procedee sunt pretențioase și se pot aplica la producții mari unde calitatea materiei prime este practic constantă.

Se cunoaște și un alt procedeu de purificare a glicerinei ce constă în extracția glicerinei cu lichide supercritice (dioxid de carbon) și separarea glicerinei extrase (**US 4683347**).

Un alt procedeu folosește purificarea electro-osmotică (**GB 214576**) , procedeu foarte costisitor.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu de purificare a glicerinei , eliminând compușii organici și sărurile anorganice , utilizând un număr redus de operații unitare , îmbunătățind randamentul și puritatea glicerinei , mai mare de 99% , cu un consum redus de energie și costuri reduse pentru o viabilitate industrială.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior , prin aceea că , soluția de glicerină impură se amestecă prin agitare mecanică cu un amestec format dintr-un compus hidroxilic și/sau compus carbonilic (raport glicerină/compus hidroxilic și/sau compus carbonilic 1:1.....1:30) și un agent de floclare (polielectrolit de tip sulfat de aluminiu , aluminat de sodiu , silicat de sodiu dar nu exclusiv) în raport gravimetric solvent organic: agent de floclare 1000:1.....2000:1 la o temperatură cuprinsă să între 20....50°C , timp de 10.....60 minute. Prin acest procedeu glicerina inițială este separată în partea superioară de partea anorganică care nu este solubilă în faza organică. Apoi glicerina solubilizată în faza organică este îndepărtată de restul impurităților prin filtrare pe cărbune activ și α -celuloză . Impuritățile (organice și/sau anorganice) sunt reținute în faza solidă de tip polielectrolit care se separă la baza inferioară în cursul agitării.

Prin compus hidroxilic se înțelege un compus organic ($C_1 - C_{15}$) care are în molecula lor grupa hidroxil (- OH) legată de un atom de carbon hibridizat sp^3 (atom de carbon saturat). Exemple de alcooli : alcool metilic , alcool etilic , 1 - propanol , 2- propanol , 1-butanol , 2-butanol , alcool terț-butilic etc.

Prin compus carbonilic se înțelege un compus organic ($C_1 - C_{10}$) care conține în moleculă gruparea funcțională $>C=O$ (gruparea carbonil). Exemple de compuși carbonilici : metanal, etanal , propanal , butanal , propanonă (acetona) , butanonă , ciclohexanonă , metil-ciclohexanonă , ciclopentanonă , metil-izobutil-cetonă etc.

14

Glicerina astfel purificată poate fi decolorată cu cărbune activ și α -celuloză iar urmele de solvent sunt îndepărtate prin distilare la 50°C sub vid obținându-se în final o puritate a produsului de 99,9% , confirmată prin analiză gaz-cromatografică.

Prin procedeul conform invenției rezultă următoarele avantaje :

- se realizează o purificare ridicată a glicerinei de peste 99%, obținându-se economii energetice
- se evită distilarea în vid înaintat
- etapele procesului se realizează ușor
- consumurile de materii prime și energetice sunt minime

Se dau în continuare 2 (două) exemple de realizare a procedurii conform invenției.

Exemplul 1 .

La 2,000 kg glicerină brută rezultată în urma reacției de transesterificare a uleiului de rapiță de obținere a biodieselului , se adaugă la temperatura mediului sub agitare mecanică într-un vas de 50 litri prevăzut cu sistem de încălzire la 30°C , un amestec de 25,3 kg de alcool etilic / acetona (1,7 kg / 23,5 kg) și 0,235 kg sulfat de aluminiu. Amestecul este agitat timp de 30 minute. După aceea se vor separa două faze : faza superioară organică ce conține acetona și faza inferioară ce conține impuritățile anorganice și organice. Faza superioară este separată prin decantare și supusă filtrării pe cărbune activ și α -celuloză iar urmele de solvent sunt îndepărtate prin distilare la 50°C sub vid obținându-se în final o puritate a produsului de 99,9% , confirmată prin analiză gaz-cromatografică.

Exemplul 2 .

La 3,500 kg glicerină brută rezultată în urma reacției de transesterificare a uleiului de rapiță de obținere a biodieselului , se adaugă la temperatura mediului sub agitare mecanică într-un vas de 50 litri prevăzut cu sistem de încălzire la 40°C , un amestec de 7,5 acetona și 0,175 kg sulfat de aluminiu. Amestecul este agitat timp de 50 minute. După aceea se vor separa două faze : faza superioară organică ce conține acetona și faza inferioară ce conține impuritățile anorganice și organice. Faza superioară este separată prin decantare și supusă filtrării pe cărbune activ și α -celuloză iar urmele de solvent sunt îndepărtate prin distilare la 50°C sub vid obținându-se în final o puritate a produsului de 99,95% , confirmată prin analiză gaz-cromatografică.

12

Revendicările invenției :

1. Purificarea glicerinei rezultate ca sub-produs la fabricarea esterilor metilici ai acizilor grași (biodiesel), **caracterizat prin aceea că**, soluția de glicerină impură se amestecă prin agitare mecanică cu un amestec format dintr-un compus hidroxilic și/sau compus carbonilic (raport glicerină/compus hidroxilic și/sau compus carbonilic 1:1.....1:30) și un agent de floclare (polielectrolit de tip sulfat de aluminiu , aluminat de sodiu, silicat de sodiu dar nu exclusiv) în raport solvent organic: agent de floclare 1000:1.....2000:1 la o temperatură cuprinsă să între 20....50°C , timp de 10.....60 minute. Prin acest procedeu glicerina inițială este separată în partea superioară de partea anorganică care nu este solubilă în faza organică. Apoi glicerina solubilizată în faza organică este îndepărtată de restul impurităților prin filtrare pe cărbune activ și α -celuloză.

Impuritățile (organice și/sau anorganice) sunt reținute în faza solidă de tip polielectrolit care se separă la baza inferioară în cursul agitării.

2. Procedeu conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea că** , compusul hidroxilic se alege dintre un compus organic ($C_1 - C_{15}$) care are în molecula lor grupa hidroxil (- OH) ca alcool metilic , alcool etilic , 1 – propanol , 2- propanol , 1-butanol , 2- butanol , alcool terț-butilic etc.
3. Procedeu conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea că** , compusul carbonilic se alege dintr-un compus organic ($C_1 - C_{10}$) care are în moleculă gruparea funcțională $>C=O$ (gruparea carbonil) ca metanal , etanal , propanal , butanal , propanonă (acetonă) , butanonă , ciclohexanonă , metil-ciclohexanonă , ciclopentanonă , metil-izobutil-cetonă etc.
4. Procedeu conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea că** , agentul de floclare (polielectrolit de tip sulfat de aluminiu , aluminat de sodiu, silicat de sodiu dar nu exclusiv) este în raport gravimetric solvent organic: agent de floclare 1000:1.....2000:1
5. Procedeu conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea că** , procedeul integrat de purificare al glicerinei are loc o temperatură cuprinsă să între 20....50°C , timp de 10.....60 minute.