



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2023 00367**

(22) Data de depozit: **11/07/2023**

(41) Data publicării cererii:  
**29/11/2023** BOPI nr. **11/2023**

(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) **ADITIVI PENTRU MOTORINE AUTO**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui aditiv pentru motorine auto. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: reacția de eterificare dintre glicerină și 2-amino-etanol sub agitare mecanică timp de 20 min la 600 rpm, în prezență de catalizator acid de tip Amberlit 15 la temperatura mediului, sub azot, încălzire la 65°C timp de 4...8 h cu agitare la 600 rpm, alimentarea amestecului la echilibru într-o coloană de distilare reactivă, la presiunea de 4 bari și temperatura

zonei de reacție de 55...65°C, la un raport de recirculare mai mic de 1, rezultând cu o conversie a glicerinei de 91,6% produs final de tip eter-amino de glicerină cu puritate de 98% care se utilizează în procent volumetric de 0,01...1% ca aditiv antipoluare pentru realizarea motorinei auto aditivate.

Revendicări: 5



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	2023 0367
Data depozit .....	11-07-2023

15

## DESCRIERE

Invenția se referă la aditivi de tip eteri ( mono , di sau tri- glicerin – oxi-amino -eter ) rezultați în urma reacției de eterificare dintre glicerină și amino-alcooli având o grupare funcțională de tip hidroxi (-OH) cât și o grupă de tip amino ( -NH<sub>2</sub> , - NHR sau NR<sub>2</sub> ) utilizând distilarea reactivă.

Aditivarea motorinelor auto în diverse scopuri reprezintă un procedeu aplicat pe scară largă.

Sinteza acestor aditivi trebuie să se desfășoare în mod foarte selectiv.

Utilizarea unor compuși individuali ca aditivi pentru motorine ( WO 2016 / 120830 ) prezintă dezavantajul obținerii acestora cu consumuri mari de materiale , energetice și de manoperă ridicate, creșterea coroziunii motorinelor aditivate datorită concentrațiilor ridicate ale acestora în motorine.

Este cunoscut că , în scopul reducerii emisiilor poluante din atmosferă cu efect de gaze de seră, este absolut necesar ca combustibilii ( biocombustibilii ) să fie aditivați.

Procedeele cunoscute din stadiul tehnicii nu sunt pe deplin satisfăcătoare în privința purității produsului finit , a consumului de energie

Problema tehnică , pe care o rezolvă invenția de față , elimină dezavantajele menționate prin aceea că în prima fază constă în obținerea unor aditivi de tip eteri ( mono , di sau tri- glicerin – oxi-amino -eter ) rezultați în urma reacției de eterificare dintre glicerină și amino-alcooli având o grupare funcțională de tip hidroxi (-OH) cât și o grupă de tip amino ( -NH<sub>2</sub> , - NHR sau NR<sub>2</sub> ) utilizând distilarea reactivă , utilizând un catalizator acide de tip Amberlit 15 ( forma puternic acidă ).

Glicerina poate fi purificată prin distilare , purificare cu cărbune activ , prin purificare cu schimbători de ioni , dezodorizare cu vapori de apă , prin purificare cu pământuri pentru decolorare sau o combinație între aceste metode.

Este cunoscut procedeu de distilare reactivă care a fost propus prima dată în 1910 iar prima aplicație comercială a fost în 1980.

Pentru a se obține o conversie a glicerinei , practic completă , în tehnică se folosesc coloane de distilare reactivă. Acestea sunt coloane care conțin corpuri de separare , respectiv , un sistem de site și catalizatori pe corpuri de separare sau integrați în alte echipamente sau sisteme de site. În aceste coloane are loc simultan reacția glicerinei cu amino-alcoolul , pentru a forma eterii respectivi și separarea produselor prin distilare. Deosebit de indicată este folosirea acestor coloane pentru amestecul la echilibru, în scopul obținerii unor conversii foarte ridicate .

Prin acest proces integrat de separare și reacție , se obține o bună selectivitate prin deplasarea limitelor echilibrului chimic , accelerarea reacției , reducerea co-produșilor , depășirea limitărilor azeotropice. Coloana de distilare reactivă în general este umplută cu zeoliți de tip β. Dar rezultate mult mai bune au fost realizate cu Amberlist 15 ca umplutură. Aceasta se usucă 24 de ore înainte de utilizare la 383 K.

Principalele caracteristici ale rășinii puternic acide Amberlist 15 sunt următoarele :

- Capacitate schimb ionic ( meq H<sup>+</sup> /kg ) = 5,0
- Suprafață ( m<sup>2</sup>/g ) = 900
- Diametrul porilor ( nm ) = 1000
- Volumul porilor ( cm<sup>3</sup>/g ) = 1.82

Invenția prezintă următoarele avantaje :

- eterii-amino de glicerină au o solubilitate foarte scăzută în apă comparativ cu mono-alchil-eterii ;
- reducerea gradului de aditivare al motorinelor auto comparativ cu alți aditivi și implicit reducerea prețului motorinelor aditivate ;
- aditivul antipoluant pentru motorinele auto se realizează cu materii prime uzuale ;
- nu ridică probleme deosebite de obținere , manipulare și/sau depozitare ;
- procedeul este simplu , fiabil și cu productivitate mare ;
- consumurile de materiale , energie și manoperă sunt reduse ;
- numărul utilajelor este redus , iar acestea nu ridică probleme constructive ;

Obiectul prezentei invenții îl reprezintă obținerea de aditivi de tip eteri ( mono , di sau tri- glicerin – oxi-amino -eter ) rezultați în urma reacției de eterificare dintre glicerină și amino-alcooli având o grupare funcțională de tip hidroxi (-OH) cât și o grupă de tip amino ( -NH<sub>2</sub> , - NHR sau NR<sub>2</sub> ) utilizând distilarea reactivă. S-a constatat că , la conversia catalizată acid dintre glicerină și amino-alcoolul într-o coloană de distilare reactivă , se poate obține o conversie de glicerină totală de peste 99,9% ce nu conține nici un fel de impurități dacă se mențin condiții de reacții specifice , care sunt caracterizate prin raport de recirculare , temperatură și presiune. Raportul de recirculare se definește ca raportul ( în volum sau greutate ) dintre fluxul de recirculare din coloană și fluxul de distilat evacuat.

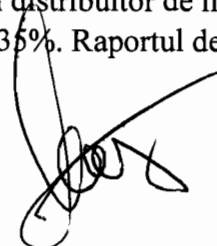
La raporturi de recirculare și temperaturi reduse în pachete de catalizator , se obține o conversie mai bună și nu invers. Reducerea raportului de recirculare conduce la o economie de abur semnificativă , care conduce la un necesar de energie scăzut al procesului , conform invenției.

Conform invenției , conversias glicerinei cu amino-alcoolul respectiv se execută în două faze. Prima treaptă cuprinde reacția glicerinei cu amino-alcoolul până la stabilirea echilibrului termodinamic . În această fază avem între 84-96% conversie de glicerină. Catalizatorul fie este integrat într-un pachet , de exemplu KataMax sau MultiPack. Zona de deasupra pachetului de catalizator constă din 10 până la 15 talere teoretice. Zona de separare situată mai jos de catalizator propriu-zis , cuprinde 20 până la 30 talere teoretice.

În continuare se dă un exemplu de realizare a unui produs de tip eter.

### Exemplul 1

96 ml glicerină ( 99,5% ) și 596 ml 2-amino-etanol ( 99,5% ) ( 1:4 vol./vol) se amestecă prin agitare mecanică 20 minute ( 600 rpm ) într-un balon de sticlă cu 4 găuri. Apoi se adaugă 1,025 g Amberlit 15 la temperatura mediului. Soluția este presurizată cu azot pentru a preveni vaporizarea soluțiilor lichide. Apoi lichidele sunt încălzite la 338 K ( 65°C ) timp de 4-8 ore cu agitare la 600 rpm. Apoi amestecul este supus unei distilări reactive. Coloana reactivă este folosită la presiunea la presiunea de 4 bari , temperaturi în pachetul KATAMAX cu câte un distribuitor de lichid de 65,5°C, 65,2°C și 64,4°C, aceeași sarcină hidraulică în pachetul catalitic de 35%. Raportul de flux este redus la 0,9.



Rezultă o conversie a glicerinei de 91,6% a glicerinei , obținându-se tri-eter-glicerol-oxo-2-amino , puritate 98% , determinată prin gaz-cromatografie ( GC7890 , FID , He , HP-INNOWAX 30m , coloană 40-240°C 300°C injector , 150°C detector , 10 °C/min ).

Produsul rezultat este utilizat pentru realizarea unei motorine aditivate cu o concentrație de 0,01-1% aditiv ( vol/vol ).



**REVENDICĂRI**

1. Aditivii obținuți conform invenției se referă la eteri ( mono , di sau tri- glicerin – oxo-amino -eter ) rezultați în urma reacției de eterificare dintre glicerină și amino-alcooli având o grupare funcțională de tip hidroxi (-OH) cât și o grupă de tip amino (-NH<sub>2</sub> , - NHR sau NR<sub>2</sub> ) utilizând distilarea reactivă , **caracterizați prin aceea că** în prima etapă , glicerina reacționează cu un amino-alcool în prezența unui catalizator acid de tip ( Amberlit 15 , forma puternic acidă ) pentru a forma un amestec la echilibru , iar în faza a doua , amestecul la echilibru este alimentat într-o coloană de distilare reactivă , într-un domeniu de presiune de max.5 bari și într-un domeniu de temperatură al zonei de reacție de 55-65°C , la un raport de recirculare mai mic de 1.
2. În faza a doua , conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea că** amestecul la echilibru este alimentat într-o coloană de distilare reactivă , cu un raport de recirculare mai mic de 1.
3. Aditivii obținuți conform revendicării 1 , **caracterizați prin aceea că** temperatura în zona de reacție se află într-un domeniu de 55-65°C .
4. Aditivii obținuți conform revendicării 1 , **caracterizați prin aceea că** presiunea este în domeniul de max. 5 bari.
5. Utilizarea aditivilor obținuți , conform revendicării 1 , **caracterizat prin aceea că** acești aditivi pot fi utilizați în calitate de component pentru motorine auto.

