



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102009901730420
Data Deposito	08/05/2009
Data Pubblicazione	08/11/2010

Classifiche IPC

Titolo

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI ETERI DELLA GLICERINA

Descrizione dell' invenzione dal titolo: Processo per la produzione di eteri della glicerina

Titolare: EUROCHEM Engineering Srl con sede in Italia, domicilio elettivo: via Codogno 5, 20139 Milano

Inventori: Di Serio Martino, Santacesaria Elio, Tesser Riccardo

DESCRIZIONE

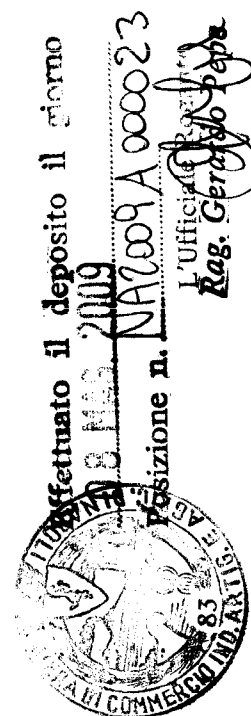
Campo dell'invenzione

L'invenzione riguarda un nuovo processo per la produzione di glicerol-terbutileteri (GTBE) ottenuti per reazione della glicerina con l'isobutene, utilizzando un catalizzatore eterogeneo. Questi prodotti sono utilizzati come additivi per carburanti. I prodotti desiderati in uscita dal reattore sono recuperati mediante una colonna di estrazione dove si utilizza come solvente il carburante da additivare.

Arte nota

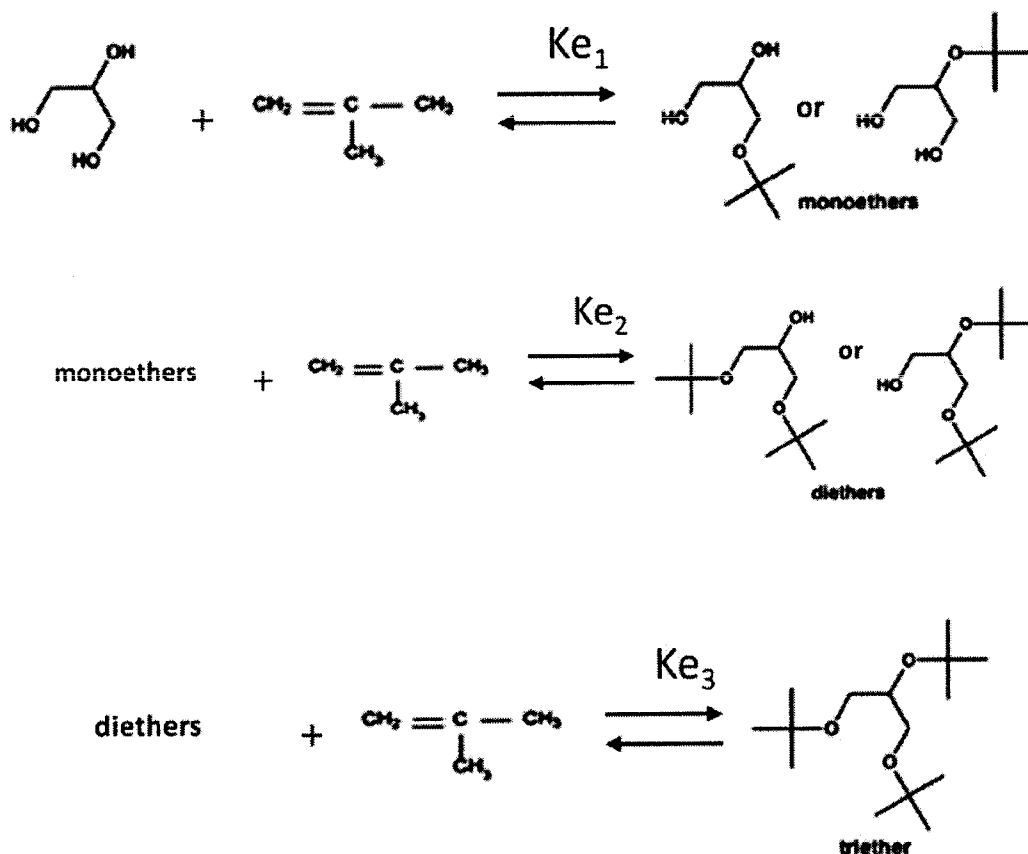
La crescente disponibilità di glicerina in conseguenza dell'aumento nella produzione di biodiesel (di cui la glicerina è un co-prodotto) sta dando luogo ad un rapida saturazione del mercato e, di conseguenza, un grande interesse è ora rivolto allo sviluppo di usi alternativi della glicerina. La glicerina può essere fatta reagire con isobutene per produrre i glicerol-ter-butyl eteri (GTBE) che possono essere utilizzati come additivi per il gasolio e il biodiesel (Jaecker-Voirol et al., 2008, Oil & Gas Sci. and Tech., 63, 395-404) o agenti antidetonanti per la benzina (Behr e Obendorf, 2003, Eng. Life Sci., 2, 185-189).

La reazione è effettuata a 60-100 ° C con isobutene in eccesso (da 2:1 a 4:1 isobutene / glicerolo rapporto molare) sotto moderata pressione 15-20 bar, per avere isobutene in fase liquida. Si tratta di un sistema multi-fase complesso: l'isobutene è insolubile nella fase glicerica, ma un'unica fase si può formare durante la reazione in quanto l'isobutene è molto solubile nei glicerol-di e tri -terbutil eteri, che sono prodotti della reazione.

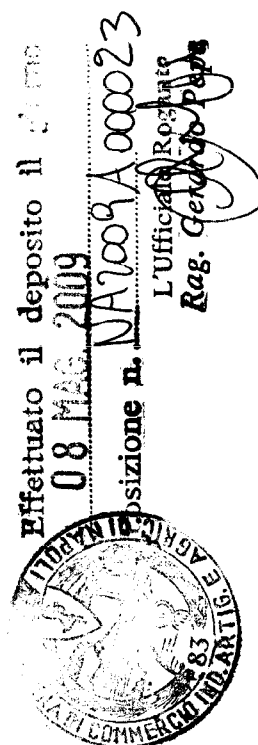


EuroChem Engineering S.r.l.
P. IVA: 05891750969
Via Codogno n. 5
20139 - Milano

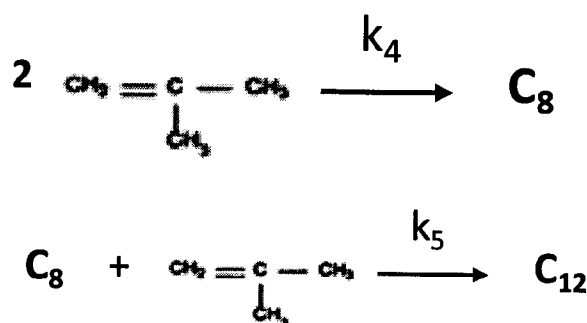
La cinetica delle reazioni è stata studiata in presenza di catalizzatori acidi (Behr e Obendorf, 2003; Klepáčová et al., 2005, Appl. Catal. A: Gen., 294, 141-147.; Kairen e Klaus, 2006, Appl. Catal. A: Gen., 306, 128-133). I migliori risultati per i catalizzatori eterogenei sono stati raggiunti con una resina acida commerciale a scambio ionico (Amberlyst 15), mentre il catalizzatore omogeneo migliore è risultato l'acido p-toluensolfonico. (Klepáčová et al. 2007, App. Catal. A: Gen., 328, 1-13). Il problema principale nella produzione dei GTBE è che il prodotto è una miscela di diverse molecole (vedi reazioni 1-3):



I prodotti target sono i glicerol-di-terbutil-eteri (dieteri), in quanto i monoeteri sono poco solubili nei carburanti, mentre il trietere ha un contenuto più elevato di isobutene che è un componente di origine petrolifera (Jaeger-Voirol et al. 2008). Inoltre, sono presenti anche reazioni secondarie che riducono il rendimento in eteri con la formazione di idrocarburi C₈ e C₁₂ (oligomeri dell'isobutene, ved. le reazioni 4 e 5).



EuroChem Engineering S.r.l.
P. IVA: 05891750969
Via Codogno n. 5
20139 - Milano

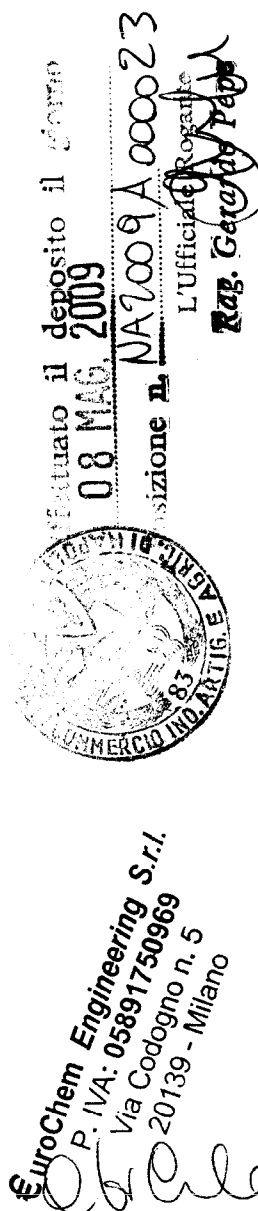


Quindi, nella produzione di GTBE il primo passo è quello di ottimizzare le condizioni di sintesi, ma un aspetto molto importante è l'ottimizzazione della procedura di purificazione.

Fino ad oggi, nella letteratura tecnica sono presenti due processi, il processo ARCO (US Patent 5,476,971) e il processo proposto da Bhern e Obendorf (2003). In entrambi i processi l'acido p-toluensolfonico è stato utilizzato come catalizzatore.

Nel processo ARCO si ha una conversione parziale della glicerina in modo da avere la presenza di due fasi in uscita dal reattore. La fase inferiore (contenente glicerina non reagita, il catalizzatore e un'alta concentrazione di monoeteri) viene riciclata alla reazione, dopo separazione. L'isobutene è rimosso dalla fase superiore mediante un flash e la fase liquida residua contenente gli eteri viene lavata con acqua per rimuovere i monoeteri e le tracce di glicerina e catalizzatore residue. Nell'acqua di lavaggio è presente un'elevata quantità di monoetere (0.8 Kg ogni 1Kg di GTBE prodotto). Oltre a basse rese questo processo comporta un'elevata produzione di acque reflue (1.8 Kg di acque reflue per 1 Kg di GTBE prodotto).

Nel processo proposto da Bhern e Obendorf (2003) si raggiungono elevate conversioni della glicerina. L'isobutene è alimentato direttamente al reattore, mentre il glicerolo è alimentato prima ad un estrattore (5 piatti teorici), per estrarre dalla miscela di reazione in uscita dal reattore il catalizzatore e i monoeteri. La fase glicerica viene quindi



riciclata al reattore, mentre il raffinato viene inviato ad una unità flash per recuperare l'isobutene residuo che è riciclato al reattore. Il prodotto liquido del flash è inviato ad una colonna di rettifica che lavora sotto vuoto (40 piatti teorici, rapporto di riflusso 1,5, 500 Pa) per ottenere in testa una miscela di GTBE con una concentrazione elevata di di e trieteri. E' necessario eseguire la rettifica sotto vuoto al fine di avere in colonna temperature non elevate e bassi tempi di residenza per evitare la scissione degli eteri a causa della presenza di tracce di catalizzatore. Il prodotto di fondo della colonna di rettifica (principalmente monoeteri e catalizzatore in tracce) è riciclato al reattore.

Bhern e Obendorf hanno scelto il catalizzatore omogeneo acido p-toluensolfonico per limitare la formazione di oligomeri dell'isobutene che al contrario, si formerebbero quando è utilizzata una resina solfonica come catalizzatore. Ma questa scelta, come abbiamo visto, ha gravi conseguenze sul processo. Infatti deve essere utilizzata una colonna di rettifica sotto vuoto principalmente per eliminare le tracce di catalizzatore dal prodotto finale.

Resta quindi aperta la necessità di trovare un nuovo processo che renda la produzione di GTBE più economica.

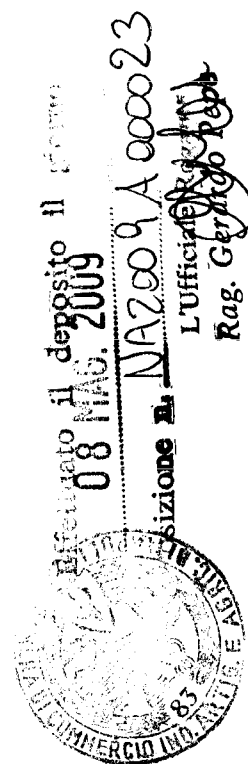
Sommario dell'invenzione

Questa invenzione consiste in un processo per la produzione di eteri (GTBE) utilizzati come additivi per carburanti. Gli eteri sono ottenuti per reazione della glicerina e dell'isobutene con un catalizzatore acido solido ed estratti dalla miscela di reazione finale mediante una colonna di estrazione in cui il solvente di estrazione è il carburante da additivare.

Descrizione della figura

La figura 1 è una rappresentazione dello schema del processo di questa invenzione, utilizzato per la produzione di additivi per carburanti (GTBE) derivanti dalla reazione della glicerina con isobutene

Descrizione dettagliata dell'invenzione



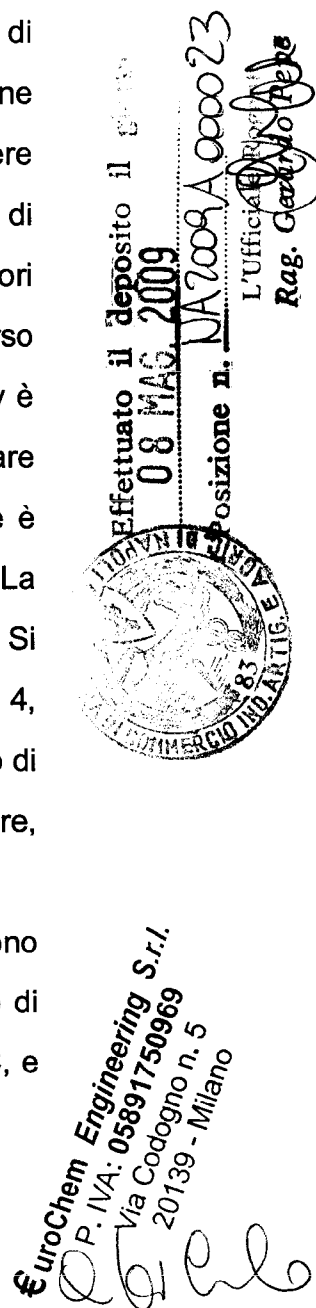
EuroChem Engineering S.r.l.
P. IVA: 05891750969
Via Codogno n. 5
20139 - Milano

Nel processo oggetto di questa invenzione si utilizza un catalizzatore acido eterogeneo. Il catalizzatore può essere ad esempio un ossido acido (per esempio l'acido tungstico), un acido supportato (per esempio, la zirconia tungstata o la zirconia solfatata), un carbone solfatato, una resina scambiatrice acida, secondo le indicazioni provenienti dalla letteratura. Il rapporto peso di catalizzatore/massa di reazione è compreso tra 1×10^{-5} e 1×10^{-1} , preferibilmente tra 1×10^{-3} e 1×10^{-2} .

La descrizione seguente si riferisce al processo riportato in figura 1.

La reazione può essere condotta in batch o in continuo, preferibilmente in continuo. Al reattore [100] i reagenti sono alimentati dalla corrente [108]. I reattori possono essere reattori agitati o tubolari. Nel caso di reattori tubolari il catalizzatore è vincolato all'interno del reattore e ne costituisce il letto impaccato. Oltre al catalizzatore il letto può essere costituito da riempimento inerte di particolare forma allo scopo di migliorare la fluidodinamica all'interno del reattore. Nel caso di reattori agitati il catalizzatore può essere vincolato in cestelli oppure disperso nella fase liquida (reattore slurry). Nel caso di utilizzo di reattori slurry è necessario un sistema di filtrazione in uscita dal reattore per recuperare il catalizzatore e riciclarlo alla reazione. La temperatura di reazione è compresa tra 50 e 180°C, preferibilmente nell'intervallo 80-110°C. La pressione è compresa tra 5 e 50 bar, preferibilmente tra 10-25 atm. Si lavora con un rapporto moli isobutilene/ glicerina compreso tra 0.5 e 4, preferibilmente tra 1 e 2. I tempi di reazione nel caso di reattori batch o di permanenza per reattori continui sono compresi tra 0.5 e 4 ore, preferibilmente tra 1 e 2 ore.

La corrente [109] indica i prodotti in uscita dal reattore che sono alimentati all'unità di Flash [101]. Questa unità lavora in un intervallo di temperatura compreso tra 50 e 200°C, preferibilmente tra 60 e 120°C, e a pressioni comprese tra 0.01 e 2 bar, preferibilmente tra 0.05 e 1 bar.



In uscita dall'unità di Flash [101] si hanno una corrente vapore [114] ed una corrente liquida [110].

La corrente [114] che contiene la maggior parte di isobutene non reagito, gli idrocarburi C8 e C12 e tracce di GTBE generalmente in quantità inferiori a 0.1% in peso, viene inviata ad un'ulteriore unità di separazione Flash [103]. Questa unità lavora in un intervallo di temperature 5-50°C, preferibilmente 10-30°C, e pressioni comprese tra 1 e 5 bar.

La corrente in fase vapore [116] in uscita dall'unità [103] è costituita essenzialmente da isobutene con piccole quantità di idrocarburi C8-C12 (generalmente inferiori al 3%). Questa corrente viene miscelata alla corrente [106] di alimentazione di isobutene, formando la corrente [107] che miscelata con la corrente [105] costituisce la corrente [108] di alimentazione al reattore [100].

La corrente liquida [115] in uscita dall'unità di separazione [103] è costituita da isobutene, idrocarburi C12 e C8, e tracce di glicerina e GTBE. Le tracce di Glicerina e GTBE sono in generale inferiori al 2% in peso. Questa corrente può essere utilizzata come additivo di benzine (è una miscela ad alto potere antidetonante).

La corrente di GTBE grezzo [110] in uscita dall'unità di Flash [101] è costituita principalmente da glicerina non reagita (minore del 20% in peso), GTBE e tracce di idrocarburi (minore del 3%). Questa corrente è alimentata ad una colonna di estrazione [102] che lavora a temperature comprese tra i 5 e 100°C, preferibilmente tra i 15 e i 30°C.

La corrente [111] che è il solvente della colonna di estrazione è costituita dal carburante da additivare, preferibilmente diesel o biodiesel. Il rapporto di alimentazione corrente [111] (carburante)/ corrente [110] (GTBE grezzo) da utilizzare nella colonna di estrazione è compreso tra 5 e 25, preferibilmente tra 8 e 16. Il raffinato (la corrente [113]) in uscita dalla colonna di estrazione, composto essenzialmente da glicerina e monoeteri è unita alla corrente di alimentazione della glicerina [104] per



formare la corrente [105] che miscelata alla corrente [107], costituiscono la corrente di alimentazione [108] al rettore [100]. In uscita dalla colonna di estrazione [102] si ha anche la corrente di estratto [112] costituita dal carburante additivato di GTBE.

EuroChem Engineering S.r.l.
P. IVA: 05891750969
Via Codogno n. 5
20139 - Milano

Obale

Effettuato il deposito il giorno
08 MAG 2009



Posizione n. NA2009A000023
L'Ufficiale Registratore
Rag. *Gerardo Depa*

Rivendicazioni dell' invenzione dal titolo: Processo per la produzione di eteri della glicerina

Titolare: EUROCHEM Engineering Srl con sede in Italia, domicilio elettivo: via Codogno 5, 20139 Milano

Inventori: Di Serio Martino, Santacesaria Elio, Tesser Riccardo

RIVENDICAZIONI

1-Processo semplificato per la produzione di additivi per carburanti costituiti da eteri della glicerina (GTBE) ottenuti per reazione della glicerina e dell'isobutene con un catalizzatore acido solido ed estratti dalla miscela di reazione finale mediante una colonna di estrazione in cui il solvente di estrazione è il carburante da additivare.

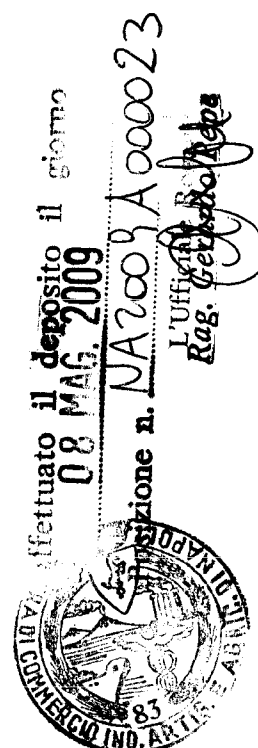
2-Processo secondo quanto indicato nella rivendicazione 1, la corrente in uscita del rettore viene sottoposta ad un'operazione di separazione liquido/vapore, in un intervallo di temperatura compreso tra 50 e 200°C, preferibilmente tra 60 e 120°C, e a pressioni comprese tra 0.01 e 2 bar, preferibilmente tra 0.05 e 1 bar.

3-Processo secondo quanto indicato nelle rivendicazioni 1-2, in cui la corrente in fase vapore in uscita dal separatore viene sottoposta ad un'operazione di separazione liquido/vapore, in un intervallo di temperature 5-50°C, preferibilmente 10-30°C, e pressioni comprese tra 1 e 5 bar.

4-Processo secondo quanto indicato nelle rivendicazioni 1-2 in cui la corrente in fase liquida in uscita dall'unità di separazione è alimentata ad una colonna di estrazione liquido-liquido.

5-Processo secondo quanto indicato nelle rivendicazioni 1 e 3 in cui la corrente in fase vapore in uscita dall'unità di separazione viene ricircolata al reattore.

6- Processo secondo quanto indicato nelle rivendicazioni 1 e 4 dove come solvente di estrazione si utilizza un carburante.



EuroChem Engineering S.r.l.
P. IVA: 05891750969
Via Codogno n. 5
20139 - Milano

ebice

7-Processo secondo quanto indicato nelle rivendicazioni 1,4,6 dove come solvente di estrazione si utilizza biodiesel o diesel o loro miscele.

8-Processo secondo quanto indicato nelle rivendicazione 1,4,6,7 in cui il raffinato viene ricircolato al reattore.

9-L'estratto in uscita dalla colonna di estrazione, costituito da carburante con GTBE , è un prodotto ottenuto secondo quanto indicato nelle rivendicazioni 1-8 caratterizzato da una concentrazione totale di glicerina inferiore a 0.5%, preferibilmente inferiore a 0.2%.

EuroChem Engineering S.r.l.
P. IVA: 05891750969
Via Codogno n. 5
20139 - Milano

Obale



Effettuato il deposito il giorno
08 MAG. 2009

Iscrizione n. **NA2009A000023**

L'Ufficio Brevetti e Marchi
Rag. Gerardo Pepe

Gerardo Pepe

Tav. 1

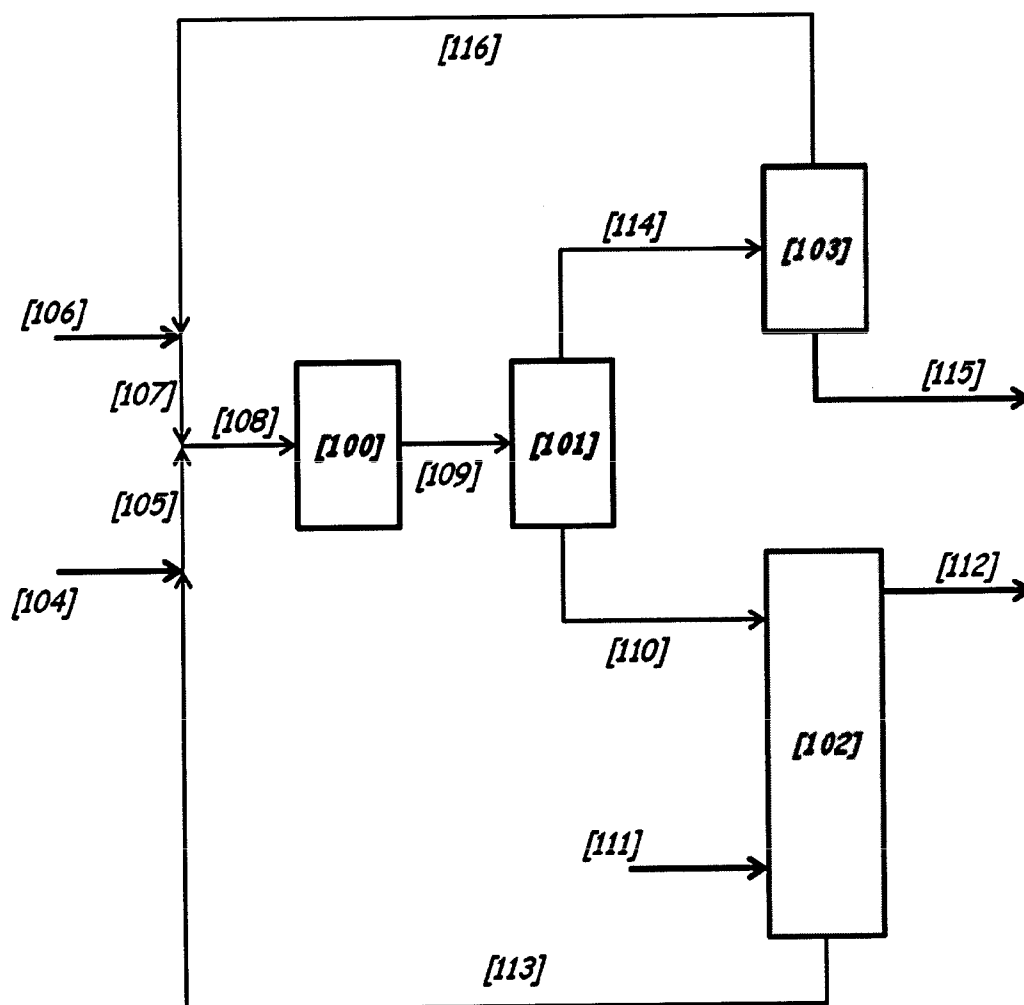


Figura 1



Effettuato il deposito il giorno

08 MAG. 2009

Posizione n.

NA2009A000023

L'Ufficiale Rogante

Rag. Gerardo Pepe

EuroChem Engineering S.r.l.
P. IVA: 05891750969
Via Codogno n. 5
20139 - Milano