



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00953**

(22) Data de depozit: **03/12/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2017** BOPI nr. **5/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2014 BOPI nr. **10/2014**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **PLEȘU VALENTIN, BD. ION MIHALACHE
NR. 62, BL. 40, SC. C, ET. III, AP. 70,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **STEPAN EMIL, BD.TIMIȘOARA NR.49,
BL.Cc 6, SC.A, ET.3, AP.12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IANCU PETRICA, STR. PANDURI NR. 1,
BL. 2E1, ET. III, AP. 10, PLOIEȘTI, PH, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 128997 A2; US 5917059

(54) **PROCEDEU ÎN FLUX CONTINUU DE PREPARARE
A 1,2-O-IZOPROPILIDEN-GLICEROLULUI**

Examinator: **dr. ing. BERCEANU ELISABETA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat,
la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în
termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de
acordare a acesteia

RO 129835 B1

RO 129835 B1

Invenția se referă la un procedeu în flux continuu de preparare a 1,2-O-izopropiliden-glicerolului (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-metanolului). 1,2-O-izopropiliden-glicerolul se utilizează ca solvent ecologic sau ca aditiv pentru carburanți.

Sunt cunoscute numeroase procedee de preparare a 1,2-O-izopropiliden-glicerolului prin condensarea glicerolului cu acetona în prezența unor catalizatori acizi.

Conform unui procedeu, dezvăluit în **US 5917059**, se prepară acetali sau cetali ciclici prin reacția unui poliol, printre care și glicerina, cu o aldehydă sau cetona cu 1...6 atomi de carbon, printre care și acetona, în prezența unui catalizator acid. În timpul procedurii, o parte din aldehydă sau cetona se îndepărtează prin distilare, fiind înlocuită cu aldehydă sau cetona proaspătă, cu un conținut de apă mai mic de 1%. Se utilizează un exces mare, de 2...30 moli aldehydă sau cetona, pentru un mol de poliol. Conform exemplului unic de realizare al invenției, se tratează glicerina cu acetona la un raport molar de 1:4, în prezența acidului *p*-toluensulfonic monohidrat. Amestecul se refluxează 30 min, după care se îndepărtează, prin distilare, acetona și apa de reacție. Se menține nivelul de lichid constant în reactor, prin alimentare continuă cu acetona, timp de 12 h. La final, se îndepărtează acetona, prin distilare, obținându-se cetalul cu un randament de 99,5%.

Procedul prezintă dezavantaje legate de consumul foarte ridicat de acetona, care, după îndepărtare din distilare, conține apa de reacție, iar deshidratarea acestuia presupune consumuri energetice foarte mari.

Un alt procedeu, dezvăluit în **FR 2866654**, se referă la prepararea a două clase de biocarburanți din uleiuri vegetale. Inițial, s-a preparat biodiesel prin transesterificarea trigliceridelor acizilor grași, iar glicerina brută rezultată ca produs secundar s-a valorificat la prepararea de acetali/cetali. Astfel, glicerina brută a fost tratată cu acetona la un raport molar de 1:1,2 într-un reactor cu pat fix, format din catalizator de tip Amberlyst 15. Reacția s-a desfășurat la temperatura 80°C și presiunea de 5 bar. După 30 min, se depresurizează brusc reactorul și se îndepărtează excesul de acetona și apa de reacție. Masa de reacție a fost transvazată în al doilea reactor, identic cu primul, alimentat cu acetona la un raport masic acetona:efluent din primul reactor de 50:100. Reacția s-a desfășurat în aceleași condiții ca în primul reactor. S-a obținut un produs solubil în biodiesel la raportul biodiesel:acetal = 87:13.

Procedul prezintă dezavantaje legate de necesitatea unor investiții costisitoare, datorită efectuării reacțiilor la presiuni supraatmosferice (5 bar).

Din cererea de brevet **RO 128997 A2**, se cunoaște un procedeu de obținere a acetalilor și cetalilor glicerinei. Procedul conform invenției constă din reacția de condensare a glicerinei cu aldehyde și cetone, în care glicerina se tratează cu un catalizator heterogen, constând din oxizi micști sulfatați, calcinat în prealabil, în proporție de 1,05...1,5% în greutate față de glicerina, după care, timp de 5...60 min, se dozează aldehyda sau cetona, se introduce un solvent organic, care formează amestec azeotropic heterogen cu apa, masa de reacție se încălzește până la începerea distilării amestecului azeotrop; după 45...240 min, reacția este terminată, catalizatorul se separă prin filtrare, din filtrat se îndepărtează solventul și excesul de aldehydă sau cetona, prin distilare la presiune atmosferică și la vid, rezultând acetal sau cetal al glicerinei, care poate fi utilizat ca atare sau se poate purifica prin distilare la vid, în vederea utilizării ca aditiv/component pentru biocarburanți și carburanți clasici, de natură petrochimică, sau ca solvent ecologic.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în prepararea în flux continuu a 1,2-O-izopropiliden-glicerolului, în vederea utilizării ca solvent ecologic sau aditiv pentru biocarburanți.

RO 129835 B1

Astfel, invenția redă un procedeu de preparare în flux continuu a 1,2-O-izopropiliden-glicerolului, în care se introduc, în reactoarele de condensare **R1** și **R2**, rășina schimbătoare de ioni puternic acidă, de tip PUROLITE CT 175, și un amestec inițial, format din 1,2-O-izopropiliden-glicerol și acetonă, în raport volumetric de 7:3, până când apare lichid în lanterna **L** de pe prea-plinul reactorului **R2**, se pornește agitarea și încălzirea cu abur în mantalele celor două reactoare **R1** și **R2**, se reglează debitul de agent termic din mantaua reactorului **R1**, astfel încât să se mențină temperatura în vârful coloanei **CR1** la valoarea de $57 \pm 0,2^\circ\text{C}$, se reglează rația de reflux la valoarea de 3:1, se reglează debitul de agent termic din mantaua reactorului **R2**, astfel încât să se mențină temperatura în vârful coloanei **CR2** la valoarea de $56,7 \pm 0,2^\circ\text{C}$, se reglează rația de reflux la valoarea de 3:1, se introduce, cu ajutorul pompei dozatoare **PD1**, acetona în instalație până la completare, când apare lichid în lanterna **L** de pe racordul de prea-plin al reactorului **R2**, se pornesc simultan pompele dozatoare **PD1** și **PD2**, care introduc continuu în reactorul **R1** acetona și, respectiv, glicerina, în raport stoechiometric, vaporii de apă rezultați din reacția glicerinei cu acetona, împreună cu vaporii de acetonă, intră în coloana de rectificare **CR1**, apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după condensare, se reintroduce în reactorul **R1**, masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de circa 3 h, trece din reactorul **R1**, prin racordul de prea-plin al acestuia, în reactorul **R2**, vaporii de apă rezultați din reacție, împreună cu vaporii de acetonă, intră în coloana de rectificare **CR2**, apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după condensare, se reintroduce în reactorul **R2**, masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de circa 3 h, trece în cădere liberă din reactorul **R2**, prin racordul de prea-plin al acestuia, în coloana de rectificare **CR3**, unde se separă vaporii de acetonă de izopropiliden-glicerolul brut, condensul de acetonă se introduce în reactorul **R2**, izopropiliden-glicerolul brut este evacuat pe la partea inferioară a coloanei **CR3**, urmând a fi utilizat ca atare, deoarece are o concentrație $> 95\%$, sau după o purificare suplimentară prin distilare, când reziduul rezultat se recirculă în proces.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- conducerea procedurii în flux continuu conferă siguranță în exploatare, productivitate sporită, posibilitatea automatizării operațiilor, minimizarea pierderilor de materii prime, materiale și de energie, cu implicații pozitive asupra protecției mediului înconjurător și o calitate constantă a produsului;
- asigură consumuri energetice reduse, prin conducerea operațiilor tehnologice la presiune atmosferică, temperaturi mai mici de 60°C , și vehicularea unui exces mic de acetonă;
- nu necesită investiții costisitoare, datorită lucrului la presiune atmosferică și la temperaturi relativ scăzute.

În figură, se prezintă schema flux a procedurii de preparare a 1,2-O-izopropiliden-glicerolului, a cărei descriere se realizează în cadrul exemplului următor.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției:

Exemplu

Se introduc, prin gurile de vizitare, câte 40 kg rășină schimbătoare de ioni, puternic acidă, de tip PUROLITE CT 175, în reactoarele de condensare **R1** și **R2**, fiecare având o capacitate de 3 m^3 . Se introduc, în fiecare dintre reactoarele **R1** și **R2**, circa 3 m^3 dintr-un amestec inițial, format din 1,2-O-izopropiliden-glicerol și acetonă, în raport volumetric de 7:3 (până când apare lichid în lanterna **L** de pe prea-plinul reactorului **R2**). Se pornește agitarea și încălzirea cu abur în mantalele celor două reactoare **R1** și **R2**. Se reglează debitul de agent termic (abur) în mantaua reactorului **R1**, astfel încât să se mențină temperatura în vârful

RO 129835 B1

1 coloanei **TR1** = $57 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, și debitul **QR2** = 200 ± 20 l/h. Se reglează rația de reflux **QR1:QR2**
2 = 3:1. Se reglează debitul de agent termic (abur) în mantaua reactorului **R2**, astfel încât să se
3 mențină temperatura în vârful coloanei **TR2** = $56,7 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Se reglează rația de reflux
4 **QR3:QR4** = 3:1. Se introduce, cu ajutorul pompei dozatoare **PD1**, acetona în instalație, până
5 la completare (când apare lichid în lanterna **L** de pe racordul de prea-plin al reactorului **R2**). Se
6 pornesc simultan pompele dozatoare **PD1** și **PD2**, care introduc, în reactorul **R1**, acetona, cu
7 un debit de 502 l/h (396,6 kg/h), respectiv, glicerina, cu un debit de 498 l/h (627,5 kg/h). Vaporii
8 de apă rezultați din reacția glicerinei cu acetona, împreună cu vaporii de acetonă, intră în
9 coloana de rectificare **CR1**. Apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după con-
10 densare, se reintroduce în reactorul **R1**. Masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de
11 circa 3 h, trece din reactorul **R1**, prin racordul de prea-plin al acestuia, în reactorul **R2**. Vaporii
12 de apă rezultați din reacție, împreună cu vaporii de acetonă, intră în coloana de rectificare **CR2**.
13 Apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după condensare, se reintroduce în
14 reactorul **R2**. Masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de circa 3 h, trece în cădere
15 liberă din reactorul **R2**, prin racordul de prea-plin al acestuia, în coloana de rectificare **CR3**,
16 unde se separă vaporii de acetonă de izopropiliden-glicerolul brut. Condensul de acetonă se
17 introduce în reactorul **R2**. Racordurile de prea-plin ale reactoarelor **R1** și **R2** sunt prevăzute cu
18 site, care împiedică ieșirea catalizatorului. Izopropiliden-glicerolul brut, cu un debit de circa 840
19 l/h, este evacuat pe la partea inferioară a coloanei **CR3**. Produsul brut se poate utiliza ca atare,
20 având o concentrație > 95%, sau se poate purifica prin distilare (p.f. = $188...189^{\circ}\text{C}/760$ mm Hg).
21 Reziduul de la distilare este în cantitate redusă și se poate recircula în proces.

RO 129835 B1

Revendicare

1

Procedeu în flux continuu de preparare a 1,2-O-izopropiliden-glicerolului prin condensarea acetonei cu glicerol în cataliză acidă, **caracterizat prin aceea că** se introduc, în reactoarele de condensare (**R1** și **R2**), rășina schimbătoare de ioni, puternic acidă, și un amestec inițial, format din 1,2-O-izopropiliden-glicerol și acetonă, în raport volumetric de 7:3, până când apare lichid în lanterna (**L**) de pe prea-plinul unui reactor **R2**, se pornește agitarea și încălzirea cu abur în mantalele celor două reactoare (**R1** și **R2**), se reglează debitul de agent termic din mantaua unui reactor (**R1**), astfel încât să se mențină temperatura în vârful unei coloane (**CR1**) la valoarea de $57 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, se reglează rația de reflux la valoarea de 3:1, se reglează debitul de agent termic din mantaua celui alt reactor (**R2**), astfel încât să se mențină temperatura în vârful altei coloane (**CR2**) la valoarea de $56,7 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, se reglează rația de reflux la valoarea de 3:1, se introduce, cu ajutorul unei pompe dozatoare (**PD1**), acetona în instalație până la completare, când apare lichid în lanterna (**L**) de pe racordul de prea-plin al unui reactor (**R2**), se pornesc simultan pompele dozatoare (**PD1** și **PD2**), care introduc continuu, într-un reactor (**R1**), acetonă și, respectiv, glicerină, în raport stoechiometric, vaporii de apă rezultați din reacția glicerinei cu acetona, împreună cu vaporii de acetonă, intră într-o coloană de rectificare (**CR1**), apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după condensare, se reintroduce în reactor (**R1**), masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de circa 3 h, trece dintr-un reactor (**R1**), prin racordul de prea-plin al acestuia, în celălalt reactor (**R2**), vaporii de apă rezultați din reacție, împreună cu vaporii de acetonă, intră în coloana de rectificare (**CR2**), apa se separă, la partea inferioară, de acetonă, care, după condensare, se reintroduce în reactor (**R2**), masa de reacție, după un timp mediu de staționare, de circa 3 h, trece în cădere liberă din reactor (**R2**), prin racordul de prea-plin al acestuia, în coloana de rectificare (**CR3**), unde se separă vaporii de acetonă de izopropiliden-glicerolul brut, condensul de acetonă se introduce în reactor (**R2**), izopropiliden-glicerolul brut este evacuat pe la partea inferioară a unei coloane (**CR3**), urmând a fi utilizat ca atare, deoarece are o concentrație > 95%, sau după o purificare suplimentară prin distilare, când reziduul rezultat se recirculă în procedeu.

