



(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 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

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**).Procedeu 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**). Procedeu 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 .

Procedeu 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 pretratamente , 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.

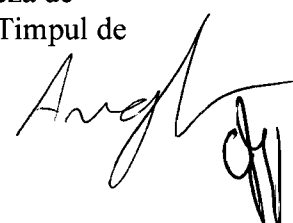
Într-un balon de reacție cu trei găuri , prevăzut cu agitare , termometru și refrigerent descendent se introduc 276 g glicerină brută .Aceasta este încălzită la 130°C și agitată la 250 rpm timp de 1 oră , barbotând prin aceasta azot gazos. Apoi este răcită la 80-100°C și apoi se introduce 180 g uree 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 flacără (FID) folosind ca etalon intern tetractilen-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 pretratamente , 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%

