



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244 273

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 12 84
(21) PV 9267-84

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 27/26,
C 07 C 27/02,
C 07 C 31/02,
B 01 J 1/04,
B 01 D 15/04

(40) Zveřejněno 17 09 85
(45) Vydáno 01 05 88

(75)
Autor vynálezu

KUNČICKÝ JIŘÍ ing. CSc., CHOCEŇ;
FLORIAN PETR ing., CHRUDIM;
ČERNÝ OTAKAR ing. CSc., PARDUBICE;
VODIČKA MILOSLAV ing.;
VOLHEJN EMIL ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Způsob rafinace glycerinu

Způsob rafinace glycerinu, vyrobeného hydrolýzou glyceridů mastných kyselin, obsahujícího organické dusikaté nečistoty spočívá v tom, že se surový destilovaný glycerin nechá projít vrstvou silně kyselého katexu, výhodně kopolymeru styrenu s divinylbenzenem, při teplotě 20 - 120 °C. Rafinační účinek se zvýší, jestliže glycerin, přečištěný na kyselém katexu se nechá následně projít vrstvou silně zásaditého anexu.

Vynález se týká odstraňování organických dusíkatých nečistot z glycerinu vyráběného hydrolýzou glyceridů mastných kyselin zachycováním na silně kyselých iontoměničích.

Glycerin se principiálně připravuje buď výhradně syntetickým postupem z propylenu, nebo štěpením přírodních organických materiálů, glyceridů mastných kyselin, které se provádí s primárním cílem získání mýdel, nebo mastných kyselin pro další syntetické účely.

Přes. původní názor, že příprava glycerinu čistě syntetickou cestou plně převládne, udržuje si získávání glycerinu z přírodních materiálů stále svůj význam a pro menší ekonomické jednotky je jediným postupem, neboť příprava syntetického glycerinu je, podle použitého způsobu, buď zdrojem enormního znečištění prostředí, nebo ekonomicky málo rentabilní či ztrátová. Při získávání přírodního glycerinu se postupuje tak, že surovina, za kterou lze pokládat tak zvané spodní louhy (po přípravě mýdel), nebo glycerinové vody (po štěpení tuků) se po předchozí úpravě pH zbaví balastních látek srážením a v parní fázi se kapalný podíl vakuově zahustí tak, že obsahuje zhruba 80 % glycerinu. Při zahušťování se zároveň odstraní i anorganické soli, eventuálně ještě přítomné v roztoku. Získaný surový glycerin se pak ještě vakuově destiluje a případně se může zbavit zabarvení promícháním s 3 - 15 % aktivního uhlí za tepla. Tento nejčastěji, resp. u nás výhradně používaný způsob nezabraňuje tomu, aby se do finálního produktu nedostával jistý podíl dusíkatých látek, vznikajících degradací organických materiálů během zpracování a výsledný produkt tedy není rovnocený svou kvalitou syntetickému glycerinu a nehodí se pro všechny účely.

Podle jiného způsobu se balastní látky mající povahu kyselin, zásad, nebo solí odstraňují před zahuštěním na surový glycerin působením iontoměníčů, t.j. granulovaných polymerů nesoucích silně alkalické, nebo kyselé funkční skupiny. (E. Kreicar, A. Kopecký, Chem. prům. 11/36, 660, 1961). Způsob se u nás neujal, pravděpodobně pro své vysoké nároky na pracnost, nutnost časté regenerace iontoměníčových loží a s tím související vytváření velkého množství odpadních vod.

Nyní bylo nalezeno, že organické dusíkaté látky, které lze detekovat po tenkovrstvé chromatografii např. ninhydinem, mají vyhraněně alkalickou povahu a lze je tedy odstranit působením iontoměníčů s kyselými funkčními skupinami, katexů. Dále bylo překvapivě nalezeno, že migrační schopnost alkalických nečistot je tak velká, že se dobře odstraňují i z výsoce koncentrovaných glycerinových roztoků (nad 80 %). To má pak ten praktický význam, že rafinaci lze provést až s finálním destilátem, kde jiné alkalické látky nejsou přítomné, takže kapacita iontoměníče vztažena na množství zpracovaného glycerinu je velká, což snižuje nároky na regeneraci a odstraňuje další, výše jmenované negativní okolnosti. Zároveň, jak bylo dále zjištěno, se glycerin i odbarví, což odstraňuje nutnost případného odbarvování působením aktivního uhlí.

Způsob rafinace glycerinu, vyrobeného hydrolýzou glyceridů mastných kyselin, obsahujícího organické dusíkaté nečistoty, založený na tomto poznatku, je předmětem tohoto vynálezu. Spočívá v tom, že se surový destilovaný glycerin nechá projít vrstvou silně kyselého iontoměníče, katexu, založeného na makroretikulárním polymeru, výhodně kopolymeru styrenu a divinylbenzenu, jehož výměnnými skupinami jsou skupiny sulfonové, při teplotě 20 - 120 °C, nejlépe při 40 - 80 °C. Glycerin se nechá vrstvou procházet až do vypotřebování účinnosti náplně, což se zjistí analytickou zkouškou.

Účinek rafinačního postupu se dále zvýší, jestliže se produkt rafinace následně nechá projít vrstvou zásaditého anexu. Tím se odstraní stopová kyselost, kterou vykazuje rafinovaný

glycerin přečištěný pouze působením kyselého katexu i cizí zápachy, rovněž znehodnocující produkt.

Glycerin vyšší kvality má použití především v kosmetice, farmácii a při přípravě výměštin.

Způsob dle vynálezu je blíže popsán v následujících příkladech:

Příklad 1

K rafinaci byl použit silně kyselý katex, založený na makroretikulárním kopolymeru styren-divinylbenzen, jehož jedinými výměnnými skupinami jsou sulfonové skupiny na aromatickém jádře, obchodního názvu Ostion KSP. Jeho objemová kapacita byla 2,2 mval/ml. Před vlastním použitím byl několikrát přecyklován t.j. střídavě převeden do H^+ a Na^+ cyklu jak je to u této pracovní techniky zvykem. Na iontoměnič se tedy střídavě působilo zředěným roztokem kyseliny chlorovodíkové ($c = 2 \text{ mol.l}^{-1}$) a hydroxidu sodného ($c = 2 \text{ mol.l}^{-1}$), přičemž zbytky kyselého, resp. alkalického činidla byly před změnou činidla důkladně odstraněny promytím destilovanou vodou. V posledním kroku předúpravy byl iontoměnič převeden do H^+ cyklu. Suspenze takto získaného katexu byla vpravena do chromatografické kolony o průměru 13 mm v takovém množství, že usazené částice iontoměniče vytvořily dělicí sloupec o výšce 9 cm. Po odkapání přebytečné vody po hladinu iontoměniče byla náplň převrstvena technickým glycerinem, který obsahoval dusíkaté látky poskytující na chromatogramu stejně intenzivní zabarvení jako 0,9% roztok klišu a byl zabarven výrazně žlutě. Glycerin byl ponechán volně protékat náplní. Ve vytékající kapalině byl sledován index lomu a po jeho ustálení byl jímán čistý glycerin, který obsahoval méně nečistot, než je schopna použitá metoda detekovat t.j. u roztoku standardního klišu 0,05 % hmotnosti ^{nostuich} a byl vodojasně průzračný. Při teplotě $24^\circ C$, hnací síle úměrné 15 cm výšce sloupce glycerinu nad vrstvou iontoměniče protékal glycerin zařízením ustálenou rychlostí 3,2 g/h. Pokus byl ukončen po zpracování 600 g glycerinu, přičemž u posledních podílů produktu nebyla pozorována žádná známka klesající kvality.

Po hodnocení kvality glycerinu bylo postupováno takto: 5 ml zkoumaného glycerinu bylo nanášeno na střed chromatografické desky Silufol UV 254 spolu se stejným množstvím standardu, jímž byl roztok křehu v glycerinu o koncentracích 1; 0,5; 0,1 a 0,05 %. Chromatogram byl vyvinut směsí isopropylalkoholu, pyridinu a vody v poměru 3 : 2 : 1. Po vyjmutí a vysušení byl chromatogram pak postříkán 0,3% roztokem ninhydrinu v ethylalkoholu a vyvolán zahřátím na teplotu 110 °C po dobu tří minut. Srovnáním s intenzitou zabarvení roztoků standardní látky byl určen relativní obsah dusíkatých nečistot. Zpřesnění koncentrace nečistot bylo pak provedeno s užší škálou standardů, např. v rozmezí 0,5 až 1,0 %.

Příklad 2

Pokus uvedený v příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že dělicí sloupec iontoměniče i sloupec glycerinu nad ním byly temperovány pláštěm, v němž cirkulovala voda z termostatu na teplotu 50 °C. Průměrná rychlost průtoku glycerinu při této teplotě byla 23 g/h. První stopy zabarvení produktu, které bylo ovšem mnohem nevýraznější než u suroviny se objevily po průtoku 630 g glycerinu. Toto množství určuje tedy pro dané podmínky kapacitu iontoměniče.

Příklad 3

Vyčerpaná náplň iontoměniče z příkladu 2 byla nejdříve zbavena glycerinu promytím vodou a pak regenerována. Regenerace bylo docíleno promícháním náplně se 40 ml roztoku hydroxidu sodného ($c = 2 \text{ mol.l}^{-1}$) při teplotě 95 °C, odstraněním roztoku louhu filtrací a důkladným promytím destilovanou vodou přímo na filtru a opětovným převedením do H^+ cyklu dvojnásobným promícháním se 40 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové ($c = 2 \text{ mol.l}^{-1}$), filtrací a vymytím stop kyseliny destilovanou vodou.

S takto regenerovanou náplní iontoměniče byl opakován pokus popsáný v příkladu 2. Rychlost průtoku glycerinu náplní zůstala nezměněna, do objevení se prvních stop zabarvení bylo vyčištěno 620 g glycerinu.

Příklad 4

244 273

Byl opakován pokus popsáný v příkladě 2 s tím rozdílem, že zařízení bylo temperováno na teplotu 80 °C. Vždy po zpozorování prvního zabarvení u vytékajícího produktu byl pokus přerušen a náplň byla regenerována tak, jak je to popsáno v příkladu 3. Bylo přitom dosaženo těchto výsledků:

náplň	rychlost toku glycerinu		kapacita náplně
	/	g/h	(g)
původní		67	620
I. regenerace		67	540
II. regenerace		66	510
III. regenerace		66	490

Příklad 5

Pokus popsáný v příkladu 2 byl opakován s tím rozdílem, že za kolonku s náplní Ostionu KSP byla zařazena další s náplní silně basickeho anexu, založeného na kopolymeru styren-divinylbenzen, obsahujícího dimetylamoniové funkční skupiny, obchodního označení Ostion AD, uvedeného do OH cyklu. Průměr kolonky byl 13 mm, výška náplně iontoměniče 5 cm. Po průchodu glycerinu oběma náplněmi měl produkt stejné vlastnosti jako je popsáno v příkladu 2, nevykazoval však stopovou kyselost (na úrovni $5 \cdot 10^{-4}$ val/kg) jako tomu bylo u produktů upravených jen průchodem přes kyselý iontoměnič a byl rovněž zbaven cizího zápachu, který se objevil po průchodu glycerinu jen přes kyselý iontoměnič.

Příklad 6

Pokus popsáný v příkladu 2 byl opakován s tím rozdílem, že plášť kolonky s iontoměničem byl temperován silikonovým olejem během vytěsňování vody na 90 °C a po zaplnění kolonky glycerinem až na 120 °C. Prvních 300 ml proteklých náplní kolonky bylo vodojasných a neobsahovalo cizí látky detekovatelné tenkovrstvou chromatografií.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

244 273

1. Způsob rafinace glycerinu vyrobeného hydrolýzou glyceridů mastných kyselin obsahujícího organické dusíkaté nečistoty za použití iontoměniče vyznačený tím, že se surový destilovaný glycerin nechá projít vrstvou silně kyselého iontoměniče, katexu, založeného na makroretikulárním polymeru, výhodně kopolyměru, styrenu a divinylbenzenu, jehož výměnnými skupinami jsou skupiny sulfonové při teplotě 20 - 120 °C.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že glycerin přečištěný na kyselém iontoměniči, katexu, se nechá následně projít vrstvou zásaditého iontoměniče, anexu.