



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

206 005
(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 07 06 79
(21) PV 3909 - 79

(51) Int. Cl. ³ C 07 C 43/11

(40) Zverejnené 29 08 80
(45) Vydané 01 10 83

(75)
Autor vynálezu

MISTRÍK EDMUND JURAJ prof. ing. CSc., NOVÁKY,
MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY,
KOUDELKA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA,
RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA,
ŠINGLIAR MICHAL doc. ing. CSc., PRIEVIDZA,
PETRUS TIBOR ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby alkylglykoléterov

Vynález rieši spôsob výroby alkylglykoléterov regulovanou oxyetyláciou alifatických alkoholov, čím sa získava výsledný produkt s požadovaným obsahom jednotlivých glykolových éterov.

Spôsob výroby alkylglykoléterov obecného vzorca $R-O-[CH_2-CH_2-O]_x-H$, kde R je alkyl s 1 až 6 atómami uhlíka a x má hodnotu 1 až 6 spočíva v tom, že zloženie produktu oxyetylácie alkoholov sa reguluje časovou a/alebo priestorovou zmenou teploty reakčnej zmesi a/alebo množstvom pridávaného katalyzátora v množstve 30 až 1000 mg.dm⁻³, alkoholu a/alebo množstvom privádzanej aspoň jednej zložky reakčnej zmesi oxyetylácie v pomere hmotovom ku nastrekovaným surovinám, alkoholu a/alebo etylénoxidu od 0,1 až 8 dielov a z reakčného produktu sa odstráni katalyzátor zachytávaním na iónomeničoch a/alebo oddestilovaním reakčného produktu.

Vynález rieši spôsob výroby alkylglykoléterov regulovanou oxyetyláciou alifatických alkoholov, čím sa získava výsledný produkt s požadovaným obsahom jednotlivých glykolových éterov.

Oxyetylácia alkoholov etylénoxidom je známa reakcia, ktorá sa priemyselne využíva na výrobu najmä kvalitných rozpúšťadiel a zložiek pre výrobu brzdoých kvapalín, a to takmer od čias zavedenia priemyselnej výroby etylénoxidu /BIOS Final Report No 1618; franco. pat. 610 282; nemecké pat. 605 973 a 735 418; britské pat. 467 228, 781 765 a 938 356/.

Alkaliicky katalyzovaná oxyetylácia alkoholov etylénoxidom je vzhľadom na etylénoxid reakciou 1. poriadku. Je ireverzibilnou bimolekulovou reakciou s mechanizmom SN 2. Týmto mechanizmom riadi sa tiež tvorba diglykolalkyléterov a vyšších glykolalkyléterov.

Pri nekatalyzovanej syntéze glykolových éterov dosahuje sa vysoká selektivita na monoglykolalkyléter pri celkovo nízkej reakčnej rýchlosti. Diglykolalkylétery a vyššie, ako aj iné vedľajšie produkty vznikajú len v malej miere. Rýchlosť oxyetylácie sa zvyšuje pri použití katalyzátorov.

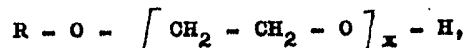
Najbežnejšie sa používajú pri oxyetylácii ako katalyzátory kyslo alebo alkaliicky reagujúce látky, napr. alkaliické hydroxidy, uhličitany a organické zásady. Ako katalyzátory oxyetylácie dajú sa použiť aj napr. fluorid hlinitý, chlorid antimonitý, zeolity, prírodné alebo syntetické hlinitokremičitany.

Teplota a tlak pri oxyetylácii alkoholov sú závislé [Lebedev N.N., Kozlov V.M.: Kinetika i kataliz 7, 455 (1966); franco. pat. 2 232 320; USA pat. 3 972 948] od druhu použitého alkoholu, pričom vyššie alkoholy vyžadujú vyššie teploty a nižší tlak a naopak, nižšie alkoholy sa oxyetylujú pri nižších teplotách a vyšších tlakoch. Optimálne teploty pri oxyetylácii sú 160 až 210 °C a tlak 3 až 4 MPa. Alkohol je v reakčnej zmesi vždy v nadbytku 2 až 15 hmot. dielov a jeho množstvo ovplyvňuje v značnej miere vznik diglykol- a vyšších glykolalkyléterov. Tvorbu di- a polyglykolalkyléterov je možné ovplyvniť aj vracaním vyššie vrúcich ostatkov, spolu s katalyzátorom do syntézy.

Oxyetylácia alkoholov môže sa uskutočňovať pretržitým násadovým spôsobom alebo kontinuálnym spôsobom vo vežovitých alebo hadových reaktoroch, pričom hadové reaktory sú výhodné, najmä pre svoju malú nádrž z bezpečnostného hľadiska. Z hľadiska bezpečnostného a ďalšieho spracovania reakčného produktu je žiadúce, aby etylénoxid prakticky úplne zreagoval. Obsah etylénoxidu v produkte sa obvykle kontroluje chemickou analýzou, spektrálnou analýzou, najmä pomocou infračervenej absorpčnej spektroskopie.

Nevýhodou známych postupov oxyetylácie alkoholov je však obtiažnosť regulácie zloženia reakčného produktu a priebežná kontrola zreagovania etylénoxidu, čím sa výrobnosť znižuje, ako aj bezpečnosť ohodu výrobných jednotky.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby alkylglykoléterov obečného vzorca



kde R je alkyl s 1 až 6 atómami uhlíka a x má hodnotu 1 až 6, adiabatickou a/alebo izotermickou oxyetyláciou alkoholov s 1 až 6 atómami uhlíka pri teplote 60 až 250 °C a tlaku 0,05 až 6 MPa v prítomnosti alkalicky reagujúceho katalyzátora, s výhodou zlúčenín alkalických prvkov alebo organických zásad, uskutočňuje tak, že zloženie produktu oxyetylácie alkoholov sa reguluje, s výhodou automaticky, časovou a/alebo priestorovou zmenou teploty reakčnej zmesi a/alebo množstvom pridávaného katalyzátora v množstve 30 až 1 000 mg.dm⁻³, s výhodou 200 až 400 mg.dm⁻³, alkoholu a/alebo množstvom privádzanej aspoň jednej zložky reakčnej zmesi oxyetylácie, s výhodou monoglykolalkyléteru, v pomere hmotovom ku nastrekovaným surovinám, alkoholu a/alebo etylénoxidu od 0,1 až 8 dielov a z reakčného produktu sa odstráni katalyzátor zachytávaním na iónomeničoch a/alebo oddestilovaním reakčného produktu známym spôsobom.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je rovnomernosť ohodu výrobného zariadenia, najmä reaktora, bezpečná regulácia exotermnej oxyetylácie, a tým aj prevádzková spoľahlivosť. Z hľadiska výroby sa dosahuje vysoká selektivita oxyetylácie s možnosťou značnej flexibility výroby podľa potrieb jednotlivých glykolových éterov. Oddelovanie katalyzátora podľa tohto vynálezu dovoľuje vyrábať glykolové étery bez energetickej náročného delenia zmesi glykolových éterov, priamo použitelných z hľadiska ďalších výrobkov.

Podmienky procesu u spôsobu prípravy alkylglykoléterov sa automaticky upravujú na základe chromatografickej analýzy reakčného produktu, s výhodou počítačom s použitím kinetického modelu procesu.

Podľa tohto vynálezu sa alkylglykolétery pripravujú oxyetyláciou alifatických alkoholov, ako metanolu, etylalkoholu, n-propylalkoholu, izopropylalkoholu, n-butylalkoholu, izobutylalkoholu, prípadne pentanolov a hexanolov. Reakcia oxyetylácie môže sa viesť adiabaticky, s využívaním reakčného tepla na ohrev reakčnej zmesi na reakčnú teplotu, prípadne izotermicky s využívaním odvádzaného reakčného tepla, alebo kombináciou oboch spôsobov. Z hľadiska ekonomického je dôležité optimálne využívanie surovín, alkoholov a etylénoxidu na prípravu požadovaného sortimentu glykolových éterov. Zloženie reakčného produktu sa upravuje podľa tohto vynálezu úpravou reakčných podmienok, s výhodou automaticky. U pretržitého postupu sa podľa programu v presne určenom časovom slede reguluje teplota reakčnej zmesi. U kontinuálnej oxyetylácie sa programovaná úprava teploty vykonáva po dĺžke reaktora, prípadne reakčného systému, napr. v predohreve a výmenníkoch tepla. Podobne sa upravuje zloženie

reakčnej zmesi výsledného produktu koncentráciou alkalicky reagujúceho katalyzátora od 30 mg až 1 000 mg.dm⁻³ do reakcie privádzaného alkoholu, t.j. čerstvého a regenerovaného alkoholu. Ako alkalický katalyzátor je vhodné použiť alkalické látky v reakčnej zmesi dobre rozpustné, alebo dobre emulgovateľné, ako napr. alkalické hydroxidy, hydroxidy alkalických zemín, alkoholáty alkalických kovov, alkaliceľulóza a pod. Vhodné sú tiež alkalické katalyzátory na báze organických zásad, prípadne ich solí. Menej vhodné je použitie uhličitánov a hydrouhličitánov alkalických kovov.

Z hľadiska sortimentu výroby a optimálneho využitia zariadenia je veľmi dôležitá regulácia prívodu niektorých zložiek do reakčnej zmesi, ako napr. alkoholov, mono-, diglykolalkyléterov. Na základe chromatografickej analýzy určené zloženie produktu sa spätne jednoduchou reguláciou alebo automatickou, zvlášť pomocou počítača, koriguje na predpísané zloženie, s využitím matematického modelu sústavy diferenciálnych rovníc, napr.

$$\frac{dx_1}{dt} = -C_0 x_1 (K_1 x_2 + K_2 x_3 + K_3 x_4 + K_4 x_5)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -K_1 C_0 x_1 x_2$$

$$\frac{dx_3}{dt} = C_0 x_1 (K_1 x_2 + K_2 x_3)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = C_0 x_1 (K_2 x_3 - K_3 x_4)$$

$$\frac{dx_5}{dt} = C_0 x_1 (K_3 x_4 - K_4 x_5)$$

$$\frac{dx_6}{dt} = K_4 C_0 x_1 x_5$$

v ktorých x_1 znamená etylénoxid, x_2 alkohol C_1 až C_6 , x_3 alkylglykoléter, x_4 alkyl-diglykoléter, x_5 alkyltriglykoléter, x_6 alkylpolyglykolétery, C_0 počiatočná koncentrácia alkálie, všetky počítané v mólových koncentráciách. Podobne je možné použiť aj napr. mocninové kinetické rovnice pre celkovú konverziu etylénoxidu tvaru

$$X = 1 - e^{-a} \cdot \frac{W}{F}$$

resp. pre konverziu na jednotlivé glykolové étery

$$X = 1 - e^{-a_1} \cdot \frac{W}{F} + a_2 \cdot \left(\frac{W}{F}\right)^2$$

kde X je konverzia v hmotových zlomkoch, W je objem reaktora v dm³ a F je nástriek v min⁻¹.

Produkt oxyetylácie sa spravidla frakcionuje, čím sa oddelí nezreagovaný alkohol, monoglykol-, diglykol- a triglykolalkylétery, prípadne aj polyglykolalkylétery

208 005

a odstráni sa tiež alkalický katalyzátor. Výhodnejšie je alkalický katalyzátor za -
 ohytiť na iónomeniči, napr. na báze sulfónovaného kopolyméru divinylbenzénu so sty-
 rénom alebo sulfónovaných polyolefínov, čo dovoľí bezprostredne aplikovať produkt
 oxyetylácie po oddestilovaní alkoholu. Pri výbere iónomeničov, resp. katiónmeničov,
 je treba vyberať druhy, ktoré sú odolné účinkom reakčného prostredia alebo aspoň
 príliš v tomto nenapučiavajú. Frakcionáciou získané glykolové étery sa podľa požia-
 davky na skladbu produkcie glykolových éterov spravidla automaticky vracajú do pro-
 cesu.

Výhody výroby glykolových éterov podľa tohto vynálezu a niektoré podrobnosti
 spôsobu ukazujú príklady, ktoré však neobmedzujú a nevyčerpávajú všetky možnosti
 spôsobu podľa tohto vynálezu.

Príklad 1

Príprava butylglykoléterov sa uskutoční kontinuálnou oxyetyláciou n-butanolu
 etylénoxidom pri 3,9 MPa a 201 °C na výstupe reaktora. Teploty sektorov reaktora
 sa dajú regulovať na konštantnú hodnotu a časť sektorov pracuje adiabaticky. Poža-
 duje sa, aby v reakčnej zmesi bol pomer monoglykolbutyléteru, diglykolbutyléteru
 a triglykolbutyléteru 1 : 0,35 : 0,15 pri úplnej konverzii etylénoxidu. Pomer etylén-
 oxidu je na vstupe 1 : 7.

Po ručnom nastavení reakčných podmienok a adiabatického ohodu 40 % obj. a iso-
 termickom ohode 60 % reaktora sa analyzuje reakčný produkt kontinuálne chromatografiou
 plyn - kvapalina za týchto podmienok: kolóna dĺžky 1,2 m a vnútorného priemeru 3 mm
 so stacionárnou fázou, vytvorenou z 10 % hmot. zakotvenej fázy, pozostávajúcej z ní-
 kemolekulového polyetylénu ako vedľajšieho produktu z výroby nízkohustetného polyetylé-
 nu o dynamickej viskozite 87,8 Pa.s pri 80 °C a priemernej molekulovej hmotnosti 1979
 na Chromosorbe W zrnienia 80/100 ek ako nosiči. Teplota kolóny je 200 °C, splynovača
 200 °C a plameňoionizačného detektora 300 °C. Prietok nosného plynu je 29 cm³.min⁻¹.
 Súčasne sa meria výstupný tlak reakčnej zmesi pri výstupe z reakčného systému, ktoré-
 ho hodnotu je žiadúce udržiavať na minimálnej hladine vzhľadom na úplné zreagovanie
 etylénoxidu.

Na malom procesnom počítači HP 9830 s použitím kinetického modelu, ktorý zahrňo-
 val hlavné premenné parametre procesu ako priestorovú rýchlosť, teplotný profil v reak-
 tore, pridávané množstvo alkalického katalyzátora, hydroxidu sodného, podiel recirkulo-
 vaného alkoholu, sa nastaví požadované zloženie produktu. Chod pokusného poloprevádzačo-
 vého zariadenia, riadeného počítačom a proporcionálne integrálno-derivačnými regulá-
 tormi sa ustáli. Do reakčnej zmesi sa privádza 285 mg.l⁻¹ butanolu, hydroxidu sodného,
 čas ekvivalentnej objemovej rýchlosti sa ustáli na 14,2 min. Nezreagovaný oddelený
 butanol sa kontinuálne vracia do procesu. Produkt obsahuje 17,0 % hmot. monoglykol-

butyléteru, 5,8 % hmot. diglykolbutyléteru, 2,4 % hmot. butyléteru, čo zodpovedá požadovanému pomeru jednotlivých zložiek produktu.

Surový produkt sa nechá pretiecť cez iónomenič Wofatit KSB pri špecifickom zaťažení $1,5 \text{ h}^{-1}$. Z produktu sa oddestiluje nezreagovaný butanol. Získaná zmes butylglykoléterov obsahuje pod $1,2 \text{ mg.l}^{-1}$ hydroxidu sodného a môže sa preto priamo aplikovať, napr. ako rozpúšťadlo, bez ďalšieho spracovania.

Príklad 2

Postupom ako v príklade 1 sa robí kontinuálna oxyetylácia etylalkoholu etylén-oxidom pri 181°C na výstupe z reaktora a $4,5 \text{ MPa}$ tlaku v reaktore.

Vyžaduje sa, aby produkty oxyetylácie etanolu, monoetylenglykoletyléter, dietylenglykoletyléter a trietylenglykoletyléter boli pripravované v hmot. pomere $1:0,24:0,06$, pri úplnej konverzii etylénoxidu.

Po ručnom nastavení reakčných podmienok v oxyetylačnom zariadení a analýze produktu chromatografiou plyn - kvapalina, zadání požadovaného zloženia produktu stolnému kalkulátoru HP-51, ktorý má funkciu procesného počítača, ustália sa podmienky oxyetylácie v zariadení takto: reakčná teplota v 64 % objemu reaktora sa ustáli adiabaticky na 184°C , v 36 % objemu je teplota izotermicky regulovaná na $180,1^\circ \text{C}$, regulovaný prívod hydroxidu sodného je 385 mg.dm^{-3} etylalkoholu, pričom sa nezreagovaný etylalkohol vracia do syntéznej zmesi v celkovom hmot. pomere ku etylénoxidu 7:1.

Produkt obsahuje 17,7 % hmot. monoglykol-, 4,3 % hmot. diglykoletyléteru a 1,0 % hmot. triglykoletyléteru, vedľa 0,5 % hmot. tetra- a pentaglykoletyléteru. Surový produkt sa frakcionuje a rektifikuje, čím sa získajú čisté glykoletylétery v požadovanom pomere.

Príklad 3

V polokontinuálnom reaktore sa oxyetyluje zmes etylalkoholu s monoglykoletyléterom. Požaduje sa, aby produkt obsahoval mono-, di- a triglykoletyléter v pomere $1 : 0,16 : 0,01$ hmot. Do reaktora sa periodicky privádza zmes etylénoxidu, etylalkoholu a monoglykoletyléteru v hmot. pomere $1 : 1,04 : 2,05$. Na základe chromatografickej analýzy produktu regulujú sa podmienky oxyetylácie, a to teplota, dávkovanie surovín a pomer do reakcie vracaného monoglykoletyléteru. Reakčná teplota v izotermickom reaktore sa ustáli na $209,5^\circ \text{C}$, pri tlaku $4,05 \text{ MPa}$ a množstvo privádzaných alkálií na $320 \text{ mg NaOH.dm}^{-3}$ etylalkoholu a monoglykoletyléteru. Produkt obsahuje 78,0 % hmot. monoglykoletyléteru, 12,6 % hmot. diglykoletyléteru a 1,1 % hmot. triglykoletyléteru, čo zodpovedá požiadavkám pre spotrebu jednotlivých produktov.

208 005

Bez vracania monoglykoletyléteri obsahuje produkt len 21,4 % monoglykoletyléteri, 1,9 % diglykoletyléteri a 0,1 % triglykoletyléteri.

Surový produkt sa frakcionuje, čím sa izolujú jednotlivé etylglykolétery.

Príklad 4

V kontinuálnom reakčnom systéme ako v príklade 1 sa pripravuje zmes etylglykol-etyléteri izotermickou reakciou etylénoxidu s etanolom. Požadované hodnoty pre regulačné obvody teplôt a prietokov sa nastavujú podľa výstupov z počítača HP 9830 na základe programu, ktorého hlavnou časťou je kinetický model sústavy reakcií:

$$\frac{dx_1}{dt} = -C_0 x_1 (K_1 x_2 + K_2 x_3 + K_3 x_4 + K_4 x_5)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -K_1 C_0 x_1 x_2$$

$$\frac{dx_3}{dt} = C_0 x_1 (K_1 x_2 + K_2 x_3)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = C_0 x_1 (K_2 x_3 - K_3 x_4)$$

$$\frac{dx_5}{dt} = C_0 x_1 (K_3 x_4 - K_4 x_5)$$

$$\frac{dx_6}{dt} = K_4 C_0 x_1 x_5$$

kde x_1 je koncentrácia etylénoxidu, x_2 je koncentrácia etanolu, x_3 koncentrácia monoglykoléteri, x_4 koncentrácia diglykoléteri, x_5 koncentrácia triglykoléteri, x_6 koncentrácia vyšších éteri, všetko v mól.kg^{-1} , C_0 je vstupná koncentrácia NaOH v mól.kg^{-1} , K_1 až K_4 sú rýchlostné konštanty sústavy s Arrheniovou teplotnou závislosťou.

Pri 180 °C a $C_0 = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mól.kg}^{-1}$ sa nástrek etylénoxidu a alkoholu nastavi podľa požiadavky 75 % monoglykoléteri vo vyrobenej zmesi éteri na relatívnych hodnotách

$$G_{\text{Etox}} = 125 \text{ g.h}^{-1}$$

$$G_{\text{EtOH}} = 875 \text{ g.h}^{-1}$$

Reakčný produkt po oddelení stôp nezreagovaného etylénoxidu a zvyšku alkoholu má toto zloženie:

monoetylenglykoletyléter	74,9 % hmot.
dietylenglykoletyléter	18,1 % hmot.
trietylenglykoletyléter	3,5 % hmot.
vyššie étery	3,5 % hmot.

Na počítači sa nastavi požiadavka výroby produktu s obsahom dietylenglykoletyléteri nad 25 % s podmienkou zachovania teploty zmesi a koncentrácie katalyzátora. Na základe týchto údajov sa automaticky vypočítajú a nastaví tieto prietoky surovín:

$$G_{\text{EtOx}} = 153 \text{ g.h}^{-1}$$

$$G_{\text{EtOH}} = 423,5 \text{ g.h}^{-1}$$

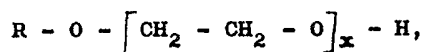
$$G_{\text{monoetylénglykoletyléter}} = 423,5 \text{ g.h}^{-1}$$

Získaná zmes éterov má toto chromatograficky stanovené zloženie:

monoetylénglykoletyléter	59,4 % hmot.
dietylénglykoletyléter	26,1 % hmot.
trietylénglykoletyléter	5,9 % hmot.
vyššie étery	8,6 % hmot.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby alkylglykoléterov obecného vzorca



kde R je alkyl s 1 až 6 atómami uhlíka a x má hodnotu 1 až 6, adiabatickou a/alebo izotermickou oxyetyláciou alkoholov s 1 až 6 atómami uhlíka pri teplote 60 až 250 °C a tlaku 0,05 až 6 MPa v prítomnosti alkalicky reagujúceho katalyzátora, s výhodou zlúčenín alkalických prvkov alebo organických zásad, vyznačujúci sa tým, že zloženie produktu oxyetylácie alkoholov sa reguluje, s výhodou automaticky, časovou a/alebo priestorovou zmenou teploty reakčnej zmesi a/alebo množstvom pridávaného katalyzátora v množstve 30 až 1 000 mg.dm⁻³, s výhodou 200 až 400 mg.dm⁻³, alkoholu a/alebo množstvom prídávanej aspoň jednej zložky reakčnej zmesi oxyetylácie, s výhodou monoglykolalkyléteru, v pomere hmotovom ku nasťrekovaným surovinám, alkoholu a/alebo etylénoxidu od 0,1 až 8 dielov a z reakčného produktu sa odstráni katalyzátor zachytávaním na iónomeničoch a/alebo oddestilovaním reakčného produktu.