

BIBLIOTEKA
2
Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57624

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 1.VIII.1966 (P 115 869)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VII.1969

Kl. 12 o, 5/03

MKP C 07 c 31/22

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Janusz Bereś, mgr inż. Zdzisław Maciejewski, inż. Barbara Gunia, Henryk Cieszyński

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób wydzielania gliceryny o wysokim stopniu czystości z mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej w procesie redukcji aldehydu glicerynowego lub hydroksylacji alkoholu allilowego

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania gliceryny o wysokim stopniu czystości z mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej w procesie redukcji aldehydu glicerynowego lub hydroksylacji alkoholu allilowego, przy czym jako dodatkowy produkt wydziela się również poligliceryny. Sposób ten polega na uprzednim całkowitym usunięciu wody z mieszaniny poreakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem i następnie wyekstrahowaniu gliceryny i poligliceryn z bezwodnego roztworu za pomocą selektywnych rozpuszczalników głównie alkoholi.

Znane metody wydzielania gliceryny i poligliceryn z roztworów po hydroksylacji alkoholu allilowego wodą utlenioną wobec katalizatorów np. kwasu wolframowego, polegają na zateżaniu roztworów poreakcyjnych zawierających około 10% wagowych gliceryny do zawartości 90% wagowych gliceryny, którą następnie rektyfikuje się otrzymując czystą glicerynę. Pozostałość po rektyfikacji stanowi czarną masę o konsystencji gęstej mazi, w której zawarta jest całkowita ilość kwasu wolframowego wprowadzonego do procesu. Ponadto w pozostałości tej znajduje się około 5% gliceryny w stosunku do surówki oraz całkowita ilość poligliceryn będących ubocznymi produktami w procesie wytwarzania gliceryny. Wydajność reakcji procesu hydroksylacji alkoholu allilowego do gliceryny wynosi 85—90% w przeliczeniu na przereagowany alkohol allilowy, zaś wydajność procesu wydzielania

2 gliceryny z surowego roztworu poreakcyjnego z procesu hydroksylacji wynosiła 90%, a znanych metod wydzielania gliceryny powstałej w procesie redukcji aldehydu glicerynowego dotychczas było 5 brak.

Według znanych sposobów katalizator, glicerynę i poligliceryny odzyskuje się z pozostałości metodami fizykochemicznymi. Na przykład kwas wolframowy wydziela się przez wytrącanie go roztworami wapnia i rozcieńczonego roztworu poreakcyjnego.

Po oddzieleniu osadu wolframianu wapnia, zawartą w roztworze glicerynę i poligliceryny wydziela się przez zateżanie i rektyfikację próżniową. Wadą wymienionej metody są trudności związane z przerobem roztworów poreakcyjnych, w związku z ich silnym pienieniem spowodowanym na skutek uprzedniego ich traktowania solami wapnia.

15 Inna znana metoda polega na odzyskiwaniu kwasu wolframowego przez uprzednie spalanie pozostałości otrzymanych po oddzieleniu gliceryny z mieszaniny poreakcyjnej i następnie wydzielaniu H_2WO_4 z popiołu. W metodzie tej traci się całą ilość gliceryny i poligliceryn zawartych w pozostałości porektyfikacyjnej.

20 Celem wynalazku jest zmniejszenie strat gliceryny w procesie wydzielania, dodatkowe odzyskiwanie poligliceryn i poprawienie warunków prowadzenia procesu rektyfikacji przez zmniejszenie 30

ilości produktów smolistych zawartych w surówce przeznaczonej do rektyfikacji.

Według wynalazku wodny roztwór poreakcyjny otrzymany w procesie redukcji aldehydu glicerynowego lub hydroksylacji alkoholu allilowego, zawierający od 5—15% wagowych gliceryny oraz poligliceryny, nieprzereagowany aldehyd glicerynowy lub alkohol allilowy i kwas wolframowy w ilości od 0,1—1,5% wagowych, jak również inne produkty uboczne w ilości 10—20% wagowych w stosunku do gliceryny, poddaje się zateżaniu do zawartości od 70—90% wagowych gliceryny.

Zateżony roztwór pochodzący z metody hydroksylacji alkoholu allilowego zawiera 80—90% wagowych gliceryny, 3—6% wagowych soli mineralnych, w tym 1—5% wagowych kwasu wolframowego oraz 6—10% wagowych innych związków organicznych, których pewną część stanowią poligliceryny.

Zateżony roztwór uzyskany z procesu redukcji aldehydu glicerynowego zawiera 70—80% wagowych gliceryny, 20—30% wagowych innych związków organicznych, w skład których wchodzi między innymi poligliceryny i nieprzereagowany aldehyd glicerynowy, oraz około 1% wagowy soli mineralnych.

Roztwory po zateżeniu poddaje się ekstrakcji w sposób ciągły na ekstraktorach kolumnowych lub mieszalnikowo-odstojnikowych lub w sposób periodyczny, rozpuszczalnikami typu alkoholi, przy czym najkorzystniej ekstrakcja przebiega przy użyciu alkoholu izo-butyłowego, n-butyłowego i izopropylowego, w stosunku 1:1. Stosunek wagowy użytego do ekstrakcji rozpuszczalnika do zateżonej surówki wynosi 0,3—3:1.

Otrzymany ekstrakt zawiera glicerynę oraz niewielkie ilości produktów ubocznych między innymi poligliceryny.

Następnie ekstrakt rafinuje się ługiem sodowym, doprowadzając wartość pH = 8—9 i ogrzewa do wrzenia w ciągu 0,5—1 godziny, po czym dodaje się węgla aktywnego lub ziemi bielącej w ilości 1—2% wagowych w stosunku do masy roztworu. Całość ogrzewa się mieszając w ciągu godziny, a następnie odsącza. Ekstrakt oczyszczony od związków nienasyconych i smolistych poddaje się destylacji w celu oddestylowania rozpuszczalnika w temperaturze 70—100°C, a następnie rektyfikacji próżniowej na kolumnie wyposażonej w 10—15 pól, pod ciśnieniem 10—50 mm Hg z dodatkiem przegrzanej pary wodnej w ilości wagowej do surówki w granicach 0,5—1:1.

Destylat stanowi glicerynę o czystości 99,0%, a wydajność procesu wynosi 95% w stosunku do ilości gliceryny zawartej w surówce do rektyfikacji.

Pozostałość po rektyfikacji zawierająca poligliceryny i resztki gliceryny łączy się z rafinatem uzyskanym z ekstrakcji wyższymi alkoholami.

Ilość rafinatu w stosunku do ekstraktu wynosi 20—30% wagowych. Rafinat ten zawiera niewielkie ilości gliceryny, produkty uboczne wraz z poliglicerynami oraz sole mineralne, głównie katalizator.

W celu odzyskania gliceryny i poligliceryn zawartych w rafinacie poddaje się go ponownie

ekstrakcji niższymi alkoholami takimi jak etanolem lub metanolem.

Otrzymany ekstrakt po oddzieleniu od rafinatu, poddaje się rafinacji i bieleniu, potem oddestylowuje się rozpuszczalnik w temperaturze 64—75°C pod ciśnieniem normalnym w zestawie destylacyjnym do destylacji odpędowej, a następnie prowadzi się rektyfikację w warunkach omówionych powyżej, stosując ciśnienie w granicach 10—15 mm Hg. Uzyskany destylat stanowi mieszaninę zawierającą 80—90% wagowych gliceryny i 10—20% wagowych poligliceryn.

Jest to ciecz lekko żółta o wysokiej lepkości. Rafinat zaś zawiera prawie całkowitą ilość katalizatora, niewielkie ilości alkoholu oraz żywice i smoły.

Po oddestylowaniu alkoholu, jeżeli rafinat pochodzi z surówki po hydroksylacji, pozostałą część smolistą spala się, a następnie z popiołu wydziela się kwas wolframowy na drodze chemicznej. Zaś w przypadku surówki pochodzącej z redukcji aldehydu glicerynowego, który to proces prowadzi się wobec niklu jako katalizatora nierozpuszczającego się w środowisku reakcji, pozostałość po ekstrakcji niższymi alkoholami poddaje się likwidacji na przykład przez spalanie, po uprzednim oddestylowaniu resztek niższego alkoholu (etanolu lub etanolu).

Sposób według wynalazku pozwala na wydzielenie gliceryny o czystości wynoszącej 99,0% z mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej w procesie redukcji aldehydu glicerynowego lub hydroksylacji alkoholu allilowego, z wydajnością 95% wagowych w odniesieniu do zawartości gliceryny w zateżonej surówce. Ponadto metoda ta pozwala na odzyskanie takich ubocznych produktów jak poligliceryny, jak również na odzyskanie katalizatora. Jednocześnie przez eliminację smoły z roztworu poreakcyjnego otrzymanego po ekstrakcji poprawia się warunki prowadzenia procesu rektyfikacji.

Przykład I. Do kolby o pojemności 1500 ml wprowadza się około 280 g surowego zateżonego roztworu pochodzącego z redukcji aldehydu glicerynowego o zawartości 77% gliceryny. Następnie dodaje się do kolby 600 g mieszaniny alkoholu n-butyłowego i propylowego w stosunku 1:1. Roztwór miesza się w temperaturze pokojowej około 45 minut. Po wymieszaniu mieszaninę przelewa się do rozdzielacza, w którym oddziela się warstwę cieczy. Dolną warstwę zawierającą cięższe produkty uboczne kieruje się do następnej ekstrakcji. Alkoholowy roztwór gliceryny (górna warstwa z rozdzielacza) zawierający 20% gliceryny poddaje się rafinacji ługiem sodowym. W tym celu pH roztworu doprowadza się do wartości = 8—9 i ogrzewa przez 1 godzinę w temperaturze 80°C. Podczas ogrzewania roztwór zmienia barwę z jasnożółtej na brunatną. Po zneutralizowaniu dodaje się do roztworu węgla aktywnego i ziemi odbarwiającej w ilości 1% w stosunku do zawartej gliceryny. Całość ogrzewa się w temperaturze 60—70°C w ciągu 0,5 godziny, a następnie sączy. Przesącz o barwie jasnożółtej poddaje się destylacji próżniowej.

Alkohol oddestylowuje się pod ciśnieniem 200

mm Hg. Destylację gliceryny prowadzi się pod ciśnieniem 10 mm Hg z udziałem przegrzanej pary wodnej. Jako destylat otrzymuje się glicerynę o czystości wynoszącej 99%. Wydajność uzyskanej gliceryny wydestylowanej w stosunku do gliceryny zawartej w zateżonym roztworze poreakcyjnym wynosi 93%.

Dolną warstwę z rozdzielacza praktycznie nie zawierającą już gliceryny, poddaje się ekstrakcji etanolem, który pozwala na selektywne wyodrębnienie polikondensatów gliceryny, dwugliceryny i trójgliceryny. Obecność wyżej wymienionych związków potwierdzają chromatogramy bibułowe.

Przykład II. 500 g surowego zateżonego roztworu gliceryny otrzymanego z procesu hydroksylacji alkoholu allilowego o następującym składzie: 88,00% — gliceryny, 7,53% poligliceryny i smół, 4,47% kwasu wolframowego i innych soli mineralnych wprowadza się do rozdzielacza o pojemności 1 l i dodaje się 203 g alkoholu n-butyłowego.

Mieszanie w rozdzielaczu wytrąca się w ciągu 30 minut w temperaturze 20°C i pozostawia do rozwarstwienia się cieczy w rozdzielaczu. Górną warstwę zwaną dalej ekstraktem, stanowi alkoholowy roztwór gliceryny z niewielką ilością poligliceryn. Dolną warstwę, zwaną dalej rafinatem, stanowi roztwór poligliceryn, alkoholu n-butyłowego i resztek gliceryny.

Uzyskano 537,0 g ekstraktu oraz 166,0 g rafinału.

Skład ekstraktu jest następujący:

gliceryna — 63,55% wagowych
n-butanol — 31,80% wagowych
poligliceryny — 4,65% wagowych

Skład rafinału:

gliceryna — 62,0% wagowych
n-butanol — 19,3% wagowych
poligliceryny — 18,7% wagowych

Ekstrakt poddaje się rafinacji za pomocą Na OH. W tym celu ustala się wartość pH roztworu i ogrzewa pod chłodnicą zwrotną w ciągu godziny. Następnie dodaje się węgla aktywnego w ilości 1,5% wagowych w stosunku do masy roztworu i ogrzewa mieszając pod chłodnicą zwrotną w ciągu godziny. Po odsączeniu węgla aktywnego i oddestylowaniu n-butanolu roztwór stanowiący jasno-żółtą lepłą cieć poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem absolutnym wynoszącym 10 mm Hg z udziałem przegrzanej pary wodnej.

Destylat stanowi glicerynę o czystości 99%, a wydajność wynosi 95% w stosunku do zawartości gliceryny w roztworze poddawany destylacji.

Rafinat w analogicznych warunkach jak surowy zateżony roztwór, miesza się w rozdzielaczu z etanolem. Dodaje się do niego 500 g etanolu i po wymieszaniu i rozwarstwieniu się cieczy otrzymuje się 630 g ekstraktu i 36 g rafinału. Górną warstwę to jest ekstrakt drugi stanowi alkoholowy roztwór poligliceryn i gliceryny, a dolną warstwę czyli rafinat drugi stanowi mieszanina soli mineralnych w tym kwasu wolframowego oraz nierozpuszczalnych w alkoholu żywie organicznych i smół.

Skład ekstraktu drugiego:

etanol — 77,76% wagowych
n-butanol — 4,75% wagowych
poligliceryny — 1,59% wagowych
gliceryna — 15,90% wagowych.

Skład rafinału drugiego:

etanol + butanol — 33,35% wagowych
kwas wolframowy + inne sole mineralne — 58,33% wagowych
smoły + żywice — 8,32% wagowych.

Ekstrakt drugi w analogicznych warunkach jak ekstrakt pierwszy poddaje się rafinacji i bieleńiu a potem sączy. Po oddestylowaniu alkoholi z ekstraktu otrzymuje się jasno-żółtą bardzo lepłą cieć, którą poddaje się destylacji próżniowej przy ciśnieniu 1 mm Hg. Uzyskany destylat stanowi roztwór gliceryny i poligliceryn o składzie wynoszącym około 90% gliceryny i 10% poligliceryn w tym głównie α-dwuglicerynę.

Z rafinału drugiego po oddestylowaniu alkoholi etylowego i resztek alkoholu butylowego wydziela się kwas wolframowy w znany sposób.

Przykład III. Roztwór z procesu hydroksylacji jak w przykładzie II wprowadza się do ekstraktora kolumnowego o działaniu ciągłym, o sprawności około 10 stopni (10 półek) i w przeliczeniu na 500 g wprowadzonego roztworu oraz 4000 g n-butanolu uzyskuje się 4.400 g ekstraktu pierwszego, to jest butanolowego roztworu gliceryny o następującym składzie:

gliceryna — 10,0% wagowych
n-butanol — 89,9% wagowych
poligliceryna — 0,1% wagowych.

Rafinatu pierwszego otrzymuje się 100 g o następującym składzie:

gliceryna — 4,0% wagowych
kwas wolframowy + inne sole mineralne — 22,4% wagowych
poligliceryny — 29,2% wagowych
n-butanol — 44,4% wagowych.

Ekstrakt pierwszy poddaje się dalszym operacjom analogicznie jak w przykładzie II, uzyskując podobne wyniki.

Rafinat pierwszy ekstrahuje się etanolem w tej samej kolumnie ekstrakcyjnej zachowując stosunek wagowy etanolu do rafinału jak 10:1.

W wyniku ekstrakcji uzyskano 1053,4 g ekstraktu drugiego o następującym składzie:

gliceryna — 0,38% wagowych
poligliceryny — 2,37% wagowych
n-butanol — 4,20% wagowych
etanol — 93,05% wagowych

i 46,6 g rafinału drugiego o następującym składzie:

etanol — 42,8% wagowych
kwas wolframowy + sole mineralne — 48,2% wagowych
żywice + smoły — 9,0% wagowych.

Z ekstraktu drugiego po oddestylowaniu alkoholi uzyskuje się cieć o składzie:

gliceryna — 13,8% wagowych
poligliceryny — 86,2% wagowych.

Po próżniowej destylacji uzyskuje się frakcję o średnim składzie: gliceryny 20,0% wagowych poligliceryny 80,0% wagowych.

Analiza metodą chromatografii bibułowej wykazuje głównie wśród poligliceryn — dwugliceryny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania gliceryny o wysokim stopniu czystości z mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej w procesie redukcji aldehydu glicerynowego lub hydroksylacji alkoholu allilowego, po zateżeniu do zawartości 70—90% wagowych gliceryny, na drodze ekstrakcji i destylacji próżniowej. **znamienny tym**, że zateżony roztwór poreakcyjny poddaje się ekstrakcji mieszaniną wyższych alkoholi w stosunku 1:1, przy zachowaniu stosunku wagowego rozpuszczalnika do zateżonego roztworu glicerynowego jak 0,3—3:1, następnie otrzymany ekstrakt rafinuje się za pomocą NaOH i oczyszcza węglem aktywnym lub ziemią bielącą, po czym oddestylowu-

je się rozpuszczalnik i na drodze destylacji próżniowej wydziela się czystą glicerynę, natomiast rafinat poddaje się ekstrakcji niższym alkoholem, po czym z ekstraktu po rafinacji za pomocą NaOH oraz bieleniu za pomocą węgla aktywnego lub ziemi bielącej i po oddestylowaniu rozpuszczalnika wydziela się na drodze destylacji próżniowej resztkowe ilości gliceryny i poligliceryn, a z drugiego rafinatu regeneruje się katalizator w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako wyższe alkohole stosuje się najkorzystniej n- i izo-butanol lub mieszaninę n- albo izo-butanolu i propanolu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako niższe alkohole stosuje się alkohol etylowy lub metylowy.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że procesy ekstrakcji prowadzi się metodą ciągłą lub periodyczną.