

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49549

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22. II. 1963 (P100 821)

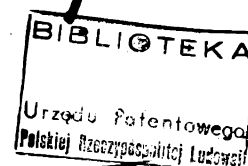
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 26.V.1965

Kl. 6b, 16/02

MKP C 12 d

UKD



Współtwórcy wynalazku: Prof. dr Feliks Polak, dr Jan Ejsymont
Właściciel patentu: Uniwersytet Jagielloński (Katera Technologii Chemicznej), Kraków (Polska)

Sposób otrzymywania gliceryny z cieczy pofermentacyjnych

1 Wiadomo, że przy fermentacji alkoholowej roztworów cukrowych powstają zawsze pewne ilości gliceryny. Ilość gliceryny można zwiększyć prowadząc fermentację na przykład w obecności siarczynu sodowego.

Dotychczas najekonomiczniejszą metodą jest fermentacja roztworu melasu — produktu odpadowego cukrownictwa. Po ukończonej fermentacji odpędza się z roztworu alkohol i aldehyd octowy, a pozostały roztwór podgęszcza się, przy czym wytrącają się sole obecne w roztworze. Celem uzyskania gliceryny poddaje się tak oczyszczony roztwór destylacji z parą wodną pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 180°C. Ze względu na wysoką temperaturę i obecność pozostałych w roztworze soli, ciecz w czasie destylacji przegrzewa się, część gliceryny ulega rozkładowi i otrzymuje się zaledwie połowę całkowitej ilości gliceryny i to w postaci bardzo zanieczyszczonej wymagającej następnie żmudnego i kosztownego oczyszczania.

Inna znana metoda polega na tym, że z zagęszczonej po fermentacji cieczy ekstrahuje się glicerynę rozpuszczalnikami organicznymi nierozpuszczalnymi w wodzie na przykład za pomocą aniliny albo mieszaniny aniliny z alkoholem etylowym, lub propylowym. Z ekstraktu otrzymuje się glicerynę przez wymycie wodą lub przez rozdestylowanie. Niedogodnością tej metody jest to, że do ekstrakcji musi się używać dużych ilości roz-

2 puszczalnika w stosunku do cieczy ekstrahowanej tak, że w otrzymanych ekstraktach stężenie gliceryny jest niskie i tym samym odzielenie rozpuszczalnika od gliceryny jest kosztowne.

5 Sposób według wynalazku usuwa niedogodności znanych dotychczas metod otrzymywania gliceryny z cieczy pofermentacyjnych.

Sposób według wynalazku polega na oddzieleniu gliceryny z cieczy pofermentacyjnych przy pomocy aldehydów względnie ketonów rozpuszczających się w każdym stosunku w wodzie. Najkorzystniej jest zastosować aldehyd octowy jako związek powstający w czasie fermentacji siarczynowej. W środowisku kwaśnym aldehydy względnie ketony tworzą z gliceryną półacetale, acetale względnie ketale, które następnie ekstrahuje się różnymi rozpuszczalnikami organicznymi trudno rozpuszczalnymi w wodzie, na przykład paraldehydem, estrami jak np. octanem etylu, alkoholami jak np. alkoholem izobutylovym, węglowodorami jak np. benzenem, benzyną, chlorowęglowodorami np. trójchloroetylenem. Paraldehyd rozpuszcza się w wodzie w ograniczonej ilości. W temperaturze pokojowej w 100 ml wody rozpuszcza się około 12 g paraldehydu. Rozpuszczony w wodzie paraldehyd w środowisku kwaśnym ulega depolimeryzacji na aldehyd, jednak reakcja depolimeryzacji nie przebiega do końca i w danej temperaturze ustala się stan równowagi między stężeniem aldehydu a paraldehydu. Jeżeli roztwór jest w kon-

takie z fazą paraldehydu to dochodzi się do stanu podwójnej równowagi, a mianowicie: w roztworze wodnym istnieje stan równowagi między reakcją paraldehyd — aldehyd, a w systemie dwufazowym istnieje stan równowagi między paraldehodem rozpuszczonym w wodzie a fazą paraldehydu.

Ekstrakcję powstałych acetałów lub ketali można przeprowadzić w środowisku kwaśnym albo korzystniej po zobojętnieniu. W przypadku ekstrakcji acetałów i alkoholami korzystniej jest zobojętnić roztwór, gdyż acetal wyekstrahowany przez alkohol w fazie alkoholowej reaguje z alkoholem dając acetal odnośnego alkoholu i wolną glicerynę, która z powrotem przechodzi do rafinatu. Po zobojętnieniu powyższy proces nie zachodzi.

Produkty zawierające cukry poddaje się fermentacji alkoholowej, najlepiej w obecności dodatków podnoszących wydajność gliceryny na przykład siarczynu sodowego. Po fermentacji odpędza się alkohol i aldehyd, a powstałą ciecz zadaje wapnem i chlorkiem wapniowym w celu przeprowadzenia siarczynu sodowego w chlorek albo utlenia się siarczyny do siarczanu.

Ciecz podgęszcza się w wyparkach do zawartości gliceryny 15%, przy czym duża część soli obecnych w roztworze wykrystalizowuje. Podgęszczoną ciecz pofermentacyjną zadaje się następnie sposobem według wynalazku aldehydem, względnie paraldehodem octowym w ilości 30 kg na 100 kg cieczy, zakwasza się kwasem solnym względnie siarkowym do wartości $\text{pH} = 1-3$ i pozostawia tak długo w zwykłej lub dla przyspieszenia reakcji podwyższonej do wrzenia temperaturze aż ilość wolnego aldehydu w roztworze nie będzie ulegać zmianie.

Kolejność zadawania cieczy aldehydem i zakwaszania jest dowolna, a do zakwaszania można stosować kwas siarkowy, solny, fosforowy i inne. Paraldehyd octowy w tych warunkach ulega depolimeryzacji na aldehyd, który tworzy z gliceryną acetały. Reakcja depolimeryzacji paraldehydu i reakcja tworzenia się acetałów jest powolna.

Na przykład w temperaturze 20°C przy stężeniu kwasu siarkowego w roztworze wynoszącym około 1%, stan równowagi uzyskuje się po około pięciu dniach, a w temperaturach wyższych na przykład przy wrzeniu roztworu stan równowagi osiągnąć można po paru godzinach.

Tak przygotowany roztwór acetału gliceryny poddaje się bezpośrednio ekstrakcji paraldehodem, względnie po zobojętnieniu ługiem lub węglanem wapnia poddaje się ten roztwór ekstrakcji alkoholem izobutylovym (100 l roztworu na 100 l rozpuszczalnika).

Ekstrakt oprócz gliceryny i wody zawiera tylko znikome ilości barwników, ponieważ rozpuszczalniki stosowane do ekstrakcji jak alkohol izobutylovym, paraldehyd, tróchloroetylen i octan etylu nie ekstrahują zupełnie soli mineralnych, cukrów, aminokwasów i białek, które to związki są obecne w płynach pofermentacyjnych otrzymanych przez sfermentowanie melasu. Jeżeli ekstrakcję prowadzi się po uprzednim zobojętnieniu środowiska — to z ekstraktu po zakwaszeniu kwasem siarko-

wym lub innym kwasem nieorganicznym do wartości $\text{pH} = 1-3$ można oddestylować aldehyd octowy i rozpuszczalnik, gdyż w temperaturze wrzenia zakwaszony roztwór acetału gliceryny ulega rozkładowi na glicerynę i aldehyd octowy. Jeżeli ekstrakcję prowadzi się z roztworów kwaśnych to ekstraktu nie zakwasza się.

Przykład I. Otrzymaną na skutek fermentacji ciecz z której uprzednio oddestylowano alkohol etylowy i aldehyd octowy, oraz usunięto siarczyny sodowy podgęszcza się do zawartości gliceryny około 15%. Do 100 kg tak przygotowanej cieczy dodaje się 30 kg paraldehydu, zakwasza kwasem solnym, siarkowym itp. do wartości $\text{pH} = 1-3$ i pozostawia na 4 dni w temperaturze pokojowej, lub przez 5 godzin w temperaturze wrzenia roztworu (70°C). W tym czasie paraldehyd ulega depolimeryzacji na aldehyd octowy tworzący z gliceryną acetały. Czas pozostawienia roztworu do utworzenia się acetałów gliceryny w temperaturze wyższej określa się w ten sposób, że dokonuje się oznaczenia wolnego aldehydu w roztworze, gdy ustali się stan równowagi dla procesu paraldehyd — aldehyd + gliceryna — acetal gliceryny, zawartość wolnego aldehydu nie ulega zmianie, wówczas roztwór acetału gliceryny poddaje się jednorazowej ekstrakcji taką samą ilością paraldehydu (100 l roztworu poddaje się ekstrakcji 100 l paraldehydu) Ilość wyekstrahowanej gliceryny w formie acetału w temperaturze 20°C wynosi 24% gliceryny obecnej w roztworze. Ekstrakcję można powtarzać tak długo aż praktycznie cała gliceryna w formie acetału ulegnie wyekstrahowaniu. Z ekstraktu oddestylowuje się aldehyd octowy (ekstraktu nie zakwasza się, gdyż ekstrakcję prowadzi się z roztworu kwaśnego), gdyż w temperaturze wrzenia roztworu paraldehyd jak i acetal gliceryny ulegają rozkładowi na aldehyd octowy i glicerynę. Po oddestylowaniu aldehydu octowego uzyskuje się wolną glicerynę.

Przykład II. Roztwór zawierający acetal gliceryny otrzymany jak w przykładzie I zobojętnia się ługiem lub węglanem wapnia do wartości $\text{pH} = 6-7,5$ i poddaje jednorazowej ekstrakcji (100 l roztworu poddaje się ekstrakcji 100 l alkoholu izobutylovym) alkoholem izobutylovym. Ilość wyekstrahowanej w temperaturze 20°C gliceryny w formie acetału wynosi 73% całkowitej ilości gliceryny obecnej w 100 l roztworu poddanego ekstrakcji. Z otrzymanego rafinatu przy powtórnej ekstrakcji nową porcją alkoholu izobutylovym (100 l rafinatu ekstrahuje się 100 l alkoholu izobutylovym) wyekstrahuje się w formie acetału 52% gliceryny pozostałej w 100 l rafinatu poddanego ekstrakcji, a więc po dwóch ekstrakcjach ilość wyekstrahowanej gliceryny wynosi 87% gliceryny obecnej w roztworze na początku.

Ekstrahuje się acetal gliceryny w przeważającej ilości, oraz minimalną ilość wolnej gliceryny. Roztwór acetału można ekstrahować w analogiczny sposób octanem etylu, wtedy ilość wyekstrahowanej gliceryny wynosi 16% lub benzenem albo benzyzną i wtedy ilość wyekstrahowanej gliceryny wynosi 4% oraz tróchloroetylenem (trii) — w tym przypadku ilość wyekstrahowanej gliceryny wynosi

3⁰/. Z ekstraktu po zakwaszeniu otrzymuje się wolną glicerynę postępując jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania gliceryny z cieczy pofermentacyjnych, po ich oczyszczeniu i podgęszczeniu do zawartości gliceryny najkorzystniej wynoszącej 15⁰/, **znamienny tym**, że do cieczy po ich zakwaszeniu do wartości pH = 1—3 dodaje się aldehydów rozpuszczających się w każdym stosunku w wodzie

i pozostawia tak długo w zwykłej temperaturze albo w temperaturze wrzenia, aż ilość wolnego aldehydu nie będzie ulegać zmianie, po czym wytworzony acetal ekstrahuje się ze środowiska paraldehydem lub trójchloroetylenem albo, po uprzednim zobojętnieniu alkoholem izobutylovym lub octanem etylu, a z uzyskanego ekstraktu po zakwaszeniu go kwasem mineralnym do pH = 1—3, w przypadku gdy ekstrakcję prowadzono ze środowiska obojętnego, oddestylowuje się rozpuszczalnik i aldehyd octowy, otrzymując jako pozostałość oczyszczoną glicerynę.