



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.XII.1967 (P 124 037)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.XII.1971

Kl. 12 o, 5/03

MKP C 07 c, 31/22

UKD

Współtwórcy wynalazku: Gerard Bekierz, Irena Szelejewska, Zdzisław Maciejewski, Janusz Bereś, Barbara Gunia

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

Sposób wytwarzania gliceryny

1

Przedmiotem patentu nr 57650 jest sposób wytwarzania gliceryny, który prowadzi się na drodze kilkustopniowej reakcji alkoholu allilowego z wodą utlenioną, przy początkowym stężeniu wody utlenionej w środowisku reakcyjnym wynoszącym 4—5% wagowych oraz przy zachowaniu co najmniej dwukrotnego nadmiaru alkoholu allilowego w stosunku do wody utlenionej, w temperaturze 40—100°C w obecności kwasu wolframowego jako katalizatora.

Reakcji poddaje się 30% wodę utlenioną z 70% alkoholem allilowym w postaci wodnego azeotropu, przy przynajmniej 100% nadmiarze molowym alkoholu allilowego, w obecności około 0,3% wagowych kwasu wolframowego jako katalizatora w stosunku do początkowej ilości roztworu przy temperaturze 40°C, a po przereagowaniu około 85% wody utlenionej wprowadza się do roztworu reakcyjnego ponownie stężone reagenty w ilościach stechiometrycznych i operację tę powtarza się dwu- lub trzykrotnie, następnie dodaje się parokrotnie wyłącznie wodę utlenioną, każdorazowo w ilościach równych molowo połowie obecnego w roztworze reakcyjnym alkoholu allilowego i proces prowadzi się aż do całkowitego zużycia doprowadzonej wody utlenionej, podnosząc stopniowo w końcowym etapie syntezy temperaturę do 100°C. Następnie oddziela się katalizator i otrzymaną glicerynę wydziela się z roztworu poreakcyjnego w znany sposób.

W wyżej omówionym procesie podstawowym

2

substratem jest wodny azeotrop alkoholu allilowego, uzyskany z procesu redukcji akroleiny po oddzieleniu takich produktów ubocznych jak alkohol n-propylowy oraz inne alkohole nasycone.

5 Wyodrębnianie alkoholu allilowego z mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej z procesu redukcji akroleiny jest kłopotliwe, gdyż opiera się na destylacji ekstrakcyjnej za pomocą bardzo dużych ilości wody. Tak więc na 1 tonę rozdzielonych alkoholi potrzeba 30 ton wody.

Czyni to proces wysoce energochłonny, podwyższa zużycie wskaźników surowcowych, pogarsza gospodarkę ściekową, przez co podwyższa się znacznie koszt produkcji gliceryny.

15 Stwierdzono, że w sposobie wytwarzania gliceryny według patentu nr 57650 można zastosować jako substrat alkohol allilowy pochodzący z procesu redukcji akroleiny bez uprzedniego oddzielenia go od alkoholi nasyconych, zwłaszcza alkoholu n-propylowego, którego zawartość w mieszaninie jest stosunkowo wysoka.

25 Stwierdzono bowiem, że alkohol n-propylowy w czasie reakcji wytwarzania gliceryny zachowuje się jak rozpuszczalnik obojętny, świadczy o tym fakt, że stężenie alkoholu-propylowego po zakończeniu reakcji oznaczone metodą chromatografii gazowej równe jest obliczonemu stężeniu alkoholu n-propylowego wprowadzonego do układu reakcyjnego. Podobnie zachowują się inne alkohole nasycone jak

etanol, butanole, pentanole, będące produktami ubocznymi procesu redukcji akroleiny.

W sposobie według wynalazku do hydroksylacji stosuje się bezpośrednio mieszaninę azeotropową alkoholi i wody, otrzymaną w procesie redukcji akroleiny. Skład mieszaniny zależy od sposobu prowadzenia procesu redukcji akroleiny i może zawierać alkoholu allilowego 20—65% wagowych, n-propanolu 5—50% wagowych innych nasyconych alkoholi 0—5% wagowych i wody około 30% wagowych.

Po uzyskaniu sumarycznej konwersji alkoholu allilowego powyżej 90% wagowych i całkowitym wyczerpaniu wody utlenionej produkt reakcji zawierający glicerynę 15 do 30% wagowych, nieprzereagowany alkohol allilowy 0,5—2,0% wagowych, n-propanol, 1 do 35% wagowych, inne alkohole 0 do 4% wagowych, ok. 0,4% wagowych kwasu wolframowego i resztę do 100% wagowych wody, poddaje się destylacji odpędowej na kolumnie półkowej. Jako pierwszą frakcję odbiera się mieszaninę azeotropową etanolu z wodą a następnie nieprzereagowanych alkoholi (około 70% wagowych) i wody (około 30% wagowych).

W przypadku stosowania do hydroksylacji alkoholu allilowego o małej zawartości n-propanolu (do 20% wagowych) frakcję tę zawraca się do hydroksylacji, zaś w przypadku stosowania frakcji o dużej zawartości n-propanolu (powyżej 20% wagowych) otrzymuje się frakcję n-propanolu zanieczyszczonego alkoholem allilowym. Mieszanina ta może stanowić techniczny produkt handlowy lub może być poddawana destylacji ekstrakcyjnej lub uwodornieniu do czystego n-propanolu. Następną frakcję stanowią alkohole wyższe (butylowe, anylowe) jako azeotrop wodny.

W cieczy wyczerpanej znajduje się gliceryna z wodą i kwasem wolframowym. Rozdział tej frakcji prowadzi się według znanego sposobu. Gliceryna otrzymana sposobem według wynalazku nie wykazuje różnic w wydajności i czystości w porównaniu z gliceryną otrzymaną z czystego alkoholu allilowego.

Przykład I. Do szklanej kolby o pojemności 1 litra umieszczonej w termostатовanej łaźni wodnej wprowadza się 30,7 g 30% roztworu H_2O_2 , 0,924 g kwasu wolframowego, 141,5 g wody, oraz 49,3 g produktu otrzymanego z redukcji akroleiny o zawartości 64% wagowych alkoholu allilowego, 5% wagowych n-propanolu, 1% wagowy innych alkoholi i 30% wagowych wody.

Po 3 godzinach reakcji w temperaturze 40°C, stężenie wody utlenionej w środowisku reakcji obniża się do około 1% wagowych. Następnie wprowadza się 11,8 g (w przeliczeniu na 100% surowiec) wody utlenionej oraz 31,4 g produktu redukcji akroleiny o składzie podanym powyżej, po czym po dalszych 3 godzinach reakcji wprowadza się dodatkowo 15,1 g wody utlenionej i 40,3 g produktu redukcji akroleiny o składzie podanym powyżej. Po zakończeniu trzeciego etapu reakcji, to jest łącznie po 9 godzinach reakcji wprowadza się dwukrotnie już tylko wodę utlenioną w ilościach 7,7 g i 3,8 g oraz dodatkowo w celu przyspieszenia szybkości reakcji 0,924 g kwasu wolframowego. Reak-

cję po każdorazowym wprowadzeniu wody utlenionej prowadzi się w czasie 1 godziny w temperaturze 60°C.

W wyniku tak przeprowadzonego procesu otrzymano około 422 g mieszaniny poreakcyjnej o zawartości 26,1% wagowych gliceryny, 1,8% wagowych nieprzereagowanego alkoholu allilowego, 0,7% wagowych n-propanolu, 0,3% wagowych innych alkoholi, około 0,5% wagowych katalizatora.

Mieszaninę tę poddaje się bezpośrednio destylacji. Ze szczytu kolumny jako pierwszą frakcję otrzymuje się frakcję nieprzereagowanych alkoholi C_3 i wody o składzie 22% wagowych alkoholu allilowego, 48% wagowych n-propanolu i 30% wagowych wody. Frakcję tę nawraca się do procesu hydroksylacji.

Jako drugą frakcję otrzymuje się azeotrop nasyconych alkoholi wyższych (głównie butanole, alkohol amyłowy) i wody, który w rozdzielaczu rozdziela się na warstwę alkoholową (o składzie 55% wagowych butanolu, 38% wagowych alkoholu amyłowego i 7% wagowych wody) i wodną. Po oddestylowaniu około 80% wagowych wody pozostałość poddano destylacji próżniowej. Przedgon nazwany wodami słodkimi zawraca się do procesu hydroksylacji. Frakcję glicerynową poddano destylacji rektyfikacyjnej, uzyskując glicerynę odpowiadającą normie gliceryny dynamitowej. Z pozostałości destylacyjnej przez rozcieńczenie 10% kwasem siarkowym wydziela się kwas wolframowy. Po odsączeniu katalizatora klarowny roztwór zobojętniono solami wapnia. Wytworzony siarczan wapnia odsączono a z przesączu po oddestylowaniu wody uzyskano ciemną pozostałość poligliceryn.

Przykład II. Do kolby szklanej o pojemności 1 litra, umieszczonej w termostатовanej łaźni wodnej wprowadza się 30,7 g 30% roztworu H_2O_2 , 0,924 g kwasu wolframowego, 110 g wody oraz 157,5 g produktu otrzymanego z redukcji akroleiny o zawartości 20% wagowych alkoholu allilowego, 45% wagowych n-propanolu, 5% wagowych innych alkoholi nasyconych i 30% wagowych wody.

Po 3 godzinach reakcji w temperaturze 40°C, stężenie wody utlenionej w środowisku reakcji obniża się do około 1% wagowych. Następnie wprowadza się 11,8 g (w przeliczeniu na surowiec 100%) wody utlenionej oraz 101 g produktu redukcji akroleiny o składzie podanym powyżej, po czym po dalszych 3 godzinach reakcji wprowadza się dodatkowo 15,1 g wody utlenionej i 129 g produktu redukcji akroleiny o takim samym składzie jak wyżej.

Po zakończeniu trzeciego etapu reakcji to jest łącznie po 9 godzinach reakcji wprowadza się dwukrotnie już tylko wodę utlenioną w ilości 7,7 g i 3,8 g oraz dodatkowo w celu przyspieszenia szybkości reakcji 0,924 g kwasu wolframowego. Reakcję po każdorazowym wprowadzeniu wody utlenionej prowadzi się w czasie 1 godziny w temperaturze 60°C. W wyniku tak przeprowadzonego procesu otrzymano około 630 g mieszaniny poreakcyjnej o zawartości 17,2% wagowych gliceryny, 0,5% wagowych nieprzereagowanego alkoholu allilowego, 27,8% wagowych n-propanolu, 3,1% wagowych in-

nych alkoholi, około 0,3% wagowych katalizatora, którą poddano destylacji.

Jako pierwszą frakcję odebrano azeotrop etanolu i wody w ilości 5 g zanieczyszczony śladowymi ilościami alkoholu allilowego i n-propanolu. Jako drugą frakcję odebrano azeotrop alkoholi C_3 i wody w ilości 250 g (o składzie 1,2% wagowych alkoholu allilowego, 68,8% wagowych n-propanolu i 30% wagowych wody). Frakcja ta może przedstawiać wartość handlową, lub po uwodornieniu jej otrzymuje się czysty propanol. Jako trzecią frakcję otrzymano azeotrop nasyconych alkoholi. Po oddzieleniu w rozdzielaczu otrzymano 15 g frakcji organicznej o składzie 42% wagowych butanolu, 49% wagowych alkoholu amyłowego oraz 9% wagowych wody. Mieszaninę po oddzieleniu alkoholi rozdzielano dalej jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania gliceryny na drodze reakcji alkoholu allilowego z wodą utlenioną, przy początkowym stężeniu wody utlenionej w środowisku reakcyjnym wynoszącym 4—5% wagowych oraz przy zachowaniu co najmniej dwukrotnego nad-

miaru alkoholu allilowego w stosunku do wody utlenionej, w temperaturze 40—100°C, w obecności jako katalizatora kwasu wolframowego, przy czym reakcji poddaje się około 30% wodę utlenioną z alkoholem allilowym przy przynajmniej 100% nadmiarze molowym alkoholu allilowego, w temperaturze 40°C, a po przereagowaniu 85% wody utlenionej wprowadza się do roztworu reakcyjnego ponownie stężone reagenty w ilościach stechiometrycznych i operację tę powtarza się dwu- lub trzykrotnie, następnie dodaje się parokrotnie wyłącznie wodę utlenioną każdorazowo w ilościach równych molowo połowie obecnego w roztworze reakcyjnym alkoholu allilowego i proces prowadzi się aż do całkowitego zużycia doprowadzonej wody utlenionej, podnosząc stopniowo w końcowym etapie syntezy temperaturę do 100°C, według patentu nr 57650, **znamienny tym**, że do reakcji wprowadza się alkohol allilowy w postaci mieszaniny azeotropowej uzyskanej z procesu redukcji akroleiny, i zawierającej obok alkoholu allilowego alkohole nasycone, głównie alkohol n-propylowy, przy czym po zakończeniu procesu hydroksylacji produkt poddaje się destylacji odpędowej w celu odpędzenia alkoholi, zaś glicerynę oczyszcza się od katalizatora i wyodrębnia w znany sposób.