



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57650

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 5/03

Zgłoszono: 30.VII.1966 (P 115 848)

Pierwszeństwo:

MKP C 07 c, 31/22

Opublikowano: 30.VII.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Janusz Bereś, mgr inż. Zdzisław Maciejewski, mgr Irena Szelejewska, mgr inż. Zenobia Góral

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

Sposób wytwarzania gliceryny

1
Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania gliceryny na drodze reakcji alkoholu allilowego z wodą utlenioną w obecności katalizatora, przeprowadzanej w kilku etapach, z których każdy rozpoczynany jest przez doprowadzenie stężonych reagentów do roztworu poreakcyjnego z poprzedniego etapu, co pozwala na uzyskanie wysokich stężeń gliceryny w końcowym produkcie, przy równoczesnym niemal całkowitym przereagowaniu alkoholu allilowego.

Według znanych dotychczas metod glicerynę wytwarza się na drodze reakcji rozcieńczonych wodnych roztworów alkoholu allilowego i wody utlenionej w obecności katalizatora, najczęściej kwasu wolframowego. Proces prowadzi się w temperaturze od 40—100°C, a uzyskany produkt poddaje się destylacji w celu wydzielenia gliceryny. W przyjętych rozwiązaniach do procesu doprowadza się wodę utlenioną w postaci rozcieńczonych wodnych roztworów, zwykle w takich ilościach, aby jej początkowe stężenie w środowisku reakcji nie przekraczało 4—5% wagowych. W wyniku tego w produkcie reakcji zawartość otrzymanej gliceryny jest stosunkowo niska i na ogół nie przekracza 10% wagowych. Stosowanie wyższych początkowych stężeń wody utlenionej w celu otrzymania bardziej stężonych roztworów gliceryny, nie jest możliwe, ponieważ warunki takie prowadzą do niepożądanych reakcji powodujących wzrost ubocznych produktów, zwłaszcza związków typu estrów

2
i kwasów, co w efekcie wpływa na obniżenie wydajności oraz czystości uzyskanej tą drogą gliceryny.

5 Tworzeniu się ubocznych produktów reakcji sprzyja również użycie alkoholu allilowego i wody utlenionej w ilościach stechiometrycznych. Z tego względu, dla zapewnienia prawidłowego przebiegu reakcji alkohol allilowy stosowany jest w dużym nadmiarze, przekraczającym kilkakrotnie ilość teoretyczną w stosunku do wody utlenionej. Wynika stąd niska konwersja alkoholu allilowego, wynosząca w przypadku na przykład 2-krotnego nadmiaru, najwyżej 50% molowych, oraz konieczność zwracania go do procesu po uprzednim oczyszczeniu.

15 Niskie stężenie gliceryny w roztworze poreakcyjnym oraz konieczność wydzielenia i oczyszczania znacznych ilości nieprzereagowanego alkoholu allilowego, wpływają ujemnie na ekonomię wytwarzania gliceryny powyższą metodą. Destylacja dużych ilości rozcieńczonych wodnych roztworów gliceryny wymaga dużego zużycia energii, oraz zastosowania znacznie rozbudowanej aparatury.

25 Nieoczekiwanie stwierdzono, że reakcja hydroksylacji alkoholu allilowego za pomocą wody utlenionej przebiega z dobrą wydajnością, jeżeli jako środowisko reakcji zamiast roztworów wodnych użyte zostaną roztwory glicerynowe. W tych warunkach reakcja podlega tym samym prawom, jak w roztworach wodnych, a gliceryna w środo-

wisku reakcji zachowuje się jak obojętny rozpuszczalnik, nie ulegając dalszym przemianom. Wprawdzie przy wyższych stężeniach gliceryny w środowisku reakcji rzędu 40% wagowych, obserwuje się pewien spadek szybkości reakcji hydroksylacji, spowodowany prawdopodobnie wzrostem lepkości roztworu reakcyjnego. Problem ten można jednak stosunkowo łatwo rozwiązać przez podwyższenie temperatury reakcji lub stężenia katalizatora.

Według wynalazku sposób wytwarzania gliceryny polega na wielostopniowej reakcji alkoholu allilowego z wodą utlenioną przy czym jako środowisko reakcji dla każdego następnego stopnia użyty zostaje roztwór poreakcyjny z poprzedniego, dzięki czemu, stosując w reakcji stężone reagenty, odpowiednio podwyższa się stężenie gliceryny w końcowym roztworze poreakcyjnym. Podobnie jak w przypadku dotychczasowych metod, tak i stosowanie kilkustopniowej metody według wynalazku wymaga starannego utrzymywania stężenia wody utlenionej w każdym stopniu reakcji na poziomie poniżej 5% wagowych, oraz stosowania dwukrotnego nadmiaru alkoholu allilowego w stosunku do wody utlenionej.

Według wynalazku stężone surowce, to jest alkohol allilowy i wodę utlenioną doprowadza się do roztworu poreakcyjnego, zawierającego około 10% wagowych gliceryny, a otrzymanego w wyniku reakcji rozcieńczonych wodnych roztworów substratów. Ilości stężonych surowców winny być przy tym tak dobrane, aby w środowisku reakcji stężenie wody utlenionej było niższe od 5% wagowych, a stosunek molarowy alkoholu allilowego do wody utlenionej był większy lub równy 2. W wyniku reakcji prowadzonej w temperaturze 20—100°C, korzystnie w 40°C, stężenie wody utlenionej spada i po około 4 godzinach reakcja zostaje zakończona. Otrzymany produkt zawiera wówczas około 20% wagowych gliceryny i może stanowić ponownie środowisko reakcji dla następnego stopnia, który w sposób analogiczny rozpoczęty zostaje przez doprowadzenie nowych partii stężonych reagentów. Operację taką można powtarzać kilkakrotnie, uzyskując stopniowo coraz to wyższą zawartość gliceryny w roztworze poreakcyjnym. Wartość ta stanowi bowiem sumę ilości gliceryny wytworzonych w poszczególnych stadiach procesu, zawartych w objętości nieznacznie tylko zwiększonej w stosunku do objętości wyjściowego roztworu reakcyjnego. Doprowadzane do reakcji surowce powodują pewne rozcieńczenie produktu końcowego, stąd pożądane, aby były one użyte w możliwie stężonej postaci. Od stężenia wyjściowych surowców zależy również ilość stopni koniecznych dla uzyskania pożądanego stężenia gliceryny. Użycie surowców o stężeniach bliskich 100% zmniejsza ilość operacji i pozwala na szybsze uzyskanie w mieszaninie poreakcyjnej stężeń gliceryny przekraczających 50%. W praktyce jednak korzystne jest stosowanie łatwo dostępnych surowców, a mianowicie wodnego azeotropu alkoholu allilowego, oraz 30% wody utlenionej. W tych warunkach osiąga się w mieszaninie poreakcyjnej stężenie gliceryny na poziomie 30%.

Sposób według wynalazku umożliwia wydadne

podwyższenie konwersji alkoholu allilowego. W pierwszym stopniu reakcji, przy dwukrotnym nadmiarze alkoholu allilowego, konwersja ta może wynieść teoretycznie najwyżej 50%, a już po drugim stopniu wzrasta do około 66% molarowych. W drugim stopniu reakcji dodaje się alkohol allilowy w ilościach stechiometrycznych w stosunku do wody utlenionej, ponieważ ilość alkoholu allilowego pozostała w roztworze po pierwszym stadium reakcji, zapewnia zachowanie optymalnego stosunku alkoholu do wody utlenionej jak 2:1. W analogiczny sposób po trzecim stopniu reakcji, sumaryczne przereagowanie alkoholu allilowego osiąga wartość około 75% i w następnych stadiach ulega dalszemu podwyższeniu. Wartość bliską około 100% osiąga się stosunkowo łatwo, jeśli w końcowych stopniach procesu wytwarzania gliceryny, do reakcji doprowadza się już tylko wodę utlenioną. Woda utleniona dodawana w ilościach odpowiadających molarowo połowie zawartego jeszcze w środowisku reakcji alkoholu allilowego, prowadzi stopniowo do niemal pełnego jego wyczerpania.

Sposób według wynalazku pozwala również na wydadne zmniejszenie zużycia katalizatora w przeliczeniu na wyprodukowaną glicerynę, co jest szczególnie ważne w przypadku stosowania kwasu wolframowego. Optymalna ilość katalizatora, doprowadzona do pierwszego etapu reakcji, nie wymaga w zasadzie uzupełnień w następnych stadiach syntezy. O aktywności katalizatora decyduje bowiem jego stężenie w środowisku reakcji, a to nie ulega zasadniczym zmianom w przypadku stosowania stężonych reagentów.

Jedynie w końcowych stadiach procesu, w których wzrasta znacznie lepkość roztworu na skutek podwyższenia stężenia gliceryny w mieszaninie poreakcyjnej oraz w których stężenie reagentów jest już bardzo niskie, korzystne jest doprowadzenie dodatkowej porcji świeżego katalizatora celem podwyższenia szybkości reakcji. Jednak nawet wówczas sumaryczne zużycie katalizatora jest kilkakrotnie niższe od jego zużycia w dotychczasowych metodach.

W procesie według wynalazku, w poszczególnych etapach syntezy, można podwyższać stopniowo temperaturę reakcji od 40—100°C, aż do całkowitego przereagowania wody utlenionej. Tak wysoka temperatura reakcji nie jest jednak konieczna, ponieważ już w 40°C przereagowuje około 85% wprowadzonej wody utlenionej, co jest wystarczające dla rozpoczęcia następnego stadium. Jedynie dopiero w ostatnim stadium syntezy, w związku z bardzo niskimi stężeniami reagentów w środowisku reakcji, jak też ze względu na wysoką lepkość roztworu poreakcyjnego, korzystne jest podwyższenie temperatury do około 100°C w celu pełnego wyczerpania wody utlenionej.

W sposobie według wynalazku stosuje się jako surowce wyjściowe 30% wodę utlenioną, oraz 70% alkohol allilowy, w postaci wodnego azeotropu. Reakcję rozpoczyna się wówczas w temperaturze 40°C, przy początkowym stężeniu wody utlenionej w środowisku reakcji wynoszącym około 4—5% wagowych oraz przy 100% molarowym nadmiarze alkoholu allilowego, stosując jako katalizator kwas

wolframowy w ilości około 0,3% wagowych w stosunku do początkowej ilości roztworu. Po przereagowaniu wody utlenionej w ilości wynoszącej około 85%, do roztworu poreakcyjnego ponownie wprowadza się reagenty, ale już w ilościach stechiometrycznych i nadal kontynuuje syntezę w temperaturze 40°C. Operację taką powtarza się, po czym w dalszych dwóch lub trzech etapach syntezy, do roztworu poreakcyjnego dodaje się już tylko perhydrol, każdorazowo jednak w ilościach równych molowo połowie obecnego jeszcze w roztworze alkoholu allilowego. W ostatnim etapie syntezy temperaturę środowiska reakcji podnosi się stopniowo od 40 do około 100°C i reakcję prowadzi się do momentu całkowitego zużycia wody utlenionej.

Sumaryczna konwersja alkoholu allilowego we wszystkich stadiach procesu wynosi powyżej 98%, stąd pozostały w roztworze poreakcyjnym alkohol allilowy w ilości rzędu 0,2% wagowych można nie regenerować.

Po całkowitym wyczerpaniu wody utlenionej, roztwór poreakcyjny ochładza się do temperatury około 20°, w celu wytrącenia kwasu wolframowego. Po jego odsączeniu, produkt poddaje się oczyszczeniu w znany sposób.

Przykład. Do kolby szklanej o pojemności 1 litra, umieszczonej w łaźni wodnej, wprowadza się 9,2 g wody utlenionej około 30% roztworu H_2O_2 , 0,924 g kwasu wolframowego, 172,7 g wody, oraz 31,7 g alkoholu allilowego, w postaci wodnego azeotropu. Po 3 godzinach reakcji w temperaturze 40°C stężenie wody utlenionej w środowisku reakcji obniża się do około 0,99%. Następnie wprowadza się 11,7 g wody utlenionej oraz 23,9 g alkoholu allilowego, po czym po dalszych 3 godzinach reakcji, wprowadza się dodatkowe porcje substratów: 15,1 g wody utlenionej i 31 g alkoholu allilowego (w przeliczeniu na produkty o 100% czystości).

Po zakończeniu trzeciego etapu, to jest łącznie po 9 godzinach reakcji w temperaturze 40°C, koncentracja wody utlenionej w mieszaninie poreakcyjnej wynosi 0,54%, zaś alkoholu allilowego 6,8%. Odpowiada to 66,7% przereagowaniu alkoholu allilowego doprowadzonego do procesu we wszystkich trzech etapach. W celu podwyższenia sumarycznej konwersji alkoholu allilowego do roztworu

poreakcyjnego otrzymanego w wyniku opisanych wyżej trzech etapów, wprowadza się już tylko wodę utlenioną kolejno w trzech partiach po 8,4 g, 4,2 g i 2,1 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 40°C, z tym, że po dodaniu ostatniej partii wody utlenionej, temperaturę ostatniego etapu reakcji podwyższa się stopniowo do około 98°C.

W wyniku tak przeprowadzonego procesu otrzymuje się 471 g mieszaniny poreakcyjnej, o zawartości 26,6% gliceryny. Stężenie wody utlenionej w tej mieszaninie wynosi 0,15% wagowych, zaś alkoholu allilowego 0,23% wagowych. Łączna konwersja alkoholu allilowego, po wszystkich etapach syntezy wynosi 98,7%, a wody utlenionej 98,4% molowych.

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 nadmiaru alkoholu allilowego w stosunku do wody utlenionej, w temperaturze 40—100°C, w obecności jako katalizatora kwasu wolframowego, **znamienny tym**, że reakcji poddaje się około 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, oddziela się katalizator i otrzymaną glicerynę wydziela z roztworu poreakcyjnego w znany sposób.