

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49695

Patent dodatkowy
do patentu

Kl 12 o, 5

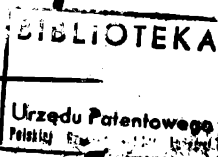
Zgłoszono: 16.VII.1962 (P 99 286)

MKP *CO4c*

Pierwszeństwo:

UKD *31/22*

Opublikowano: 31.VII.1965



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Lidia Jakubowicz, mgr inż. Norbert Łapacz, mgr inż. Zdzisław Maciejewski

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

Sposób otrzymywania czystej gliceryny z roztworu poreakcyjnego z procesu hydroksylacji alkoholu allilowego

1

Znane są sposoby otrzymywania czystej gliceryny z poreakcyjnego roztworu powstałego w wyniku procesu hydroksylacji alkoholu allilowego w obecności kwasu wolframowego jako katalizatora, polegające na tym, że z roztworu tego usuwa się najpierw katalizator, a następnie wydestylowuje z niego glicerynę. Takie postępowanie jest konieczne dlatego, ponieważ według dotychczasowych sposobów proces hydroksylacji alkoholu allilowego prowadzi się w obecności katalizatora rozpuszczonego w wodzie utlenionej w postaci kwasu nadwolframowego, który w miarę ubytku wody utlenionej pod koniec reakcji częściowo wypada z roztworu, częściowo zaś dysperguje się w nim, zachowując jednak silną tendencję do wytrącania się i osadzania na ściankach reaktora. Zjawisko to występuje szczególnie intensywnie podczas zagęszczania roztworu, co pociąga za sobą straty katalizatora, ulegającego w tych warunkach koksowaniu.

Katalizator usuwa się z poreakcyjnego roztworu bądź przez koagulację za pomocą małych ilości soli nieorganicznych, przy czym w przypadku tym wypada on jako H_2WO_4 (brytyjski opis patentowy nr 723365), bądź przez jego absorpcję na alu-

2

żużelu następuje duże trudności i również nie zachodzi ilościowo.

Znany jest także sposób otrzymywania czystej gliceryny przez wytrącanie z jej roztworu katalizatora stechiometryczną ilością chlorku wapnia po odpędzeniu alkoholu allilowego lub po dodatkowym zagęszczeniu surowego roztworu do około 40% wagowych zawartości gliceryny. Taki sposób postępowania wymaga przerywania destylacji i obniżenia temperatury cieczy w stopniu umożliwiającym wytrącenie kwasu wolframowego w postaci $CaWO_4$, co prowadzi do strat cieplnych oraz przedłużenia czasu procesu. Poza tym prowadzenie destylacji w środowisku alkalicznym w obecności nadmiaru soli wapnia powoduje pienienie roztworu gliceryny.

Okazało się, że niedogodności tych można uniknąć, jeśli surowy roztwór gliceryny otrzymany w procesie hydroksylacji alkoholu allilowego, prowadzonym sposobem według opisu patentowego nr 48251, natychmiast po ukończeniu hydroksylacji zobojętnia się ługiem do wartości $pH = 7$, dzięki czemu katalizator jako dobrze rozpuszczalna kwasna lub obojętna sól sodowa przechodzi całkowicie do roztworu, następnie z roztworu oddestylowuje się nadmiar alkoholu allilowego, pozostałość zatęża najpierw pod ciśnieniem atmosferycznym do zawartości 20% H_2O , a potem pod ciśnieniem zmniejszonym do 100 mm słupa rtęci do zawartości 5% H_2O . Powstały w ten sposób stężony roztwór gliceryny

ryny z rozpuszczonym katalizatorem alkalizuje się i wydestylowuje z niego pod zmniejszonym ciśnieniem glicerynę, którą wreszcie po zalkalizowaniu $\text{pH} = 10$ rektyfikuje się na kolumnie pod ciśnieniem około 40 mm słupa rtęci.

Stwierdzono przy tym, że jeśli destylację gliceryny prowadzi się szybko pod wysoką próżnią rzędu 10 mm Hg przy wartości pH około 10, nie wydziela się osad katalizatora na ścianach naczynia destylacyjnego. Reszta podestylacyjna, stanowiąca w temperaturze pokojowej ciemną masę o wyższej lepkości, jest całkowicie rozpuszczalna w wodzie, co pozwala na przerób surowego roztworu gliceryny w sposób ciągły. Celem wydzielenia z tej reszty katalizatora, albo rozcieńcza się ją destylatem pochodzącym z drugiego stopnia zateżenia gliceryny i działaniem Ca(OH)_2 lub CaCl_2 wytrąca CaWO_4 , który następnie działaniem kwasu azotowego przeprowadza w kwas wolframowy i zwraca do procesu hydroksylacji, albo po rozcieńczeniu wodą i po dodaniu do niej Ca(OH)_2 lub CaCl_2 , oddzieleniu CaWO_4 wypaleniu go i stopieniu z NaOH , wylugowuje się Na_2WO_4 , który działaniem HNO_3 przeprowadza się w H_2WO_4 .

Otrzymywana gliceryna odpowiada wymogom PN na glicerynę dynamitową specjalną i glicerynę farmaceutyczną.

Wydajność gliceryny w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku wynosi około 95%, a wydajność kwasu wolframowego z procesu regeneracji wynosi około 97%, przy czym otrzymuje się produkt, nadający się w pełni do zawrócenia do procesu.

Otrzymywanie czystej gliceryny sposobem według wynalazku pozwala na bezpośrednie kierowanie roztworu poreakcyjnego o temperaturze 70°C po jego zobojętnieniu do destylacji odpędowej alkoholu allilowego i prowadzenie tej destylacji w sposób ciągły. Dodatkową zaletę sposobu stanowi to, że umożliwia wydzielanie katalizatora z roztworów silnie stężonych.

Sposób otrzymywania czystej gliceryny według wynalazku wyjaśnia schemat przedstawiony na rysunku. Zgodnie z tym schematem zobojętniony surowy, wodny roztwór gliceryny z procesu hydroksylacji o wartości pH 7, zawierający około 7% alkoholu allilowego, około 10% gliceryny, około 0,2% H_2WO_4 w postaci NaHWO_4 lub Na_2WO_4 i zanieczyszczenia w ilości około 1%, wprowadza się przewodem do kolumny I, w celu oddzielenia alkoholu allilowego. Górą kolumny odbiera się około 50%-owy wodny roztwór alkoholu allilowego zawierający znaczne ilości substancji szkodliwych w dalszym procesie. Alkohol ten podawany jest po dodaniu ługu do wartości pH około 12 do kolumny II, z której odbiera się górą azeotrop alkoholu allilowego, a dołem do kanału odpływa woda z zanieczyszczeniami.

Alkohol allilowy rektyfikowany zwraca się do procesu hydroksylacji. Pozostałość kolumny I przechodzi do wyparki atmosferycznej III, w której gliceryna ulega zagęszczeniu do zawartości wody około 20%. Destylat kierowany jest do kanału. Po-

zostałość przechodzi do wyparki próżniowej IV, gdzie podgęszcza się do zawartości wody około 5%. Destylat prowadzi się do reaktora VIII. Do pozostałości dodaje się ługu do wartości pH około 10 i kieruje do kolumny destylacyjnej V pracującej pod ciśnieniem rzędu 10 mm Hg, w celu oddzielenia gliceryny od pozostałości zawierającej katalizator. Górą kolumny odpływa głównie woda zawierająca duże ilości zanieczyszczeń.

Pozostałość kierowana jest do reaktora VIII. Pozostałość rozcieńcza się destylatem z wyparki próżniowej IV i dodaje do niej wodorotlenek lub chlorek wapnia. Zawartość reaktora VIII po wytrąceniu CaWO_4 przechodzi do wirówki IX w celu oddzielenia CaWO_4 od cieczy, która podawana jest do kolumny VII, w celu wydzielenia resztek gliceryny i poligliceryn. Osad CaWO_4 działaniem kwasu azotowego przeprowadza się w kwas wolframowy i zwraca do procesu. Gliceryna z kolumny V po dodaniu ługu podawana jest do kolumny destylacyjnej próżniowej VI, pracującej pod ciśnieniem 40 mm Hg. Przedgon i pozostałość kieruje się do kolumny destylacyjnej VII w celu wydobycia resztek gliceryny. Gliceryna odbierana z kolumny VI, stanowi gotowy produkt. Kolumna destylacyjna VII służy do wydzielenia z przedgonów i pozostałości resztek gliceryny, którą zwraca się do kolumny VI. Frakcja szczytowa i pozostałość z kolumny VII kierowane są do kanału. Jako frakcję pośrednią odbiera się poligliceryny (głównie dwuglicerynę).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania czystej gliceryny z roztworu poreakcyjnego z procesu hydroksylacji alkoholu allilowego z równoczesnym odzyskiwaniem katalizatora wolframowego **znamienny tym**, że surowy zawierający katalizator, roztwór gliceryny zobojętnia się do wartości $\text{pH} = 7$, najkorzystniej ługiem sodowym, następnie oddestylowuje z niego nadmiar alkoholu allilowego, pozostałość zateża najpierw pod ciśnieniem atmosferycznym do zawartości 20% H_2O , a potem w drugim stopniu pod ciśnieniem zmniejszonym do około 100 mm słupa rtęci do zawartości 5% H_2O i otrzymany stężony roztwór gliceryny alkalizuje ługiem do wartości pH około 10 i oddestylowuje z niego pod ciśnieniem około 10 mm słupa rtęci glicerynę, którą alkalizuje się do wartości pH około 10 i poddaje rektyfikacji na kolumnie pod ciśnieniem około 40 mm słupa rtęci, przy czym pozostałość podestylacyjną po oddestylowaniu gliceryny, zawierającą katalizator, albo rozcieńcza się destylatem z drugiego stopnia zateżenia gliceryny, zadaje Ca(OH)_2 lub CaCl_2 i wytrąca CaWO_4 , który działaniem kwasu azotowego przeprowadza się w kwas wolframowy i zwraca do procesu hydroksylacji alkoholu allilowego, albo też po rozcieńczeniu wodą i po dodaniu Ca(OH)_2 lub CaCl_2 i oddzieleniu strąconego CaWO_4 wypala się go i stapia z ługiem sodowym, po czym z wylugowanego Na_2WO_4 kwasem azotowym wytrąca się kwas wolframowy.

