

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 363

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C07D 301/26 (2006.01)

C07D 301/32 (2006.01)

C07D 303/14 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-437**

(22) Přihlášeno: **10.06.2013**

(40) Zveřejněno: **07.01.2015**

(Věstník č. 1/2015)

(47) Uděleno: **09.11.2016**

(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **21.12.2016**

(Věstník č. 51/2016)

(56) Relevantní dokumenty:

US 2224849; JP 2009184943; WO 2009/016149 A2; US 2010/0032617 A1; JP 2671152 B; CZ 293728 B6.

(73) Majitel patentu:

Spolek pro chemickou a hutní výrobu, akciová společnost, Ústí nad Labem, CZ

(72) Původce:

Ing. Pavel Kubíček, Děčín 6, CZ

Ing. Bedřich Němeček, Jílové u Děčína, CZ

Petr Sládek, Ústí nad Labem, CZ

(74) Zástupce:

Rott, Růžička & Guttman

Patentové, známkové a advokátní kanceláře, Ing.

Ivana Jirotková, patentová zástupkyně,

Vinohradská 37, 120 00 Praha 2

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby epoxy-monomerů a epoxidů

(57) Anotace:

Způsob výroby epoxy-monomerů a/nebo epoxidů ve vysokých výtěžcích a použitelné kvalitě a stabilitě dehydrochlorací odpovídajících chlorhydrinů alkalickým činidlem, produkujícím odpovídající vedlejší produkt suchou sůl ve vysoké čistotě, přičemž tento způsob zahrnuje tyto stupně:

a. Reakci chlorhydrinu s alkalickým činidlem za vzniku odpovídajících epoxidů a odpovídající vysrážené chloridové soli;

b. Dehydrataci, a popřípadě dokončení reakce, reakční směsi ze stupně (a), s použitím azeotropického činidla, přidávaného do stupně (b) nebo vytvořeného *in situ* ve stupni (a), za vzniku dehydratované reakční směsi;

c. Oddělení získané chloridové soli filtrací

z dehydratované reakční směsi (b) a

d. Izolaci epoxidu z odfiltrované kapalně frakce.

CZ 306363 B6

Způsob výroby epoxy-monomerů a epoxidů

Oblast techniky:

Vynález se týká způsobu výroby epoxy monomerů a epoxidů, zejména glycidolu ve vysokém výtěžku a čistotě, přednostně kontinuálním způsobem, připravovaných z monochlorpropandiolu zejména z bio-obnovitelných zdrojů. Umožňuje získávat kompozici vysoce kvalitního glycidolu a průmyslově využitelné suché soli nebo solanky.

Dosavadní stav techniky:

Glycidol je univerzální meziprodukt pro další reakci a je znám od 19. století.

Využití glycidolu ve velkém měřítku však nebylo v minulosti plně realizováno kvůli jeho obtížné dostupnosti v požadovaných množstvích a z toho vyplývajících vyšších nákladů na navazující aplikace. Tento vynález se týká nové cesty k tomuto potenciálně cennému meziproduktu, získávanému přednostně kontinuálním způsobem, ve vysoké kvalitě a pocházejícímu zejména z obnovitelných zdrojů, jako je glycerin. Navrhovaný proces kromě toho poskytuje také jako vedlejší produkt v podstatě čistou sůl nebo čistou solanku ve vysoké kvalitě pro komerční použití. Vyráběný glycidol má zvlášť vysokou kvalitu, a to umožňuje konverzi na kvalitnější, lépe využitelné deriváty, například termosety polyolů.

Nejběžnější metoda výroby glycidolu zahrnuje oxidaci allylalkoholu, který je sám připravován hlavně z propylenoxidu isomeračním postupem. Propylenoxid se připravuje z propyleny a oxidačního činidla, jako je peroxid vodíku, perkarboxylová kyselina, hydroperoxidy atd., katalyzované různými typy katalyzátorů. Známé nevýhody této metody spočívají ve velkém množství reakčních stupňů přípravy allyl alkoholu před jeho oxidací, extrakci glycidolu ze získané homogenní vodné reakční směsi obsahující nezreagovaný allyl alkohol a vedlejší produkty jako glycerol, akrolein, β -hydroxy-propionaldehyd, glycerol-allylether a rozkladné produkty katalyzátoru, a čištění glycidolu po jeho izolaci z vodného roztoku. Mimoto se používáný katalyzátor, například oxid wolframový, během oxidace rozkládá a přispívá tak k vyšším výrobním nákladům.

Předchozí postupy navíc používaly prekursory pocházející z fosilní ropy.

Byly popsány další přístupy, používající jako výchozí prekursor glycerin. Tyto přístupy nyní získávají na významu, poněvadž glycerin je důležitým vedlejším bio-produktem při procesu výroby bionafty, která sama je významným pokrokem v rostoucím průmyslu zelených technologií, například pro nové dopravní prostředky. Glycerin získávaný touto novou cestou je k dispozici v dostatečném množství jako surovina, avšak s novým profilem doprovodných nečistot v důsledku přípravy v rafineriích bionafty. Nečistoty mohou tvořit mastné kyseliny, bílkoviny a/nebo různé iontové soli, jejichž koncentrace v glycerolu se mění podle použitého zdroje biomasy:

Dřívější postupy získávání glycerinu vycházely z fosilní ropy metodou přes propylen. Tento vynález se však přednostně týká použití glycerinu pocházejícího z bio-zdrojů, a s nečistotami z toho vyplývajících pro přípravu glycidolu v určitých stupních kvality ekonomickým, přednostně kontinuálním postupem. Stanou-li se však v budoucnu dostupnými i jiné zdroje glycerinu, bude tento postup i pro ně použitelný.

Jeden přístup ke konverzi glycerinu zahrnuje karbonaci na glycerol-karbonát, který pak tvoří glycidol a CO_2 , dekarboxylací karbonátu. Začátkem 50. let dvacátého století byl vyvinut nový proces přípravy glycidolu, zahrnující dvoustupňovou syntézu karboxylací glycerolu přes glycerol karbonát. V prvním stupni je cyklický karbonát transesterifikován glycerolem v rozpouštědle, zahrnujícím organický karbonát nebo směs karbonátů, v přítomnosti pevného katalyzátoru za

vzniku cyklického glycerol–karbonátu. Glycerol–karbonát může být připraven také karbamylací glycerolu močovinou, oxidativní karbonylací glycerolu směsí oxidu uhličitého a kyslíku, nebo reakcí glycerolu s fosgenem, za mírných podmínek (60 až 130 °C, v přítomnosti katalyzátoru). Druhý stupeň, tj. termická dekarboxylace glycerol–karbonátu, je technologicky obtížnější. Reakce se obvykle udržuje na teplotě 155 až 240 °C za vakua za vzniku glycidolu a oxidu uhličitého, přičemž výtěžek glycidolu je asi 60 %, nebo se zásaditým katalyzátorem. Uváděný výtěžek glycidolu v posledně uvedeném případě je přes 80 %, vztaženo na karbonát. Byla rovněž popsána přímá výroba glycerol–karbonátu z glycerolu a oxidu uhličitého za superkritických podmínek nebo v přítomnosti katalyzátorů na bázi cínu nebo ceru.

Glycerol–karbonát je v chemickém průmyslu relativně novou látkou, která by však mohla nabízet zajímavé možnosti, poněvadž ji lze připravovat přímo a ve vysokém výtěžku z glycerolu. Výhodou postupu přípravy glycidolu přes glycerol–karbonát je relativně jednoduchý dvoustupňový proces. Nižší výtěžek glycidolu ve druhém stupni je však považován za zásadní nevýhodu a v poslední době se věnuje pozornost jejímu řešení. Jeví se tedy potřeba zvažovat další cesty.

Další cesta používá konverzi akroleinu získaného z glycerolu: WO 2012/003 519. V dalším přístupu může být glycerin podroben hydrochloraci na monochlorpropandiol MCH, konkrétně isomery 3–chlor–1,2–propandiol nebo 2–chlor–1,3–propandiol, s použitím plynného chlorovodíku nebo vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. MCH pak může být převeden na glycidol pomocí alkalických činidel za vzniku směsi reakčních produktů glycidolu, odpovídající soli a vody (viz například US 2 070 990, US 2 224 849, DE 1 041 488, DE 1 226 554, US 3 457 282, US 5 965 753, GB 822686, US 5 198 117, US 4 105 580), nebo US 6 156 941). Historicky byl MCH prakticky první a jedinou výchozí látkou pro výrobu glycidolu v průmyslovém měřítku. Jak MCH, jako jeho isomery 3–chlor–1,2–propandiol nebo 2–chlor–1,3–propandiol, tak samotný glycidol byly totiž meziproducty v průběhu mnohostupňové a nákladné výroby glycerolu z allylchloridu přes epichlorhydrin.

Za účelem vyčištění epoxy–sloučeniny se používá k odstranění vody azeotropická destilace (viz například US 2 248 635, US 3 247 227, RU 2 130 452).

Moderní proces výroby glycidolu z MCH je opět považován za vhodnou technologickou alternativu. MCH může být nyní výhodně připravován nedávno vyvinutou technologií katalyzované hydrochlorace glycerinu, jak je popsáno ve WO 2005/021 476 nebo WO 2009/016 149.

WO 2009/016 149 může být považován za nejbližší stav techniky a označuje se dále jako '149.

Řešení v '149 se týká způsobu výroby glycidolu, zahrnujícího alespoň tyto stupně: a) glycerol a chlorační činidlo se nechají reagovat za vzniku monochlorpropandiolu v prvním reakčním médiu podle výhodného postupu popsaného ve WO 2005/054 167; a b) s alespoň částí prvního reakčního média ze stupně a) se nechá reagovat alespoň jedna bazická sloučenina za vzniku glycidolu a soli ve druhém reakčním médiu, jehož organická složka má obsah monochlorpropandiolu před reakcí s bazickou sloučeninou vyšší než 100 g/kg organické složky, podle postupů popsaných FR 07/153375.

Dále je v '149 cílem získat glycidol z MCH, jehož alespoň jedna část byla připravena reakcí mezi glycerolem a chloračním činidlem.

MCH jako výchozí látka pro syntézu glycidolu může být izolován z reakční směsi, nebo byla reakční směs použita bez čištění. Není konkrétně zmíněno, že použití výchozího MCH, který má velmi snížený obsah nečistot, může vést k použitelné produkci glycidolu. Nejsou uvedeny nízké obsahy esteru nebo kyseliny v MCH.

Reakční směs v '149 po zmýdelnění pak byla zpracována za účelem izolace glycidolu, rozpouštědla a dalších organických složek a pro získání vyčištěného produktu na bázi glycidolu v prvním

stupni, zatímco voda a sůl byly izolovány ve druhém stupni, nebo byla kompozice na bázi vody recyklována do procesu elektrolyzy.

Postup v '149 se dále zaměřuje na použití rozpouštědel k separaci glycidolu z reakční směsi. Je třeba uvést, že mezi rozpouštědly, uvedenými v '149 jako vhodná pro použití při zpracování pro separaci vzniklého glycidolu a solné směsi, jsou rozpouštědla jako: 'Rozpouštědlo pro extrakci je obecně takové, jaké je popsáno v přihlášce FR 07/55697 společnosti Solvay SA, na jejíž obsah, a konkrétně pasáž od str. 10, ř. 23 do str. 13, ř. 12, se zde tímto odkazuje.

Rozpouštědlo pro extrakci je obecně organické rozpouštědlo, které může být vybráno z epoxidů jiných než glycidol, esterů, ketonů, etherů, alkoholů, karboxylových kyselin, organických fosfátů a fosforoxidů. Organická rozpouštědla mohou obsahovat vodu, výhodně do nasycení. Zvlášť výhodnými rozpouštědly pro extrakci jsou dichloropropanol, epichlorhydrin a jejich směsi.'

Pro minimalizaci těchto různých problémů a dosažení vhodných výtěžků glycidolu s omezeným množstvím nečistot, a k získání v podstatě čisté soli jako cenného vedlejšího produktu, jsme vypracovali postup, který může být snadno optimalizován podle různých parametrů.

Rizikové faktory, které mohou ovlivnit výtěžek glycidolu, jsou tedy četné a některé jsou níže popsány:

- snadná dimerizace a přesmyk glycidolu,
- přítomnost vody a příliš vysoká teplota epoxidace nebo přítomnost volných bazicky nebo kyselých působících činidel i při relativně nízké reakční teplotě může zvýšit riziko polymerizace, kondenzace nebo hydrolyzy, popřípadě s přítomností zbytku soli v relativně nízkých koncentracích,
- výše uvedené faktory mohou být dále komplikovány následnými reakcemi, pokud dochází v procesním reaktoru k delší době zdržení,
- ztráta glycidolu během destilace unášením do rozpouštědla a vody,
- nízká koncentrace vedlejších produktů se obvykle dosahuje při zmýdelnění ve zředěných roztocích; avšak čím je vyšší koncentrace glycidolu v roztoku, tím vyšší je obsah vedlejších produktů, což přináší významný problém v případě kontinuálního uspořádání reakce, provádí-li se například v CSTR reaktoru.
- při nízké reakční teplotě, například pod 5 °C, je rychlost dehydrohalogenace nízká a je nutná delší doba zdržení reakce, zejména v případě 2–chlor–1,3–propandiolového isomeru,
- při použití nerafinované nebo slabě rafinované suroviny (tj. technických reakčních směsí) MCH, nebo přímo výchozího glycerolu, z něhož MCH vzniká, mohou být do reakční směsi zaneseny četné nečistoty, a to způsobuje problémy s jejich odstraňováním, jak z glycidolu, tak ze soli nebo solanky,
- reakční směs obsahující glycidol a stopy soli je nestabilní a je použitelná pouze jako meziprodukt pro bezprostřední zpracování, poněvadž navzdory rychlé neutralizaci může obsah glycidolu významně klesnout, a to i při nízké teplotě, například pod 0 °C,
- aktuální kinetické testy ukazují, že během přidavku roztoku hydroxidu sodného, kdy alkalita reakce rychle stoupá, když se systém blíží stechiometrickým podmínkám, směs nabobtná předtím, než dosáhne bodu ekvivalence hydroxidu sodného a MCH; to je spojeno s tvorbou glycidyletherů, glycerinu a polyglycerinu, a (v případě zpracování určitých alkoholů) s tvorbou alkyletherů glycerolu,
- následně je tvorba nežádoucích vedlejších produktů urychlována s molárním přebytkem hydroxidu sodného vůči monochlorhydrinu, zejména v kombinaci se zvýšenou reakční teplotou, což může rovněž vést ke spontánní polymerizaci.
- k izolaci glycidolu z reakčních směsí mohou být použity extrakční procesy, jaké jsou například popsány v '149, místo například destilace, aby se zamezilo kontaktu epoxidové skupiny se sodíkovými ionty při zvýšené teplotě; nevýhodou takových extrakčních procesů je nízká

účinnost separace v jednom stupni a nutnost vícestupňového procesu pro získání podstatného podílu glycidolu. Část organických sloučenin stále zůstává ve vodné fázi obsahující iontové sloučeniny, například NaCl, a to znemožňuje následné zpracování bez dalšího technologického stupně. Hlavním problémem procesu extrakce tedy je, že organická fáze bohatá na glycidol stále obsahuje sodné ionty, které katalyzují degradaci glycidolu.

Dalším kritickým bodem je, že fáze bohatá na vodu, která také obsahuje iontové sloučeniny, například NaCl, stále obsahuje zbytkový MCH a zbytek glycidolu, který musí být regenerován dalším vícestupňovým extrakčním procesem.

Podstata vynálezu

Definice:

Termín „chlorhydrin“, jak se zde používá, znamená organický uhlovodík s alespoň jednou dvojicí skupin chlor–a hydroxyl, umístěných na sousedních uhlících.

Termín „monochlorpropandiol“ nebo „MCH“, jak se zde používá, znamená 3–chlor–1,2–propandiol a/nebo 2–chlor–1,3–propandiol. Termíny „3–chlor–1,2–propandiol“ a „3–chlor–propandiol“ a „3MCH“ se zde používají jako vzájemné ekvivalenty. Termíny „2–chlor–1,3–propandiol“ a „2–chlorpropandiol“ a „2MCH“ se zde používají jako vzájemné ekvivalenty.

Termín „dichlorpropanol“ nebo „DCH“, jak se zde používá, znamená 1,3–dichlorpropanol a/nebo 2,3–dichlorpropanol. Termíny „1,3–dichlorpropanol“ a „1,3–dichlorhydrin“ a „13DCH“ se zde používají jako vzájemné ekvivalenty. Termíny „2,3–dichlorpropanol“ a „2,3–dichlorhydrin“ a „23DCH“ se zde používají jako vzájemné ekvivalenty.

Termín „azeotropické činidlo“, jak se zde používá, znamená činidlo, které za podmínek vyžadovaných pro tento vynález tvoří s vodou binární azeotropickou směs.

Termín „iontová sloučenina“ nebo „iontová nečistota“, jak se zde používá, znamená jak organické, tak anorganické sloučeniny obsahující v molekule alkalický kov nebo kov alkalických zemin.

Termín „TOC“ znamená celkový obsah organického uhlíku (Total Organic Carbon).

Termín „GC“ znamená analytickou metodu plynové chromatografie (Gas Chromatography).

Cílem tohoto vynálezu je poskytnout způsob výroby epoxy–monomerů a/nebo epoxidů ve vysokých výtěžcích a použitelné kvalitě a stabilitě dehydrochlorací odpovídajících chlorhydrinů alkalickým činidlem, produkující odpovídající vedlejší produkt suchou sůl ve vysoké čistotě.

Tento způsob se stává z několika, přednostně kontinuálních stupňů a v konečném výsledku poskytuje čistou epoxidovou sloučeninu, přednostně glycidol, popřípadě spolu s epichlorhydrinem, jako produkt, přičemž se jako vedlejší produkt získává čistá sůl, vhodná pro prodej nebo pro další úpravu a zpracování, například chloralkalický, například diafragmový nebo membránový proces elektrolýzy, a s malým množstvím nežádoucích vedlejších produktů. Způsob podle vynálezu nevytváří významné množství odpadní vody a navíc netvoří odpadní vodu s obsahem soli, což znamená, že může být opakovaně použita jako provozní voda, ředicí voda atd. v dalších procesech.

Způsob vychází z chlorhydrinové suroviny a v dalších procesních stupních používá pro získání produktu glycidolu a suché soli azeotropické činidlo.

V konkrétním provedení pro získání vysoce čistého glycidolu a vysoce čisté a snadno zpracovatelné suché soli jsou hlavní stupně procesu tyto (viz schéma č. 1):

- alkalická dehydrochlorace chlorhydrinů, například MCH.
- dehydratace reakční směsi použitím azeotropického činidla a azeotropického odstraňování vody vakuovou destilací,
- filtrace soli + čištění soli (například promytí a vysušení filtračního koláče),
- 5 – odstranění iontových sloučenin z filtrátu,
- separace filtrátu pro získání azeotropického činidla k recyklaci, pro produkci čistého glycidolu, pro získání nezreagovaného chlorhydrinů, například MCH, k recyklaci, a pro oddělení nežádoucích vedlejších produktů.

10 Původci tohoto vynálezu zjistili, že některé typy alkoholů, ketonů a epoxidů, zejména nízkomolekulární sekundární a terciární alkoholy, a některé jejich ethery, jsou velmi vhodnými 'dehydratačními' azeotropickými destilačními činidly, která účinně působí v zamýšleném procesu, rovněž v kontinuálním provedení, jak je popsáno v tomto patentu. Kvůli vysoké reaktivitě vzniklého glycidolu není rozsáhlý seznam rozpouštědel uvedený v '149 dost jednoznačný. Navíc se '149

15 týká extrakce (zahrnující separaci na základě rovnováhy kapalina–kapalina); předkládaný způsob používá takové sloučeniny, které jsou účinné jako azeotropické činidlo (zahrnující separaci na základě neideální rovnováhy pára–kapalina).

Navíc '149 podrobně neuvádí, jak se popsáním postupem dosáhne vysoké čistoty glycidolu a vysokého výtěžku glycidolu. V '149 není uveden žádný příklad v této věci.

20

Kromě toho není v '149 žádný konkrétní údaj o tom, že extrémní péče o odstranění veškerých zbytkových nečistot, jako jsou estery nebo halogenidové nečistoty, může vést ke stabilitě a lepším výtěžkům glycidolu. Předkládaný vynález zjistil, že pro vyčištění glycidolu musejí být před

25 jakýmkoli tepelným zpracováním důkladně odstraněny sloučeniny alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

Dále jsme zjistili, že odstranění zbývajících velmi malých množství iontových částic, například sodíkových iontů, použitím destilačního procesu s krátkou dobou zdržení, například odpařování v tenkém filmu, značně zlepšuje chemickou stabilitu vznikajícího glycidolu, a tudíž k jeho získání ve vyšším výtěžku.

30

Navíc některé primární alkoholy, substituované primární alkoholy, sekundární a terciární alkoholy, používané v následném stupni jako azeotropické činidlo, překvapivě netvoří významná množství odpovídajících etherů, použije-li se způsob podle předkládaného vynálezu – tj. použije-li se v surovině do reaktoru přebytek chlorhydrinů+kyselin vůči alkalickému činidlu v molárních ekvivalentech.

35

Dále bylo zjištěno, že pro kontinuální proces by měla být reakční a dehydratační zóna oddělena, aby se zabránilo vzniku nežádoucích vedlejších produktů v důsledku přítomnosti alkalického činidla, které je známo jako katalyzátor mnoha reakcí organických sloučenin, například etherifikace nebo polymerizace, ve vysoké koncentraci. Tedy pro kontinuální provedení se procesní stupně reakce–dehydratace sestávají z (viz schéma č. 3, 5, 6):

40

1. První reakční zóny, kde probíhá reakce alkalické dehydrochlorace, bez přidaného azeotropického činidla, a
- 45 2. Druhé oddělené reakční zóny, kde probíhá stupeň dehydratace destilací za sníženého tlaku s použitím azeotropického činidla.

Získá se tak vysoký výtěžek čistého glycidolu díky dvojímu efektu jednak nízké reaktivity zvoleného azeotropického činidla, například některých alkoholů, ketonů a epoxidu, a jednak nastavení nepříznivých podmínek pro tvorbu nežádoucích vedlejších produktů, například glycidyletherů etherifikací, v dehydratační zóně, tj. díky nízkému obsahu bazického katalyzátoru a nízké teplotě.

50

Kritický stupeň při výrobě glycidolu postupem používajícím glycerin a chlorhydriny představuje dehydrohalogenace. V tomto stupni obvykle vzniká chloridová sůl; tento vynález ukazuje, že pečlivá kontrola uvolňované soli poskytuje požadované plné zreagování chlorhydrinů na glycidol, což vede k vysokému výtěžku za mírných pracovních podmínek, což značně přispívá ke stabilitě glycidolu, a tedy k jeho výrobě výhodným kontinuálním procesem.

Navíc, vychází-li se z co nejčistšího chlorhydrinů, jako je monochlorohydrin, MCH, vede to k významné produkci glycidolu a také solanky ve vysoké kvalitě. MCH pocházející z glycerinové metody může obsahovat určité množství esterů a polychlorhydroxy-sloučenin a kyselin. Estery se tvoří reakcí katalyzátoru karboxylových kyselin s alkoholy přítomnými v systému, polychlorhydroxy-sloučeniny vznikají ve větším rozsahu v důsledku vyšších reakčních teplot. Předkládaný postup může takovéto nečistoty ve výchozím chlorhydrinů, například MCH, tolerovat a produkovat v podstatě čistý glycidol a doprovodnou čistou sůl nebo solanku.

Aniž bychom si přáli být vázáni teorií, máme za to, že kyselina uvolňovaná z esterů hlavně během dehydrochlorace může mít za následek polymerizaci glycidolu a tyto těžké produkty pak mohou kontaminovat vyráběnou sůl nebo může způsobovat technický problém v procesních zařízeních. Navíc může tato kyselina reagovat s alkalickým činidlem za vzniku odpovídajících solí a následně může kontaminovat vznikající sůl s negativním vlivem na kvalitu soli nebo solanky.

Při dehydrochloraci chlorhydrinů, například MCH, je možno použít mnoho typů alkalického činidla, například hydroxidy, uhličitany, alkoxidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, a navíc je možno použít různé typy rozpouštědel. Mezi známé nevýhody dehydrohalogenace při použití bazických činidel, tj. s vodným roztokem hydroxidu sodného, patří tvorba nežádoucích vedlejších produktů, například kondenzačních produktů glycidolu, a tvorba 3-alkyletherů glycerolu v roztocích na bázi alkoholu, a to i při nízkém molárním přebytku bazicky působícího činidla k výchozí látce a za mírných teplotních podmínek mezi 0 a 40 °C.

Dalším zásadním problémem takovéto dehydrochlorace na bázi vody je separace glycidolu z roztoku obsahujícího rozpuštěné soli, které katalyzují degradaci glycidolu.

Délku doby oddestilování reakční vody, stejně jako dobu zdržení glycidolu v kontaktu s roztokem chloridu sodného za vysokých teplot, lze ovlivnit pečlivým výběrem vhodného azeotropického činidla.

Podmínky pro destilaci reakční vody, zejména teplotu a koncentraci suspenze glycidol-sůl, je možno významně ovlivnit volbou vhodného azeotropického činidla. Hlavní důvody pro použití azeotropického činidla jsou:

- Účinné odstranění vody destilací v porovnání s destilací bez azeotropického činidla (příznivější rovnováha pára-kapalina).
- Udržování nízkých teplot při destilaci, zejména na spodku kolony, resp. ve vařáku kolony, kde je suspenze glycidolu, vody a chloridu sodného. Vyšší teplota má za následek vyšší stupeň polymerizace.
- Úprava fyzikálních vlastností této suspenze, jako jsou transportní vlastnosti, pro umožnění účinného transportu/manipulace + filtrace (viskozita atd.).
- Pro filtraci je potřebné určité množství rozpouštědla pro promytí koláče – je tedy výhodné použít stejnou sloučeninu – není nutno manipulovat/zpracovávat žádná nová rozpouštědla.
- Snížení teploty varu kontinuální filmové odparky (toto činidlo rovněž napomáhá snížení teploty) – opět napomáhá řešit problém chemické stability.

Synergická kombinace čištěných chlorhydrinů, například MCH, pečlivě vybraného azeotropického činidla a v podstatě kompletního odstranění iontových sloučenin umožňuje (výhodný) kontinuální proces pro vysoký výtěžek vysoce kvalitního epoxidu, například glycidolu, a suché soli. Je

- 5 popsáno složení získaného vysoce kvalitního epoxidu, například glycidolu. Tato synergická kombinace zejména umožňuje komerčně využitelnou a environmentálně efektivní produkci epoxidů s vysokou kvalitou, selektivitou a výtěžkem, například pro kvalitu glycidolu, která převyšuje kvalitu komerčně dostupného produktu, přednostně vyšší než 99,0 %, výhodněji vyšší než 99,5 % a nejvýhodněji vyšší než 99,9 %, a pro celkový výtěžek glycidolu více než 90 %, přednostněji více než 95 %.

Vynález tedy poskytuje způsob výroby epoxy–monomerů a/nebo epoxidů ve vysokých výtěžcích a použitelné kvalitě a stabilitě dehydrochlorací odpovídajících chlorhydrinů alkalickým činidlem.

- 10 Předkládaný vynález spočívá ve způsobu výroby epoxy–monomerů a/nebo epoxidů ve vysokých výtěžcích a použitelné kvalitě a stabilitě dehydrochlorací odpovídajících chlorhydrinů alkalickým činidlem, produkujícím odpovídající vedlejší produkt suchou sůl ve vysoké čistotě, přičemž tento způsob zahrnuje tyto stupně:
- 15 a. Reakci chlorhydrinů s alkalickým činidlem za vzniku odpovídajících epoxidů a odpovídající vysrážené chloridové soli;
 - b. Dehydrataci, a popřípadě dokončení reakce, reakční směsi ze stupně (a), s použitím azeotropického činidla, přidávaného do stupně (b) nebo vytvořeného *in situ* ve stupni (a), za vzniku dehydratované reakční směsi;
 - c. Oddělení získané chloridové soli filtrací z dehydratované reakční směsi (b) a
 - 20 d. Izolaci epoxidu z odfiltrované kapalně frakce.

- Tento vynález je možno výhodně využít pro přípravu glycidolu nebo glycidolu a epichlorhydrinu, vedoucí k vysokým výtěžkům a vhodné kvalitě a stabilitě, a současně vedoucí k vysokému výtěžku a vhodné kvalitě vedlejšího produktu, suché soli, dehydrochlorací chlorhydrinů, například monochlorpropandiolu, MCH, zahrnujících 3–chlor–1,2–propandiol a/nebo 2–chlor–1,3–propan-
25 diol, nebo monochlorpropandioly, a dichlorpropanoly, DCH, zahrnujících 1,3–dichlorpropanol a 1,2–dichlorpropanol, s alkalickým činidlem, alespoň jedním kontinuálním nebo vsádkovým postupem, zahrnujícím alespoň reakční stupeň a stupeň oddělování produktu, kde posledně uvedený stupeň zahrnuje alespoň jednu kombinaci dílčích kroků zahrnujících dehydratační stupeň, filtrační stupeň a alespoň jeden destilační stupeň, s případnou recyklací alespoň jednoho z výsledných dílčích destilátů do reakčního stupně (viz schéma č. 1,2).

- Dílčí stupeň dehydratace přednostně zahrnuje přídavek azeotropického činidla mimo jeho tvorbu *in situ* v reakční dehydrochlorační zóně.
- 35 Tímto azeotropickým činidlem je přednostně organická sloučenina tvořící s vodou heterogenní azeotropickou směs s teplotou varu nižší než voda a/nebo činidlo a tvořící dvě oddělené kapalně vrstvy, tj. činidlo je částečně nebo zcela nemísitelné s vodou. Mohou být vybrány, avšak ne na ně omezeny, z alkoholů nebo jejich etherů, epoxidů, ketonů, alifatických nebo aromatických uhlovodíků, chlorovaných uhlovodíků atd.

- 40 Azeotropické činidlo samotné, mimo jeho tvorbu *in situ* v reakční dehydrochlorační zóně, by mělo za podmínek tohoto postupu obsahovat velmi nízké nebo nulové iontové nebo reaktivní nečistoty.

- 45 Zvolená azeotropická sloučenina za podmínek postupu podle vynálezu výhodně v podstatě nereaguje s výslednými epoxidy a výchozími chlorhydriny, například glycidolem a/nebo MCH, a/nebo alkalickým činidlem. Azeotropická sloučenina je přednostně sloučenina o nízké molekulové hmotnosti, s normální teplotou varu (tj. teplotou varu za atmosférického tlaku) nižší než 150 °C, a netvoří azeotropickou směs s glycidolem.

- 50 Může být použita také směs azeotropických činidel, například směs n–butanolu a isobutanolu.

Zvlášť vhodná jsou azeotropická činidla bio původu, jako je isobutanol nebo n-butanol bio původu, pro větší environmentální kompatibilitu celého procesu, a poskytují glycidol s vysokým obsahem obnovitelného uhlíku.

- 5 Přednostně alespoň jeden destilační stupeň používá kontinuální nebo semi-kontinuální odpařovací systém s krátkou dobou zdržení, jako je odpařovací systém s tenkým filmem, přednostně míchaný nebo stíraný filmový odpařovací systém nebo odpařovací systém s krátkou cestou par, pracující za sníženého tlaku v rozmezí 0,1 až 100 torr, výhodněji 1 až 10 torr (1 torr = 133,322 Pa).

10

Postup může být prováděn s použitím těchto reakčních stupňů a zón:

Reakční zóna:

- 15 V této zóně se provádí dehydrochlorační reakce chlorhydrinů s bází. Podrobné podmínky jsou popsány níže.

Zóna separace produktu:

- 20 Reakční směs z dehydrochlorace, z reakční zóny, která může být vsádková nebo kontinuální, se vede do zóny separace produktu, zahrnující tyto dílčí zóny:

1. Dehydratační dílčí zónu obsahující vakuové destilační zařízení, přednostně destilační kolonu s příslušenstvím, kde se přidává azeotropické činidlo, přednostně do spodku kolony, výhodněji do vařáku, aby došlo k účinnému odstranění vody, aby se napomohlo téměř úplnému vysrážení soli z reakční směsi, a aby se napomohlo odstranění vody v destilačním stupni. Reakční směs se přednostně přivádí do vařáku kolony. Vařák kolony může být rozmanité konstrukce vhodné pro zpracování suspenze, například míchaný tank s topnými prvky, filmová odparka, termosifonový trubkový nebo trubkový s nucenou cirkulací. Přednostní typ je míchaný tank s topnými prvky, například topným pláštěm, nebo vařák z trubky a pláště s nucenou cirkulací.
- 25 2. Filtrační dílčí zónu, kde se dehydratovaná reakční směs, tvořená výsledným glycidolem, dehydratačním azeotropickým činidlem, vysráženou solí a malým množstvím vody, filtruje pro odstranění vysrážené soli. Filtrační zařízení může být různé konstrukce vhodné pro filtraci suspenze soli, jako tlakový filtr, svíчковý filtr, membránový filtr, různé odstředivky, dekantéry, tlakové filtry atd. Součástí filtračního zařízení je zařízení pro sušení filtračního koláče a regeneraci rozpouštědla =azeotropického činidla. Požaduje-li se jako vedlejší produkt suchá čistá sůl s obsahem TOC významně pod 100 mg/kg, předpokládá se další vícestupňové promývání/filtrace a sušení s použitím vhodného rozpouštědla nebo, oxidační zpracování za vysoké teploty s teplotou v rozmezí 400 až 800 °C, výhodně 500 až 600 °C. Jako zdroj kyslíku může být použit vzduch, vzduch bohatý na kyslík, kyslík ve směsi s jinými inertními plyny nebo čistý kyslík. Požaduje-li se ultračistá nasycená nebo koncentrovaná solanka s obsahem TOC pod 10 mg/kg, předpokládá se další katalytická oxidace za mokra s rozmezím teplot 0 až 200 °C. Zdrojem oxidačního činidla může být kyslík, ozon nebo směs s kyslíkem, různé chlornany, peroxid vodíku atd.
3. Alespoň jednu destilační dílčí zónu, kde se filtrovaná směs glycidolu, dehydratačního azeotropického činidla, malého množství vody a zbylých iontových sloučenin ve formě soli a/nebo alkalických látek a určitého množství zbytkových reakčních kapalin odpařuje za sníženého tlaku v jakémkoli zařízení, které podporuje krátkou dobu zdržení v kapalně fázi. Krátká doba zdržení se považuje za důležitou pro snížení případné degradace výsledného glycidolu. Takovým zařízením je přednostně filmová odparka, výhodně míchaná filmová odparka, a páry opouštějící tento odpařovací systém mohou být kondenzovány pro odběr kapalného destilátu jako kapalně suroviny pro následující separační dílčí zónu nebo mohou být použity přímo jako parní surovina pro následující separační dílčí zónu. Destilační zbytek je suspenze, tvořená hlavně iontovými sloučeninami, polymerním glycidolem a stopami MCH.

4. Alespoň jednu vakuovou destilační dílčí zónu, kde je kapalný nebo parní destilát z dílčí zóny 3 kontinuálně nebo vsádkově dělen na tyto proudy/frakce:

4.1. alespoň jednu frakci obsahující zbytkovou vodu a/nebo azeotropické činidlo,

4.2. alespoň jedna frakce je tvořena v podstatě suchým bezvodým azeotropickým činidlem se stopami glycidolu,

4.3. alespoň jedna frakce je tvořena v podstatě čistým glycidolem jako produktem,

4.4. alespoň jedna frakce je tvořena směsí nezreagovaného MCH s určitým množstvím glycidolu a ethery na bázi glycerinu (regenerace MCH)

4.5. alespoň jedna frakce je tvořena nežádoucími vedlejšími produkty.

10 Používají se následující recyklační stupně:

- Frakce 4.1 pro recyklaci zpět do dílčí zóny 1 nebo 2, přednostně do dílčí zóny 1
- Frakce 4.2 pro recyklaci zpět do dílčí zóny 1
- Frakce 4.3 pro odebrání jako čistý glycidolový produkt
- Frakce 4.4 pro recyklaci zpět do reakční zóny
- 15 • Frakce 4.5 pro částečnou recyklaci zpět do reakční zóny a/nebo pro další zpracování.

Organické polyolové vedlejší produkty tvoří konečný destilační zbytek. Ten může být po dalším zpracování nebo bez něho použit jako polyolová biosurovina v chemii pryskyřic a polymerů. Typ tohoto zpracování závisí na požadavcích konečné aplikace a obsahu chlorovaných sloučenin v tomto destilačním zbytku. Zpracování může být chemické (například alkalické zpracování) a/nebo fyzikální (například destilace).

Destilační zbytek může být rovněž likvidován obvyklým způsobem, jako je spalování atd.

25 Popsané provedení procesu se přednostně vztahuje na kontinuální postup. Avšak v případě, že je akceptovatelné nižší množství glycidolu, je možno výhodně použít vsádkové provedení (viz schéma č. 2). Při takovémto vsádkovém postupu může být reakční zóna integrována s dehydratační zónou a mohou být provozovány v zařízení, které je tvořeno míchaným reaktorem, který funguje také jako vařák a má destilační kolonu s příslušenstvím, která je napojena na reakční

30 zařízení. V tomto provedení se surovina chlorhydrin, například MCH, vede přímo do reaktoru v příslušném poměru s azeotropickým činidlem. Poté je zahájena vakuová destilace, takže azeotropické činidlo začne obíhat mezi kolonou a reaktorem („vařákem“); v tomto stadiu se zatím netvoří voda. Po tomto stupni se do reaktoru semi-kontinuálně po příslušnou dobu přivádí vstupní alkalické činidlo, přednostně koncentrovaný roztok hydroxidu sodného. V tomto stupni se tvoří

35 reakční voda a spolu s vodou přiváděnou s alkalickým činidlem se oddestilovává pomocí destilace s azeotropickým činidlem. Destilát tvoří dvě kapalné vrstvy; vrstva bohatá na vodu se odvádí a vrstva bohatá na azeotropické činidlo se recykluje zpět do kolony. Vznikající epoxid, například glycidol, a odpovídající sůl zůstávají kompletně v reaktoru spolu s azeotropickým činidlem, což napomáhá udržovat suspenzi v čerpatelné fázi. Výrazem „čerpatelný“ se rozumí, že směs obsahující vysráženou sůl není usazená pevná látka nebo viskózní nebo lepivá suspenze, aby ji bylo

40 možno míchat v reaktoru a čerpat z reaktoru ven. Je naprosto zásadní, podobně jako v kontinuálním provedení, aby molární poměr součtu chlorhydrinů a kyselin k molárnímu ekvivalentu alkalického činidla zůstal vyšší než 1, aby se zabránilo významnější tvorbě vedlejších produktů nebo v nejhorším případě spontánní polymerizaci. V tomto případě navíc není nutná další neutralizace, poněvadž zbytková alkalinita je potlačována přebytkem chlorhydrinů. Azeotropické činidlo, odcházející z procesu přes destilát ve fázi bohaté na vodu, může být semi-kontinuálně kompenzováno během přivádění alkalického činidla nebo již od počátku přidáváním tohoto kompenzačního množství jako suroviny přímo do reaktoru. Azeotropické činidlo může být z této fáze bohaté na vodu zpětně získáváno další destilací. Po dokončení reakce se odebrá směs epoxidu, například glycidolu, soli, azeotropického činidla a malého množství vody a zpracovává se s použitím těchto

50 provozních jednotek, tj. filtrace, destilace v tenké vrstvě s krátkou dobou zdržení a konečné va-

kuové destilace, čímž dochází k žádoucí frakcionaci na stejné frakce, jaké jsou uvedeny v popisu procesu.

Reakční parametry v reakční zóně:

5

Dehydrochlorace může být prováděna v kontinuálně provozovaném reaktoru nebo v kaskádě průtočných reaktorů, vhodných pro manipulaci se suspenzí/kaší.

10

Pro kontinuální proces může být použit zejména, avšak nikoli výlučně, dokonale promíchávaný průtočný reaktor (continuous stirred tank reactor; CSTR – viz schéma č. 3) nebo reaktor s pístovým tokem (plug-flow reactor; PFR) s tokem směrem dolů, což umožňuje, že vysrážená sůl může odtékat spolu s kapalinou a nehromadí se v systému (viz schéma č. 5). Také PFR s velmi nízkým poměrem průměru k délce, což může zabránit hromadění vysrážené soli v důsledku vyšších rychlostí, může být použit bez omezení směru toku (viz schéma č. 6). Je nezbytné, výhodně pro PFR, aby byly vstupní suroviny chlorhydrin a alkalické činidlo chlazeny pro snížení reakční rychlosti zejména během míšení této suroviny, kde se v nežádoucích horkých místech tvoří místní koncentrační gradienty, a pro umožnění správné kontroly reakční rychlosti a odvodu tepla kvůli exotermní dehydrochlorační reakci. Jinou možností lepší kontroly reakční rychlosti je zředění určité části vstupní suroviny vodou. Kombinace ředění a chlazení je rovněž výhodné provedení, zejména pro reaktorový systém PFR.

20

Vsádkový nebo semi-kontinuální proces může být prováděn v reaktoru vhodném pro zpracování suspenze/kaše, popřípadě působícím také jako vařák dehydratace. Jako příklad může být použit míchaný reaktor (stirred tank reactor; STR) (viz schéma č. 4). Všechny reaktory by měly být vybaveny oblastí přenosu tepla.

25

Pro dosažení příznivých výtěžků epoxidového produktu, například glycidolu, je nezbytné, kromě vhodné teploty a doby zdržení, udržovat podobný poměr molárních ekvivalentů součtu chlorhydrinů a kyselin vůči alkalickému činidlu v surovině do reaktoru.

30

Zjistili jsme, že pro kontinuální proces by tento poměr měl být vyšší než 1,001, přednostně mezi 1,001 a 1,30, výhodněji mezi 1,01 a 1,25, nejvýhodněji mezi 1,05 a 1,15. Poměr vyšší než 1,30 nepřináší významné zvýšení výtěžku, a kromě toho se náklady na regeneraci nezreagovaného MCH stávají vzrůstající zátěží v celkovém procesu.

35

Zjistili jsme také, že pro vsádkový proces by tento poměr měl být vyšší než 1,001, přednostně mezi 1,001 a 1,15, výhodněji mezi 1,002 a 1,05, nejvýhodněji mezi 1,003 a 1,02. Poměr vyšší než 1,15 nepřináší významné zvýšení výtěžku, a kromě toho se náklady na regeneraci nezreagovaného MCH stávají vzrůstající zátěží v celkovém procesu.

40

Dále jsme zjistili, že přebytek alkálie v kombinaci s tepelným zpracováním může vést k vážné nekontrolované exotermní spontánní polymerizaci, která je velmi nebezpečná. Dále jsme rovněž zjistili, že přebytek alkálie může vést k významné kontaminaci vyráběné soli různými solemi karboxylové kyseliny nebo jejich estery používanými při výrobě MCH suroviny hydrochlorací glycerinu, což přináší významně vyšší náklady na zpracování/čištění soli.

45

Molárně ekvivalentní přebytek chlorhydrinů, například MCH, (nadbytek) je velmi významnou charakteristikou toho vynálezu z hlediska výtěžku, kontroly a bezpečnosti reakce a kvality soli, zejména v kontinuálním provedení.

Chlorhydrinová surovina:

50

Kapalná surovina do výchozí reakční zóny obsahuje nejméně 80 % hmotn. chlorhydrinů monochlorpropandiolů, například MCH nebo MCH+DCH, připravených hydrochlorací glycerolu kyselinou chlorovodíkovou a/nebo chlorovodíkem, která může být katalyzována například karboxylovou kyselinou nebo heterogenními katalyzátory. Může obsahovat anorganické i organické

kyseliny, například kyselinu chlorovodíkovou a karboxylovou kyselinu. Může být zředěna vodou, avšak těchto 80 % se vztahuje pouze na složení organického základu – s vyloučením vody.

5 Přednostně obsahuje kapalná surovina 90 až 100 % hmotn. chlorhydrinů, například MCH nebo MCH+DCH, které mohou být připraveny katalytickou hydrochlorací glycerinu s použitím hydrochloračního činidla obsahujícího HCl a karboxylové kyseliny jako katalyzátoru. Surovina může být tvořena oběma isomery MCH a DCH, které vznikají tímto hydrochloračním procesem z výchozího glycerinu. Může být zředěna vodou, avšak těchto 90 až 100 % se vztahuje pouze na složení organického základu – s vyloučením vody.

10 Poměr 2–chlor–1,3–propandiolu k 3–chlor–1,2–propandiolu v surovině se může měnit podle parametrů a podmínek předchozího hydrochloračního procesu. Bylo však zjištěno, že účinnost procesu podle tohoto vynálezu, pokud jde o výtěžek glycidolu, překvapivě závisí na tomto poměru. Silně se doporučuje snížit množství 2–chlor–1,3–propandiolu v surovině pod určitou hranici pro zachování účinnosti procesu podle vynálezu.

15 Poměr 2MCH : 3MCH v surovině by tedy měl být nižší než 1,0, výhodněji nižší než 0,25, ještě výhodněji nižší než 0,1 a nejvýhodněji nižší než 0,04.

20 Poměr MCH k DCH v chlorhydrinové surovině se může měnit podle parametrů a podmínek předchozího hydrochloračního procesu. Bylo však zjištěno, že proveditelnost procesu podle tohoto vynálezu, pokud jde o účinnost, technické a mechanické problémy, překvapivě závisí na poměru MCH:DCH v chlorhydrinové surovině. Silně se doporučuje, aby tento poměr nebyl podstatně pod 0,8 : 1,2.

25 Chlorhydrinová surovina může také obsahovat určité estery karboxylových kyselin, pocházející z hydrochloračního procesu. Obsah těchto esterů se může pohybovat mezi 0 až 10 %, výhodněji mezi 0 až 5 %, nejvýhodněji mezi 0 až 1 %. Obsah vody se může podle suroviny a podmínek hydrochloračního procesu pohybovat mezi 0 až 60 %, výhodně 0 až 40 %, výhodněji 0 až 30 % a nejvýhodněji mezi 0 až 10 %.

30 V úvahu připadají různé postupy výroby chlorhydrinů. Existují tři základní kombinace produktů, resp. uspořádání chlorhydrinového procesu, odrážející požadavky na poměr MCH k DCH (tj. produkovaného GLD k ECH). Při některých z nich může vznikat pouze MCH (dále GLD), některé z nich mohou poskytovat buď MCH a/nebo DCH (dále ECH). Procesy se liší také zdrojem hydrochloračního činidla.

35 Je výhodné připravovat MCH nejen pro předkládaný účel (tj. glycidol), ale také pro použití ve dvoustupňovém hybridním procesu výroby DCH dichlorpropanolu, a tudíž dále epichlorhydrinu, ECH, z glycerinu.

40 V prvním provedení procesu hydrochlorace se MCH připravuje hydrochlorací glycerinu použitím koncentrovaného roztoku kyseliny chlorovodíkové s rozmezím koncentrace 19 až 37 %, přednostně 32 až 37 %, výhodněji 34 až 37 %, katalyzovanou karboxylovou kyselinou s koncentrací kyseliny, vztaženo na vstupní glycerin, v rozmezí 0,1 až 10 %, výhodněji 0,2 až 5,0 %, nejvýhodněji 0,5 až 2,0 %, při teplotě v rozmezí 100 až 140 °C, ideálně 130 až 140 °C, za vzniku surového MCH.

45 Tento surový MCH opouští tento počáteční systém jako kapalný produkt z reakční zóny zahrnující glycerin, katalyzátor a kyselinu chlorovodíkovou, který obsahuje vodu a je kontaminován hlavně určitým množstvím DCH, nezreagovaným HCl a některými estery, pocházejícími z karboxylových kyselin jako katalyzátorů.

50 Katalyzátor může být zvolen podle požadavků procesu, které jsou zde popsány. Vhodné katalyzátory jsou popsány ve WO 2005/054 167.

Produktový proud surového MCH může být případně dehydratován destilací za sníženého tlaku a pak může být dále rozdělen na dva produktové proudy:

- první proud určený pro čištění a následnou produkci glycidolu alkalickou dehydrochlorací podle tohoto vynálezu;
- 5 – druhý proud pro použití při výrobě dichlorpropanolu, DCH, podle WO 2005/021 476 a další následné literatury, kde surovina do procesu obsahuje směs MCH, DCH a/nebo určité množství vody/HCl.

Je tak k dispozici účinně integrovaný výrobní proces, používající jako suroviny snadno transportovatelnou kyselinu chlorovodíkovou a glycerin.

V tomto novém procesu pro výrobu MCH není nutný plynný HCl a dále DCH, následně získaný z MCH, vyžaduje pouze asi 50 % méně plynného HCl.

Druhý výhodný proces pro výrobu MCH a/nebo DCH je integrovaný trojstupňový proces, který sestává z těchto stupňů:

- Stupeň 1: Destilace koncentrované kyseliny chlorovodíkové s rozmezím koncentrací 32 až 37 %, přednostně 33 až 37 %, nejvýhodněji 36 až 37 %, za vzniku plynného HCl jako vrchního destilátu par a azeotropické kyseliny chlorovodíkové jako spodního destilačního zbytku za zvýšeného tlaku v rozmezí 0,15 až 1,0 MPa, přednostně 0,2 až 0,8 MPa, výhodněji 0,3 až 20 0,7 MPa a nejvýhodněji 0,4 až 0,6 MPa.
- Stupeň 2: Hydrochlorace glycerinu touto azeotropickou kyselinou v rozmezí koncentrace 18 až 22 %, přednostně 18,5 až 21 %, nejvýhodněji 18,9 až 19,5 %, katalyzovaná karboxylovou kyselinou s koncentrací kyseliny, vztaheno na vstupní glycerin, v rozmezí 0,1 až 10 %, výhodněji 0,2 až 5,0 %, nejvýhodněji 0,5 až 2,0 % při teplotě v rozmezí 100 až 140 °C, ideálně 25 130 až 140 °C, za vzniku surového MCH. Proud surového produktu MCH může být rozdělen na několik produktových proudů: první proud určený pro čištění a následnou produkci glycidolu alkalickou dehydrochlorací podle tohoto vynálezu, na druhý proud sestávající ze surového MCH, který má být dehydratován destilací za sníženého tlaku, kde se dehydratovaná směs použije jako surovina ve výrobě dichlorpropanolu v následujícím stupni a voda s obsahem 30 DCH a HCl může být spojena s primárním destilátem podle WC 2005/021 476 nebo zpracována přímo při alkalické dehydrochloraci v syntéze ECH.
- Stupeň 3: Hydrochlorace produkčního proudu takto dehydratovaného MCH plynným HCl s obsahem HCl v rozmezí 99 až 100 %, katalyzovaná karboxylovou kyselinou s koncentrací kyseliny, vztaheno na vstupní MCH, v rozmezí 0,1 až 10 %, výhodněji 0,2 až 5,0 %, nejvýhodněji 35 0,5 až 1,0 %, při teplotě v rozmezí 100 až 140 °C, ideálně 115 až 125 °C, za vzniku surového DCH podle WO 2005/021 476 a dalších následných prací.

Tento modifikovaný postup nevyžaduje vnější zdroj plynného HCl; může být dodávána pouze koncentrovaná kyselina chlorovodíková, přičemž plynný HCl se tvoří v procesu a je dodáván do 40 produkční jednotky DCH. Tento proces může být rovněž použit pouze pro výrobu DCH (dále ECH), takže v případě, že všechny MCH vytvořené ve stupni 2 je při produkci DCH zpracován ve stupni 3 žádný glycidol se neprodukuje.

Třetím výhodným provedením postupu výroby MCH je jeho integrace přímo do postupu výroby 45 DCH, přednostně podle WO 2005/021 476, nebo do jakýchkoli jiných příbuzných schémat, například WC 2005/054 167, WO 2006/020 234 atd. Dále může být trasa DCH integrována do stupně dehydrochlorace za účelem výroby epichlorhydrinu EPI

V jednom provedení mohou být postupy podle dřívějších vynálezů, například WO 2005/021 476, 50 výhodně modifikovány vložením dalšího stupně vakuové destilace, který bude dále zpracovávat část destilačního zbytku z původní destilační zóny určené pro odstraňování vody.

Tato bilanční část destilačního zbytku z primárního stupně vakuové destilace vody se destiluje za vzniku těchto frakcí:

- frakce bohatá na dichlorpropanol jako destilát, který se vrací zpět do reaktorového systému,
- frakce čistého produktu DCH a/nebo MCH jako vedlejší proud, který se dále zpracovává na požadovaný produkt, a
- frakce bohatá na MCH jako destilační zbytek vrácený zpět do reaktorového systému.

Tento nový integrovaný proces umožňuje produkci širokého rozmezí kvality MCH i DCH pro další zpracování, například alkalickou dehydrochlorací za vzniku glycidolu nebo epichlorhydrinu.

Tento nový integrovaný proces je navíc schopen produkovat DCH podle původního postupu ve WO 2005/021 476, s použitím MCH jako výchozí látky podle předkládaného modifikovaného postupu. Poměr produkce DCH, resp. MCH může být nastaven nezávisle podle aktuální potřeby produkce ECH nebo glycidolu.

V dalším, výhodném uspořádání tohoto třetího provedení procesu hydrochlorace podle původního postupu v WO 2005/021 476 se druhý stupeň vakuové destilace pro odstranění těžkých nežádoucích produktů nahradí novým stupněm vakuové destilace, kde se frakce bohatá na dichlorpropanol jako destilát vrací zpět do reaktorového systému. Frakce čistého produktu DCH a/nebo MCH jako vedlejší proud se zpracovává na požadovaný produkt a frakce těžkých vedlejších produktů opouštějící destilační stupeň jako destilační zbytek se dále zpracovává.

Karboxylové kyseliny nebo jejich deriváty, používané při syntéze MCH nebo DCH mohou pocházet buď z konvenční syntézy na bázi ropy, nebo výhodněji ze suroviny biologického původu, jako je kyselina octová z bioethanolu, kyselina jantarová nebo adipová z glukózy. Použití takovýchto karboxylových kyselin biologického původu umožňuje dosahovat plně obnovitelného uhlíku obsaženého v surovině MCH/DCH a v odpovídajících produktech z nich.

Dále může být ve všech výše popsáných provedeních procesu MCH měněn poměr produkce mezi epichlorhydrinem z glycerinu přes DCH a glycidolem z glycerinu přes MCH podle aktuální potřeby, což je podstatná výhoda předkládaného vynálezu, kde nejsou produkční poměry obou meziproduktů MCH a DCH, a tím příslušně obou produktů glycidolu a epichlorhydrinu, fixní na základě stechiometrie.

Maximální péče musí být věnována výběru vhodného materiálu pro popsany proces hydrochlorace za vzniku MCH. Nepředpokládá se použití železného materiálu; výhodné je použít smaltovanou ocel nebo ocel s povlakem fluoropolymeru nebo pevné fluoropolymery nebo jejich kombinace.

Další chlorhydrinová surovina může sestávat z chlorhydrinetherů různých alkoholů nebo hydroxyderivátů aromatických uhlovodíků. V tom případě jsou odpovídající glycidylethery produkovány se všemi environmentálními, ekonomickými a technickými výhodami.

Další chlorhydrinová surovina může sestávat z chlorhydrinů, které obsahují kromě chlorové skupiny alespoň dvě hydroxyskupiny v molekule. V tom případě jsou odpovídající epoxyalkoholy produkovány se všemi environmentálními, ekonomickými a technickými výhodami.

Surovina alkalického činidla:

Alkalickým činidlem mohou být běžně známé sloučeniny, odvozené od hydroxidů nebo uhličitů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, ve formě roztoku nebo suspenze. Přednostně, pro účely získávání čisté soli, je alkalickým činidlem hydroxid sodný, jako 16 až 52 % hmotn.

roztok, který je produkován ve všech typech systémů elektrolýzy NaCl, například v membránovém, diafragmovém nebo rtuťovém procesu.

Alkoholáty se považují za vhodné, avšak nikoli výhodné činidlo, zejména pro kontinuální proces, kvůli tvorbě odpovídajícího etheru během dehydrochlorace.

Jak bude snadno pochopitelné odborníkům v oboru, je důležité zajistit, aby reakční nádoba a spojovací potrubí, armatury atd. byly vyrobeny z materiálů odolných vůči korozi. Rozsah koroze je velký a může vznikat z různých zdrojů, poněvadž reakční směsi v různých stádiích v kontinuálním provedení mohou být kyselé nebo alkalické a/nebo obsahovat vysoký obsah soli, včetně přítomnosti vody.

Zejména manipulace se suspenzí solanky může vést k problémům s abrazivní korozí. Proto může být i možné, že v různých stupních výrobního systému jsou potřebné rozdílné korozně odolné materiály.

Speciální péči je nutno věnovat výběru materiálu pro destilační zařízení pro získávání MCH podle předkládaného vynálezu. Přednostním výběrem není ani uhlíkatá ocel a nerezová ocel.

Reakční stupeň:

Reakční podmínky v reakční zóně jsou obecně přednostně mezi -10 a 100 °C. Výhodněji je reakční teplota 0 až 80 °C, ještě výhodněji 10 až 60 °C a nejvýhodněji 20 až 40 °C.

Střední doba zdržení kontinuálně provozované reaktorové zóny může být v rozmezí od $0,1$ do 5 hodin, výhodněji $0,3$ až 2 hodiny, nejvýhodněji $0,5$ až 1 hodina.

Specifická přítoková rychlost alkalického činidla, například roztoku NaOH, vyjádřená jako kilogramy supiny alkalického činidla za hodiny na krychlový metr reakčního objemu, může být v rozmezí 5 až 5000 kg/h/m³, výhodněji 25 až 1000 kg/h/m³, nejvýhodněji 125 až 500 kg/h/m³.

Zjistili jsme rovněž, že použití organického rozpouštědla není nutné pro reakci samotnou, poněvadž může být prováděna s velmi dobrým výtěžkem v přirozeném vodním prostředí. Voda v tomto případě pochází z roztoku alkalického činidla a z reakce. Navíc použití azeotropického činidla nebo rozpouštědla v reaktoru není praktické, protože azeotropické činidlo / rozpouštědla zvyšují objem reaktoru, a tak snižují koncentraci reagujících látek, což má za následek nižší reakční rychlosti a delší reakční doby. V důsledku přítomnosti alkalického činidla v reakčním stupni, s ohledem na to, že je známým katalyzátorem mnoha reakcí, například etherifikace, není toto použití výhodné, poněvadž může docházet k uvedeným reakcím, při nichž vznikají vedlejší produkty, jako odpovídající ethery epoxidů, například glycidol a/nebo chlorhydriny, například MCH. Použití azeotropického činidla / rozpouštědla v prvním stupni by tak mělo být minimální, s výjimkou jeho tvorby in-situ dehydrochlorační reakcí.

Reaktor a následné nádoby jsou přednostně vyrobeny z materiálů, které odolávají korozi. Zvláštní péči je třeba věnovat návrhu materiálu pro destilační stupeň, poněvadž MCH a estery karboxylové kyseliny mohou vyvolávat při teplotách nad 100 °C vážný korozní útok na běžnou uhlíkovou nebo nerezovou ocel.

Výtěžek výchozího glycidolu v předběžném dehydrochloračním stupni může být mezi 97 až 99 %. Celkem může být výtěžek přípravy glycidolu v kontinuálním provozu, včetně všech dělicích a čistících stupňů, 95 až 96 %. Péče věnovaná výběru azeotropického činidla a při odstraňování veškerých latentních iontových sloučenin v dílčích zónách tak zajišťuje, že při kontinuálním provozu se dosahuje vysokého konečného výtěžku glycidolu.

Stupně separace produktu:

Dehydratace reakční směsi je nutný stupeň pro další zpracování směsi obsahující glycidol.

- 5 Hlavním účelem je co nejvíce snížit obsah vody v této směsi, aby se rozpustnost odpovídající soli snížila na vhodnou úroveň, a byly tak minimalizovány dráhy degradace produkovaného glycidolu a maximalizováno množství produkované soli. To se provádí použitím vhodného azeotropického činidla, které umožňuje odstranění vody pomocí destilace, prováděné výhodně za sníženého tlaku v uspořádání čisté rektifikační kolony, kde je výstup z reaktoru veden přímo do spodku kolony, tj. do vařáku nebo nad něj.
 - 10 Druhým významným účelem přídavku tohoto azeotropického činidla je úprava fyzikálních vlastností suspenze sůl–epoxid, například suspenze chloridová sůl–glycidol, aby ji bylo možno, po odstranění vody, účinně zpracovávat v dalších stupních, tj. při filtraci.
 - 15 Reakční směs obsahující glycidol, vodu, sůl a velmi malé množství nezreagované alkálie se tak vede do spodku nádoby nebo reaktoru opatřeného rektifikační vakuovou kolonou. Do kolony se přivádí příslušné množství azeotropického činidla, přednostně do spodku kolony, ještě přednostněji do vařáku, nejpřednostněji spolu s přiváděnou reakční směsí.
 - 20 Ve výhodném provedení příslušné azeotropické činidlo tvoří dvě kapalné fáze jako destilát, kde se fáze bohatá na vodu kompletně odstraňuje a fáze chudá na vodu se plně nebo částečně vrací zpět do kolony jako reflux.
 - 25 Fáze bohatá na vodu s určitým podílem rozpuštěného azeotropického činidla pocházející z tohoto dehydratačního stupně, se dále regeneruje oddělenou destilací pro získání tohoto azeotropického činidla jako destilátu, který se recykluje zpět do dehydratačního stupně, a téměř čisté vody jako destilačního zbytku.
 - 30 Dehydratovaná reakční směs ve formě suspenze je tvořena epoxidem, například glycidolem, solí, nezreagovaným chlorhydrinem, například MCH, a azeotropickým činidlem opouští tento dehydratační stupeň jako destilační zbytek.
 - 35 Maximální teplota v dehydratačním stupni by měla být v rozmezí 0 až 100 °C, přednostněji 20 až 80 °C, nejpřednostněji 40 až 60 °C.
 - 40 Tlak v dehydratačním stupni by měl být snížený a měl by být nastaven s ohledem na maximální teplotu v této dehydratační zóně, na množství použitého azeotropického činidla a dále s ohledem na rosný bod azeotropické směsi tohoto azeotropického činidla s vodou. Tento rosný bod by měl být v rozmezí –5 až 50 °C, výhodně 0 až 30 °C, výhodněji 5 až 20 °C, nejvýhodněji 10 až 15 °C.
 - Výběr azeotropického činidla je zásadní pro úspěch dehydratační zóny, aby účinně pracovala v kontinuálním procesu.
 - 45 Je velmi výhodné, pokud azeotropické činidlo částečně nebo úplně zůstává v dehydratované reakční směsi opouštějící spodek dehydratační destilační kolony, a tak umožňuje úpravu vlastností této směsi, aby byl možný její transport a další účinné zpracování ve stupni filtrace. Navíc musejí být azeotropická činidla volena z takových, která umožňují vysrážení krystalů soli ve formě vhodné pro účinnou filtraci a transport, která netvoří lepkavou suspenzi. Krystaly soli musejí být
 - 50 mimoto snadno filtrovány, promývány a sušeny, aby bylo možno co nejvíce snížit obsah TOC.
- Používané množství azeotropického činidla by mělo být dostatečné k tomu, aby zajistilo následující parametry dehydratované směsi pro její filtraci:
- rozmezí teploty dehydratace 0 až 100 °C, výhodněji 20 až 80 °C, nejvýhodněji 40 až 60 °C.

- obsah vody v dehydratačním stupni méně než 10 %, výhodně méně než 5 %, ještě výhodněji méně než 3 %, nejvýhodněji méně než 1 %.
- udržovat koncentraci dispergované soli v čerpatelném/transportovatelném rozmezí,
- udržovat koncentraci glycidolu na příslušné úrovni, aby byla zajištěna nízká reakční rychlost tvorby následného reakčního produktu.

Bylo zjištěno, že množství azeotropického činidla v dehydratované směsi, která bude, dále filtrována, by mělo být v rozmezí 20 až 80 %, výhodněji 25 až 70 %, ještě výhodněji 30 až 60 %, nejvýhodněji 35 až 45 %.

Obsah rozpuštěné soli v dehydratované směsi by měl být méně než 5 %, výhodněji méně než 1 %, ještě výhodněji méně než 0,5 %, nejvýhodněji méně než 0,1 %.

K zajištění vysoké kvality získávané soli je velmi výhodné, aby azeotropické činidlo bylo mísitelné s glycidolem a částečně mísitelné s vodou. Azeotropické činidlo plně mísitelné s vodou není vhodné. Zjistili jsme, že v tomto ohledu jsou použitelné substituované uhlovodíky polárního typu.

Dále, aby bylo možno azeotropické činidlo oddělit od glycidolu a regenerovat je z vrstvy bohaté na vodu, má azeotropické činidlo výhodně normální teplotu varu nižší než 150 °C, výhodněji méně než 130 °C, a netvoří azeotropickou směs s glycidolem. Tato podmínka zajišťuje ekonomickou recyklovatelnost azeotropického činidla ve výhodném kontinuálním procesu.

Přednostně musí být azeotropické činidlo inertní nebo musí být co nejméně reaktivní, zejména vůči glycidolu, za podmínek procesu. Pro snížení jeho reaktivity je třeba brát v úvahu typ uhlovodíků, jejich strukturu a chemické vlastnosti.

Azeotropické činidlo je výhodně voleno také s ohledem na účinnost filtrace, schopnost účinně promývat filtrační koláč, který je tvořen solí, například NaCl, a organickými látkami, tj. téměř kompletně odstraňovat sloučeniny na bázi epoxidu, například glycidol, a účinně vysušit filtrační koláč po propláchnutí pomocí běžných sušících technik. Konečná požadovaná čistota soli je základem tohoto vynálezu a tato příznivá čistota reprezentovaná nízkým TOC je umožněna použitím pečlivě zvoleného vhodného azeotropického činidla.

Je rovněž velmi výhodné používat nízko toxické nebo netoxické sloučeniny s málo nebezpečnými nebo průmyslově přijatelně nebezpečnými vlastnostmi.

Všechny uvedené požadavky splňuje překvapivě pouze omezené množství sloučenin. Je tak možno použít různé substituované nebo nesubstituované uhlovodíky, jako jsou, bez omezení, alkoholy, ketony, epoxidy, alifatické uhlovodíky, aromatické nebo cyklické uhlovodíky atd.

Výhodnější skupinou azeotropických činidel jsou alifatické alkoholy s primárně substituovanou primární nebo sekundární nebo terciární strukturou (nesubstituovaná primární struktura je výhodná pouze v určitých speciálních případech na základě obsahu esterů v surovině), alifatické ketony, alifatické chlorované uhlovodíky, alifatické epoxidy, alifatické uhlovodíky a cyklické uhlovodíky. Výhodné jsou nízkomolekulární verze s rozvětvenými skupinami pro omezení jakýchkoli reakcí s glycidolem.

Výhodná činidla, pokud jde o toxicitu, cenu, složení heterogenní azeotropické směsi, regeneraci, bezpečnou manipulaci, čistotu soli, jsou n-butanol, isobutanol, sekundární butanol, methylišobutylketon, n-heptan, dichlorethan, cyklohexan a epichlorhydrin.

Chlorhydrinová surovina, například MCH s DCH nebo bez něj, které byly získány hydrochlorací glycerinu s použitím karboxylové kyseliny jako katalyzátoru, může obsahovat určité množství

karboxylové kyseliny a/nebo esterů karboxylové kyseliny. Tyto karboxysloučeniny mohou za podmínek popisovaného procesu reagovat se získávaným glycidolem přímo nebo nepřímo přes uvolněnou karboxylovou kyselinu za vzniku odpovídajících glycidylesterů, které mohou snižovat kvalitu produktu. Bylo zjištěno, že určité alifatické alkoholy přítomné v systému mohou významně snižovat obsah těchto glycidylesterů v produktu, glycidolu, díky své schopnosti, jak se soudí, provádět transesterifikační reakci, tj. díky příznivé chemické rovnováze produkovat odpovídající estery těchto alifatických alkoholů z jiných esterů přítomných v systému, například glycidylesterů nebo esterů alkoholů pocházejících ze suroviny. Tak může být například významně sníženo množství glycidylacetátu v reakční dehydratované směsi použitím isobutanolu nebo n-butanolu, které tvoří odpovídající butylacetáty, které se z glycidolového produktu snadno odstraní destilací. Tento postup podle vynálezu proto poskytuje obsah esteru v glycidolu menší než 1 %, výhodně méně než 0,1 %, nejvýhodněji méně než 0,01 %. Další výhodou je tedy použití určitých alifatických alkoholů jako azeotropického činidla. Je tedy zřejmé, že alifatické alkoholy působí jako azeotropické činidlo a účinně snižují tvorbu glycidylesterů za podmínek předkládaného postupu.

Jak bylo překvapivě zjištěno, jedním z vhodných azeotropických činidel je epichlorhydrin. Může být přidáván do dehydratačního stupně standardním způsobem nebo může být tvořen in situ ze suroviny obsahující dichlorpropanol (viz schéma č. 11). Bylo zjištěno, že pokud surovina obsahuje MCH a DCH (ve vhodném poměru), vzniká pak navíc epichlorhydrin díky dehydrochloraci DCH pomocí alkalického činidla. V tomto případě tak není nutno do dehydratačního destilačního stupně přidávat další azeotropické činidlo. Také bylo s překvapením zjištěno, že epichlorhydrin funguje stejně jako isobutanol nebo jiná popsaná azeotropická činidla.

Regenerace ECH z vodného destilátu se provádí stejným způsobem v další destilaci, kde se získávaný ECH dále odebírá jako kapalná fáze destilátu bohatá na ECH s obsahem vody nižším než 2 %, která se případně recykluje zpět do reaktoru nebo do dehydratačního stupně nebo do finální destilace.

S překvapením jsme zjistili, že pouze vhodný poměr MCH k DCH může vést k efektivnímu procesu s vysokým výtěžkem, dobré kvality produkované soli a vhodným fyzikálním vlastnostem dehydratované směsi pro filtraci. Je-li totiž molární poměr MCH : DCH rovný nebo menší než 1:1, výtěžek ECH nejde nahoru a výtěžek glycidolu nejde dolů proporcionálně. Navíc jestliže poměr MCH : DCH leží podstatně pod 0,8 : 1,2, pak se fyzikální vlastnosti reakční směsi opouštějící reaktor, a zvláště dehydratované směsi opouštějící dehydratační zónu a určené dále k filtraci, rychle zhoršují. Vzniká lepkavá suspenze, která může ucpat všechny spojovací části technologie lepkavou pevnou fází. Dochází k silnému zanesení až ucpání dehydratačního vařáku, kolony, potrubí, armatur.

Původci vynálezu také překvapivě zjistili, že kvalita produkované suché soli je nižší s obsahem TOC nad 500 mg/kg.

Výhodou takového provedení, kde ECH působí jako azeotropické činidlo, je, že může dojít k plnému využití produkčních objemů a není nutno zpracovávat žádné jiné sloučeniny. Tato výhoda vyžaduje, aby poměr MCH k DCH v surovině byl vyšší než asi 0,8 : 1,2. Avšak kvůli blízkým teplotám varuje dělení mezi odebíraný nezreagovaný DCH a produkovaný glycidol s použitím destilace náročnější, zejména v případě nízkého poměru MCH k DCH v surovině.

Je tedy zřejmé, že ECH může být používán jako standardní azeotropické činidlo, přiváděné do dehydratačního stupně a nakonec regenerován stejným způsobem, jaký je popsán pro ostatní azeotropická činidla, například isobutanol.

Pro výběr optimálního azeotropického činidla, které má být použito, je tedy třeba brát v úvahu několik hledisek. Pro samostatnou výrobu glycidolu bez paralelní výroby epichlorhydrinu je výhodnějším azeotropickým činidlem isobutanol a methylisobutylketon. V případě, že je v surovině MCH přítomno významné množství esterů nebo/a karboxylových kyselin, je výhodnějším azeo-

tropickým činidlem isobutanol a n-butanol. V případě, že má být vyráběn ECH v příslušném poměru ke glycidolu, je výhodné, když ECH působí jako azeotropické činidlo a žádné jiné azeotropické činidlo se nepřidává.

- 5 Mohou být použity také alkoholy biologického původu, například bio-isobutanol a bio-n-butanol. Termínem „biologického původu“ rozumíme sloučeniny vyráběné ze zelené hmoty, jako je biomasa.

Filtrace soli:

10

Reakční sůl je získávána ve formě suspenze/kaše v dehydratované směsi a je třeba ji oddělit filtrací. Určité množství soli je také rozpuštěno v reakční směsi. Je proto důležité dehydratační stupeň provádět tak, aby se co největší množství soli vysráželo.

- 15 Filtrační stupeň může být prováděn způsobem běžně známým z dosavadního stavu techniky. Hlavní prvky takové filtrace tvoří filtrace sama a propláchnutí filtračního koláče s použitím stejné látky jako je použité azeotropické činidlo, což umožňuje jejich společnou regeneraci a snižuje tak celkové náklady procesu.

- 20 Konečně, na základě zvoleného typu filtrace a požadavků na kvalitu, může být filtrační koláč podroben sušení běžně známými metodami, jako je přímé sušení (atmosférické sušení horkým plynem nebo vakuové sušení), sušení infračerveným zářením nebo indukční sušení atd., ze kterého lze proplachovací médium regenerovat například kondenzací. Výhodnější je vakuové sušení, které eliminuje vysoké teploty během sušení soli a následně umožňuje, aby se některé
- 25 molekuly, citlivé na teplo, vypařily, nikoli zpolymerovaly.

- Bylo zjištěno, že v případě NaCl je sůl získávaná standardní filtrací dostatečně čistá, pokud jde o celkový obsah organických látek TOC pro požadavky běžného trhu. V tomto případě sůl obsahuje méně než 300 ppm TOC, výhodněji méně než 200 ppm TOC, ještě výhodněji méně než
- 30 100 ppm TOC.

- Při extrémně vysokých nárocích na čistotu a obsah TOC (například pro použití při membránové elektrolýze vodného roztoku NaCl/KCl) může být sůl dále přečištěna obvyklými metodami, jako je krystalizace, působení vysokých teplot (oxidace) nebo mokrá oxidace odpovídajících koncentrovaných solanek.
- 35

- Bylo také zjištěno, že po rozpuštění této suché soli v čisté deionizované vodě je možno koncentrovanou solanku dále zpracovat systémem vhodných oxidačních stupňů prováděných za tvorby hydroxylových radikálů vznikajících s použitím vhodného katalytického systému a zdroje energie pro tvorbu radikálů, nebo prováděných pomocí chlornanů s použitím vhodného katalytického systému, pro dosažení obsahu TOC pod hranicí požadovanou při membránovém typu elektrolýzy NaCl nebo KCl, například méně než 10 ppm nebo méně než 5 ppm.
- 40

- Tato sůl, jak v pevné formě, tak ve formě solanky, tak může být dále dodatečně zpracována v zařízení pro elektrolýzu chloridů alkalických kovů diafragmovým nebo membránovým procesem, za vzniku odpovídajícího hydroxidu alkalického kovu pro první reakční stupeň podle tohoto vynálezu.
- 45

- Způsob podle tohoto vynálezu je tedy dále výhodný a efektivní jak z hlediska vlivu na životního prostředí, tak pracovních nákladů, poněvadž podstatným znakem vynálezu je odebírání a získávání soli pro dosažení stabilně vysokých výtěžků glycidolu a získávání odpadní vody neobsahující stechiometrické množství soli z dehydrochlorace MCH.
- 50

Pokročilé čištění glycidolu:

Glycidol je za definovaných podmínek téměř stabilní sloučenina. Je však nutno vyloučit přítomnost případných katalyzátorů polykondenzace/polymerizace a/nebo použití vysoké teploty.

5 Filtrát opouštějící filtrační stupeň bude i při nízkém obsahu vody stále obsahovat stopy iontových sloučenin, jako je nezreagované alkalické činidlo a rozpuštěné soli. Některé z těchto sloučenin jsou v literatuře popsány jako katalyzátory polymerizace/polykondenzace. Zjistili jsme, že i když jsou ve filtrátu obsaženy stopy sloučenin Na, Cl nebo OH, například ve formě NaCl nebo NaOH,
10 není další zpracování filtrátu vhodné kvůli významnému podílu polykondenzační / polymerizační reakce, která snižuje celkový výtěžek glycidolu.

Jednou možností, jak odstranit sloučeniny Na, je použití postupu výměny kationtů, kde jsou ionty Na^+ zachycovány iontoměničovou pryskyřicí. Ionty Cl^- z iontového páru mohou být pak odstraněny buď pomocí aniontoměničové pryskyřice, nebo může vznikající H^+Cl^- dále reagovat s akceptorem HCl, například již přítomným epoxidem, například glycidolem, kde oxiranová skupina zpětně tvoří odpovídající chlorhydrin, například MCH. Přestože kationtoměničová pryskyřice s akceptorem HCl (například glycidolem) může významně snížit obsah iontových sloučenin, účinnost není dostatečná, aby jej snížila na přiměřeně nízkou úroveň, a navíc klesá výtěžek glycidolu
20 v důsledku chemické nestability za podmínek takového stupně výměny iontů.

Zjistili jsme, že jedinou metodou, jak zcela odstranit stopy iontových sloučenin z filtrátu na vhodnou úroveň a zachovat tento velmi vysoký výtěžek glycidolu, tj. s velmi nízkým stupněm degradace glycidolu, je použití kontinuálního systému vakuového odpařování s krátkou dobou zdržení, například systému se stíraným filmem (viz schéma č. 7).
25

Pouze takový postup kombinuje:

- a) požadovanou účinnost dělení pro odstraňování iontových sloučenin,
- b) nutnou krátkou dobu zdržení epoxidu, například glycidolu, přítomného v kapalně fázi během
30 odpařování, a
- c) zachovává vhodnou, nízkou teplotu na odparce, aby nepřekročila příslušnou úroveň, kdy epoxid, například glycidol, a chlorhydrin, například MCH, začínají podléhat rozkladu.

Filtrát obsahující nežádoucí iontové sloučeniny a rozpouštědlo ve formě azeotropického činidla z předchozího stupně, se tak kontinuálně vede do filmové odparky pracující za vakua, přednostně rotační filmové odparky, a epoxid, například glycidol, nezreagovaný chlorhydrin, například MCH, a azeotropické činidlo opouští systém jako destilát, a iontové sloučeniny a malé množství polymerních sloučenin opouští systém jako destilační (odpařovací) zbytek.
35

Podstatným znakem tohoto vynálezu je, že ve zpracovávaném filtrátu by mělo být odpovídající množství azeotropického činidla z předchozího dehydratačního stupně, aby bylo zjištěno, že se dosáhne příslušně nízké teploty destilace = odpařování a že bude nízká koncentrace epoxidu, například glycidolu, v kapalném filmu v kontinuálně pracující filmové odparce.
40

Toto je nejúčinnější metoda pro úplné odstranění uvedených iontových sloučenin. Dále je výhodné napojit páry z této metody odpařování přímo, bez kondenzace, do dalšího destilačního separačního stupně, a tak šetřit energii.
45

Vhodná filmová odparka může být vybrána ze všech typů odparek vytvářejících tenký film s krátkou dobou zdržení kapalně fáze, jako je odparka s padajícím filmem, rotační filmová odparka. Nejvhodnějším typem je rotační filmová odparka, například typ se stíraným filmem, ve které je možno zpracovávat pevné látky vysrážené z kapalného filmu po odpaření a vytvoření lepidla
50 suspenze na teplosměnném povrchu.

Pracovní tlak může být zvolen v rozmezí od 0,1 do 50 torr, výhodněji 0,5 až 10 torr, nejvýhodněji 1 až 5 torr. S ohledem na nestabilitu glycidolu a MCH by měla být teplota vyhřívacího média udržována pod 200 °C, výhodněji pod 180 °C, nejvýhodněji pod 160 °C, aby se zamezilo příliš vysoké teplotě stěn vedoucí k degradaci glycidolu.

5

Složení par opouštějících odparku je téměř stejné jako složení filtrátu kontinuálně přiváděného do odparky, minus iontové sloučeniny a některé těžké polymerní sloučeniny, které opouštějí odparku jako odpařovací zbytek ve formě vysoce viskózní lepivé suspenze.

- 10 Obsah iontových sloučenin v parách nebo v příslušném kondenzátu, primárně v epoxidu, například glycidolu, produktu s určitým množstvím azeotropického činidla a určitým množstvím chlorhydrinů, například MCH, je menší než 1000 ppm, výhodně menší než 100 ppm hmotnostně, výhodněji méně než 10 ppm hmotnostně a nejvýhodněji méně než 1 ppm hmotnostně.

- 15 Dílčí zóna separace filtrátu:

Po odstranění stop iontových sloučenin může být filtrát efektivně zpracován / destilován ve vakuovém destilačním systému. Obsah iontových sloučenin v přívodu do zóny v tomto stupni je menší než 1000 ppm hmotnostně, výhodně menší než 100 ppm hmotnostně, výhodněji méně než 20 10 ppm hmotnostně a nejvýhodněji méně než 1 ppm hmotnostně.

V tomto stadiu, poněvadž zde nezbyvá v podstatě žádný katalyzátor, který by podporoval nežádoucí degradaci / polymeraci / polykondenzaci glycidolu v surovině přiváděné do této dílčí zóny, je glycidol za podmínek tohoto posledního destilačního stupně (teplota, doba zdržení) dostatečně 25 stabilní. Destilace může být prováděna vsádkově (viz schéma č. 8) nebo kontinuálně v systému jedné, dvou nebo tří destilačních kolon (viz schéma č. 9), pracujícím za sníženého tlaku v závislosti na požadované čistotě glycidolu a typu uspořádání (vsádkové, kontinuální). Vhodný je systém s krátkou dobou zdržení a nízkým poklesem tlaku.

- 30 Azeotropické činidlo se stopami vody obvykle opouští systém jako první destilát (suché azeotropické činidlo může být popřípadě odebíráno jako vedlejší produkt nebo může být sušeno další destilací), glycidol jako druhý destilát (také ve formě vedlejšího proudu), nezreagované chlorhydriny, například MCH nebo MCH+DCH, jako třetí destilát (také ve formě vedlejšího proudu), a nežádoucí těžké polymerní vedlejší produkty na bázi polyolů jako destilační zbytek. Tento vedlejší produkt může být dále případně použit jako zdroj suroviny pro polyglycerin v chemii pryskyřic a polymerů. 35

Bylo zjištěno, že pro zachování chemické stability celého systému by destilace glycidolu neměla být prováděna za vyššího tlaku v systému, než takového, při němž je příslušná teplota varu glycidolu nižší než 80 °C, výhodněji ne více než 60 °C, nejvýhodněji ne více než 45 °C. Je také nezbytné, aby destilace pro získávání chlorhydrinů, například MCH, nebyla prováděna při vyšším tlaku v systému, než takovém, při němž je příslušná teplota varu 3-chlor-1,2-propandiolu nižší než 110 °C, výhodněji ne více než 90 °C, nejvýhodněji ne více než 83 °C. 40

- 45 Výhodnější systém pro kontinuální vakuové destilace zahrnuje uspořádání se dvěma kolonami (viz schéma č. 10):

- a) první vakuová destilace je určena pro získávání směsi azeotropického činidla s malými stopami vody a glycidolu jako destilátu a
- b) surový glycidol obsahující nezreagovaný MCH a nežádoucí těžké polymerní vedlejší produkty jako destilační zbytek je veden do druhé destilační jednotky, kde je při druhé vakuové destilaci produkován čistý glycidol jako destilát a nezreagovaný MCH, který se recykluje do reakce, jako vedlejší produkt kolony. 50

Těžké vedlejší produkty opouštějí druhou destilaci jako spodkový destilační zbytek a mohou být dále používány po úpravě nebo bez ní jako surovina v chemii dalších polymerů jako zdroj polyolů.

- 5 Zpětně získané nezreagované chlorhydriny, například MCH, se recyklují zpět do reakčního stupně, a zregenerované azeotropické činidlo se recykluje zpět do dehydratačního stupně.

10 Glycidol, který je produkován těmito postupy, má velmi vysokou kvalitu. Bylo zjištěno, že čistota glycidolu je vyšší než 96,0 % (což je garance Sigma–Aldrich), výhodněji vyšší než 99,0 %, nejvýhodněji vyšší než 99,9 %.

15 Nečistoty nacházející se v glycidolu vyráběném tímto postupem jsou velkou měrou nehalogenované estery a ethery, například glycidylester a glycidylglycerolether. Jsou zde i menší množství dalších organických sloučenin, například halogenovaných nebo nehalogenovaných.

15 Přednostně je obsah esterů v glycidolu menší než 1 %, výhodněji méně než 0,1 %, nejvýhodněji méně než 0,01 %.

20 Obsah halogenovaných uhlovodíků v glycidolu je nižší než 0,05 %, výhodněji méně než 0,01 %, nejvýhodněji méně než 0,005 %.

Vysoce kvalitní glycidol vyrobený tímto postupem, pokud se vychází z glycerolu biologického původu, má vysoký obsah obnovitelného uhlíku, který může být v nejlepším případě 100 %.

- 25 Epichlorhydrin získávaný při těchto postupech má velmi vysokou kvalitu. Bylo zjištěno, že čistota epichlorhydrinu je vyšší než 99,5 %, výhodněji vyšší než 99,7 %, nejvýhodněji vyšší než 99,9 %.

30 Vysoce kvalitní epichlorhydrin vyrobený tímto postupem, pokud se vychází z glycerolu biologického původu, má vysoký obsah obnovitelného uhlíku, který může být v nejlepším případě 100 %.

35 Glycidol se stal významným meziproduktem pro výrobu látek, jako jsou polyoly, funkční epoxidy, polyestery jako alkydové pryskyřice, fosfátové estery, a tyto meziprodukty se pak převádějí na použitelné povrchové aktivní látky, nátěrové hmoty, adhesiva, maziva. Jednou z velkých výhod použití vysoce čistého glycidolu je extrémně nízké, až nulové, množství chlorovaných sloučenin, zejména chlorhydrinů, které mohou v důsledku vést k vysokému obsahu zbytkového chlóru, například takzvaného „celkového hydrolyzovaného chlóru“, v molekulách finální aplikace.

40 Další výhodou epoxidů, například glycidolu nebo epichlorhydrinu, vyráběných podle tohoto vynálezu je jejich vysoký obsah obnovitelného uhlíku, pokud je výchozí glycerol pro výrobu chlorhydrinů přírodního původu. Umožňuje používat tyto epoxidy jako výchozí látky pro aplikace s vysokým obsahem obnovitelného uhlíku.

45 Glycidol je zvláště použitelná výchozí látka pro výrobu silně rozvětvených polyolů, výhodně polyetherpolyolů, pomocí různých katalytických systémů. I když tyto silně rozvětvené polyetherpolyoly obsahují etherové vazby, nevzniká během přípravy z glycidolu žádná etherifikační voda. Reakce tak může být snadno kontrolována a vedena do velmi nízkého obsahu epoxy–skupin. Glycidol jako výchozí látka pro tyto polyetherpolyoly může být kombinován s jiným typem epoxyalkoholů nebo jiných hydroxy–derivátů, například alkoholů nebo aromatických hydroxy–derivátů, pro kontrolu silně rozvětvené struktury a jejich vlastností.

Připravují se funkční epoxidy, například 2,3–epoxypropylchlorformiát. Reakce glycidolu s isokyanáty poskytuje komerčně významné glycidylurethany.

Glycidol se používá jako meziprodukt při výrobě léčiv, jako aditivum do syntetických hydraulických kapalin a jako reaktivní ředidlo v některých systémech epoxidových pryskyřic. Je to stabilizátor pro přírodní oleje a vinylové polymery, egalizační prostředek pro barviva a demulsifikátor.

- 5 Takovýto vysoce kvalitní a efektivněji vyráběný glycidol umožňuje větší rozsah navazujících aplikací, například:
- vodou ředitelné na vzduchu vysychavé a vypalovací alkydy pro nátěry na dřevo a kov s vysokou sušinou;
 - polyesterpolyoly, polyetherpolyoly jako reaktivní oligomery nebo změkčovadla nebo přísady
10 pro zvýšení ohebnosti, povrchově aktivní látky, dále komponenty pro PUR pěny, nátěrové hmoty, lící pryskyřice a adhesiva;
 - zpomalovače hoření s funkčními skupinami umožňujícími jejich zabudování do polymerních struktur;
 - glycidylmethakrylát z methylnmethakrylátu.
- 15 ECH vyráběný zde popsaným postupem má zvlášť vysokou čistotu a vysoký obsah obnovitelného uhlovodíku.

20 ECH vyráběný postupem popsaným v tomto vynálezu je použitelný pro výrobu široké škály epoxy-derivátů, jako jsou epoxidové pryskyřice, glycidylethery, glycidylestery, glycidylamidy a imidy.

25 Tyto pryskyřice se používají jako takové nebo se dále formulují s různými aditivy (například pigmenty, vlákny, pomocnými nátěrovými prostředky atd.) pro výrobu aplikačních produktů, které se vytvrzují/suší na finální plast, například povlaky, nátěry, fólie, které budou používány v potravinářských a nápojových aplikacích, kde bude finální plast v kontaktu s potravinami, průmyslových nástrojích a kompozitech, elektrických systémech a elektronice, spotřebitelských, sportovních a námořních aplikacích, v leteckých aplikacích a v aplikacích ve větrných turbínách.

30 Dále mají uplatnění jako koagulanty a pryskyřice pevné za mokra, jako kationizační činidla, jako zpomalovače hoření, jako produkty, které budou používány jako složky detergentů, a epichlorhydrinové elastomery pro aplikace typu pryže.

35 Epoxidové pryskyřice poskytují plasty inženýrské kvality s vysokou trvanlivostí, stabilitou za extrémních podmínek, včetně venkovních a kosmických podmínek.

40 Tyto návazné aplikace mají obzvlášť vysoký obsah obnovitelného uhlíku. Termín „obnovitelný uhlík“ je definován jako pocházející z biomasy místo dřívějších produktů fosilního původu. Obsah obnovitelného uhlíku se měří pomocí obsahu isotopu C^{14} podle příslušných postupů.

Objasnění výkresů

Legenda k připojeným schémátům:

Schéma č. 1			
ID zařízení	Popis	ID proudu	Popis
1	Dehydrochlorační reakční zóna	50	Vstup chlorhydrinu
2	Dehydratační zóna	51	Vstup alkalického činidla
3	Destilační kolona	52	Reakční směs
4	Chladič	53	Vstup azeotropického činidla
5	Dělička kapalina-kapalina	57	Voda z dehydratace
6	Filtrační zóna	58	Dehydratovaná reakční směs
7	Odpařovací zóna s krátkou dobou zdržení	59	Promývací azeotropické činidlo
8	Chladič	60	Mokrý sůl
9	První destilační kolona azeotropického činidla	61	Filtrát
10	Chladič	62	Zbytkové iontové sloučeniny
11	Dělič refluxu	64	Filtrát bez iontových sloučenin
12	Vařák	68	Azeotropické činidlo k recyklaci
13	Druhá destilační kolona epoxidu	69	Surový epoxid
14	Chladič	73	Destilovaný epoxidový produkt
15	Dělič refluxu	74	Surový chlorhydrin
16	Vařák	78	Chlorhydrin k recyklaci
17	Třetí destilační kolona chlorhydrinu	79	Těžké vedlejší produkty
18	Chladič	83	Azeotropické činidlo k recyklaci
19	Dělič refluxu	84	Odpadní voda
20	Vařák		
21	Kolona k regeneraci azeotropického činidla		
22	Chladič		
23	Dělič refluxu		
24	Vařák		

Schéma č. 2			
ID zařízení	Popis	ID proudu	Popis
2	Reakční+dehydratační zóna	51	Vstup chlorhydrinu
3	Destilační kolona	52	Vstup alkalického činidla
4	Chladič	53	Vstup azeotropického činidla
5	Dělička kapalina-kapalina	57	Voda z dehydratace
6	Filtrační zóna	58	Dehydratovaná reakční směs
7	Odpařovací zóna s krátkou dobou zdržení	59	Promývací azeotropické činidlo
8	Chladič	60	Mokrý sůl
9	Vařák vsázkové destilace	61	Filtrát
10	Kolona vsázkové destilace	62	Zbytkové iontové sloučeniny
11	Chladič	64	Filtrát bez iontových sloučenin
12	Dělič refluxu	68.1	Vodná frakce k recyklaci
13	Vařák destilace regenerace azeotrop.	68.2	Frakce azeotropického činidla k recyklaci
14	Kolona k regeneraci azeotrop. činidla	68.3	Epoxidová frakce jako produkt
15	Chladič	68.4	Chlorhydrinová frakce k recyklaci
16	Dělič refluxu	69	Těžké vedlejší produkty
		73	Azeotropické činidlo k recyklaci
		74	Odpadní voda

Schéma č. 3

ID zařízení	Popis	ID proudu	Popis
1	Dehydrochlorační reakční zóna	50	Vstup chlorhydrinu
2	Dehydratační zóna	51	Vstup alkalického činidla
3	Destilační kolona	52	Reakční směs
4	Chladič	53	Vstup azeotropického činidla
5	Dělička kapalina-kapalina	57	Voda z dehydratace
		58	Dehydratovaná reakční směs

Schéma č. 4

ID zařízení	Popis	ID proudu	Popis
2	Reakční+dehydratační zóna	51	Vstup chlorhydrinu
3	Destilační kolona	52	Vstup alkalického činidla
4	Chladič	53	Vstup azeotropického činidla
5	Dělička kapalina-kapalina	57	Voda z dehydratace
		58	Dehydratovaná reakční směs

Schéma č. 5

ID zařízení	Popis	ID proudu	Popis
2	Dehydratační zóna	50	Vstup chlorhydrinu
3	Destilační kolona	51	Vstup alkalického činidla
4	Chladič	52	Reakční směs
5	Dělička kapalina-kapalina	53	Vstup azeotropického činidla
24	Chladič chlorhydrinu	57	Voda z dehydratace
25	Chladič NaOH	58	Dehydratovaná reakční směs
26	Dehydrochlorační reakční zóna		

Schéma č. 6

ID zařízení	Popis	ID proudu	Popis
2	Dehydratační zóna	50	Vstup chlorhydrinu
3	Destilační kolona	51	Vstup alkalického činidla
4	Chladič	52	Reakční směs
5	Dělička kapalina-kapalina	53	Vstup azeotropického činidla
24	Chladič chlorhydrinu	57	Voda z dehydratace
25	Chladič NaOH	58	Dehydratovaná reakční směs
27	Dehydrochlorační reakční zóna		

Schéma č. 7

ID zařízení	Popis	ID proudu	Popis
7	Odpařovací zóna s krátkou dobou zdržení	61	Filtrát
8	Chladič	62	Zbytkové iontové sloučeniny

	64	Filtrát bez iontových sloučenin po destilaci
--	----	--

Schéma č. 8

ID zařízení	Popis	ID proudu	Popis
9	Vařák vsádkové destilace	64	Filtrát bez iontových sloučenin
10	Kolona vsádkové destilace	68.1	Vodná frakce k recyklaci
11	Chladič	68.2	Frakce azeotropického činidla k recyklaci
12	Dělič refluxu	68.3	Epoxidová frakce jako produkt
		68.4	Chlorhydrinová frakce k recyklaci
		69	Těžké vedlejší produkty

Schéma č. 9

ID zařízení	Popis	ID proudu	Popis
9	První destilace azeotropického činidla	64	Filtrát bez iontových sloučenin
10	Chladič	68	Azeotropické činidlo k recyklaci
11	Dělič refluxu	69	Surový epoxid
12	Vařák	73	Destilovaný epoxidový produkt
13	Druhá destilační kolona epoxidu	74	Surový chlorhydrin
14	Chladič	78	Chlorhydrin k recyklaci
15	Dělič refluxu	79	Těžké vedlejší produkty
16	Vařák		
17	Třetí destilační kolona chlorhydrinu		
18	Chladič		
19	Dělič refluxu		
20	Vařák		

Schéma č. 10

ID zařízení	Popis	ID proudu	Popis
9	První destilace azeotropického činidla	64	Filtrát bez iontových sloučenin
10	Chladič	68	Azeotropické činidlo k recyklaci
11	Dělič refluxu	69	Surový epoxid
12	Vařák	73	Destilovaný epoxidový produkt
13	Druhá destilační kolona epoxidu	74	Těžké vedlejší produkty
14	Chladič	76	Chlorhydrin k recyklaci
15	Dělič refluxu		
16	Vařák		
25	Chladič bočního proudu		

Schéma č. 11

ID zařízení	Popis	ID proudu	Popis
1	Dehydrochlorační reakční zóna	50	Vstup chlorhydrinů
2	Dehydratační zóna	51	Vstup alkalického činidla
3	Destilační kolona	52	Reakční směs
4	Chladič	57	Voda z dehydratace
5	Dělička kapalina-kapalina	58	Dehydratovaná reakční směs

Příklady uskutečnění vynálezu

5

Dvoustupňová dehydrochlorační reakce s různým molárním poměrem NaOH vs. 3-chlorpropandiol (3MCH)

Příklad 1

233,5 g/h 3-chlorpropandiolu o čistotě 96,63 % a 119,0 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,77 % bylo kontinuálně přiváděno do prvního reaktoru produkční kaskády. Pětihrdlý skleněný reaktor byl vybaven skleněným míchadlem, teploměrem, vstupem 3-chlorpropandiolu, vstupem roztoku hydroxidu sodného, výstupem produktu a byl umístěn v lázni naplněné studenou vodou. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,726.

Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla řízeně převedena v módu kontrolovaném vakuem do druhého reaktoru. Pětihrdlý skleněný reaktor byl vybaven skleněným míchadlem, teploměrem, vstupem reakční směsi, vstupem azeotropického činidla a přepadem produktu a byl umístěn v topné lázni naplněné horkou vodou. Reaktor byl opatřen destilačním zařízením pro azeotropické odstraňování reakční vody. Reakční voda v množství 93,5 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací s 110,7 g/h isobutanolu, který byl do reaktoru kontinuálně přiváděn. Směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 3 % byla odebírána do baňky s kulatým dnem, umístěné v chladicí lázni naplněné směsí ledu a vody. Další část azeotropického činidla zachycovaná hlubokým chlazením odpadního plynu z destilačního zařízení činila 6,2 g/h isobutanolu a vody.

346,9 g/h odebíraného produktu pak bylo filtrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 36,2 g/h isobutanolu za vzniku 90,1 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 290,2 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	18 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	32 – 36 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	2,5 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,726
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	97,92 %

Nedefinovaná ztráta 19,4 g/h (3,88 %)

Příklad 2

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se 224,0 g/h 3-chlorpropandiolu o čistotě 96,57 % nechalo reagovat se 125,5 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,60 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,795. Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 85,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 144,9 g/h isobutanolu a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 3,0 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachycováno 10,8 g/h isobutanolu a vody. 380,2 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 40,3 g/h isobutanolu za vzniku 86,5 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 328,7 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	20 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	33 – 36 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	2,7 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,795
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	97,66 %

Nedefinovaná ztráta 23,7 g/h (4,43 %)

5 Příklad 3

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 208,5 g/h 3-chlorpropandiolu o čistotě 96,57 % a 132,5 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,60 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,902. Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 89,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 144,9 g/h isobutanolu a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 3,0 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachycováno 4,1 g/h isobutanolu a voda. 395,9 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 40,3 g/h isobutanolu za vzniku 100,0 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 331,0 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	19 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	29 – 34 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	2,7 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,902
Molární výtěžek glycidolu	96,31 %

Nedefinovaná ztráta 2,1 g/h (0,40 %)

Příklad 4

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 205,5 g/h 3-chlorpropandiolu o čistotě 96,72 % a 144,0 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,52 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,991. Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 87,5 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 181,1 g/h isobutanolu a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 5,0 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachycováno 10,1 g/h isobutanolu a vody. 413,5 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 40,3 g/h isobutanolu za vzniku 107,7 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 343,2 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	19 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	28 – 34 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	2,5 – 2,8 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,991
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	93,26 %

Nedefinovaná ztráta 22,4 g/h (3,92 %)

Porovnání vlivu zvýšeného molárního poměru na výtěžek je uvedeno v následující tabulce:

	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3	Příklad 4
Molární poměr NaOH : 3-MCH	0,726	0,795	0,902	0,991
Výtěžek glycidolu %	97,92	97,66	96,31	93,26
TOC v suché soli v mg/kg	250	251	271	273

Z této série experimentuje zřejmé, že optimální molární poměry NaOH k 3-chlorpropandiolu pro přípravu glycidolu leží přibližně mezi 80 a 95 %, kdy je výtěžek glycidolu ještě dostatečně vysoký a úroveň vedlejších produktů v reakční směsi je nízká.

- 10 Dehydrochlorační reakce a odstraňování vody (dehydratace) v jednom reakčním stupni

Příklad 5

- 15 V tomto příkladu byl experiment prováděn najednou pouze v zařízení pro druhý stupeň. Pětihrdlý skleněný reaktor byl vybaven skleněným míchadlem, teploměrem, vstupem roztoku 3-chlorpropandiол – isobutanol, vstupem roztoku hydroxidu sodného, přetokem produktu a byl umístěn v topné lázni naplněné horkou vodou. Reaktor byl opatřen destilačním zařízením pro azeotropické odstraňování reakční voda za vakua. V tomto reaktoru se nechalo reagovat 282,0 g/h roztoku 3-chlorpropandiolu v isobutanolu o koncentraci 3-chlorpropandiolu 33,16 % a 65,5 g/h vodného
- 20 roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,46 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,957. Reakční voda v množství 35,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou destilací a byla odebírána reakční směs se zbytkovou alkalitou. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachyceno 23,9 g isobutanolu a vody. 287,9 g/h odebíraného produktu
- 25 bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 24,1 g/h isobutanol za vzniku 47,1 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 258,5 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiол.

- 30 Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním a dehydratačním reaktoru	19 – 20 °C
Tlak v reaktoru	1,2 – 1,7 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,957
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	92,46 %

Nedefinovaná ztráta 7,1 g/h (1,91 %)

Porovnání jednostupňového a dvoustupňového procesu je uvedeno v následující tabulce:

	Příklad 3	Příklad 5
Dehydratace prováděná odděleně od hlavní reakce	Ano	Ne
Molární poměr NaOH vs. 3-chlorpropandiol	0,902	0,957
Výtěžek glycidolu v %	96,31	92,46
TOC v suché soli v mg/kg	271	360

Tabulka ukazuje, že je výhodné rozdělit přípravu glycidolu/reakci do dvou oddělených procesních kroků (reakce 3-chlorpropandiolu, respektive dokončení reakce a dehydratace) za účelem omezení nežádoucích reakcí glycidolu (tj. kondenzace, hydratace), ke zvýšení výtěžku glycidolu a ke zvýšení kvality soli.

Odstraňování reakční vody s azeotropickým činidlem nebo bez něho

10

Příklad 6

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 230,0 g/h 3-chlorpropandiolu o čistotě 96,72 % a 131,5 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,27 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,805. Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 80,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 161,0 g/h isobutanolu a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 2,5 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachyceno 2,5 g/h isobutanolu a vody. 428,0 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván 40,3 g/h isobutanolu za vzniku 108,1 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 356,7 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

25 Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	20 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	48 – 53 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	6,7 – 7,2 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,805
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	96,84 %
TOC v suché soli	217 mg/kg

Nedefinovaná ztráta 15,5 g/h (2,75 %)

30 Příklad 7

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 228,5 g/h 3-chlorpropandiolu o čistotě 96,72 % a 131,0 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,27 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,807. Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 80,0 ml/h byla odstraňována vakuovou destilací bez azeotropicky působícího činidla a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 1,5 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachyceno 12,8 g/h vody. 254,5 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno za vzniku 105,7 g/h surového filtračního koláče a 149,0 g/h filtrátu, který byl analyzován pomocí GC.

40

334,4 g odebíraného surového filtračního koláče bylo míšeno s 295,2 g isobutanolu, filtrováno a filtrační koláč byl proplachován další částí 120,8 g isobutanolu za vzniku 314,3 g vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco obě části promývací kapaliny byly spojeny za vzniku

422,3 g a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	19 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	51 – 69 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	0,93 – 1,20 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,807
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	83,09 %
TOC v suché soli	470 mg/kg

Nedefinovaná ztráta 12,0 g/h (3,34 %)

Porovnání použití a nepoužití azeotropického činidla pro dehydrataci je uvedeno v následující tabulce:

	Příklad 6	Příklad 7
Použití azeotropického činidla pro odstraňování vody	Ano	Ne
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,805	0,807
Výtěžek glycidolu v % (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	96,84	83,09
Obsah glycidolu v reakční vodě v %	0,18	11,87
Výtěžek glycidolu v % včetně glycidolu v destilované reakční vodě	96,96	91,19
TOC v suché soli v mg/kg	217	470

Výše uvedená srovnávací tabulka jasně ukazuje výhodu použití azeotropického činidla pro dehydrataci reakční směsi. Hlavní výhody jsou vyšší účinnost separace pomocí nižších teplot systému (otázka stability glycidolu), vyšší výtěžek glycidolu a vyšší čistota soli dále zpracovávané v navazujících technologiích. Mimoto v případě, že se azeotropické činidlo nepoužije, musí být nicméně použito médium pro promývání filtračního koláče, takže je nutné zpracování a úprava dodatečného promývacího azeotropického činidla. V předkládaném vynálezu se azeotropické činidlo používá také jako médium pro promývání filtru, takže není nutné zpracování/úprava žádného speciálního dodatečného azeotropického činidla.

Destilace glycidolu bez předchozího odstranění iontových sloučenin nebo s ním

Příklad 8

Z 1352,6 g filtrátu, získaného dehydrochlorací 3-chlorpropandiolu a filtrací, s obsahem glycidolu 30,88 % a obsahem chloridu sodného 0,79 mg NaCl/g, byly odstraněny zbytky reakční vody a isobutanolu dvoustupňovou vsádkovou vakuovou destilací pod dusíkem. Destilace byla prováděna v destilačním zařízení sestávajícím z tříhrdlé destilační baňky s kulatým dnem, vybavené tep-
loměrem, vstupem dusíku, plněnou kolonou, destilační hlavou s refluxem a kondenzátorem. Des-
tilační baňka byla ponořena v topné lázni naplněné topným olejem. V prvním stupni byl odebrán
první podíl 55,4 g směsi voda – isobutanol. V druhém stupni byl odebrán druhý podíl 704,4 g v
podstatě suchého isobutanolu s obsahem 1,0 % glycidolu a byl získán surový glycidol jako desti-
lační zbytek bohatý na glycidol. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachyceno 99,9 g
isobutanolu a vody. V posledním třetím stupni byl surový glycidol vsádkově frakčně destilován s
použitím rotační vakuové odparky. Bylo získáno 369,9 g glycidolu o čistotě 98,70 %, zatímco
destilační zbytek po frakcionaci byl 105,9 g, s obsahem glycidolu 1,02 %. Regenerovaný isobu-
tanol s glycidolem byl znovu použit v dehydratačním stupni.

Výtěžek destilovaného glycidolového produktu, vztaženo na glycidolovou surovinu, byl 87,41 %, respektive 89,17 % včetně glycidolu v isobutanolu recyklovaném zpět do dehydratačního stupně.

5 Příklad 9

Filtrát získaný dehydrochlorací 3–chlorpropandiolu a filtrací byl čištěn od iontových sloučenin s použitím rotační vakuové odparky. Filtrát byl kontinuálně přiváděn do rotační odparky, za vzniku destilátu prostého iontových sloučenin s obsahem chloridu sodného nižším než je detekční limit pro argentometrickou titraci a obsahem hydroxidu sodného pod limitem acidometrické titrace. Směs 1826,8 g destilátu prostého iontových sloučenin obsahujícího 22,30 % glycidolu a isobutanolu s nízkým obsahem vody byla podrobena dvoustupňové vsádkové vakuové destilaci pod dusíkem. Destilace byla prováděna v destilačním zařízení podle příkladu 8. V prvním stupni byl odebrán první podíl 188,6 g směsi voda – isobutanol. Ve druhém stupni byl odebrán druhý podíl 1114,2 g regenerovaného isobutanolu obsahujícího 0,9 % glycidolu a byl získán surový glycidol jako destilační zbytek bohatý na glycidol. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachyceno 111,4 g isobutanolu a vody.

Poté byl v posledním třetím stupni surový glycidol vsádkově frakčně destilován s použitím rotační vakuové odparky. Bylo získáno 385,7 g glycidolu o čistotě 98,49 %, zatímco destilační zbytek po frakcionaci byl 17,5 g. Regenerovaný isobutanol s glycidolem byl znovu použit v dehydratačním stupni.

Výtěžek destilovaného glycidolového produktu, vztaženo na glycidolovou surovinu, byl 93,26 %, respektive 95,81 % včetně glycidolu v isobutanolu recyklovaném do dehydratačního stupně.

Porovnání výtěžku destilace s předchozím odstraněním iontových sloučenin a bez něho je uvedeno v následující tabulce:

	Příklad 8	Příklad 9
Odstranění iontových sloučenin před destilací	Ne	Ano
Výtěžek glycidolu v % (mol/mol v surovině)	87,41	93,27
Výtěžek glycidolu v % včetně recyklovaného glycidolu v isobutanolu	89,17	95,81
Čistota glycidolového produktu v % hmotn.	98,70	98,49

Tabulka ukazuje, že bez odstranění iontových sloučenin před destilací byl výtěžek frakcionovaného glycidolu, vztaženo na glycidol v surovině, nižší než 90 %. Naproti tomu při odstranění iontových sloučenin před destilací je výtěžek frakcionovaného glycidolu, vztaženo na glycidol v surovině, vyšší než 95 %. Pro lepší čistotu glycidolu by měla být místo odparky použita destilační kolona.

Výhodné uspořádání přípravy glycidolu

40 Příklad 10

Stupně (a)+(b)+(c) – Reakce, dehydratace, filtrace

V experimentální jednotce podle příkladu 1 bylo 1365 g 3–chlorpropandiolu o čistotě 96,72 % a 770 g vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,27 % kontinuálně přiváděno za ustálených podmínek během šesti hodin do prvního reakčního stupně. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3–chlorpropandiolem byl 0,795. Reakční směs s alkalitou 0,23 mg NaOH/g byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 560 ml byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací s použitím 945,9 g isobutanolu kontinuálně přiváděného do druhého re-

- akčního stupně – dehydratace a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody 2,01 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachyceno 2,0 g isobutanolu a vody. Poté bylo 2483,1 g odebírané dehydratované reakční směsi zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 241,5 g isobutanolu za vzniku 662,7 g vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 2061,7 g s obsahem glycidolu 32,13 % hmotn. analyzovány pomocí GC. Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

Základní parametry a výsledky stupně (a)+(b)+(c) jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	20 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	48 – 54 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	6,8 – 7,2 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,795
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	97,66 %
TOC v suché soli v mg/kg	208

Nedefinovaná ztráta 36,0 g/h (1,08 %)

Stupeň (d1) – odstraňování iontových sloučenin

- Zbytek rozpuštěných iontových sloučenin z filtrátu byl odstraňován v rotační vakuové odparce. 2061,7 g filtrátu s obsahem glycidolu 32,13 (14,96 MCH) % bylo kontinuálně přiváděno do rotační odparky a odpařováno po dobu 8 hodin za vzniku 1959,7 g destilované kapaliny s obsahem glycidolu 33,45 (13,44 MCH) %, zatímco pastovitý zbytek z odparky obsahující 40,57 % chloridu sodného byl 24,0 g. Pomocí malého množství vody (cca 5 ml) byla během procesu odstraňována pevná sůl ze vstupu suroviny. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachyceno 72,5 g isobutanolu a vody.

Základní parametry a výsledky stupně (d1) jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v topné lázni odparky	157 – 158 °C
Tlak v odparce	0,27 – 0,53 kPa
Výtěžek glycidolu (mol/mol v surovině)	98,99 %

Nedefinovaná ztráta 10,5 g/h (0,51 %)

Stupeň (d2) – destilace glycidolu

- Čistý glycidol byl získán třístupňovou frakční vakuovou destilací 1959,7 g výše uvedené kapaliny s obsahem glycidolu 33,45 % hmot. Vsádková destilace byla prováděna v destilačním zařízení podle příkladu 8 pod dusíkem a byly získány tři destilované frakce. V prvním stupni bylo odebíráno 57,2 g směsi voda – isobutanol jako první frakce. Ve druhém stupni bylo odebíráno 865,0 g isobutanolu s obsahem 0,2 % vody jako druhá frakce. Obě tyto frakce mohou být recyklovány zpět do dehydratačního stupně. Ve třetím stupni bylo odebíráno 644,8 g v podstatě čistého glycidolu o čistotě 99,67 % hmotn. jako třetí frakce. 318,9 g destilačního zbytku s obsahem glycidolu 0,32 % a obsahem 3-chlorpropandiolu 79,91 % bylo recyklováno do prvního reaktoru pro další dehydrochlorací. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachyceno 49,8 g isobutanolu a vody.

Základní parametry a výsledky stupně (d2) jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota obsahu vařáku	35 – 112 °C
Teplota par (destilační hlava)	21 – 45 °C
Tlak na výstupu páry	1,9 – 0,3 kPa
Výtěžek glycidolu (mol/mol v surovině, pouze čistý produkt)	98,04 %
Výtěžek glycidolu (mol/mol v surovině, čistý produkt včetně recyklovaného glycidolu)	98,81 %

Nedefinovaná ztráta 24,0 g/h (1,22 %)

Souhrn výsledků výhodného uspořádání (Všechny stupně dohromady)

Celkový výtěžek glycidolu v % (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	94,78
Celkový výtěžek glycidolu v % (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu) včetně glycidolu recyklovaného zpět do reakce	95,52
Dosažená čistota glycidolu v % hmot.	99,67
Obsah glycidylglyceryletheru + isobutylglyceryletheru	300 ppm
Obsah monochlorhydrinu	40 ppm
TOC v suché soli v mg/kg	208

Z výše uvedeného je zřejmé, že byl vyvinut vysoce účinný postup syntézy glycidolu. Čistota glycidolu získaného tímto postupem byla 99,67 %, což je mnohem více než kvalita 96,0 % dostupná u Sigmy–Aldrich, 2012. Kvalita soli byla dostatečně vysoká pro další úpravu a regeneraci zpět do elektrolýzy alkalického chloridu, například diafragmovým nebo membránovým procesem, nebo pro prodej na trhu.

Odstraňování reakční vody různými azeotropickými činidly

Příklad 11

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 230,0 g/h 3–chlorpropandiolu o čistotě 96,72 % a 131,5 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,27 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3–chlorpropandiolem byl 0,805. Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 80,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 161,0 g/h isobutanolu a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 2,5 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachyceno 2,5 g/h isobutanolu a vody. 428,0 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván 40,3 g/h isobutanolu za vzniku 108,1 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 356,7 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3–chlorpropandiol.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	20 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	48 – 53 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	6,7 – 7,2 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,805
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	96,84 %

Nedefinovaná ztráta 15,5 g/h (2,75 %)

Příklad 12

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 215,5 g/h 3-chlorpropandiolu o čistotě 96,56 % a 123,0 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,52 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,809. Reakční směs pak byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 35,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 155,8 g/h cyklohexanu a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 23 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachyceno 42,7 g/h cyklohexanu a vody. 419,5 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 37,1 g/h cyklohexanu za vzniku 101,2 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 338,6 g/h.

Po usazení byly získány a analyzovány pomocí GC dvě vrstvy, 122,1 g horní cyklohexanové vrstvy s malým obsahem glycidolu a soli a 216,5 g spodní produktové vrstvy s většinou glycidolu. Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	20 – 22 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	24 – 32 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	12,9 – 14,3 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,809
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	81,08 %

Nedefinovaná ztráta 13,9 g/h (2,62 %)

Příklad 13

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 218,0 g/h 3-chlorpropandiolu o čistotě 96,56 % a 126,0 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,52 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,818. Reakční směs s alkalitou 0,23 mg NaOH/g byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 72,5 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 160,4 g/h methylisobutylketonu a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 4 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachyceno 12,2 g/h ketonu a vody. 408,7 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 40,1 g/h ketonu za vzniku 91,7 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 350,1 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	20 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	33 – 38 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	4,4 – 4,5 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,818
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	93,93 %

Nedefinovaná ztráta 10,0 g/h (3,31 %)

Porovnání použití různých azeotropických činidel je uvedeno v následující tabulce:

	Příklad 11	Příklad 12	Příklad 13
Molární poměr NaOH vs. 3-chlorpropandiol	0,805	0,809	0,818
Výtěžek glycidolu % (mol/mol konvertovaného MCH)	96,84	81,08	93,93
Obsah glycidolu v reakční vodě v %	0,18	3,16	0,17
TOC v suché soli v mg/kg	251	7560	192

Je zřejmé, že nejlepšího výsledku bylo dosaženo s použitím isobutanolu jako azeotropického činidla pro dehydrataci. Méně uspokojivého, avšak stále přijatelného výsledku bylo dosaženo s použitím methylišobutylketonu. Zcela špatného výsledku bylo dosaženo s použitím cyklohexanu kvůli nedostatečné účinnosti dehydratace, nízkému reakčnímu výtěžku glycidolu a extrémně nízké kvalitě vyráběné soli, pravděpodobně způsobené jeho omezenou mísitelností s reakční směsí, mající za následek vznik dvou kapalných fází v dehydratačním reaktoru.

Hybridní dvoustupňová dehydrochlorační reakce pro epichlorhydrin–glycidol při různém molárním poměru MCH : DCH v surovině

Příklad 14

233,3 g/h směsi 3–chlorpropandiolu s obsahem 53,45 % a 1,3–dichlorpropanolu s obsahem 45,6 % (molární poměr MCH : DCH = 1,2 : 0,8 = 1,5) a 119,0 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 50,02 % bylo kontinuálně přiváděno do prvního reaktoru produkční kaskády. Pětihrdlý skleněný reaktor byl vybaven skleněným míchadlem, teploměrem, vstupem směsi 3–chlorpropandiol + 1,3–dichlorpropanol, vstupem roztoku hydroxidu sodného, výstupem produktu a byl umístěn v lázni naplněné studenou vodou. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a součtem 3–chlorpropandiolu + 1,3–dichlorpropanolu byl 0,796.

Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla řízeně přenesena pomocí vakua do druhého dehydratačního reaktoru. Pětihrdlý skleněný reaktor byl vybaven skleněným míchadlem, teploměrem, vstupem reakční směsi, vstupem azeotropického činidla a přetokem produktu a byl umístěn v topné lázni naplněné horkou vodou. Reaktor byl opatřen destilačním zařízením pro azeotropické odstraňování reakční vody. Reakční voda v množství 86,7 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací pomocí vyráběného epichlorhydrinu. Nebylo přidáváno žádné další azeotropické činidlo. Směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 1 % byla odebírána do baňky s kulatým dnem umístěné v chladicí lázni naplněné směsí voda–led. Další podíl azeotropického činidla zachycovaný hlubokým chlazením odpadního plynu z destilačního zařízení obsahoval 23,8 g/h epichlorhydrinu a 3,5 g/h vody.

236,4 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 34,0 g/h isopropanolu za vzniku 88,1 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 179,5 g/h a analyzovány pomocí GC. Byly vypočteny molární výtěžky glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3–chlorpropandiol, a epichlorhydrinu, vztaženo na konvertovaný 1,3–dichlorpropanol. V úvahu byl vzat i epichlorhydrin zachycovaný hlubokým chlazením odpadního plynu.

Filtrát se pak zpracuje podobným způsobem jako v příkladu 10.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	19 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	42 – 52 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	3,7-4,0 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k MCH+DCH	0,796
Molární poměr MCH : DCH v surovině	1,5
Výtěžek glycidolu+epichlorhydrinu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu+1,3-dichlorpropanolu)	96,97 %
Molární poměr produkovaného glycidolu k epichlorhydrinu	1,42

Nedefinovaná ztráta 4,7 g/h (1,22 %)

5 Příklad 15

224,5 g/h směsi 3-chlorpropandiolu s obsahem 45,82 % a 1,3-dichlorpropanolu s obsahem 53,02 % (molární poměr MCH : DCH = 1,0 : 1,0 = 1,0) a 119,5 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,77 % bylo kontinuálně přiváděno do prvního reaktoru produkční kaskády. Pětihrdlý skleněný reaktor byl vybaven skleněným míchadlem, teploměrem, vstupem směsi 3-chlorpropandiol + 1,3-dichlorpropanol, vstupem roztoku hydroxidu sodného, výstupem produktu a byl umístěn v lázni naplněné studenou vodou. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a součtem 3-chlorpropandiolu + 1,3-dichlorpropanolu byl 0,802.

Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla řízeně přenesena pomocí vakua do druhého dehydratačního reaktoru. Pětihrdlý skleněný reaktor byl vybaven skleněným míchadlem, teploměrem, vstupem reakční směsi, vstupem azeotropického činidla a přetokem produktu a byl umístěn v topné lázni naplněné horkou vodou. Reaktor byl opatřen destilačním zařízením pro azeotropické odstraňování reakční vody. Reakční voda v množství 82,5 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací pomocí vyráběného epichlorhydrinu. Nebylo přidáno žádné další azeotropické činidlo. Směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 1 % byla odebírána do baňky s kulatým dnem umístěné v chladicí lázni naplněné směsí voda-led. Další podíl azeotropického činidla zachycovaný hlubokým chlazením odpadního plynu z destilačního zařízení obsahoval 27,9 g/h epichlorhydrinu a 4,4 g/h vody.

237,5 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 35,3 g/h isopropanolu za vzniku 90,6 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 179,1 g/h a analyzovány pomocí GC. Byly vypočteny molární výtěžky glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol, a epichlorhydrinu, vztaženo na konvertovaný 1,3-dichlorpropanol. V úvahu byl vzat i epichlorhydrin zachycovaný hlubokým chlazením odpadního plynu.

Filtrát se pak zpracuje podobným způsobem jako v příkladu 10.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	19 – 20 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	45 – 52 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	4,1-4,4 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k MCH+DCH	0,802
Molární poměr MCH : DCH v surovině	1,008
Výtěžek glycidolu+epichlorhydrinu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu+1,3-dichlorpropanolu)	97,42 %
Molární poměr produkovaného glycidolu k epichlorhydrinu	1,13

Nedefinovaná ztráta 5,2 g/h (1,37 %)

Příklad 16

5

226,5 g/h směsi 3-chlorpropandiolu s obsahem 35,69 % a 1,3-dichlorpropanolu s obsahem 63,402 % (molární poměr MCH : DCH = 0,8 : 1,2 = 0,667) a 116,0 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,77 % bylo kontinuálně přiváděno do prvního reaktoru produkční kaskády. Pětihrdlý skleněný reaktor byl vybaven skleněným míchadlem, teploměrem, vstupem směsi 3-chlorpropandiol + 1,3-dichlorpropanol, vstupem roztoku hydroxidu sodného, výstupem produktu a byl umístěn v lázni naplněné studenou vodou. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a součtem 3-chlorpropandiolu + 1,3-dichlorpropanolu byl 0,782.

10

Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla řízeně přenesena pomocí vakua do druhého dehydratačního reaktoru. Pětihrdlý skleněný reaktor byl vybaven skleněným míchadlem, teploměrem, vstupem reakční směsi, vstupem azeotropického činidla a přetokem produktu a byl umístěn v topné lázni naplněné horkou vodou. Reaktor byl opatřen destilačním zařízením pro azeotropické odstraňování reakční vody. Reakční voda v množství 75,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací pomocí vyráběného epichlorhydrinu. Nebylo přidáno žádné další azeotropické činidlo. Směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 1,0 % byla odebrána do baňky s kulatým dnem naplněné směsí voda-led. Další podíl azeotropického činidla zachycovaný hlubokým chlazením odpadního plynu z destilačního zařízení obsahoval 30,7 g/h epichlorhydrinu a 4,8 g/h vody.

15

20

223,0 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 35,3 g/h iso-propanolu za vzniku 83,1 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 172,7 g/h a analyzovány pomocí GC. Byly vypočteny molární výtěžky glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol, a epichlorhydrinu, vztaženo na konvertovaný 1,3-dichlorpropanol. V úvahu byl vzat i epichlorhydrin zachycovaný hlubokým chlazením odpadního plynu.

25

30

Během procesu dehydratace byla pozorována tvorba lepidivé suspenze soli zejména v druhém dehydratačním reaktoru. Bylo obtížnější udržovat chod procesu v ustáleném stavu, zejména odvodnění potrubí dehydratované směsi vedoucí k filtraci, které se několikrát ucpalo.

35

Filtrát se pak zpracuje podobným způsobem jako v příkladu 10.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	20 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	44 – 51 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	4,0 - 4,1 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k MCH+DCH	0,782
Molární poměr MCH : DCH v surovině	0,667
Výtěžek glycidolu + epichlorhydrinu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu + 1,3-dichlorpropanolu)	97,34 %
Molární poměr produkovaného glycidolu k epichlorhydrinu	0,89

40

Nedefinovaná ztráta 11,5 g/h (3,04 %)

Srovnávací tabulka:

	Příklad 14	Příklad 15	Příklad 16
Molární poměr MCH : DCH v surovině	1,2 : 0,8	1,0 : 1,0	0,8 : 1,2
Výtěžek glycidolu + epichlorhydrinu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu + 1,3-dichlorpropanolu)	96,97	97,42	97,34
Molární poměr glycidol : epichlorohydrin teoretický	1,50	1,00	0,66
Molární poměr produkovaný glycidol : epichlorohydrin	1,42	1,13	0,89

5

Tvorba glycidylesterů při použití různých azeotropických činidel

Příklad 17

10

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 216,0 g/h směsi sestávající z 66,3 % 3-chlor-1,2-propandiolu a 29,2 % 2-chlor-1,3-propandiolu s obsahem chlorhydrinových esterů 2,5 % a 119,55 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,77 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a součtem 3-chlor-1,2-propandiolu a 2-chlor-1,3-propandiolu byl 0,798. Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 85,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 160,4 g/h methylisobutylketonu a byla odebrána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 2,0 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachycováno 31,9 g/h methylisobutylketonu a 4,3 g/h vody. 384,2 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván 36,1 g/h methylisobutylketonu za vzniku 88,1 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 327,2 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na součet konvertovaných monochlorpropandiolů.

25

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	20 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	34 – 42 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	4,8 – 5,3 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k chlorpropandiolům	0,798
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaných chlorpropandiolů)	89,60 %
Obsah glycidylesterů ve filtrátu	0,22 %

Nedefinovaná ztráta 4,5 g/h (0,85 %)

30

Příklad 18

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 216,7 g/h směsi sestávající z 66,3 % 3-chlor-1,2-propandiolu a 29,2 % 2-chlor-1,3-propandiolu s obsahem chlorhydrinových esterů 2,5 % a 120,7 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,77 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a součtem 3-chlor-1,2-propandiolu a 2-chlor-1,3-propandiolu byl 0,803. Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 115,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 160,4 g/h isobutanolu a byla odebrána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než

- 3,0 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachycováno 5,6 g/h isobutanolu a 0,2 g/h vody. 399,0 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván 40,1 g/h isobutanolu za vzniku 103,3 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 334,6 g/h a analyzovány pomocí GC.
- 5 Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na součet konvertovaných monochlorpropandiolů.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	19 – 20 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	38 – 44 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	4,8 – 4,9 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k chlorpropandiolům	0,803
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaných chlorpropandiolů)	90,69 %
Obsah glycidylesterů ve filtrátu	0,11 %

Nedefinovaná ztráta 20,8 g/h (3,87 %)

10

Příklad 19

- V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 216,0 g/h směsi sestávající z 66,3 % 3-chlor-1,2-propandiolu a 29,2 % 2-chlor-1,3-propandiolu s obsahem chlorhydrinových esterů 2,5 % a 120,0 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,77 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a součtem 3-chlor-1,2-propandiolu a 2-chlor-1,3-propandiolu byl 0,801. Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 92,5 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 162,0 g/h n-butanolu a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 2,0 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachycováno 2,8 g/h n-butanolu a 0,1 g/h vody. 412,9 g/h odebíraného produktu pak bylo filtrováno a filtrační koláč byl promýván 40,5 g/h isobutanolu za vzniku 96,7 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 355,6 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na součet konvertovaných monochlorpropandiolů.
- 25

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	19 – 20 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	44 – 48 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	4,7 – 4,9 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k chlorpropandiolům	0,801
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaných chlorpropandiolů)	91,45 %
Obsah glycidylesterů ve filtrátu	0,05 %

Nedefinovaná ztráta 9,2 g/h (1,71 %)

30

Porovnání použití různých azeotropických činidel je uvedeno v následující tabulce:

	Příklad 17	Příklad 18	Příklad 19
Typ činidla	MIBK	iso-BuOH	n-BuOH
Molární poměr NaOH k chlorpropandiolům	0,798	0,803	0,801
Výtěžek glycidolu % (mol/mol konvertovaného MCH)	89,60	90,69	91,45
Obsah glycidylesterů % ve filtrátu	0,22	0,11	0,05

Je zřejmé, že nejlepšího výsledku, pokud jde o tvorbu glycidylesterů, bylo dosaženo s použitím n-butanolu jako azeotropického činidla pro stupeň dehydratace. Méně uspokojivého, ale ještě přijatelného výsledku bylo dosaženo s použitím isobutanolu. Zcela špatného výsledku bylo dosaženo s použitím methylisobutylketonu kvůli odlišné chemické struktuře / chemii.

5

Výtěžek glycidolu při různém poměru 2MCH : 3MCH v surovině

Příklad 20

10

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 224,0 g/h směsi sestávající z 96,6 % 3-chlor-1,2-propandiolu a 0,05 % 2-chlor-1,3-propandiolu a 125,5 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,60 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,795. Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 85,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 144,9 g/h isobutanolu a byla odebrána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 3,0 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachycováno 10,8 g/h isobutanolu a vody. 380,2 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 40,3 g/h isobutanolu za vzniku 86,5 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 328,7 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlor-1,2-propandiol.

20

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	20 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	33 – 36 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	2,7 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k chlorpropandiolům	0,795
Poměr 2MCH : 3MCH v surovině	0,0005
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	97,66 %

25 Nedefinovaná ztráta 23,7 g/h (4,43 %)

Příklad 21

30 V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 201,0 g/h směsi sestávající z 82,4 % 3-chlor-1,2-propandiolu a 9,2 % 2-chlor-1,3-propandiolu a 111,5 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,45 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a součtem 3-chlor-1,2-propandiolu a 2-chlor-1,3-propandiolu byl 0,827. Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 72,5 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 161,0 g/h isobutanolu a byla odebrána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 3,0 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachycováno 8,2 g/h isobutanolu a 5,3 g/h vody. 387,8 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván 40,3 g/h isobutanolu za vzniku 89,3 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 335,5 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na součet konvertovaných monochlorpropandiolů.

40

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	19 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	43 – 49 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	6,5 – 6,7 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k chlorpropandiolům	0,827
Poměr 2MCH : 3MCH v surovině	0,11
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaných chlorpropandiolů)	94,27 %

Nedefinovaná ztráta 3,0 g/h (0,58 %)

5 Příklad 22

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 216,7 g/h směsi sestávající z 65,3 % 3-chlor-1,2-propandiolu a 28,7 % 2-chlor-1,3-propandiolu a 120,7 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,77 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a součtem 3-chlor-1,2-propandiolu a 2-chlor-1,3-propandiolu byl 0,814. Reakční směs se zbytkovou alkaliitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 115,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 160,4 g/h isobutanolu a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 3,0 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachycováno 5,6 g/h isobutanolu a 0,2 g/h vody. 399,0 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván 40,5 g/h isobutanolu za vzniku 103,3 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 334,6 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na součet konvertovaných monochlorpropandiolů.

20 Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	19 – 20 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	38 – 44 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	4,8 – 4,9 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k chlorpropandiolům	0,814
Poměr 2MCH : 3MCH v surovině	0,44
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaných chlorpropandiolů)	90,69 %

Nedefinovaná ztráta 20,8 g/h (3,87 %)

25 Příklad 23

V experimentální jednotce podle příkladu 1 se nechalo reagovat 222,5 g/h směsi sestávající z 49,7 % 3-chlor-1,2-propandiolu a 45,2 % 2-chlor-1,3-propandiolu a 124,0 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,45 %. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a součtem 3-chlor-1,2-propandiolu a 2-chlor-1,3-propandiolu byl 0,802. Reakční směs se zbytkovou alkaliitou byla přenesena do druhého reaktoru. Reakční voda v množství 85,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 148,9 g/h isobutanolu a byla odebírána směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 4,0 %. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachycováno 3,2 g/h isobutanolu a 0,2 g/h vody. 415,0 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván 40,3 g/h isobutanolu za vzniku 95,2 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 358,4 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten výtěžek glycidolu, vztaženo na součet konvertovaných monochlorpropandiolů.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	19 – 21 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	42-49 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	6,4 – 6,7 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k chlorpropandiolum	0,802
Poměr 2MCH : 3MCH v surovině	0,91
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaných chlorpropandiolů)	89,87 %

Nedefinovaná ztráta 20,8 g/h (3,87 %)

- 5 Porovnání různých poměrů 2MCH : 3MCH je uvedeno v následující tabulce:

	Příklad 20	Příklad 21	Příklad 22	Příklad 23
Typ činidla	iso-BuOH	iso-BuOH	iso-BuOH	iso-BuOH
Molární poměr NaOH vs. chlorpropandioly	0,795	0,827	0,814	0,802
Výtěžek glycidolu % (mol/mol konvertovaného MCH)	97,66	94,27	90,69	89,87
Poměr 2MCH : 3MCH v surovině	0,0005	0,11	0,44	0,91

Je zřejmé, že nejlepšího výsledku, pokud jde o výtěžek glycidolu, bylo dosaženo s použitím téměř čistého 3-chlor-1,2-propandiolu (3MCH), a výtěžek glycidolu monotónně klesá s vyšším množstvím 2-chlor-1,3-propandiolu v surovině.

10

Vsádková dehydrochlorační reakce a odstraňování vody (dehydratace) v jednom stupni

Příklad 24

15

Pětihrdlý skleněný 1 l reaktor byl vybaven skleněným míchadlem, teploměrem, vstupem 3-chlorpropandiolu, vstupem roztoku hydroxidu sodného, výstupem produktu a má vodní plášť napojený na termostat. Reaktor byl opatřen destilační kolonou pro azeotropické odstraňování reakční vody za sníženého tlaku. Hluboké chlazení k zachycování nekondenzovaných par nebylo instalováno.

20

Do reaktoru bylo předloženo 200,0 g 3-chlorpropandiolu o čistotě 99,0 % a 160,0 g n-butanolu. Poté byl systém míchán, evakuován, zahříván k zahájení varu a poté byl destilován n-butanol – tj. začal refluxovat. Pak bylo do reaktoru během 86 minut semi-kontinuálně přidáváno 191,8 g vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 37,28 %. Reakční voda v množství 115 ml byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,998.

25

Jakmile bylo ukončeno přidávání NaOH, byl systém ještě 5 minut udržován na parametrech a poté bylo odebráno 347,1 g reakční směsi se zbytkovou alkalitou menší než 1 mg NaOH/g, neutralizováno a zfiltrováno. Filtrační koláč byl promyt pomocí 59,4 g n-butanolu za vzniku 125,6 g vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 309,4 g filtrované dehydratované směsi a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlor-1,2-propandiol.

30

- 35 Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním + dehydratačním reaktoru	28 - 38 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	1,7 - 1,9 kPa

Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,998
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	92,65 %

Nedefinovaná ztráta 61,2 g/h (10,01 %)

5 Příklad 25

V experimentální jednotce podle příkladu 24 bylo do reaktoru předloženo 265,9 g 3-chlorpropandiolu o čistotě 99,0 % a 329,7 g isobutanolu. Poté byl systém míchán, evakuován, zahříván k zahájení varu a poté byl destilován isobutanol – tj. začal refluxovat. Pak bylo do reaktoru semi-kontinuálně během 84 minut přidáno 385,4 g vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 24,51%. Reakční voda v množství 316 g byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,991.

Jakmile bylo ukončeno přidávání NaOH, byl systém ještě 5 minut udržován při parametrech a poté bylo odebráno 590,2 g reakční směsi se zbytkovou alkalitou menší než 0,5 mg NaOH/g, neutralizováno a zfiltrováno. Filtrační koláč byl promyt pomocí 58,2 g isobutanolu za vzniku 160,4 g vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 487,0 g filtrované dehydratované směsi a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

20

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním + dehydratačním reaktoru	27 - 35 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	2,1 - 2,3 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,991
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	90,73 %

Nedefinovaná ztráta 75,8 g/h (7,29 %)

25

Příklad 26

V experimentální jednotce podle příkladu 24 bylo do reaktoru předloženo 230,0 g 3-chlorpropandiolu o čistotě 98,04 % a 335,8 g isobutanolu. Poté byl systém míchán, evakuován, zahříván k zahájení varu a poté byl destilován isobutanol – tj. začal refluxovat. Pak bylo do reaktoru semi-kontinuálně během 90 minut přidáno 328,3 g vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 24,74%. Reakční voda v množství 254,7 g byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací. Hlubokým chlazením odpadního plynu bylo zachycováno 57,3 g isobutanolu a 28,1 g vody. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,995.

35

Jakmile bylo ukončeno přidávání NaOH, byl systém ještě 5 minut udržován při parametrech a poté bylo odebráno 521,0 g reakční směsi se zbytkovou alkalitou menší než 0,5 mg NaOH/g, neutralizováno a zfiltrováno. Filtrační koláč byl promyt pomocí 60,6 g isobutanolu za vzniku 131,2 g vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 428,2 g filtrované dehydratované směsi a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

40

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním + dehydratačním reaktoru	18 - 32 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	1,0 - 1,6 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,995
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	93,87 %

Nedefinovaná ztráta 55,2 g/h (5,78 %)

5

Příklad 27

V experimentální jednotce podle příkladu 24 bylo do reaktoru předloženo 170,0 g 3-chlorpropandiolu o čistotě 99,0 % a 380,5 g isobutanolu. Poté byl systém míchán, evakuován, zahříván k zahájení varu a poté byl destilován isobutanol – tj. začal refluxovat. Pak bylo do reaktoru semi-

kontinuálně během 75 minut přidáno 225,8 g vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 24,80 %. Reakční voda v množství 159,4 g byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,919.

Jakmile bylo ukončeno přidávání NaOH, byl systém ještě 5 minut udržován při parametrech a poté bylo odebráno 493,3 g reakční směs se zbytkovou alkalitou menší než 0,1 mg NaOH/g, neutralizováno a zfiltrováno. Filtrační koláč byl promyt pomocí 59,2 g isobutanolu za vzniku 88,7 g vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 473,2 g filtrované dehydratované směsi a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

20

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním + dehydratačním reaktoru	20 - 30 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	1,6 - 2,0 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,919
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	96,32 %

Nedefinovaná ztráta 114,2 g/h (13,67 %)

25

Příklad 28

V experimentální jednotce podle příkladu 24 byla provedena série laboratorních pokusů s různými množstvími přidávaného azeotropického činidla. Do reaktoru bylo předloženo 230,0 g 3-chlorpropandiolu o čistotě 98,04 % a vypočtené množství isobutanolu. Poté byl systém míchán, evakuován, zahříván k zahájení varu a poté byl destilován isobutanol – tj. začal refluxovat. Pak bylo do reaktoru semikontinuálně během 90 minut přidáno 338,0 g vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 24,26 %. Reakční voda byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropandiolem byl 0,995.

35

Jakmile bylo ukončeno přidávání NaOH, byl systém ještě 5 minut udržován při parametrech a poté byla reakční směs se zbytkovou alkalitou menší než 0,1 mg NaOH/g odebrána, neutralizována a zfiltrována. Filtrační koláč byl promyt pomocí 59,2 g isobutanolu za vzniku vlhkého chloridu sodného, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku filtrované dehydratované směsi a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropandiol.

40

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním + dehydratačním reaktoru	20 - 33 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	1,1 - 1,6 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,995

Pokus	1	2	3	4	5	6
Cílový obsah glycidolu % ve filtrátu před promytím koláče	30	35	40	45	50	55
Výtěžek glycidolu % (mol/mol konvertovaného MCH)	92,12	89,39	87,06	85,85	83,47	80,92

- 5 Je zřejmé, že existuje silný vliv výtěžku glycidolu na přidávané množství azeotropického činidla, který představuje koncentrace glycidolu ve filtrátu – čím vyšší je koncentrace glycidolu ve filtrátu, tím nižší je výtěžek glycidolu v důsledku sériových reakcí glycidolu.

Dvoustupňová dehydrochlorační reakce v prvním reaktoru s pístovým tokem

10

Příklad 29

- 15 Do prvního reaktoru produkční kaskády bylo kontinuálně přiváděno 205,0 g/h 3-chlorpropan-
diolu o čistotě 97,57 % a 117,0 g/h vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 49,45 %.
20 Reaktor sestává z vertikální trubky s pláštěm, vybavené opláštěným míšičem reaktantů v horní
části trubky, teploměrem, vstupem 3-chlorpropandiolu do tohoto míšiče, vstupem roztoku hydroxidu sodného do tohoto míšiče, výstupem reakční směsi na spodku trubky. Plášť a míšič byly temperovány/chlazeny nezávisle pomocí dvou termostatových okruhů. Kapalná surovina 3MCH byla těsně před vstupem do míšiče ochlazená na 0 °C, roztok NaOH byl těsně před vstupem do míšiče ochlazen na 13 °C. Molární poměr mezi hydroxidem sodným a 3-chlorpropan-
diolem byl 0,799. Střední doba zdržení byla 1 hodina.

- 25 Reakční směs se zbytkovou alkalitou byla přenesena v kontrolním modu pomocí vakua do druhého reaktoru/dehydratačního stupně. Pětihrdlý skleněný reaktor byl vybaven skleněným míchadlem, teploměrem, vstupem reakční směsi, vstupem azeotropického činidla a přetokem produktu a byl umístěn v topné lázni naplněné horkou vodou. Reaktor byl opatřen destilačním zařízením pro azeotropické odstraňování reakční vody. Reakční voda v množství 85,0 ml/h byla odstraňována azeotropickou vakuovou destilací se 161,0 g/h isobutanolu, který byl kontinuálně veden do druhého reaktoru. Směs reakčních produktů s obsahem vody nižším než 2,0 % byla odebírána do
30 baňky s kulatým dnem umístěné v chladicí lázni naplněné směsí voda–led. Další podíl azeotropického činidla zachycovaný hlubokým chlazením odpadního plynu z destilačního zařízení byl tvořen 3,0 g/h isobutanolu a 1,3 g/h vody.

- 35 386,1 g/h odebíraného produktu bylo poté zfiltrováno a filtrační koláč byl promýván pomocí 40,3 g/h isobutanolu za vzniku 94,7 g/h vlhkého chloridu sodného, který bude dále sušen, zatímco filtrát a promývací kapalina byly spojeny za vzniku 330,2 g/h a analyzovány pomocí GC. Byl vypočten molární výtěžek glycidolu, vztaženo na konvertovaný 3-chlorpropan-
diol.

Základní parametry a výsledky jsou uvedeny v následující tabulce:

Teplota v dehydrochloračním reaktoru	19 – 22 °C
Teplota v dehydratačním reaktoru	45 – 47 °C
Tlak v dehydratačním reaktoru	6,8 - 6,9 kPa
Molární poměr hydroxidu sodného k 3-chlorpropandiolu	0,799
Výtěžek glycidolu (mol/mol konvertovaného 3-chlorpropandiolu)	96,74 %
TOC v suché soli	304 mg/kg

Nedefinovaná ztráta 9,1 g/h (1,74 %)

5

PATENTOVÉ NÁROKY

10

1. Způsob výroby epoxy–monomerů a/nebo epoxidů dehydrochlorací odpovídajících chlorhydrinů alkalickým činidlem, produkující odpovídající vedlejší produkt suchou chloridovou sůl, **vyznačující se tím**, že způsob zahrnuje tyto stupně:

- a) reakci chlorhydrinů s alkalickým činidlem za vzniku odpovídajících epoxidů a odpovídající vysrážené chloridové soli;
- b) dehydrataci, a popřípadě dokončení reakce, reakční směsi ze stupně (a), s použitím azeotropického činidla, přidávaného do stupně (b) nebo vytvořeného *in situ* ve stupni (a), za vzniku dehydratované reakční směsi;
- c) oddělení získané chloridové soli filtrací z dehydratované reakční směsi (b); a
- d) izolaci epoxidu z odfiltrované kapalně frakce.

20

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že filtrát produktu ze stupně (c) se podrobí odpaření za sníženého tlaku s krátkou dobou zdržení vroucí kapalně fáze, vzniklé páry se vedou buď přímo do stupně (d) nebo se zkondenzují pro odebrání kapalně frakce a následně se tato kapalně frakce vede do stupně (d).

25

3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedená dehydratace ve stupni (b) se provádí destilací za sníženého tlaku.

30

4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedená izolace epoxidu ve stupni (d) se provádí destilací za sníženého tlaku.

5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že alespoň jeden proud nebo frakce destilátu se recykluje zpět do stupně (a).

35

6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že alespoň jeden proud nebo frakce se recykluje zpět do stupně (b).

7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že poměr molárních ekvivalentů součtu chlorhydrinů a popřípadě přítomných kyselin k uvedenému alkalickému činidlu je mezi 1,001 a 1,30, výhodněji mezi 1,01 a 1,25, nejvýhodněji mezi 1,05 a 1,15, pro kontinuální reakční proces a mezi 1,001 a 1,30, výhodněji mezi 1,002 a 1,15, nejvýhodněji mezi 1,003 a 1,05, pro semi-kontinuální nebo vsádkový reakční proces.

40

8. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že reakce ve stupni (a) se provádí při –10 až 100 °C, výhodně 0 až 80 °C, výhodněji 10 až 60 °C, nejvýhodněji 20 až 40 °C.

45

9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dehydratace ve stupni (b) se provádí při 0 až 100 °C, výhodně 20 až 80 °C, výhodněji 40 až 60 °C, a při rosném bodu použité azeotropické směsi v rozmezí -5 až 50 °C, výhodně 0 až 30 °C, výhodněji 5 až 20 °C, nejvýhodněji 10 až 15 °C.
10. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že pro vsádkový proces se stupně (a) a (b) provádějí v jedné kombinované reakční-dehydratační zóně.
11. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že pro kontinuální proces se stupně (a) a (b) provádějí v oddělených zónách.
12. Způsob podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že střední doba zdržení ve stupni (a) je od 0,1 do 5 hodin, výhodněji 0,3 až 2 hodiny, nejvýhodněji 0,6 až 1 hodina.
13. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedené alkalické činidlo je vybráno z hydroxidů a uhličitánů alkalických kovů a kovů alkalických zemin.
14. Způsob podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že uvedené alkalické činidlo je hydroxid sodný.
15. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že množství azeotropického činidla v dehydratované směsi ze stupně (b), která bude dále filtrována, je v rozmezí 20 až 80 % hmotn., výhodněji 25 až 70 % hmotn., ještě výhodněji 30 až 60 % hmotn., nejvýhodněji 35 až 45 % hmotn.
16. Způsob podle nároku 1 pro výrobu glycidolu, **vyznačující se tím**, že uvedený chlorhydrin je monochlorpropandirol nebo směs monochlorpropandiolu a dichlorpropanolu.
17. Způsob podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že obsah alkalických kovů a kovů alkalických zemin v jakékoli chemické nebo fyzikální formě v glycidolové směsi destilované ve stupni (d) je menší než 0,1 % hmotn., výhodněji menší než 0,01 % hmotn., ještě výhodněji menší než 0,001 % hmotn., nejvýhodněji menší než 0,0001 % hmotn.
18. Způsob podle nároku 15, **vyznačující se tím**, že azeotropické činidlo má omezenou rozpustnost ve vodě, normální teplotu varu méně než 150 °C a je plně mísitelné s glycidolem za podmínek procesu.
19. Způsob podle nároku 15, **vyznačující se tím**, že uvedené azeotropické činidlo je vybráno z alkoholů, ketonů, epoxidů, alifatických uhlovodíků a aromatických a cyklických uhlovodíků.
20. Způsob podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že monochlorpropandirolová surovina má obsah nečistot méně než 10 % hmotn., kde součet glycerinových nebo chlorohydrinových esterů je méně než 6 % hmotn., výhodněji méně než 3 % hmotn., nejvýhodněji méně než 1 % hmotn.
21. Způsob podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že monochlorpropandirolová surovina má molární poměr 2-chlor-1,3-propandiolu k 3-chlor-1,2-propandiolu nižší než 1,0, výhodněji méně než 0,25, ještě výhodněji méně než 0,1 a nejvýhodněji méně než 0,04.
22. Způsob podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že uvedený monochlorpropandirol byl získán jako reaktivní meziprodukt syntézy dichlorpropanolu hydrochlorací glycerinu v přítomnosti karboxylové kyseliny jako katalyzátoru.

23. Způsob podle nároku 19, **vyznačující se tím**, že azeotropické činidlo je vybráno z n-butanolu, isobutanolu, sec-butanolu, methylisobutylketonu, n-heptanu, dichlorethanu, cyklohexanu a epichlorhydrinu.
- 5 24. Způsob podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že azeotropické činidlo je n-butanol nebo isobutanol nebo jejich směs.
25. Způsob podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že azeotropické činidlo je epichlorhydrin.
- 10 26. Způsob podle nároku 1 pro výrobu glycidolu a epichlorhydrinu, **vyznačující se tím**, že uvedený chlorhydrin je směs monochlorpropandiolu a dichlorpropanolu.
- 15 27. Způsob podle nároku 26, **vyznačující se tím**, že směsná surovina monochlorpropandiolu a dichlorpropanolu byla získána hydrochlorací glycerinu v přítomnosti karboxylové kyseliny jako katalyzátoru.
- 20 28. Způsob podle nároku 26, **vyznačující se tím**, že epichlorhydrin působící také jako azeotropické činidlo byl připraven *in situ* způsobem podle nároku 1 pro zpracování dichlorpropanolu a monochlorpropandiolu uvedeným alkalickým činidlem.
29. Způsob podle nároku 26, **vyznačující se tím**, že chlorhydrinová surovina má molární poměr monochlorpropandiolu k dichlorpropanolu vyšší než 0,6.
- 25 30. Způsob podle nároku 16 nebo 26, **vyznačující se tím**, že čistota glycidolu je větší než 95 %, výhodněji větší než 99 %, ještě výhodněji větší než 99,5 % a nejvýhodněji větší než 99,9 %.
- 30 31. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že obsah esterů v glycidolu je menší než 1 % hmotn., výhodněji menší než 0,1 % hmotn., nejvýhodněji menší než 0,01 % hmotn.
32. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že obsah etherů v glycidolu je menší než 1 % hmotn., výhodněji menší než 0,1 % hmotn., nejvýhodněji menší než 0,01 % hmotn.
- 35 33. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že obsah halogenovaných uhlovlků v glycidolu je menší než 0,05 % hmotn., výhodněji menší než 0,005 % hmotn., nejvýhodněji menší než 0,0005 % hmotn.
- 40 34. Způsob podle nároku 30, **vyznačující se tím**, že obsah obnovitelného uhlíku v glycidolu je alespoň ekvivalentní obsahu obnovitelného uhlíku ve výchozí glycerinové surovině pro proces.
- 45 35. Způsob podle nároku 26, **vyznačující se tím**, že čistota epichlorhydrinu je větší než 99,5 %, výhodněji větší než 99,7 %, nejvýhodněji větší než 99,9 %.
36. Způsob podle nároku 35, **vyznačující se tím**, že obsah obnovitelného uhlíku v epichlorhydrinu je alespoň ekvivalentní obsahu obnovitelného uhlíku ve výchozí glycerinové surovině pro proces.
- 50 37. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že obsah TOC v suché soli je menší než 300 mg/kg, výhodněji menší než 200 mg/kg, nejvýhodněji menší než 100 mg/kg.
- 55 38. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedené chlorhydriny jsou chlorhydrinethery a epoxidy jsou glycidylethery.

39. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedené epoxidy jsou epoxyalkoholy.

5 **40.** Způsob podle nároku 39, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se získané epoxyalkoholy dále převedou na silně rozvětvené polyoly.

41. Způsob podle nároku 40, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedený epoxyalkohol je glycidol.

10 **42.** Způsob podle nároku 40, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsah obnovitelného uhlíku v silně rozvětvených polyolech je ekvivalentní obsahu obnovitelného uhlíku ve výchozí glycidolové surovině.

15 **43.** Způsob podle nároku 40, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsah obnovitelného uhlíku v silně rozvětvených polyolech je ne menší než 50 % hmotn., výhodněji ne menší než 80 % hmotn., ještě výhodněji ne menší než 90 % hmotn., nejvýhodněji ne menší než 99 % hmotn.

20

11 výkresů

Schéma č. 1

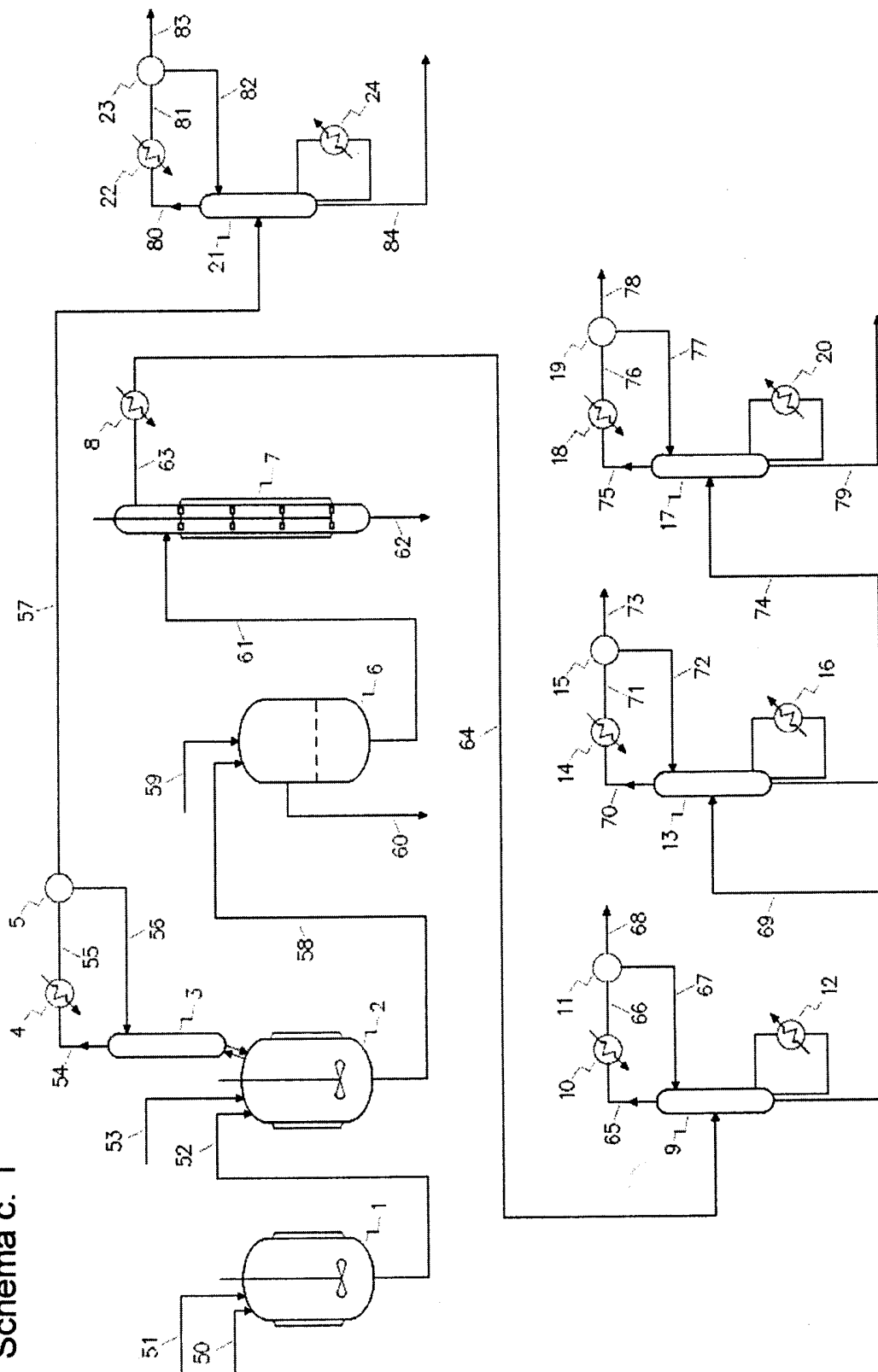


Schéma č. 2

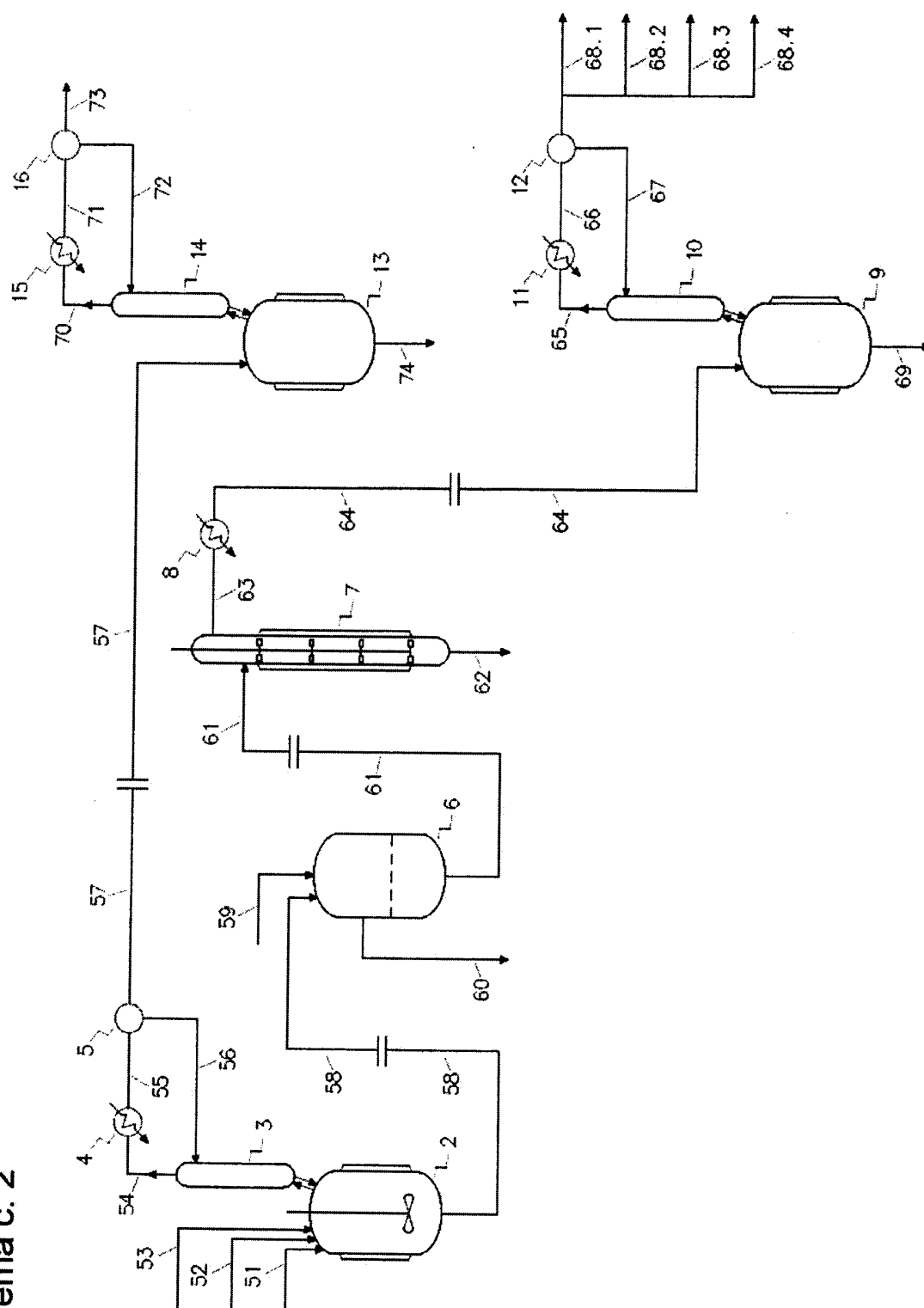


Schéma č. 3

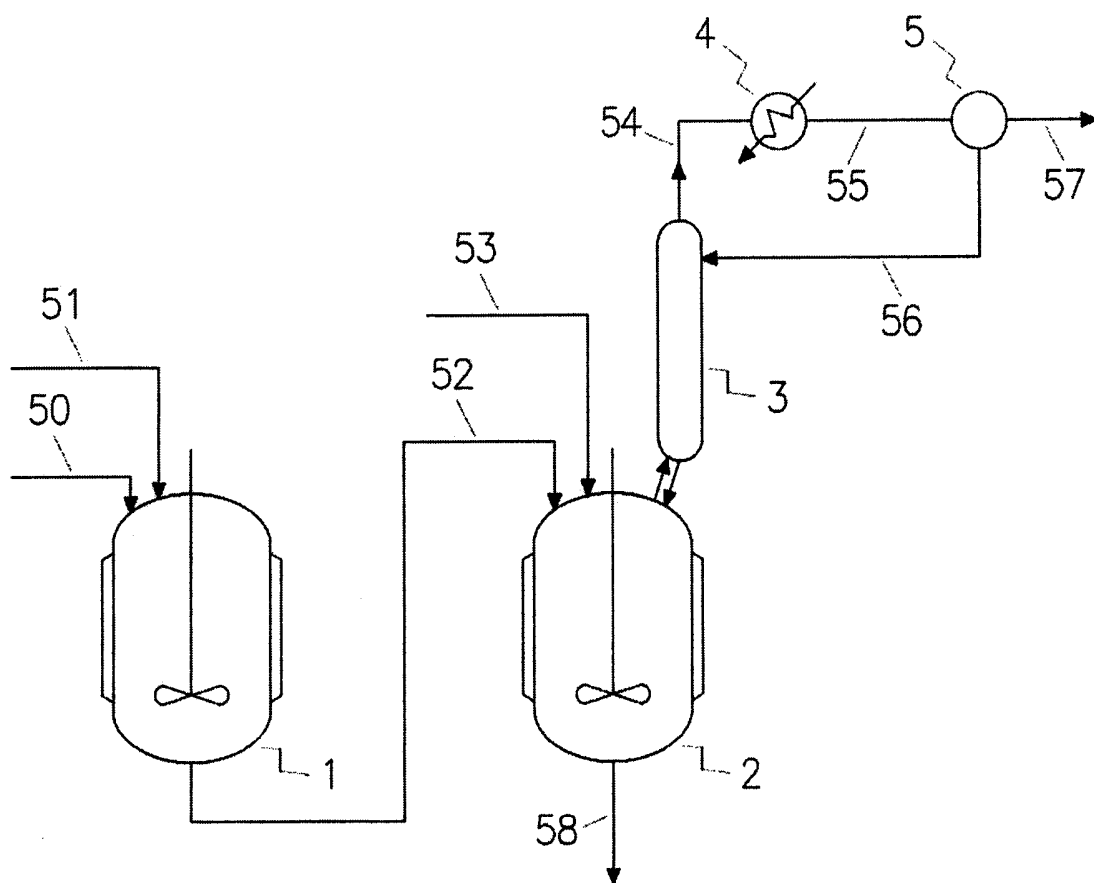


Schéma č. 4

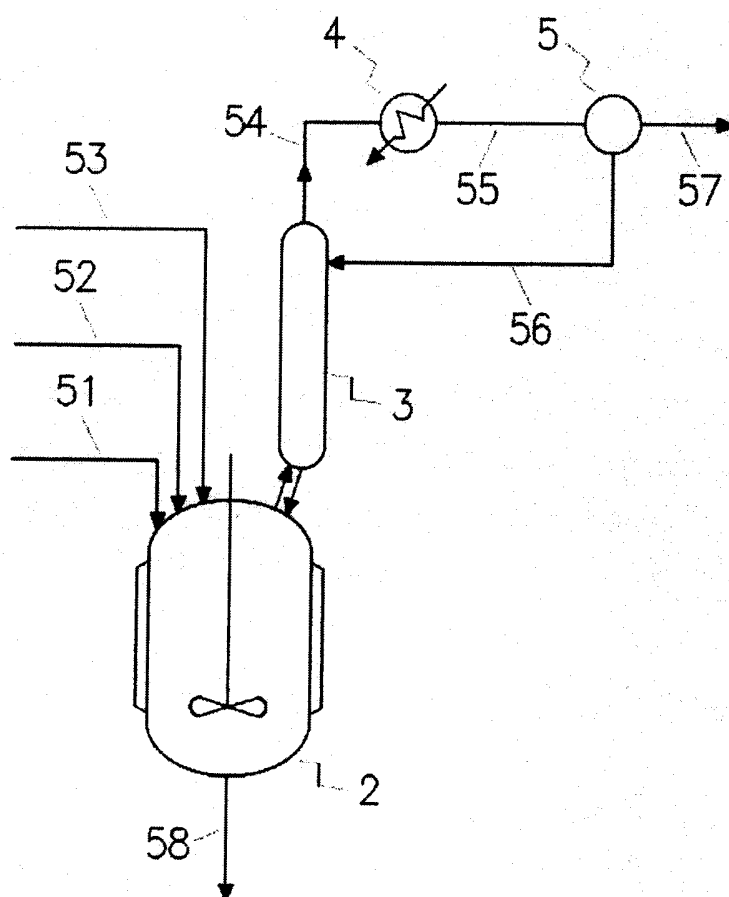


Schéma č. 5

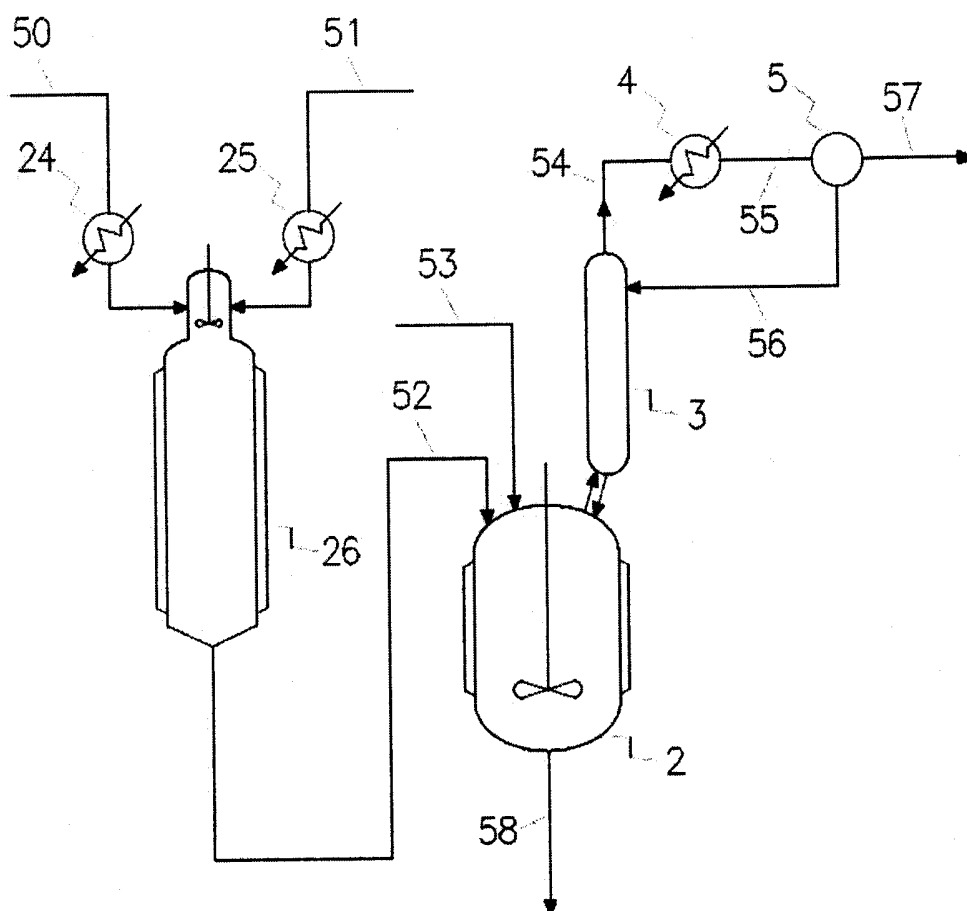


Schéma č. 6

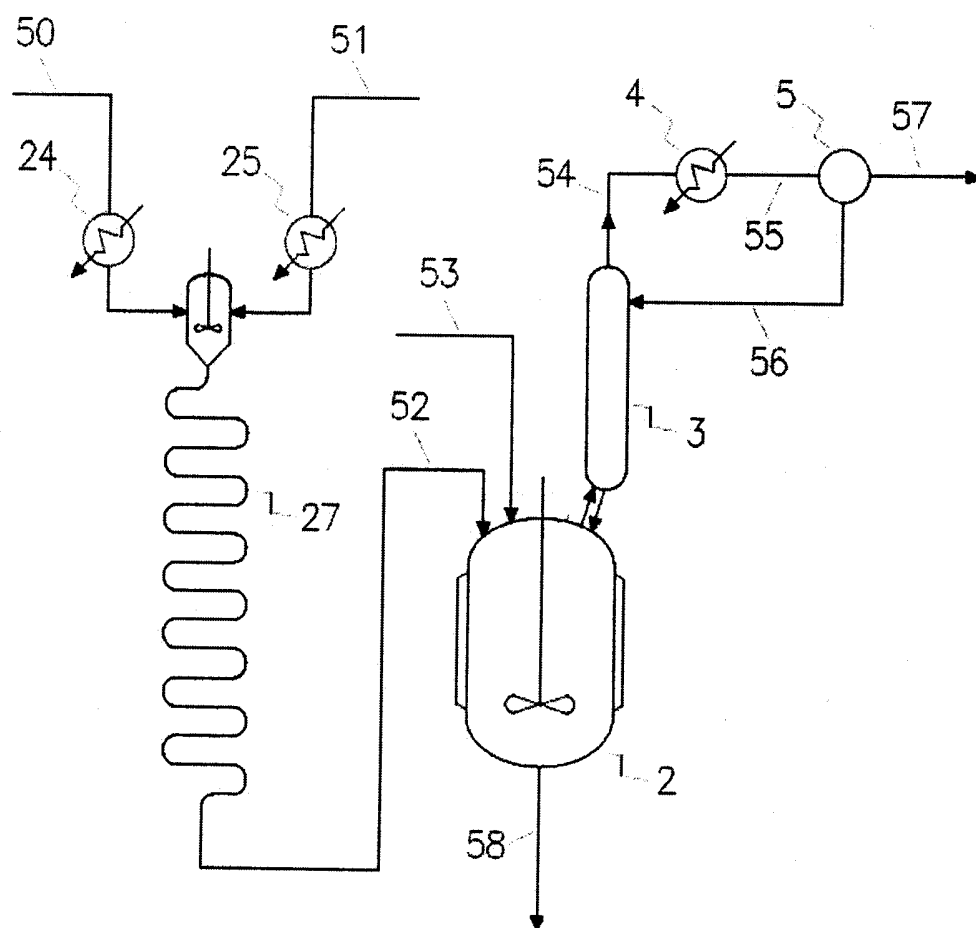


Schéma č. 7

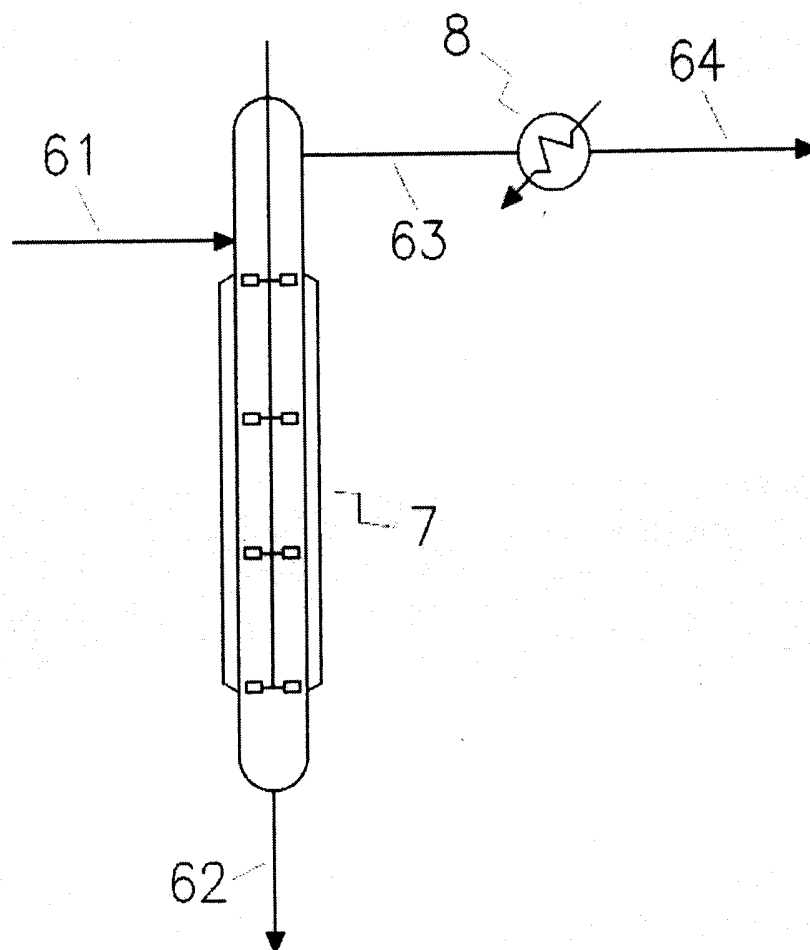


Schéma č. 8

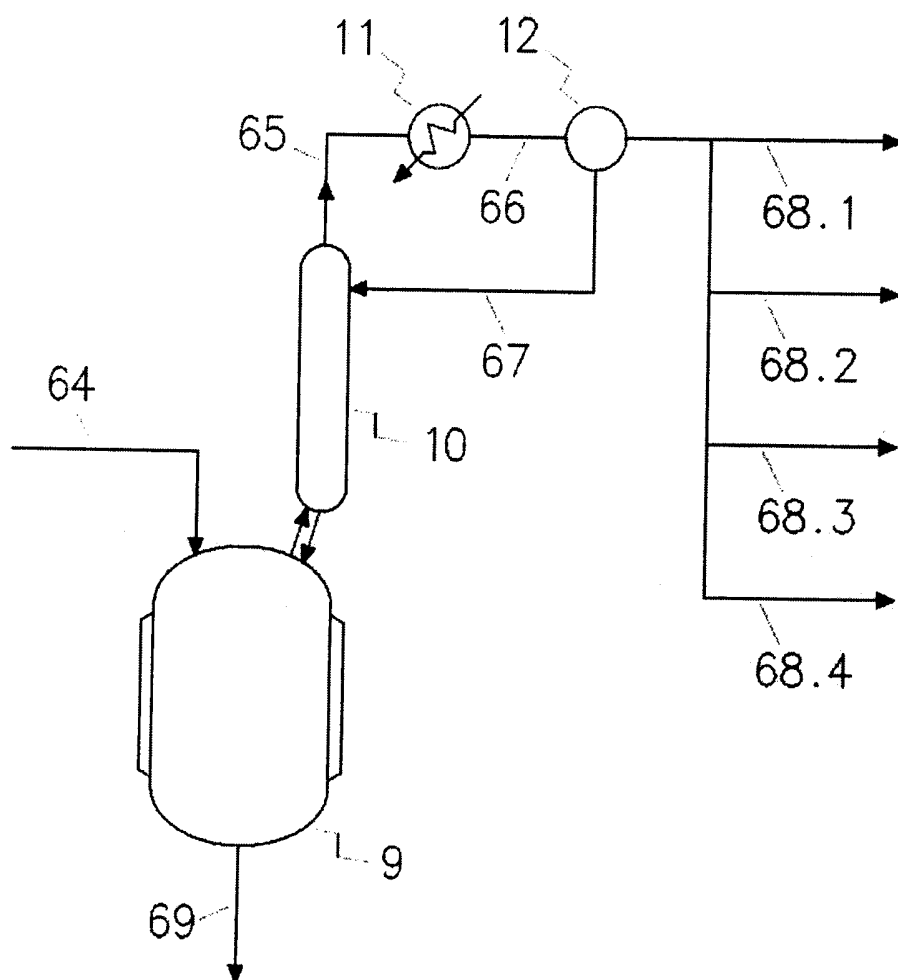


Schéma č. 9

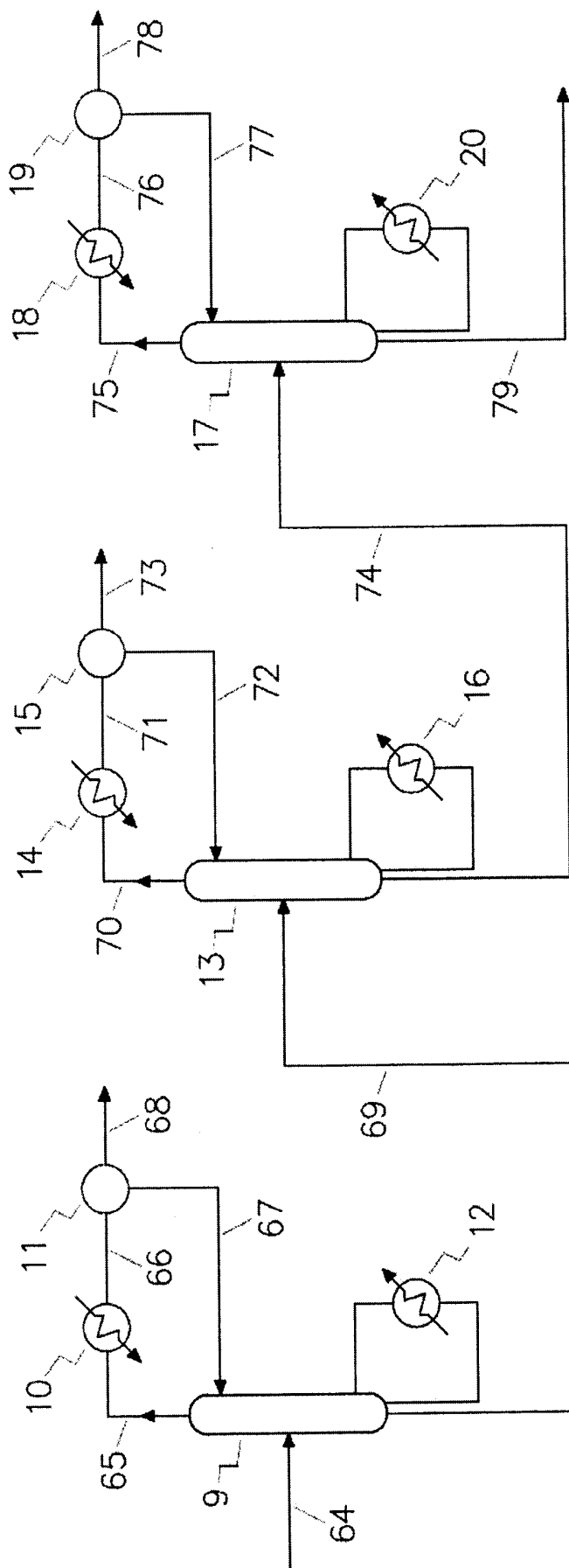


Schéma č. 10

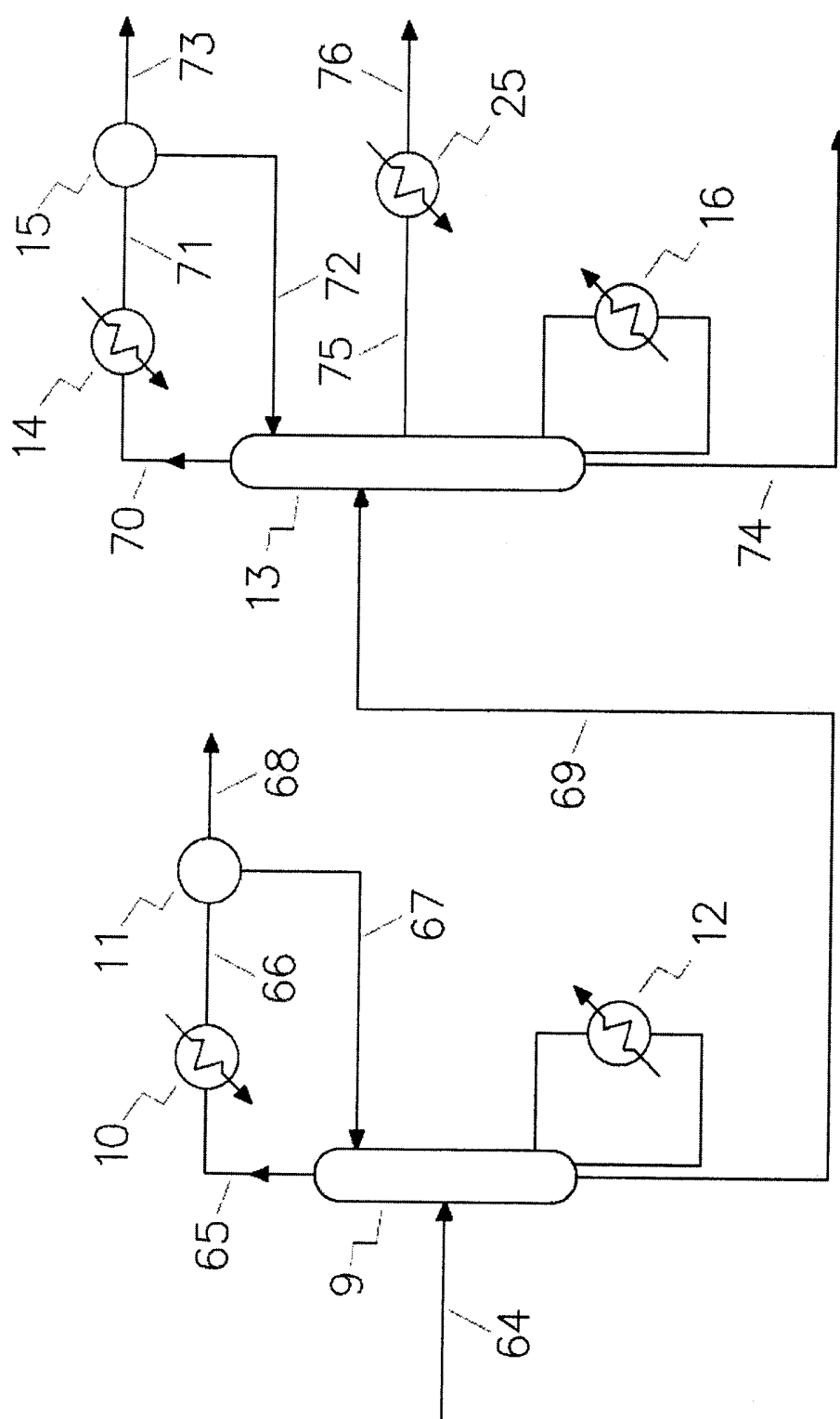
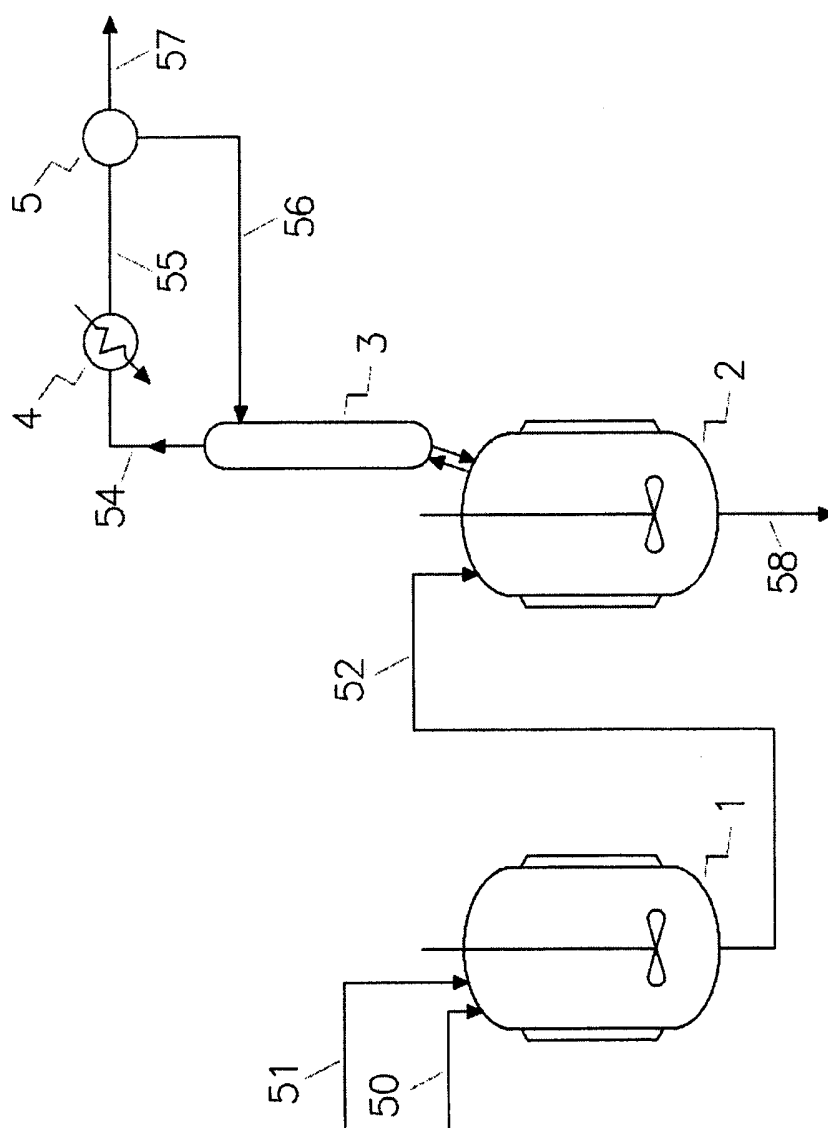


Schéma č. 11



Konec dokumentu
