PATENTOVÝ SPIS

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2009-732
(22) Přihlášeno: 05.11.2009
(40) Zveřejněno: 18.05.2011
(Věstník č. 20/2011)
(47) Uděleno: 19.05.2011
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: 29.06.2011
(Věstník č. 26/2011)

(11) Číslo dokumentu:
302 523
(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.:
C07C 41/05 (2006.01)
C07C 41/38 (2006.01)
C07C 43/03 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
WO 97/33852 A; US 5 476 971 B; US 6 015 440 B; WO 2009/113079 A.

(73) Majitel patentu:
Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Ústí nad Labem, CZ

(72) Původce:
Kolena Jiří Ing. CSc., Litvínov 6, CZ
Morávek Pavel Ing., Litvínov-Janov, CZ
Šebor Gustav Prof. Ing. CSc., Praha 4 - Podolí, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Stanislav Babický, Budovatelů 2407, Most, 43401

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby etherů glycerolu

(57) Anotace:
Způsob výroby etherů glycerolu z glycerolu, etherů glycerolu a alkenů, které zreagují etherifikací při teplotě 40 až 150 °C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa za přítomnosti kyseliny jako katalyzátoru. Pak se oddělí nezreagované alkeny a inerty destilací. Pak se přidá ke směsi produktů etherifikace voda a nepolární rozpouštědlo, kterým jsou uhlovodíky s pěti až sedmnácti atomy uhlíku v molekule, benzín, petrolej a motorová nafta. Vzniklá směs se rozdělí extrakcí na vodnou fázi, obsahující převážně nezreagovaný glycerol a monoether, a na organickou fázi, obsahující převážně diethery a triether. Pak se z obou fází oddělí voda a směs glycerolu a monoetheru z vodné fáze se přidává do výchozí reakční směsi. Z organické fáze se voda oddělí azeotropickou destilací. Azeotropickým činidlem je uhlovodík použitý jako nepolární rozpouštědlo při extrakci. Z vodné fáze se voda oddělí azeotropickou destilací s azeotropickým činidlem, vytvářejícím heterogenní azeotrop s minimem teploty varu, kterým je uhlovodík s pěti až sedmnácti atomy uhlíku v molekule.

CZ 302523 B6

Způsob výroby etherů glycerolu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby směsi etherů glycerolu s nižšími alkeny, především 2–methylpropenem (izobutylénem), reakcí alkenu s glycerolem na kyselém katalyzátoru v reakčním prostředí, které je homogenizováno recyklem meziproduktu – monoetheru. Monoether je od vyšších etherů oddělován ze surového produktu extrakcí v systému voda – nepolární rozpouštědlo, přičemž monoether přechází do vodné vrstvy. Z ní je regenerován oddestilováním vody.

Dosavadní stav techniky

Výroba etherů glycerolu s nižšími alkeny, především 2–methylpropenem (izobutylénem), je jednou z možností efektivního zužitkování glycerolu vznikajícího jako vedlejší produkt při výrobě bionafty, tedy směsi methylesterů mastných kyselin, transesterifikací rostlinných olejů a živočišných tuků. Ethery glycerolu, pokud jsou přidávány do bionafty, mají pozitivní efekt na snížení emise pevných částic, oxidu uhelnatého a karbonylových sloučenin při spalování. Ve směsích motorové nafty a bionafty navíc snižují bod zákalu [Klepáčová K., Mravec D., Kaszonyi A., Bajus M.: Applied Catalysis, A: General, 328, 1 až 13, (2007)]. Jako aditiva do motorové nafty se hodí diethery a triethery, monoethery jsou v tomto prostředí omezeně rozpustné.

Etherifikace glycerolu nižšími alkeny je kysele katalyzovaná reakce. Jako katalyzátory jsou použitelné v podstatě tři systémy: silně kyselé iontoměniče, kyselé zeolity a kyselina p–toluensulfonová. Praktičtější je použití pevných katalyzátorů kvůli snazšímu oddělování katalyzátoru od reakční směsi.

Při reakci izobutenu nebo jiného olefinu s glycerolem může vznikat celkem pět produktů: dva izomery monoetheru, dva izomery dietheru a triether, v němž je alkoxylová skupina vázána na všech třech uhlících glycerolu. Jelikož žádoucími produkty jsou di– a trialkylethery, je tedy nutno vést proces etherifikace s ohledem na jejich maximální výtěžek. Při etherifikaci však v prvním kroku vznikají monoethery (dva izomery). Termodynamická rovnováha brání jejich úplné následné přeměně na žádoucí vyšší ethery, takže monoethery jsou vždy v reakční směsi přítomny ve významné koncentraci a je nutno je z reakčního produktu oddělovat. S výhodou je možno je recyklovat do reakčního systému, protože monoethery působí jako rozpouštědlo, které homogenizuje reakční směs složenou z jinak omezeně mísitelných komponent. Navíc recykl monoetherů posouvá chemickou rovnováhu žádoucím směrem, tj. na stranu etherů a trietheru.

Oddělení monoetherů z reakční směsi po etherifikaci však není jednoduchým problémem. Možným řešením je destilace reakční směsi, jejímž prvním stupněm je stripování těkavých sloučenin, především nezreagovaného alkenu, druhým stupněm je vakuová rektifikace zbytku po stripování, kterou se oddělují vyšší ethery (diethery a triether) od monoetheru a glycerolu; směs glycerolu a monoetheru je recyklována do reakční sekce [Behr A., Obendorf L.: Chemie Ing. Tech. 73, 1463 (2001)]. Vakuová rektifikace směsi glycerolu a jeho etherů je energeticky velmi náročná. Její hlavní nevýhodou však je citlivost na třeba jen stopové zbytky nedokonale odstraněného kyselého katalyzátoru, který při teplotách rektifikace způsobuje rozklad etherů zpět na glycerol a alken. Nároky na odstranění zbytků katalyzátoru před rektifikací jsou tedy extrémní, což činí tento postup dosti neekonomickým.

Jiný princip dělení surového produktu etherifikace uvádějí americké patenty US 5 476 971 a US 6 015 440. V obou případech je surový produkt etherifikace glycerolu izobutylénu nejprve stripován, čímž se odstraní nezreagovaný izobutylen, načež se produkt zbavený izobutylénu vypírá vodou a směs z vodní vypírky se rozdělí na vodnou a organickou fázi. Do vodné fáze podle US 5 476 971 a US 6 015 440 přecházejí monoethery a nezreagovaný glycerol, organická fáze obsa-

huje především diethery a triether. Organická fáze se použije jako složka bionafty, z vodné fáze se destilací odstraní voda a organický zbytek z této destilace se recykluje do etherifikace. Nevýhodou uvedeného postupu je, že rozdělení složek reakčního produktu etherifikace není ani zdaleka dokonalé. V organické fázi z vodní vypírky, která je určena pro palivářské využití, zůstane významná část nežádoucího monoetheru i menší část glycerolu, což zhoršuje její vlastnosti z hlediska palivářského využití, zatímco do vodné fáze přejde i nezanedbatelný podíl vyšších etherů, hlavně dietherů, které jsou ve finální fázi recyklovány do etherifikace. To má negativný vliv na rovnováhu a výkon etherifikace i na homogenizaci reakční směsi.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby etherů glycerolu podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Způsob výroby etherů glycerolu z výchozí reakční směsi, obsahující jako reakční složky glycerol, ethery glycerolu a nejméně jeden alken s rozvětveným uhlíkovým řetězcem z výčtu, obsahujícího izomerní alkeny se čtyřmi a pěti atomy uhlíku v molekule, které zreagují etherifikací při teplotě 40 až 150 °C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa za přítomnosti katalyzátoru ze skupiny, obsahující pevné a kapalné kyseliny, pak se ze surového produktu etherifikace nejprve oddělí nezreagované alkeny a inertní příměsi destilací, charakterizovaný tím, že pak se ke směsi produktů etherifikace přidá voda a nepolární rozpouštědlo a takto vzniklá směs se pak rozdělí extrakcí na vodnou fázi, obsahující převážně nezreagovaný glycerol a monoether, a na organickou fázi, obsahující převážně diethery a triether, pak se z vodné i organické fáze oddělí voda a směs glycerolu a monoetheru získané z vodné fáze z extrakce se přidává do výchozí reakční směsi.

Další výhodný způsob výroby etherů glycerolu, charakterizovaný tím, že nepolárním rozpouštědlem je nejméně jeden uhlovodík ze skupiny, obsahující nasycené i nenasycené alifatické a aromatické uhlovodíky s pěti až sedmnácti atomy uhlíku v molekule.

Další výhodný způsob výroby etherů glycerolu, charakterizovaný tím, že nepolárním rozpouštědlem jsou směsi uhlovodíků ze skupiny, obsahující benzín, petrolej a motorovou naftu.

Další výhodný způsob výroby etherů glycerolu, charakterizovaný tím, že z organické fáze z extrakce se oddělí zbytky rozpuštěné vody azeotropickou destilací.

Další výhodný způsob výroby etherů glycerolu, charakterizovaný tím, že azeotropickým činidlem při azeotropické destilaci organické fáze z extrakce jsou uhlovodíky použité jako nepolární rozpouštědlo při extrakci.

Další výhodný způsob výroby etherů glycerolu, charakterizovaný tím, že voda se z vodné fáze z extrakce oddělí destilací.

Další výhodný způsob výroby etherů glycerolu, charakterizovaný tím, že voda se z vodné fáze z extrakce oddělí azeotropickou destilací s využitím azeotropických činidel, vytvářejících heterogenní azeotrop s minimem teploty varu, kterým je nejméně jeden uhlovodík ze skupiny, obsahující nasycené i nenasycené alifatické a aromatické uhlovodíky s pěti až sedmnácti atomy uhlíku v molekule.

Podstatným charakteristickým znakem způsobu výroby etherů glycerolu podle vynálezu je rozdělení směsi produktů etherifikace, zbavené nezreagovaného alkenu a inertní příměsi, na podíl obsahující převážně nezreagovaný glycerol a monoethery a na podíl obsahující převážně diethery a triether. Tohoto rozdělení se dosáhne extrakcí v systému voda–nepolární rozpouštědlo, kde jako nepolární rozpouštědlo se použijí alifatické nebo aromatické uhlovodíky s pěti až sedmnácti uhlíkovými atomy v molekule, nasycené i nenasycené, nebo jejich směsi, popřípadě širší destilační řezy kapalných uhlovodíků ze zpracovány ropy, jako je benzín, petrolej a motorová nafta. Získa-

ná vodná fáze z extrakce, obsahující hlavní podíly glycerolu a monoetheru, je zbavena vody a takto získaná směs glycerolu a monoetheru je recyklována do etherifikace. Oddělit vodu z vodné fáze je možno destilací nebo azeotropickou destilací s využitím azeotropických činidel, vytvářejících heterogenní azeotropy s minimem teploty varu, jako jsou uhlovodíky. S výhodou je možno použít stejný uhlovodík, který byl použit jako nepolární rozpouštědlo při extrakci, čímž se omezí počet pomocných chemikálií, používaných v rámci postupu.

Organická fáze z extrakce, obsahující hlavně diethery a triether, může být, pokud je to z hlediska jejího dalšího použití potřebné, zbavena rozpuštěné vody azeotropickou destilací. Jako azeotropické činidlo je možno s výhodou využít uhlovodík, který byl použit jako nepolární rozpouštědlo při extrakci a je tudíž v organické fázi z extrakce obsažen, takže k ní není nutno přidávat další látku.

Směs dietherů a trietheru má obvyklé použití jako komponenta do paliv, nejčastěji do motorové nafty nebo bionafty. Při způsobu výroby etherů glycerolu podle vynálezu je směs dietherů a trietheru získávána ve formě roztoku v uhlovodících. Pokud je k extrakci použit uhlovodík nebo směs uhlovodíků s teplotou varu spadajícím do rozmezí teploty varu cílového motorového paliva, je možno uhlovodíkový roztok etherů použít jako komponentu do paliva po případném odvodnění přímo, tedy bez nutnosti dalšího destilačního dělení. To je zvláště výhodným rysem způsobu výroby etherů glycerolu podle vynálezu.

Největší výhodou způsobu výroby etherů glycerolu podle vynálezu oproti dosavadnímu stavu techniky je však nahrazení obtížného a energeticky náročného destilačního dělení směsi glycerol–monoethery–diethery–triethery energeticky nenáročnou extrakcí, která v porovnání s dosud známými způsoby zajišťuje vysoce efektivní oddělení glycerolu a monoetheru od vyšších etherů, které jsou žádoucími finálními produkty procesu.

Příklady provedení vynálezu

Etherifikace

Etherifikace glycerolu 2–methylpropenem (izobutylénem) byla prováděna v míchaném nerezovém autoklávu vyhřívaném olejovou lázní. Do autoklávu propláchnutého dusíkem bylo naváženo 54,9 g glycerolu. Po vytemperování na teplotu 70 °C byly z připojené tlakové nádobky tlakem dusíku přečerpány zbylé reakční složky, a to 105,1 g monoizobutyletheru glycerolu a 70,1 g izobutylénu. Monoizobutylether glycerolu byl získán z produktu předchozí etherifikace glycerolu izobutylénem extrakcí s nepolárním rozpouštědlem dle varianty 3. Tlak v reaktoru byl pomocí tlakového dusíku upraven na 2,2 MPa. Při uvedené teplotě a tlaku reagovala směs po dobu 6 hodin. Pak byl surový produkt etherifikace přes vzdušný spirálový chladič vypuštěn do beztlakého sběrného zásobníku a analyzován pomocí chromatografie plyn–kapalina.

Dělení produktu etherifikace

Surový produkt etherifikace byl v baňce za atmosférického tlaku zahřát na 100 °C a ponechán při této teplotě po dobu 30 minut, aby se odpařily zbytky nezreagovaného izobutylénu. Složení směsi produktů etherifikace, zbavených nezreagovaného izobutylénu, je uvedeno v následující tabulce.

Oligomery	5,27
1,2,3-tritercbutylether glycerolu	3,71
1,3-ditercbutylether glycerolu	25,22
1,2-ditercbutylether glycerolu	4,12
1-tercbutylether glycerolu	35,51
2-tercbutylether glycerolu	0,87
glycerol	25,31

Po ochlazení na teplotu 23 °C pak byla směs produktů etherifikace rozdělena extrakcí v systému voda–nepolární rozpouštědlo následujícím způsobem:

Do děličky bylo předloženo předvážené množství směsi produktů etherifikace. K ní bylo přidáno zvážené množství vody a nepolárního rozpouštědla. Dělička byla po dobu 10 minut intenzívně protřepávána pomocí laboratorní třepačky. Potom byla ponechána po dobu 30 minut v klidu ve svislé poloze, aby došlo k dokonalému rozdělení fází. Vodná fáze z extrakce (dolní vrstva) byla pak oddělena od organické fáze z extrakce (horní vrstva). Obě fáze byly zváženy a analyzovány pomocí plynové chromatografie. Hmotnost a výsledky analýz obou fází pak posloužily jako výchozí údaje pro hmotnostní složkovou bilanci extrakce. Tyto bilance jsou spolu s údaji o volbě rozpouštědel a podmínkách extrakce pro jednotlivé varianty 1 až 5 uvedeny v následující tabulce.

Varianta	1		2		3		4		5	
Nepolární rozpouštědlo	n-heptan		n-dekan		n-oktan		p-xylen		kumen	
Navážka produktu etherifikace [g]	100		200		200		20		20	
Navážka rozpouštědla [g]	103		200		200		20		20	
Navážka vody [g]	100		150		150		15		15	
Distribuce složek mezi fáze [% hmotn.] *)	Org. fáze	Vodná fáze	Org. fáze	Vodná fáze	Org. fáze	Vodná fáze	Org. fáze	Vodná fáze	Org. fáze	Vodná fáze
Oligomery	95,0	5,0	5,1	94,9	98,1	1,9	99,5	0,5	99,6	0,4
1,2,3-tritercbutylether glycerolu	100,0	0,0	3,9	96,1	100,0	0,0	100,0	0,0	99,9	0,1
1,3-ditercbutylether glycerolu	94,4	5,6	17,5	82,5	94,0	6,0	97,4	2,6	96,7	3,3
1,2-ditercbutylether glycerolu	92,0	8,0	0,0	0,0	89,4	10,6	96,4	3,6	95,6	4,4
1-tercbutylether glycerolu	5,3	94,7	0,0	0,0	5,4	94,6	18,1	81,9	16,0	84,0
2-tercbutylether glycerolu	3,5	96,5	0,0	0,0	3,3	96,7	13,5	86,5	10,1	89,9
glycerol	0,7	99,3	0,0	0,0	0,9	99,1	0,7	99,3	0,2	99,8

*) % hmotn. původního obsahu složky v surovině

Odvodnění organické a vodné fáze z extrakce

Organická fáze z extrakce, získaná postupem podle varianty 3, byla odvodněna azeotropickou destilací, pro niž byla použita laboratorní kolona plněná drátěnými spirálami, jejíž účinnost byla tři teoretická patra. Kolona byla opatřena destilační hlavou s děličkou, která umožňovala vracet organickou fázi destilátu (horní vrstvu) jako zpětný tok do kolony, zatímco vodná fáze destilátu (dolní vrstva) byla oddělována. Rozpouštědlo (n–oktan), přítomné v destilované organické fázi z extrakce, sloužilo při azeotropické destilaci jako azeotropické činidlo. Do azeotropické destilace bylo vsazeno 282 g organické fáze z extrakce, v níž byla koncentrace vody 5300 ppm. Azeotropickou destilací za atmosférického tlaku při totálním refluxu organické fáze bylo ze vsázky odděleno 1,4 g vody. Pak bylo z destilačního zbytku za sníženého tlaku 13,3 kPa oddestilováno 100 g n–oktanu. Destilační zbytek po oddělení části n–oktanu obsahoval 165 ppm vody. Tento zbytkový obsah vody byl nižší, než připouští norma EN 590 pro motorovou naftu (200 ppm).

Z vodné fáze z extrakce, získané postupem podle varianty 3, byla odstraněna většina vody prostou diferenciální destilací za pomoci varné baňky, opatřené Claisenovým chladičem. Vsázka do diferenciální destilace byla 260 g vodné fáze z extrakce. Diferenciální destilací za tlaku 13,3 kPa se oddělilo 150,1 g vody. Zbytkový obsah vody v destilačním zbytku byl 2084 ppm.

Průmyslová využitelnost

Způsob výroby etherů glycerolu podle vynálezu je využitelný při výrobě kyslíkatých složek do motorových paliv, významně snižujících emise při spalování.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby etherů glycerolu z výchozí reakční směsi, obsahující jako reakční složky glycerol, ethery glycerolu a nejméně jeden alken s rozvětveným uhlíkovým řetězcem z výčtu, obsahujícího izomerní alkeny se čtyřmi a pěti atomy uhlíku v molekule, které zreagují etherifikací při teplotě 40 až 150 °C a tlaku 0,1 až 5,0 MPa za přítomnosti katalyzátoru ze skupiny, obsahující pevné a kapalné kyseliny, pak se ze surového produktu etherifikace nejprve oddělí nezreagované alkeny a inertní příměsi destilací, **vyznačující se tím**, že pak se ke směsi produktů etherifikace přidá voda a nepolární rozpouštědlo a takto vzniklá směs se pak rozdělí extrakcí na vodnou fázi, obsahující převážně nezreagovaný glycerol a monoether, a na organickou fázi, obsahující převážně diethery a triether, pak se z vodné i organické fáze oddělí voda a směs glycerolu a monoetheru získaná z vodné fáze se přidává do výchozí reakční směsi.

2. Způsob výroby etherů glycerolu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nepolárním rozpouštědlem je nejméně jeden uhlovodík ze skupiny, obsahující nasycené i nenasycené alifatické a aromatické uhlovodíky s pěti až sedmnácti atomy uhlíku v molekule.

3. Způsob výroby etherů glycerolu podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že nepolárním rozpouštědlem jsou směsi uhlovodíků ze skupiny, obsahující benzín, petrolej a motorovou naftu.

4. Způsob výroby etherů glycerolu podle nároku 1 nebo 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že z organické fáze se oddělí zbytky rozpuštěné vody azeotropickou destilací.

5. Způsob výroby etherů glycerolu podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že azeotropickým činidlem při azeotropické destilaci organické fáze jsou uhlovodíky použité jako nepolární rozpouštědlo při extrakci.

6. Způsob výroby etherů glycerolu podle nároku 1 nebo 2 nebo 3, **vyznačující se tím**, že voda se z vodné fáze z extrakce oddělí destilací.

7. Způsob výroby etherů glycerolu podle nároku 1 nebo 2 nebo 3 nebo 4 nebo 5 nebo 6, **vyznačující se tím**, že voda se z vodné fáze z extrakce oddělí azeotropickou destilací s využitím azeotropických činidel, vytvářejících heterogenní azeotrop s minimem teploty varu, kterým je nejméně jeden uhlovodík ze skupiny, obsahující nasycené i nenasycené alifatické a aromatické uhlovodíky s pěti až sedmnácti atomy uhlíku v molekule.

Konec dokumentu