



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 956

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 17 05 83  
(21) (PV 3454-83)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 11 D 19/00

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 01 12 86

(75)

Autor vynálezu STANĚK JAN RNDr. CSc.,  
HEŘMÁNKOVÁ VĚRA ing.,  
INEMAN VÁCLAV,  
JENÍKOVÁ ALENA,

MORAVCOVÁ JITKA ing. CSc.,  
NIGRIN MILOŠ ing.,  
JARÝ JIŘÍ prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob zpracování destilačního zbytku z kontinuální destilace glycerolu

Destilační zbytek se rozmíchá při teplotě 20 až 100 °C s jedním až deseti hmotnostními díly vody, okyselí se na hodnotu pH 1 až 5 a extrahuje se 1 až 10 hmotnostními díly chlorovaného rozpouštědla s jedním nebo dvěma atomy uhlíku a jedním až třemi atomy chloru, načež se vodný podíl buď zahustí a jeho pH upraví na 5 až 7 a/nebo se jeho pH upraví na 7 bez předchozího zahuštění, načež se voda odpaří, zbytek se rozmíchá s alifatickým alkoholem s jedním až třemi atomy uhlíku, s výhodou ethalonem, pevné částice se odstraní a z roztoku se po odpaření alifatického alkoholu získá surový glycerol.

Vynález se týká způsobu zpracování destilačního zbytku z kontinuální destilace glycerolu, odpadu, který zatím znamená značnou zátěž pro čistírny odpadních vod. Podle kvality destilovaného glycerolu představuje až 20 % hmotnostních z celého destilovaného množství, není pro něj doposud ekonomické využití, po rozpuštění ve vodě se likviduje. Tato žlutohnědá až černá viskózní, polekrystalická hmota obsahuje jednak anorganické soli, jednak organické sloučeniny, které se za podmínek kontinuální destilace již nepodaří oddestilovat. Ekonomické využití jednotlivých složek je ale dosud také zcela nereálné, na dělení a čištění surového destilačního zbytku neexistují zatím vhodné postupy. Teoreticky možné odsolování na iontoměničích je při takovém množství solí prakticky neproveditelné, nehledě již na znehodnocování iontoměniče polymerními složkami destilačního zbytku.

Dostupný a snadno zpracovatelný způsob zpracování tohoto odpadního destilačního zbytku z kontinuální destilace glycerolu na použitelné produkty podává předložený vynález. Destilační zbytek se rozmíchá při teplotě 20 až 100 °C s jedním až deseti hmotnostními díly vody, okyselí se na hodnotu pH 1 až 5 a extrahuje se 1 až 10 hmotnostními díly chlorovaného rozpouštědla s jedním nebo dvěma atomy uhlíku a jedním až třemi atomy chloru, načež se vodný podíl buď zahustí a jeho pH upraví na 5 až 7 a/nebo se jeho pH upraví na 7 bez předchozího zahuštění, načež se voda odpaří, zbytek se rozmíchá s alifatickým alkoholem s jedním až třemi atomy uhlíku, s výhodou ethanolem, pevné částice se odstraní a z roztoku se odpařením alifatických alkoholů získá surový glycerol.

Postup vychází z rozdílů v charakteru jednotlivých složek destilačního zbytku - dehtu, určených jeho podrobnou analýsou

s využitím kapalinové a plynové chromatografie a jejich kombinací s hmotnostními spektry. Vedle anorganických solí, jejichž obsah se pohybuje okolo 40 %, představuje dominantní složku zbytku glycerol, který nelze za podmínek kontinuální destilace již vydestilovat. Jeho obsah se pohybuje obvykle v rozmezí 10 až 50 % hmotnostních. Většinu zbylých nečistot lze shrnout pod pojmy soli organických kyselin a polymerní sloučeniny, představují okolo 20 % hmotnostních destilačního dehtu. Na rozdíl od zbytku z diskontinuální destilace je obsah polykondenzačních produktů glycerolu, tj. obsah lineárních a cyklických diglycerolů, triglycerolů, tetraglycerolů atd., velice nízký, nepřesáhne obvykle jedno procento z množství glycerolu přítomného v destilačním zbytku.

Glycerol se rozpouští neomezeně ve vodě i v některých protických organických rozpouštědlech. V aprotických rozpouštědlech, jako jsou chlorované uhlovodíky, ethery, estery apod. je takřka nerozpustný, na rozdíl od polymerních sloučenin na bázi akroleinu, nerozštěpených glyceridů a dalších látek, které se v takových rozpouštědlech rozpouštějí dobře. Rozpustné jsou v nich obvykle i volné organické kyseliny, jejichž soli ve vodném roztoku figurují. Soli anorganických kyselin, které připadají ve zbytku v úvahu, jsou v těchto rozpouštědlech nerozpustné, stejně jako v protických organických rozpouštědlech.

Okyselením surového alkalického destilačního zbytku rozpouštěného ve vodě, tedy zbytku připraveného k likvidaci, se vyloučí část organických kyselin a další látky nerozpustné při pH nižším než 5 ve vodě, které se spolu se zbylou, ve vodě rozpustnou částí vytřepou do organického rozpouštědla. S ohledem na bezpečnost, manipulaci a dostupnost se nejlépe osvědčil dichlorethan, chloroform a podobná halogenovaná rozpouštědla, po oddělení vrstev se regenerují běžnou destilací. Zůstatek představuje obvykle okolo 10 až 15 % hmotnostních surového destilačního zbytku.

Z okyseleného vodného roztoku surového destilačního dehtu lze též organické kyseliny, kyselinu mravenčí, octovou, odstranit také pouhou běžnou destilací, tedy zahuštěním roztoku před jeho další úpravou.

Vodný roztok se zneutralisuje na pH přibližně 5 až 7, voda se ve vakuu odpaří. Získaný produkt se rozmíchá s běžným alifatickým alkoholem, nejlépe s ethanolem. Při použití tří až pětinásobku hmotnostního množství se soli vyloučí obvykle v dobře filtrovatelné formě, lze je snadno oddělit odstředěním. Odpařením filtrátu se regeneruje použitý alkohol, další se získá vysušením surových solí, sypkého hnědého materiálu izolovaného v množství představujícím obvykle okolo 30 % hmotnostních surového destilačního zbytku. Zůstatek po odpaření alkoholu je žlutohnědý sirup, surový glycerol s méně než 20 % nečistot, který lze dále čistit destilací.

Ztráty glycerolu při celém rafinačním procesu jsou velmi malé. Při extrakci okyseleného vodného roztoku halogenovaným rozpouštědlem nepřesáhnou obvykle 5 %, malé jsou rovněž ztráty glycerolu způsobené zachycením na solích při extrakci do ethanolu. Celkově lze z 1 kg surového destilačního zbytku obsahujícího 41,6 % glycerolu, 0,17 %  $\alpha, \alpha'$ -diglycerolu, 0,25 %  $\alpha, \beta'$ -diglycerolu, 0,02 %  $\beta, \beta'$ -diglycerolu, 0,07 % triglycerolu, 40,0 % anorganických solí a 17,9 % solí organických kyselin a polymerních sloučenin, takovýmto způsobem získat 0,45 kg surového 83% glycerolu.

Výhody postupu jsou patrné z následujících příkladů provedení.

#### Příklad 1

Použit byl surový destilační zbytek z kontinuální destilace glycerolu o následujícím složení: glycerol 41,6 %, anorganické soli 40,0 %, soli organických kyselin, polymerní sloučeniny, 17,9 %,  $\alpha, \alpha'$ -diglycerol 0,17 %,  $\alpha, \beta'$ -diglycerol 0,25 %,  $\beta, \beta'$ -diglycerol 0,02 %, triglyceroly 0,07 %. Celkem 204 g tohoto zbytku bylo rozvařeno s 590 ml vody a okyseleno kyselinou sírovou na pH 1,5. Smes byla extrahována 2 x 200 ml chloroformu, chloroformové extrakty byly spojeny a odpařeny ve vakuu vodní vývěvy na sirup, 22 g, tj. 10,8 %. Vodný podíl byl zahuštěn na 300 ml, pH bylo 40% vodným hydroxidem sodným upraveno na 7, načež byl roztok odpařen do sucha. Zbytek byl rozmíchán s 400 ml ethanolu, soli byly

odfiltrovány a promyty 50 ml ethanolu. Odpařením ethanolického roztoku bylo získáno 84 g, tj. 41 % produktu, který podle kapalinové chromatografie obsahuje 15 % nečistot, tedy 85% glycerol.

#### Příklad 2

204 g stejného destilačního zbytku, jako bylo použito v příkladě 1, bylo rozmícháno za varu se 190 ml vody. Po ochlazení na 20 °C byly vyloučené anorganické soli odsáty /27 g, 13,2 %/, filtrát byl okyselen kyselinou chlorovodíkovou na pH 5 a extrahován 2 x 200 ml 1,1,1-trichlorethanu. Vodný podíl byl ve vakuu odpařen do sucha, zbytek byl rozmíchan s 500 ml ethanolu a soli odstředěny. Oddestilováním ethanolu bylo získáno 101 g surového glycerolu 80% čistoty.

#### Příklad 3

100 g destilačního zbytku, který byl použit v příkladu 1, bylo rozmícháno při 50 °C s 800 ml vody. Směs byla okyselena koncentrovanou kyselinou sírovou na pH 2 a extrahována 2 x 100 ml dichlormethanu. Vodný podíl byl neutralisován 40% vodným hydroxidem sodným na pH 7, směs byla odpařena do sucha. Zbytek byl rozmíchán v 300 ml 2-propanolu, soli byly odfiltrovány a čirý filtrát odpařen na sirup /40 g/, surový glycerol 80%.

#### Příklad 4

Odvážené množství destilačního zbytku /1 g/ bylo rozmícháno v 15 ml vody, směs byla zfiltrována, filtr promyt 2 x 2 ml vody a spojené filtráty doplněny vodou na 25 ml. 5 ul roztoku bylo nastříknuto do skleněné plášťované kolony plněné pryskyřicí Ostion LG-KS 0802 / $13 \pm 2 \mu\text{m}$ / v  $\text{Ca}^{2+}$  cyklu. Iontoměnič byl do cyklu převeden běžným způsobem, do kolony byl plněn v podobě vodné suspenze. Průtok mobilní fáze /deionizovaná voda/ byl pumpou Varian 8500 udržován na 6 ml/h, kolona byla temperována na 40 °C. Na detekci byl použit diferenciální refraktometr Waters R-401 se zapisovačem Varian A-25 a integrátorem Varian CDS-101. Eluční čas glycerolu byl 40,0 min,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -diglycerolu 42,5 min,  $\alpha$ ,  $\beta$ -diglycerolu 38,0 min, triglycerolu 44 až 46 min, anorganických solí 20,0 min, organických solí a polymerních látek 21 až 30 min. Na kvantitativním vyhodnocení byly používány standardní směsi o známém složení.

# Příklad 5

Směs 30 až 50 mg vzorku destilačního a 0,5 ml bezvodého pyridinu byla za občasného protřepání ponechána při teplotě laboratoře za vyloučení vzdušné vlhkosti dvě hodiny. Po přidání 0,2 ml hexamethyldisilazanu a 0,1 ml trimethylsilylchloridu byla směs třepána 30 s, nastříkováno bylo 0,2 ul čirého roztoku nad usazeninou solí. Analýza byla prováděna na přístroji Varian Aerograph 2100 s plamenoionizačním detektorem a integrátorem Hewlett-Packard 3380 A. Použita byla skleněná kolona 1 800 x 2 mm plněná 3 % OV-101 na Chromosorbu W s programovatelnou teplotou 120 až 310 °C /10 °C/min/, teplota nástřiku 320 °C, teplota detektoru 320 °C, průtok helia 30 ml/min. Retenční časy trimethylsilylderivátů za uvedených podmínek byly následující: glycerol 2,7 min,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -diglycerol 7,7 min,  $\alpha$ ,  $\beta'$ -diglycerol 7,9 min,  $\beta$ ,  $\beta'$ -diglycerol 7,4 min, cyklické diglyceroly 4,8 až 5,3 min, lineární triglyceroly 11,5, 11,9, 12,2, 12,4 min, cyklické triglyceroly 15,3, 15,5, 15,8, 16,0 min, pentaglyceroly 19,3 min. Na kvantitativní vyhodnocení byly používány standardní směsi o známém složení.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zpracování destilačního zbytku z kontinuální destilace glycerolu, vyznačující se tím, že se destilační zbytek rozmíchá při teplotě 20 až 100 °C s jedním až deseti hmotnostními díly vody, okyselí se na hodnotu pH 1 až 5 a extrahuje se 1 až 10 hmotnostními díly chlorovaného rozpouštědla s jedním nebo dvěma atomy uhlíku a jedním až třemi atomy chloru, načež se vodný podíl buď zahustí a jeho pH upraví na 5 až 7, a/nebo se jeho pH upraví na 7 bez předchozího zahuštění, načež se voda odpaří, zbytek se rozmíchá s alifatickým alkoholem s jedním až třemi atomy uhlíku, s výhodou ethanolem, pevné částice se odstraní a z roztoku se odpaří alifatický alkohol.