

Sposób wydzielania glicydolu z roztworów poreakcyjnych po procesie epoksydacji alkoholu allilowego na katalizatorze Ti-SBA-15

Przedmiotem wynalazku jest sposób zateżania mieszanin poreakcyjnych (wydzielania glicydolu) po procesie epoksydacji alkoholu allilowego 30-proc. nadtlentkiem wodoru w obecności katalizatora Ti-SBA-15.

Glicydol jest jednym z najważniejszych monomerów i półproduktów współczesnego przemysłu chemicznego. Związek ten stosuje się do produkcji: środków powierzchniowo czynnych, dyspergatorów, plastyfikatorów do żywic i kauczuków oraz detergentów w przemyśle wydobywczym ropy naftowej. Glicydol znalazł również zastosowanie w syntezie leków, np. leków stosowanych w leczeniu chorób serca, a także antybiotyków antibakteryjnych i związków o działaniu przeciwwirusowym. Ponadto poliuretanowe elastomery syntezowane z udziałem glicydolu wykorzystywane są w medycynie, jako biodegradowalne implanty.

Wysoka reaktywność glicydolu, spowodowana obecnością grupy oksiranowej i hydroksylowej, powoduje trudności w wydzieleniu tego związku w postaci dostatecznie czystego produktu. Nawet śladowe ilości kwasów, zasad, jonów metali powodują polimeryzację glicydolu i wpływają na reaktywność w syntezach związków komercyjnych z jego udziałem. Glicydol wydziela się z roztworów poreakcyjnych powstających zarówno w metodach chlorowych jak i bezchlorowych. W metodach chlorowych ekstrahuje się go z roztworu wodnego po odchlorowodorowaniu monochlorohydryny glicerynowej roztworem wodnym wodorotlenku sodu w mieszaninie z węglanem lub fosforanem sodu, jako czynnikiem buforującym.

Z rosyjskiego opisu patentowego RU 2 130 452 wynika, że czynnik ekstrakcyjny można stosować już na etapie odchlorowodorowania. Korzystne jest przy tym użycie dichloroetanu. Po zakończeniu procesu glicydol gromadzi się w warstwie dichloroetanowej, z której po osuszeniu jest wydzielany przez destylację w temperaturze 61-62°C pod ciśnieniem 15 mm Hg. Metody bezchlorowe otrzymywania i wydzielania glicydolu polegają na epoksydowaniu alkoholu allilowego nadkwasami takimi jak: nadmrówkowy, nadoctowy lub wodoronadtlenkami jak: t-butylu, etylobenzenu lub nadtlentkiem wodoru w obecności katalizatorów homogenicznych jak kwas wolframowy lub jego sole sodowe. Metody te pozwalają uzyskać glicydol całkowicie pozbawiony zanieczyszczeń chlorowych, niezbędny w

produkcji emulgatorów dla przemysłu spożywczego, farmaceutyków i środków higieny osobistej. Wymagań tych nie spełnia glicydol otrzymywany metodą chlorową.

Z opisów patentowych USA 4 082 777 i 3 954 815 znane są sposoby wydzielania glicydolu z roztworu po epoksydacji alkoholu allilowego nadkwasem octowym w środowisku bezwodnym. Polegają one na szybkim oddestylowaniu nieprzereagowanego alkoholu allilowego i koproduktu - kwasu octowego od glicydolu w mieszaninie z dodanym rozpuszczalnikiem. Podstawową niedogodnością tych metod wydzielania jest znaczna strata glicydolu w wyniku estryfikacji powstającym koproduktem – kwasem octowym. W znacznie mniejszym stopniu zachodzi eteryfikacja glicydolu, prowadząca do monoeterów allilowych gliceryny (3-alliloksy-1,2-propanodiolu i 2-alliloksy-1,3-propanodiolu). Związków tych nie można racjonalnie wykorzystać ze względu na niskie stężenie i występowanie łącznie z polimerami i produktami rozkładu. W kwaśnym środowisku reakcji intensywnie zachodzi polimeryzacja glicydolu. Wprowadzenie obojętnego rozcieńczalnika do środowiska reakcji spowalnia procesy estryfikacji, eteryfikacji, polimeryzacji i rozkładu zwłaszcza związków wysokowrzących.

Z opisu patentowego USA 3 374 133 znany jest sposób wyodrębniania glicydolu z roztworu po epoksydacji alkoholu allilowego za pomocą wodoronadtlenku etylobenzenu lub kumenu. W tym rozwiązaniu do roztworu poreakcyjnego dodaje się węglowodór macierzysty względem stosowanego wodoronadtlenku i oddestylowuje pod próżnią odpowiednio azeotrop alkohol allilowy-etylobenzen lub alkohol allilowy-kumen. Z niedogonu destylacyjnego pod obniżonym ciśnieniem wydestylowuje się następnie azeotrop glicydol-etylobenzen lub glicydol-kumen. Z azeotropu wodą ekstrahuje się glicydol. Z ekstraktu wodno-glicydolowego oddestylowuje się wodę a w niedogonie pozostaje oczyszczony glicydol.

Z doniesień literaturowych wynika, że w sposobie wydzielania glicydolu zarówno w metodzie chlorowej jak i w metodach bezchlorowych najistotniejsze jest ograniczenie jego polimeryzacji do poliglicydoli i poligliceryn. Reakcje te są inicjowane termicznie, ich przebieg przyspiesza obecność katalizatora epoksydacji, a także odczyn kwasowy lub zasadowy środowiska reakcji. W związku z łatwością polimeryzacji glicydolu istotne jest również zachowanie jak najniższego stężenia nieorganicznych soli, w tym produktów korozji a także niskiego stężenia wody. Znany jest z polskiego zgłoszenia patentowego P 381 838 sposób wydzielania glicydolu z roztworu poreakcyjnego po epoksydacji alkoholu allilowego za pomocą 30-proc. roztworu nadtlenku wodoru w obecności katalizatorów tytanowo-silikalitowych takich jak: TS-1, TS-2, Ti-Beta, Ti-MCM-41 i Ti-MCM-48. Sposób ten polega na tym, że z roztworu poreakcyjnego na filtrze oddziela się heterogeniczny katalizator

tytanowo-silikalitowy a roztwór kieruje do kolumny destylacyjnej, gdzie oddestylowuje się alkohol metylowy a wraz z nim niewielkie ilości akroleiny. W kolejnej kolumnie destyluje się azeotrop alkohol allilowy-woda oraz niewielkie ilości akroleiny, hydroksyacetonu, 3-hydroksypropanalu i eteru bis(allilowego). Niedogon z kolumny poddaje się destylacji w aparacie cienkowarstwowym (filmowym) z warstwą filmu o grubości około 1 mm w celu oddzielenia glicydotu i wody od związków wysokowrzących. Destylat z aparatu cienkowarstwowego zawierający glicydot kieruje się do kolumny destylacyjnej w celu oddestylowania wody. Na jednej z dolnych półek kolumny destylacyjnej odbiera się zawadniony glicydot i kieruje do końcowego osuszenia w następnej kolumnie destylacyjnej. Czysty glicydot odbiera się na jednej z dolnych półek tej kolumny.

W opisie patentowym PL 210941 opisany jest sposób wydzielenia glicydotu z mieszanin poreakcyjnych po procesie epoksydacji alkoholu allilowego charakteryzujący się tym, że roztwór poreakcyjny po oddzieleniu katalizatora kieruje się na kolumnę z wypełnieniem w postaci pumeksu lub węgla aktywnego, gdzie poddaje się procesowi rozkładu nie przereagowany nadtlenek wodoru. Rozkład nie przereagowanego nadtlenu wodoru na kolumnie z wypełnieniem w postaci pumeksu lub węgla aktywnego prowadzi się w temperaturze równej lub większej niż 20 °C. Następnie roztwór otrzymany po rozkładzie nadtlenu wodoru poddaje się zateżaniu w wyniku 4-etapowej destylacji cienkowarstwowej, przy czym zateżaniu w drugim, trzecim i czwartym etapie destylacji poddaje się już tylko frakcję glicydolową. Po I etapie zateżania otrzymuje się frakcję glicydolową o stężeniu glicydotu 20% wag., po II etapie zateżania frakcja glicydolowa zawiera 60% wag. glicydotu, po III 86% wag. glicydotu, a po IV 91,4% wag. glicydotu. Dalsze wyodrębnianie glicydotu prowadzi się na trzech kolumnach rektyfikacyjnych. Wszystkie cztery etapy destylacji cienkowarstwowej prowadzi się w temperaturze 150°C, pod obniżonym ciśnieniem, przy czym w czwartym etapie destylacji cienkowarstwowej dodaje się czynnik azeotropujący n-propanol, tworzący z wodą azeotrop o temperaturze wrzenia 87°C i zawierający 28,3% wagowych wody.

Ze zgłoszenia patentowego P. 403999 wynika, że można osiągnąć takie samo stężenie glicydotu w warstwie glicydolowej po I etapie zateżania metodą destylacji cienkowarstwowej (20% wag.), realizując zateżanie bez etapu rozkładu nie przereagowanego nadtlenu wodoru na kolumnie z wypełnieniem w postaci pumeksu lub węgla aktywnego, co wydawało się niemożliwe z uwagi na wybuchowe właściwości nadtlenu wodoru i glicydotu. Badania wykazały jednak, że można dobrać takie warunki prowadzenie procesu destylacji cienkowarstwowej w pierwszym etapie (niska temperatura, zmniejszone ciśnienie), w których

prorowadzenie procesu zatężania roztworu glicydolu w obecności nadtlenu wodoru jest bezpieczne, a dodatkowo można uzyskać tak samo wysokie stężenie glicydolu we frakcji glicydolowej po pierwszym etapie zatężania jak w poprzednim rozwiązaniu, co jest bardzo korzystne, ponieważ nie zwiększa to ilości etapów zatężania mieszaniny zawierającej glicydol.

Nieoczekiwanie okazało się, że prowadząc proces epoksydacji alkoholu allilowego na najnowszym katalizatorze tytanowo-silikatowym – Ti-SBA-15 w najkorzystniejszych warunkach dla tego procesu i użytego katalizatora, po oddzieleniu katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej przez odwirowanie za pomocą wirówki otrzymuje się roztwór poreakcyjny charakteryzujący się dużo wyższym stężeniem glicydolu (16,4% wag.) niż roztwory poreakcyjne otrzymywane po epoksydacji alkoholu allilowego na katalizatorze TS-1 czy Ti-MCM-41 (5% wag.) i nie zawierający jednocześnie nie przereagowanego nadtlenu wodoru, eteru diallilowego i eteru allilowo-glicydolowego, ale za to zawierający znacznie większą ilość nie przereagowanego alkoholu allilowego (52,9% wag.). Szczególnie korzystne jest to, że roztwór ten nie zawiera nie przereagowanego nadtlenu wodoru, co zwiększa bezpieczeństwo podczas prowadzenia procesu wydzielania glicydolu.

Sposób wydzielania glicydolu, według wynalazku polega na tym, że proces epoksydacji alkoholu allilowego 30-proc. nadtlenu wodoru w obecności katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-SBA-15 prowadzi się w najkorzystniejszych warunkach: w temperaturze 40°C, przy stosunku molowym alkoholu allilowego do nadtlenu wodoru wynoszącym 2:1, ilości katalizatora 3% wagowych, przy stężeniu metanolu 80% wagowych, w czasie 2 godzin i szybkości mieszania 200 obr./min. Roztwór poreakcyjny, po oddzieleniu katalizatora na wirówce, poddaje się co najmniej 4-etapowej destylacji cienkowarstwowej, przy czym w drugim i kolejnych etapach destylacji poddaje się frakcję glicydolową,

Istotą wynalazku jest to, że uzyskany po epoksydacji roztwór zawierający 16,4% wagowych glicydolu, 1,2% wagowych gliceryny, 6,9% wagowych metanolu, 52,9% wagowych alkoholu allilowego i 22,5% wagowych wody poddaje się w pierwszym etapie destylacji cienkowarstwowej w temperaturze 110-150°C, pod ciśnieniem 0,7-0,95 bara i w czasie 5 - 8 godzin. Najkorzystniejsze warunki prowadzenia destylacji cienkowarstwowej (zatężania) w I etapie to: temperatura 140-150°C, ciśnienie 0,7 bara, czas 5h. Prowadząc destylację cienkowarstwową w takich warunkach uzyskuje się frakcje metanolową o stężeniu glicydolu 9,9% wag., frakcje glicydolową o stężeniu glicydolu 20,5% wag. i frakcję wodną o stężeniu glicydolu 20,4% wag.

Sposób wydzielania glicydotu w I etapie zateżania został przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład 1

Mieszaninę poreakcyjną z reaktora epoksydowania podaje się do wirówki, gdzie następuje oddzielenie heterogenicznego katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-SBA-15 stosowanego w procesie epoksydacji, a potem roztwór poreakcyjny o składzie: 16,4% wag. glicydotu, 1,2% wag. gliceryny, 6,9% wag. metanolu, 52,9% wag. alkoholu allilowego 22,5% wag. wody podaje się do aparatu do destylacji cienkowarstwowej – filmowej – etap I zateżania mieszaniny poreakcyjnej. Destylację filmową prowadzi się w temperaturze 140-150°C, pod ciśnieniem 0,7 bara i w czasie 5h. W wyniku destylacji otrzymuje się trzy frakcje: metanolową, wodną i glicydotową. Stężenie glicydotu w poszczególnych frakcjach jest następujące: 9,9% wag. we frakcji metanolowej, 20,4% wag. we frakcji wodnej i 20,5% wag. we frakcji glicydotowej. Frakcję glicydotową z pierwszego etapu zateżania podaje się do drugiego aparatu do destylacji filmowej – etap II zateżania mieszaniny poreakcyjnej. Destylację filmową prowadzi się w temperaturze 150°C, pod ciśnieniem 203-213 mmHg i przez czas 50 minut. W wyniku destylacji otrzymuje się trzy frakcje: metanolową 4, wodną 5 i glicydotową 3. Stężenie glicydotu w poszczególnych frakcjach jest następujące: 1,4% wag. we frakcji metanolowej, 14,9% wag. we frakcji wodnej i 60% wag. we frakcji glicydotowej. Frakcję glicydotową z drugiego etapu zateżania podaje się do trzeciego aparatu do destylacji filmowej – etap III zateżania mieszaniny poreakcyjnej. Destylację filmową prowadzi się w temperaturze 150°C, pod ciśnieniem 213-228 mmHg i przez czas 33 minut. W wyniku destylacji otrzymuje się trzy frakcje: metanolową 4, wodną 5 i glicydotową 3. Stężenie glicydotu w poszczególnych frakcjach jest następujące: 12,6% wag. we frakcji metanolowej, 27% wag. we frakcji wodnej i 86% wag. we frakcji glicydotowej. Frakcję glicydotową 3 z trzeciego etapu zateżania podaje się do czwartego aparatu do destylacji filmowej – etap IV zateżania mieszaniny poreakcyjnej. Do frakcji tej dodaje się czynnik azeotropujący n-propanol 6, tworzący z wodą azeotrop o temperaturze wrzenia 87°C i zawierający 28,3% wag. wody (w ilości 106 g n-propanolu na 303 g frakcji glicydotowej). Destylację filmową prowadzi się w temperaturze 150°C, pod ciśnieniem 215-225 mmHg i przez czas 35 minut. W wyniku destylacji otrzymuje się dwie frakcje: wodną 5 i glicydotową 3. Stężenie glicydotu w poszczególnych frakcjach jest następujące: 37,4% wag. we frakcji wodnej i 91,4% wag. we frakcji glicydotowej. Frakcję glicydotową 3 otrzymaną z ostatniego etapu destylacji filmowej poddaje się następnie rektyfikacji kolumnowej na trzech kolumnach. Na pierwszej kolumnie prowadzi się rektyfikację pod ciśnieniem

atmosferycznym, na jednej ze środkowych półek odbiera się czysty eter diallilowy o temperaturze wrzenia 94-95°C, natomiast na najwyższej półce azeotrop woda-n-propanol o temperaturze wrzenia 87°C. Na drugiej kolumnie prowadzi się pod obniżonym ciśnieniem rektyfikację niedogonu z pierwszej kolumny i otrzymuje jako destylat czysty eter allilowo-glicydolowy (w temperaturze 67°C i pod ciśnieniem 14 mmHg). Niedogon z drugiej kolumny poddaje się następnie rektyfikacji na trzeciej kolumnie i wyodrębnia się z niego glicydol o czystości 99,7% (w temperaturze 76°C i pod ciśnieniem 14 mmHg). Jako niedogon z trzeciej kolumny otrzymuje się poliglicydole.

Przykład 2

Mieszaninę poreakcyjną z reaktora epoksydowania podaje się do wirówki, gdzie następuje oddzielenie heterogenicznego katalizatora tytanowo-silikatowego Ti-SBA-15 stosowanego w procesie epoksydacji, a potem roztwór poreakcyjny o składzie: 16,4% wag. glicydotu, 1,2% wag. gliceryny, 6,9% wag. metanolu, 52,9% wag. alkoholu allilowego 22,5% wag. wody podaje się do aparatu do destylacji cienkowarstwowej – filmowej – etap I zatężania mieszaniny poreakcyjnej. Destylację cienkowarstwową prowadzi się w temperaturze 110-125°C, pod ciśnieniem 0,9-0,95 bara i w czasie 5-8h. W wyniku destylacji otrzymuje się trzy frakcje: metanolową, wodną i glicydolową. Stężenie glicydotu w poszczególnych frakcjach jest następujące: 4,1% wag. we frakcji metanolowej, 12,9% wag. we frakcji wodnej i 16,7% wag. we frakcji glicydolowej. Poddanie w kolejnym etapie destylacji cienkowarstwowej w temperaturze 110-125°C, pod ciśnieniem 0,9-0,95 bara i w czasie 5-8h frakcji glicydolowej o stężeniu glicydotu 16,7% wag. pozwala uzyskać frakcję glicydolową o stężeniu glicydotu 21% wag. Kolejne etapy zatężania są identyczne jak w przykładzie 1, przy czym ten sposób zatężania zwiększa o jeden ilość etapów zatężania mieszaniny poreakcyjnej.