

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **215642**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **392983**

(51) Int.Cl.
C07C 29/74 (2006.01)
C07C 31/22 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **18.11.2010**

(54)

**Sposób odparowania strumienia gliceryny
poddawanej reakcji w procesie przepływowym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

21.05.2012 BUP 11/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.01.2014 WUP 01/14

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ
IM. PROF. IGNACEGO MOŚCICKIEGO,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ROBERT BRZOZOWSKI, Brwinów, PL
JACEK KIJEŃSKI, Warszawa, PL
ANDRZEJ GOŚ, Warszawa, PL
ZYGUNT BUJNOWSKI, Warszawa, PL
STEFAN SŁONECKI, Pruszków, PL
ANTONI MIGDAŁ, Warszawa, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Królikowska

PL 215642 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób odparowania strumienia gliceryny w procesie przepływowym.

Znane są sposoby prowadzenia procesów chemicznych w fazie gazowej, w sposób ciągły w reaktorze przepływowym ze stałym złożem katalizatora. Przykładem takich procesów może być odwodnienie gliceryny do akroleiny lub hydrogenoliza gliceryny do 1,2-propandiolu. W reakcji odwodnienia gliceryny do akroleiny stosowane są stałe katalizatory jak: zeolity, glinokrzemiany, heteropolikwasy, tlenek glinu lub inne tlenki o właściwościach kwasowych. W procesie hydrogenolizy gliceryny do 1,2-propandiolu stosowane są katalizatory metaliczne lub katalizatory metaliczne osadzone na nośnikach jak np. węgiel aktywny, krzemionka, tlenki metali lub też mieszaniny katalizatorów uwodorniających (metalicznych) z katalizatorami o charakterze kwasowym jak glinokrzemiany, heteropolikwasy, związki cyrkonu i inne. W fazie gazowej prowadzone są też inne reakcje gliceryny, jak aminowanie, eteryfikacja lub estryfikacja gliceryny, alkilacja węglowodorów aromatycznych gliceryną i inne.

Procesy przebiegające w fazie gazowej prowadzone są z reguły bezciśnieniowo lub pod niewielkim nadciśnieniem, zapewniającym przepływ reagentów przez złożo katalityczne i aparaturę. Reakcja w fazie gazowej prowadzona jest w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia substratów, w przypadku gliceryny powyżej 290°C, najczęściej powyżej 300°C. W przypadku roztworów gliceryny dla utrzymania fazy gazowej w reaktorze może być zastosowana nieco niższa temperatura od temperatury wrzenia gliceryny, tj. powyżej 250°C. Przed podaniem na złożo katalizatora, gliceryna lub jej roztwory wprowadzane są do osobnego odparownika lub do strefy odparowania w reaktorze, gdzie ciepla gliceryna lub jej roztwór jest ogrzewany i gliceryna wraz z rozpuszczalnikiem ulegają odparowaniu. Następnie strumień gliceryny w stanie gazowym podawany jest, wraz z innymi reagentami, na stałe złożo katalizatora, na którym gliceryna i inne reagenty ulegają reakcji.

Do odparownika lub reaktora podawana może być czysta gliceryna, jednak często podawane są wodne roztwory gliceryny, zawierające od 10 do 90% gliceryny. Woda zmniejsza gęstość i lepkość podawanego roztworu gliceryny jak również ułatwia odparowanie gliceryny. Oprócz lub zamiast wody można zastosować inny rozpuszczalnik, jak metanol, etanol, czy inny alkohol, aceton lub inne substancje o wysokiej prężności par w porównaniu z gliceryną i jednocześnie dobrze mieszające się z gliceryną. Może także być dodany kwas nieorganiczny lub organiczny np. mrówkowy, octowy lub zasada, w celu zmiany odczynu roztworu gliceryny.

Ogrzewanie i odparowanie gliceryny może być realizowane zarówno przeponowo, jak i bezprzeponowo, poprzez dodanie przegrzanego gazu (np. pary wodnej), dostarczającego ciepło do gliceryny.

Strumień gliceryny dozowany jest pod niewielkim nadciśnieniem, zapewniającym przepływ reagentów przez aparaturę. W trakcie ogrzewania i odparowywania w aparaturze występuje zarówno faza ciepla jak i tworzy się w sposób gwałtowny faza gazowa. Powoduje to, że przepływ gliceryny jest zaburzony, przez co tworzą się miejscowe strefy przegrzania i niedogrzenia strumienia. Powoduje to z kolei konieczność zwiększenia temperatury w układzie lub wydłużenia czasu odparowywania gliceryny. Gliceryna jest substancją mało stabilną termicznie i w wyższej temperaturze ulega różnym reakcjom ubocznym, jak odwodnienie, cyklizacja, polimeryzacja, polikondensacja, kraming, które będą w tych warunkach bez katalizatora i dają bezużyteczne i kłopotliwe produkty uboczne. Są to zarówno produkty wielkocząsteczkowe, jak i lekkie i lotne substancje, które dezaktywują katalizatory, powodują problemy ruchowe i tworzą mieszaniny wieloskładnikowe, trudne do rozdzielania, a tym samym do utylizacji.

Tworzenie się produktów ubocznych, a w szczególności substancji wielkocząsteczkowych, powoduje zarastanie powierzchni grzejnych, hamujące proces wymiany ciepła, a nawet może prowadzić do niedrożności aparatury. Reakcje uboczne zachodzące przed dotarciem reagentów na złożo katalizatora, powodują obniżenie selektywności prowadzonego procesu katalitycznego, a przede wszystkim dezaktywują często drogie katalizatory.

Sposób według wynalazku odparowania strumienia gliceryny lub roztworu gliceryny poddawanej reakcji w procesie przepływowym, polega na tym, że przed odparowaniem strumień gliceryny lub jej roztworu ogrzewa się pod podwyższonym ciśnieniem do temperatury co najmniej 250°C, w warunkach ciśnienia i temperatury zapewniających utrzymanie gliceryny lub jej roztworu w stanie cieplym lub nadkrytycznym, a następnie strumień gliceryny lub jej roztworu rozpręża się do ciśnienia, pod którym gliceryna lub jej roztwór tworzy fazę gazową.

Korzystnie strumień gliceryny lub jej roztworu ogrzewa się do temperatury od 250°C do 500°C, pod ciśnieniem od 0,5 MPa do 30 MPa.

Korzystniej strumień gliceryny lub jej roztworu ogrzewa się do temperatury od 290°C do 450°C, pod ciśnieniem od 1 MPa do 10 MPa.

Po podgrzaniu pod zwiększonym ciśnieniem strumień gliceryny lub jej roztworu korzystnie rozpręża się do ciśnienia poniżej 0,5 MPa, korzystniej do ciśnienia atmosferycznego.

Korzystnie odparowywany strumień roztworu gliceryny zawiera powyżej 10% wagowych gliceryny.

Sposobem według wynalazku można odparować strumień samej gliceryny lub korzystnie jej roztworu. Jako rozpuszczalniki mogą być stosowane substancje dobrze mieszające się z gliceryną, najlepiej substancje o dużej lotności w porównaniu z gliceryną, takie jak np. woda, metanol, etanol, czy inny alkohol, aceton, kwas organiczny np. mrówkowy, octowy lub nieorganiczny i inne substancje. Najkorzystniejsze jest zastosowanie wody jako rozpuszczalnika gliceryny, ponieważ bardzo dobrze miesza się ona z gliceryną, jest bardziej lotna od gliceryny i posiada stosunkowo dużą pojemność cieplną, a więc ułatwia odparowanie gliceryny. Dodatek wody lub innego rozpuszczalnika wpływa korzystnie na proces odparowania gliceryny, jednak duże rozcieńczenie gliceryny jest niekorzystne z punktu widzenia ekonomiki całego procesu. Roztwór gliceryny powinien zawierać powyżej 10% masy gliceryny.

Pierwszym etapem sposobu według wynalazku jest ogrzanie strumienia gliceryny lub jej roztworu pod ciśnieniem, takim, aby podgrzewana gliceryna lub jej roztwór była w tych warunkach w stanie ciekłym lub nadkrytycznym. Gliceryna lub jej roztwór ogrzewa się do temperatury wyższej od temperatury wrzenia, która pod ciśnieniem atmosferycznym dla gliceryny wynosi 290°C, zaś dla jej roztworów może być nieco niższa i wynosić ok. 250°C.

Górna granica temperatury nie jest ograniczona przez proces odparowania, jednak wynika z faktu, że powyżej temperatury 500°C reakcje uboczne zachodzą zbyt intensywnie, niezależnie od ciśnienia. Korzystniej jest ogrzewać glicerynę lub jej strumień poniżej 450°C, gdyż większość reakcji gliceryny w fazie gazowej prowadzona jest w temperaturze nie wyższej niż 450°C.

W sposobie według wynalazku, w trakcie podgrzewania strumienia gliceryny lub jej roztworu w etapie wysokociśnieniowym, stosowane ciśnienie powinno być takie, żeby strumień ten był w stanie ciekłym lub nadkrytycznym. W zależności od zastosowanej temperatury do jakiej zagrzewa się strumień, ciśnienie wynosi korzystnie 0,5 - 30 MPa, a najkorzystniej 1 - 10 MPa. Zastosowanie ogrzewania gliceryny pod wysokim ciśnieniem pozwala na ograniczenie jej rozkładu w trakcie ogrzewania i ogranicza powstawanie produktów ubocznych.

Dzięki zastosowaniu ogrzewania strumienia gliceryny pod ciśnieniem ograniczone są reakcje bieżące nieselektywnie bez katalizatora, takie jak odwodnienie czy kraking, dające niepożądane produkty uboczne, które zatrują katalizator w dalszej części procesu i powodują inne problemy, gdyż ulegają one polimeryzacji, cyklizacji, polikondensacji lub innym reakcjom z udziałem gliceryny lub bez jej udziału, prowadząc do równie niekorzystnych produktów wielkocząsteczkowych.

Ponadto, w sposobie według wynalazku, dzięki obecności reagentów w fazie ciekłej lub nadkrytycznej w trakcie ogrzewania strumienia gliceryny, powstające ewentualnie w produkty wielkocząsteczkowe są łatwo wmywane z aparatury. Dzięki temu stosunkowo szybko przerywany jest proces rozbudowywania się cząsteczek produktów wielkocząsteczkowych i dzięki temu nie tworzą się cząsteczki o bardzo dużej masie cząsteczkowej. W sposobie stosowanym dotychczas, obecność fazy gazowej w ogrzewanym i odparowywanym strumieniu gliceryny uniemożliwiała usuwanie produktów wielkocząsteczkowych, a w związku z tym ich masa cząsteczkowa stale wzrastała prowadząc do nabudowywania się stałego depozytu smolistego lub koksowego, i dalej do pogorszenia warunków wymiany ciepła czy do innych problemów ruchowych. Natomiast w sposobie według wynalazku reagenty w stanie gazowym obecne są poza strefą ogrzewania gliceryny lub jej roztworu.

W sposobie według wynalazku etap ogrzewania wysokociśnieniowego może być jednostopniowy lub może być podzielony na stopnie, w których strumień zawierający glicerynę podgrzewany jest sukcesywnie do coraz wyższej temperatury.

W drugim etapie sposobu według wynalazku, podgrzany w pierwszym etapie strumień gliceryny lub jej roztworu rozpręża się szybko do ciśnienia atmosferycznego lub nieco wyższego. Realizuje się to za pomocą urządzenia zapewniającego duży opór przepływu, a co za tym idzie duży spadek ciśnienia, co można uzyskać np. za pomocą zaworu dławiącego, rury o odpowiedniej średnicy (kapilary) lub dyszy. Ciśnienie w strefie niskociśnieniowej może być atmosferyczne lub nieco wyższe od atmosferycznego ze względu na opory hydrauliczne złoża katalizatora i całej aparatury, musi jednak być ono na tyle niskie, aby gliceryna i inne reagenty nie wykraplały się i były w stanie gazowym.

W etapie niskociśnieniowym rozprężany strumień, zawierający glicerynę miesza się jednocześnie z innymi reagentami (np. wodorem) lub dodatkowo do sekcji tej może być dozowany strumień gorącego gazu lub rozpuszczalnika w stanie gazowym, dodatkowo przyspieszający odparowanie gliceryny. Etap niskociśnieniowy, tj. rozprężanie strumienia gliceryny, z jednoczesnym jej odparowaniem i mieszaniem z innymi reagentami lub mediami, może być realizowany w osobnym aparacie lub też w wydzielonej sekcji reaktora, przed złożem katalizatora. Strumień w stanie gazowym, zawierający glicerynę, reagenty i/lub rozpuszczalnik i/lub inne media, podawany jest na złożę katalizatora, na którym przebiega reakcja.

Następujące przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I.

W zamkniętym naczyniu ogrzewano glicerynę w temperaturze 300°C pod ciśnieniem azotu 9.5 MPa w ciągu jednej godziny. Analiza chromatograficzna wykazała, że w trakcie ogrzewania z gliceryny powstało 2.71% mas. produktów ubocznych. Dla porównania w wyniku ogrzewania gliceryny pod ciśnieniem poniżej 0.5 MPa powstawało od 8 do ponad 12% produktów ubocznych.

Przykład II.

Doświadczenie z przykładu I powtórzono, tylko, że zamiast samej gliceryny zastosowano 80%-owy roztwór wodny gliceryny. W trakcie ogrzewania roztworu z gliceryny powstało 0.06% mas. produktów ubocznych. Dla porównania w wyniku ogrzewania tego roztworu gliceryny pod ciśnieniem poniżej 0.5 MPa powstawało od 1 do ponad 10% produktów ubocznych.

Przykład III.

W układzie przepływowym, roztwór gliceryny zawierający 20% wody, dozowano pod ciśnieniem 1 MPa przez zagrzewacz, gdzie ogrzewany był on do temperatury 325°C, a następnie strumień wprowadzano od dołu do dolnej, pustej sekcji reaktora, gdzie rozprężał się do ciśnienia atmosferycznego i ulegał całkowitemu odparowaniu. Następnie gazowy roztwór gliceryny przepływał przez złożę inerty (symulujące opory hydrauliczne złoża katalizatora) i kierowany był do zaworu chromatograficznego pozwalającego na analizę chromatograficzną *on-line* strumienia odlotowego. Temperatura na początku złoża inerty wynosiła 297°C, a na końcu złoża 289°C i wszystkie reagenty przepływające przez złożę były w fazie gazowej. Stwierdzono, że z gliceryny powstało 0.15% mas. produktów ubocznych.

Przykład IV.

Odparowanie gliceryny przeprowadzono tak jak w przykładzie I, tylko, że roztwór gliceryny ogrzewano do temperatury 355°C pod ciśnieniem 9 MPa. Temperatura przepływającego strumienia gliceryny na początku złoża inerty wynosiła 299°C, a na końcu złoża 293°C i wszystkie reagenty przepływające przez złożę były w fazie gazowej. Stwierdzono, że z gliceryny powstało 0.25% mas. produktów ubocznych. Dodatek gorącego strumienia wodoru lub pary wodnej do gazowego strumienia gliceryny dodatkowo zmniejszyła ilość produktów ubocznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odparowania strumienia gliceryny lub roztworu gliceryny, poddawanej reakcji w procesie przepływowym, **znamienny tym**, że przed odparowaniem strumień gliceryny lub jej roztworu ogrzewa się pod podwyższonym ciśnieniem do temperatury co najmniej 250°C, w warunkach ciśnienia i temperatury zapewniających utrzymanie gliceryny lub jej roztworu w stanie ciekłym lub nadkrytycznym, a następnie strumień gliceryny lub jej roztworu rozpręża się do ciśnienia, pod którym, gliceryna lub jej roztwór tworzy fazę gazową.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień gliceryny lub jej roztworu ogrzewa się do temperatury 250 - 500°C, pod ciśnieniem 0.5 - 30 MPa.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że strumień gliceryny lub jej roztworu ogrzewa się do temperatury 290 - 450°C pod ciśnieniem 1 - 10 MPa.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po podgrzaniu pod zwiększonym ciśnieniem strumień gliceryny lub jej roztworu rozpręża się do ciśnienia poniżej 0.5 MPa.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 4, **znamienny tym**, że strumień gliceryny lub jej roztworu rozpręża się do ciśnienia atmosferycznego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odparowywany strumień roztworu gliceryny zawiera powyżej 10% wagowych gliceryny.