



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 106043

(13) C2

(51) МПК

C07C 41/06 (2006.01)

C07C 43/13 (2006.01)

C07C 43/10 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2010 14299	(72) Винахідник(и):	Верстег Герт Ф. (NL), Ійбен Піт (NL), Вермінк В.Н. (NL), Клепакова К. (NL), Ло Шак ван (NL), Кесбер Владімір (NL)
(22) Дата подання заявки:	30.04.2009	(73) Власник(и):	ДЗЕ ДЖИТІБІІ КОМПАНІ НВ, P.O. Box 328, NL-7500 AH Enschede, The Netherlands (NL), Верстег Герт Ф., P.O. Box 328, NL-7500 AH Enschede, The Netherlands (NL), Ійбен Піт, P.O. Box 328, NL-7500 AH Enschede, The Netherlands (NL), Вермінк В.Н., P.O. Box 328, NL-7500 AH Enschede, The Netherlands (NL), Клепакова К., P.O. Box 328, NL-7500 AH Enschede, The Netherlands (NL), Ло Шак ван, P.O. Box 328, NL-7500 AH Enschede, The Netherlands (NL)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.07.2014	(74) Представник:	Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	2008/03745	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 5476971 A, 19.12.1995 US 5578090 A, 26.11.1996
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	30.04.2008		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	ZA		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.02.2011, Бюл.№ 4		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.07.2014, Бюл.№ 14		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/IB2009/006929, 30.04.2009		

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ГЛІЦЕРИНОВИХ ТРЕТ-БУТИЛОВИХ ЕФІРІВ

(57) Реферат:

Спосіб етерифікації гліцерину, що включає рециркуляцію гліцерину і/або моноефіру для отримання гліцеринових алкільних ефірів з низькою кількістю моноефіру за допомогою реакції гліцерину з олефіновим вуглеводнем і/або відповідними альдегідами, кетонами і спиртами, що мають від 2 до 10 атомів вуглецю в присутності гомогенного кислотного каталізатора при утрудненому утворенні олігомерів олефіну, що включає дві основні стадії: стадію проведення реакції (1) і стадію нейтралізації і видалення солі (2).

UA 106043 C2

Галузь техніки, до якої належить винахід

Винахід належить до вдосконаленого способу отримання алкільних простих ефірів гліцерину з низькою кількістю моно-алкільного простого ефіру за допомогою реакції гліцерину і лінійних, розгалужених або циклічних олефінових вуглеводнів, і/або відповідних альдегідів, кетонів або спиртів в присутності гомогенного кислотного каталізатора, який дозволяє отримати простий ефір гліцерину, що не містить побічних продуктів, які утворюються при олігомеризації олефіну.

Рівень техніки

У останні роки обмеження на забруднення навколишнього середовища поставили на порядок денний застосування біопального як пального для автотранспортних засобів. Біодизельне пальне в багатьох країнах стало застосовуватися як примусовий компонент традиційного дизельного пального на основі нафти, і отримання біодизельного пального з відновлюваних джерел швидко росте. У процесі отримання біодизельного пального, крім біодизельного пального, що отримується з природних нафт і жирів за допомогою переетерифікації з нижчими спиртами, такими як метанол або етанол, також отримують як побічний продукт близько 10% гліцерину у вигляді (водного) розчину. Зростання виробництва біодизельного пального призвело до надлишку гліцерину на ринку хімічних продуктів і до неконтрольованих цін на гліцерин на міжнародному ринку. Одним з можливих розв'язань проблеми перевиробництва гліцерину є перетворення гліцерину в простий алкільний ефір, особливо в гліцериновий трет-бутиловий ефір, який застосовується як добавка в дизельне і біодизельне пальне.

Отримання алкільних простих ефірів з гліцерину є відомою реакцією. Алкільні ефіри з гліцерину можуть бути отримані за допомогою синтезу Вільямсона (Дивись патент США 2255916), коли алкоголь додається у прийнятний галоїдоалкіл з утворенням простого ефіру, або можуть бути отримані реакцією спирту або олефіну в присутності кислотного каталізатора. Було опубліковано багато патентів, які належать до отримання алкільних ефірів з гліцерину за допомогою реакції етерифікації гліцерину і олефіну. Одним з перших патентів, що використовуються в цій галузі, є патент США 1968033 (опублікований в 1934 році), що описує отримання третинного ефіру з гліцерину і ізобутилену за допомогою сірчаної кислоти як гомогенного каталізатора.

У більшості випадків, цей процес проводять за допомогою реакції між гліцеином і ізобутиленом з використанням кислотного каталізатора. Як описано в патенті США 5476971, одним зі способів отримання третинного бутилового ефіру з гліцерину є реакція гліцерину і ізобутилену в двофазній реакційній системі. Реакційну суміш розділяють по фазах на більш важкий гліцерин і полярну фазу, що містить каталізатор, і на більш легку вуглеводневу фазу, з якої можуть бути легко виділені прості ефіри, як продукт. Як гомогенний каталізатор була використана п-толуолсульфонова або метансульфонова кислота. У іншому патенті (США 2007/0238905) описується загальноприйнятий спосіб перетворення гліцерину в алкільні ефіри гліцерину, алкільний спирт і каталізатор етерифікації для отримання продукту реакції, що включає алкільні ефіри гліцерину.

Алкільні ефіри гліцерину є відмінними кисневими добавками для дизельного і біодизельного пального. Ди- і три-алкільні ефіри показують хорошу змішуваність з комерційним дизельним паливом і таким чином можуть використовуватися в концентраціях, що вимагаються для зниження заданих вихлопів. Як заявлено в патенті США 6015440, гліцеринові трет-бутилові ефіри, що додаються в біодизельне пальне, як виявилось, знижують температуру помутніння і поліпшують в'язкості властивості біодизельного пального, що змішується з гліцериновим трет-бутиловими ефіром. Відповідно до патенту США 5308365 використання похідних ефірів гліцерину, які при введенні в дизельне пальне, що містить 30-40% ароматичних сполук, забезпечують зменшені викиди дисперсної речовини, вуглеводнів, окису вуглецю і нерегульований викид альдегіду. Міжнародна заявка WO 2007/061903 A1 належить до композицій, що включають спирт і суміш гліцеринових ефірів, можливо отриманих з відновлюваних джерел. Коли гліцеринові ефіри з'єднують з сумішами бензин/етанол, то вони можуть знижувати тиск пар етанолу і збільшувати економію пального. Коли гліцеринові ефіри додають в суміші дизельне пальне/спирти, то вони поліпшують цетанове число сумішей. У патенті США 5578090 описується композиція добавки в пальне, включаючи алкільні ефіри жирних кислот і гліцеринові ефіри, отримані етерифікацією гліцерину одним або більше олефінами в присутності кислотного каталізатора. Використання неочищеного гліцерину з процесу переетерифікації розглянуте в патенті США 2007/0283619 A1. У процесі переетерифікації був використаний гетерогенний каталізатор. Побічний продукт у вигляді гліцерину від цього процесу не містив каталізатор і мав чистоту щонайменше 98%. Він не містив металів, солей, які нейтралізуються, і не вимагав додаткового очищення. Отриманий гліцерин

може безпосередньо використовуватися в реакції етерифікації з ізобутиленом в присутності кислотного каталізатора.

Нижче приведені типові особливості згаданих патентних заявок:

Заявка 2255916 США (Doelling) належить до ефіру гліцерину, отриманого синтезом Вільямсона.

Заявка 1968033 США (Evans) пропонує реакцію для отримання третинного ефіру гліцерину за допомогою використання реакції гліцерину і ізобутилену в присутності сірчаної кислоти.

У заявці 5476971 США (Gupta) описаний спосіб отримання ди-третинного бутілового ефіру в двох окремих рідких фазах, що складаються з гліцерину і ізобутилену з використанням гомогенного каталізатора.

Заявка 2007/023 8905 (Arredondo) патентує спосіб отримання алкільних ефірів гліцерину за допомогою проведення реакції гліцерину з відповідним алкільним спиртом.

Заявка 6015440 США (Noureddini) належить до поліпшеної біодизельної паливної композиції, що складається з метилового ефіру і гліцеринових ефірів, отриманого з очищеного гліцеринового побічного продукту, що утворився в процесі переетерифікації.

У заявці 5308365 США (Kesling) описаний позитивний вплив діалкільних і триалкільних похідних гліцерину на викиди дисперсних речовин, коли їх вводять в звичайне дизельне пальне.

WO 2007/061903 (Bradin) належить до композицій, що включають суміш гліцеринових ефірів, які при з'єднанні з бензин/етаноловими сумішами можуть знижувати тиск пар етанолу.

Заявка 5578090 (Bradin) належить до паливної композиції, що включає алкільні ефір жирних кислот і ефіри гліцерину, отримані етерифікацією гліцерину одним або більше олефінами в присутності кислотного каталізатора.

Заявка 2007/0283619 (Hill) пропонує спосіб, в якому побічний продукт у вигляді необробленого гліцерину (з процесу перетворення тригліцеридів) вступає в реакцію з олефіновим вуглеводнем з утворенням гліцеринових ефірів.

Короткий опис суті винаходу

Описаний спосіб отримання алкільних ефірів гліцерину за допомогою реакції гліцерину з лінійними, розгалуженими або циклічними олефіновими вуглеводнями, і/або з відповідними альдегідами, кетонами і спиртами, що мають від 2 до 10 атомів вуглецю в присутності гомогенного кислотного каталізатора. Відповідно до винаходу перша і найбільш важлива частина реакції з олефіном, переважно ізобутиленом, проводиться в полярній гліцериновій фазі багатофазової системи. Гомогенний кислотний каталізатор, такий як п-толуолсульфонова кислота, метансульфонова кислота, але переважно сірчана кислота через її низьку вартість, розчиняється в полярній гліцериновій фазі, де протікає реакція етерифікації. Розчинність олефінового вуглеводню в цій фазі дуже мала для утворення олефінових димерів. По мірі протікання реакції концентрації продуктів реакції зростають, а кількість олефінової фази зменшується. У цій, менш важливій для олефінової олігомеризації, частині реакції етерифікації утворюється одна реакційна фаза. Процес включає дві послідовні і важливі стадії: 1) стадію етерифікації, в якій гліцерин вступає в реакцію з олефіном в присутності гомогенного каталізатора, вибраному з олефінів, і/або відповідних альдегідів, кетонів і спиртів, що містять 2-10 атомів вуглецю, в полярній гліцериновій фазі, де виключається олігомеризація олефінів через недостатню концентрацію каталізатора в фазі олефінового вуглеводню; 2) стадію нейтралізації, де кислотний каталізатор нейтралізують лугом, і сіль, що утворилася, відділяють прийнятним способом розділення. Крім нейтралізації каталізатора ця стадія забезпечує виведення солей. У випадку якщо солі присутні в гліцерині, що подається, ця стадія за допомогою виведення солей запобігає накопиченню солей, викликаному рециркуляцією висококиплячих компонентів. Необов'язково додаткові типові процеси можуть бути інтегровані в процес, але це не є обов'язковим, наприклад, установка дистиляції, де низькокиплячі компоненти, гліцерин і моно-алкільний ефір можуть бути відділені від продукту у вигляді ди- і триалкільного ефіру і т. д.

Докладний опис винаходу

Відповідно до даного винаходу описаний спосіб отримання гліцеринових алкільних ефірів з низькою кількістю моноефіру і які не містять побічних продуктів, які утворюються при олефіновій олігомеризації в присутності гомогенного каталізатора. На фігурі 1 показаний варіант здійснення способу, що описує реакцію етерифікації, що проводиться в реакторі етерифікації 1, який може бути, наприклад, періодично або безперервно працюючим реактором. На Фіг.1 показано, що потоки, які подаються, містять гліцерин 11, олефін 12, переважно ізобутилен, і гомогенний каталізатор 13, переважно сірчану кислоту. Рециркулюючий потік 25 з додаткових типових процесів можна вводити на першу стадію реакції разом з компонентами, які подаються. Вказаний потік гліцерину, що подається, може бути отриманий будь-яким способом, але,

переважно, може бути використаний оброблений або необроблений гліцерин після процесу переетерифікації. Термін "олефін" належить до ненасиченого лінійного, розгалуженого або циклічного вуглеводню, і/або до відповідних альдегідів, кетонів і спиртів, що містять 2-10 атомів вуглецю, але переважно до етилену, пропілену і/або ізобутилену, і/або до відповідних альдегідів, кетонів і спиртів. Мольне відношення олефінового вуглеводню, і/або відповідних альдегідів, кетонів і спиртів, до гліцерину складає щонайменше 0,1:1 і може доходити до 10:1, але переважно 2:1, при цьому вихід потрібного діалкільного ефіру гліцерину є найбільш високим. У наступній частині опису як можливу вихідну речовину використовують тільки олефіни. Перший і найбільш важливий для олефінової олігомеризації період реакції протікає в двофазовій системі. Нижня полярна гліцеринова фаза містить переважно гліцерин і кислотний гомогенний каталізатор, верхня неполярна вуглеводнева фаза складається переважно з олефіну, переважно етилену, пропілену і/або ізобутилену. Гомогенний каталізатор, переважно розчинений в полярній фазі, не утворює олефінових димерів через низьку розчинність олефінового вуглеводню в полярній гліцериновій фазі, і реакція між гліцерином і олефіном більш можлива, ніж реакція між двома молекулами олефіну. Більше того, гомогенний каталізатор майже нерозчинний в неполярній олефіновій фазі і тому олігомеризація олефіну мінімізується. Каталізатор може бути гомогенним кислотним каталізатором, таким як п-толуолсульфонова кислота, метансульфонова кислота, але переважно недорогою сірчаною кислотою, яку не треба рециркулювати.

По мірі протікання реакції концентрація гліцеринових алкільних ефірів в гліцериновій фазі росте, що призводить до зменшення полярності і підвищення розчинності олефінів в цій фазі. Більше того, олефін безперервно витрачається в реакції етерифікації. В результаті цього реакційна система перетворюється тільки в одну рідку фазу. Тепер концентрація ізобутилену вже зменшилася до такого ступеню, що майже не відбувається додаткова олігомеризація олефіну. Абсолютна концентрація олефіну порівняно висока в порівнянні з концентрацією олефіну в полярній гліцериновій фазі на початку реакції. Ця порівняно висока концентрація олефіну призводить до досить високою швидкості реакції етерифікації. Переваги даного винаходу полягають в тому, що позитивні властивості двофазової системи на початку реакції (низький ступінь олігомеризації олефіну при утворенні продукту) поєднуються з позитивними властивостями однофазової системи в подальшій стадії реакції (порівняно висока швидкість реакції). Реактор для етерифікації може працювати періодично або безперервно. Якщо використовується реактор періодичної дії, система з двома рідкими фазами переводиться в однофазну систему, як функція часу. Реакція етерифікації є багатостадійною реакцією і тому може бути краще проведена в реакторі ідеального витіснення. Для безперервної роботи ідеальне витіснення може бути досягнуте декількома послідовно сполученими корпусними реакторами з безперервним перемішуванням (CSTR). У залежності від числа послідовно сполучених CSTR дві рідкі фази існують в першому або в декількох перших реакторах, а в наступному реакторі (реакторах) може бути виявлена тільки одна рідка фаза.

Температури реакції можуть бути в діапазоні від 40 до 180°C, переважно від 60 до 90°C. Гомогенний каталізатор може використовуватися в кількості від 0,1 до 10%, переважно від 0,5 до 6%. Тиск в процесі, на різних стадіях процесу, змінюється від 1 до 100 атм, але переважно в діапазоні від 3 до 50 атм.

Реакційну суміш зі стадії реакції 1 вводять по лінії 14 до необов'язкових функціональних блоків А. Потік 21 включає, переважно, суміш моно-, ді- і три-алкільних ефірів гліцерину, гліцерин, ізобутилен, воду і каталізатор. Цю суміш нейтралізують на наступній стадії нейтралізації 2 за допомогою додання лугу 22 в чистому вигляді або, наприклад, у вигляді водного розчину KOH, NaOH, Ca(OH)₂, NaHCO₃ і т. д., але не обмежуючись ними. Сіль, що утворюється при додаванні лугу і кислотного каталізатора, видаляють відповідним способом з суміші продуктів через лінію 23. Солі і різні домішки, можливо присутні в оброблюваному неочищеному гліцерині, що подається, отримані в процесі переетерифікації, видаляють з системи за допомогою стадії нейтралізації і розділення 2. Ця операція перешкоджає накопиченню солей в процесі за допомогою рециркуляції 25. Потік продукту 24 може бути поданий до додаткових функціональних блоків, наприклад, таких як апарат для дистиляції, де кінцеві гліцеринові алкільні ефіри 26 очищують від можливих низькокиплячих компонентів. Нижній продукт в апараті для дистиляції складається переважно з гліцерину і моно-алкільного ефіру гліцерину і може бути рециркульований на реакції етерифікації по лінії 25 або може розділений в необов'язковому процесі розділення нижче по потоку і використаний як такий.

Перевага цього способу полягає в тому, що кінцевий продукт не містить олефінових олігомерів, які не утворюються в реакції, завдяки неприйнятним умовам проведення реакції, в тому, що гомогенний каталізатор, не розчинний в олефіновій фазі, і в тому, що перший період

етерифікації проводять в роздільних фазах. Друга перевага цього способу полягає в тому, що через виведення солей, може оброблятися гліцерин з деяким вмістом солей разом з рециркуляцією моно-алкільного ефіру і непрореагуваного гліцерину. Крім того, кінцевий продукт реакції має низький вміст моноефіру гліцерину, який при додаванні в біодизельне пальне, дизельне пальне або бензин підвищує розчинність води в пальному.

Приклади

Нижченаведені приклади стадії реакції для отримання алкільних ефірів гліцерину відповідно до винаходу ілюструють відмінні виходи гліцеринових ефірів, отриманих за допомогою зміни параметрів.

Опис експериментальної установки

Експерименти проводили в корпусному переміщуваному реакторі періодичної дії із загальним об'ємом 8 літрів. Реактор забезпечений перегородками, сорочкою, манометром, індикатором температури, відвідним вентилем, лійкою, системою дозування ізобутилену, системою дозування кислоти, вентилем для зниження тиску. Для модельних реакцій як олефіновий вуглеводень використовували ізобутилен. Система дозування ізобутилену складається з 300 мл газового балона і зв'язуючих трубопроводів з керованими вручну вентилями. Реактор нагрівали за допомогою стандартної термостатичної бані з регульованою температурою. Швидкість розмішування можна регулювати за допомогою перетворювача частоти.

Схема установки приведена на Фігурі 2.

Експеримент починали з додавання необхідної кількості гліцерину в реактор з використанням лінії з лійкою для подачі рідини. Потім додавали необхідну кількість ізобутилену (у вигляді рідини) послідовним наповненням і випорожненням 300 мл газового балона. Після цього лійку від'єднували і приєднували до реактора місткість з кислотою. Необхідну кількість гомогенного каталізатора розчиняли в деякій кількості гліцерину і додавали до резервуара з 75 мл кислоти, сполученого з ручним вентилем під лійкою. Температуру термостатичної бані встановлювали на задану поділку. Коли температура всередині реактора наближалася до заданої встановленої поділки, в корпус реактора вводили суміш кислоти і гліцерину і включали мішалку. Кожний експеримент продовжували, поки не відмічалось значне падіння тиску (декілька бар). У кінці кожного експерименту брали рідку пробу для аналізу. Для аналізу використовували газовий хроматограф.

Результати експериментів по отриманню гліцеринових трет-бутилових ефірів

Приклад 1

Температура 80°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 0,5 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 30%

Час реакції: 10 годин

Тип каталізатора: Гетерогенний

Каталізатор: Amberlyst 15, сухий

Концентрація каталізатора: 5% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	2,47 E-02
Дієфір	4,8
Моноєфір	42,9
ТБС (трет-бутиловий спирт)	Не вимірювалося
Гліцерин	47,8
Триметилпентен	1,0
Ізобутилен	3,5
Вода	Не вимірювалося
Разом	100,0

Приклад 2

Температура: 60°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 2 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 94%

Час реакції: 7 годин

Тип каталізатора: Гетерогенний

Каталізатор: Amberlyst 15, сухий

Концентрація каталізатора: 5% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	2,8
Дієфір	46,4
Моноєфір	32,7
ТБС (трет-бутиловий спирт)	Не вимірювалося
Гліцерин	2,9
Триметилпентен	9,1
Ізобутилен	0,1
Вода	Не вимірювалося
Разом	100,0

5 Приклад 3

Температура: 60°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 5 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 100%

Час реакції: 7 годин

10 Тип каталізатора: Гетерогенний

Каталізатор: Amberlyst 36, сухий

Концентрація каталізатора: 5% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	13,1
Дієфір	37,0
Моноєфір	5,3
ТБС (трет-бутиловий спирт)	Не вимірювалося
Гліцерин	0,1
Триметилпентен	35,5
Ізобутилен	9,0
Вода	Не вимірювалося
Разом	100,0

15 Приклад 4

Температура: 80°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 0,5 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 33%

Час реакції: 7 годин

20 Тип каталізатора: Гомогенний

Каталізатор: Сірчана кислота

Концентрація каталізатора: 1% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	4,11E-02
Дієфір	4,4
Моноєфір	37,4
ТБС (трет-бутиловий спирт)	Не вимірювалося
Гліцерин	51,4
Триметилпентен	1,1
Ізобутилен	5,6
Вода	Не вимірювалося
Разом	100,0

Приклад 5

Температура: 80°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 2 моль:1 моль

5 Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 90%

Час реакції: 7 годин

Тип каталізатора: Гетерогенний

Каталізатор: Amberlyst 35, сухий

Концентрація каталізатора: 5% мас. при вихідній кількості гліцерину

10

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	3,6
Дієфір	40,8
Моноєфір	33,6
ТБС (трет-бутиловий спирт)	Не вимірювалося
Гліцерин	4,5
Триметилпентен	8,2
Ізобутилен	9,3
Вода	Не вимірювалося
Разом	100,0

Приклад 6

Температура: 80°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 5 моль:1 моль

15 Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 99%

Час реакції: 7 годин

Тип каталізатора: Гетерогенний

Каталізатор: Amberlyst 35, сухий

Концентрація каталізатора: 5% мас. при вихідній кількості гліцерину

20

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	15,2
Дієфір	34,6
Моноєфір	5,7
ТБС (трет-бутиловий спирт)	Не вимірювалося
Гліцерин	0,2
Триметилпентен	31,3
Ізобутилен	13,0
Вода	Не вимірювалося
Разом	100,0

Приклад 7

Температура: 100°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 0,5 моль:1 моль

25 Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 27%

Час реакції: 7 годин

Тип каталізатора: Гетерогенний

Каталізатор: Amberlyst 15, сухий

Концентрація каталізатора: 5% мас. при вихідній кількості гліцерину

30

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	5,10E-02
Дієфір	3,6
Моноєфір	31,2

ТБС (трет-бутиловий спирт)	Не вимірювалося
Гліцерин	55,7
Триметилпентен	1,1
Ізобутилен	8,4
Вода	Не вимірювалося
Разом	100,0

Приклад 8

Температура: 100°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 2 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 84%

Час реакції: 7 годин

Тип каталізатора: Гомогенний

Каталізатор: Сірчана кислота

Концентрація каталізатора: 1% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	3,9
Дієфір	33,9
Моноєфір	34,4
ТБС (трет-бутиловий спирт)	Не вимірювалося
Гліцерин	7,1
Триметилпентен	7,2
Ізобутилен	13,6
Вода	Не вимірювалося
Разом	100,0

Приклад 9

Температура: 100°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 5 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 99%

Час реакції: 7 годин

Тип каталізатора: Гетерогенний

Каталізатор: Amberlyst 35, сухий

Концентрація каталізатора: 5% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	18,0
Дієфір	31,4
Моноєфір	6,3
ТБС (трет-бутиловий спирт)	Не вимірювалося
Гліцерин	0,3
Триметилпентен	26,6
Ізобутилен	17,4
Вода	Не вимірювалося
Разом	100,0

Приклад 10

Температура: 68°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 2 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 100%

Час реакції: 7 годин

Тип каталізатора: Гетерогенний

Каталізатор: Amberlyst 35, сухий

Концентрація каталізатора: 5% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	10,7
Дієфір	59,5
Моноєфір	22,1
ТБС (трет-бутиловий спирт)	0,0
Гліцерин	0,0
Триметилпентен	4,9
Ізобутилен	Не вимірювалося
Вода	2,8
Разом	100,0

5 Приклад 11

Температура: 66°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 2 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 97%

Час реакції: 10 годин

10 Тип каталізатора: Гомогенний

Каталізатор: Сірчана кислота

Концентрація каталізатора: 0,5% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	14,3
Дієфір	58,2
Моноєфір	24,7
ТБС (трет-бутиловий спирт)	0,0
Гліцерин	1,3
Триметилпентен	0,0
Ізобутилен	Не вимірювалося
Вода	1,5
Разом	100,0

15 Приклад 12

Температура: 65°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 4 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 100%

Час реакції: 12 годин

20 Тип каталізатора: Гомогенний

Каталізатор: Сірчана кислота

Концентрація каталізатора: 1% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	24,3
Дієфір	62,7
Моноєфір	9,8
ТБС (трет-бутиловий спирт)	0,9
Гліцерин	0,0
Триметилпентен	0,2
Ізобутилен	Не вимірювалося
Вода	2,1
Разом	100,0

Приклад 13

Температура: 78°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 4 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 100%

Час реакції: 13 годин

Тип каталізатора: Гомогенний

Каталізатор: Сірчана кислота

Концентрація каталізатора: 1% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	26,1
Дієфір	59,7
Моноєфір	9,1
ТБС (трет-бутиловий спирт)	0,6
Гліцерин	0,0
Триметилпентен	0,2
Ізобутилен	Не вимірювалося
Вода	4,3
Разом	100,0

Приклад 14

Температура: 60°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 5 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 74%

Час реакції: 10 годин

Тип каталізатора: Гомогенний

Каталізатор: Сірчана кислота

Концентрація каталізатора: 1% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	1,32E-01
Дієфір	7,7
Моноєфір	16,1
ТБС (трет-бутиловий спирт)	53,3
Гліцерин	5,3
Триметилпентен	0,6
Ізобутилен	1,4
Вода	3,5
Разом	100,0

Приклад 15

Температура: 80°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 2 моль:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 94%

Час реакції: 8 годин

Тип каталізатора: Гетерогенний

Каталізатор: Amberlyst 15, сухий

Концентрація каталізатора: 5% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	8,77E-0,2
Дієфір	4,4
Моноєфір	24,2
ТБС (трет-бутиловий спирт)	42,7
Гліцерин	21,4
Триметилпентен	0,5

Ізобутилен	2,4
Вода	4,3
Разом	100,0

Приклад 16

Температура: 100°C

Початкове відношення Ізобутилен:гліцерин: 0,5 благаючи:1 моль

Ступінь перетворення гліцерину в рівноважному стані: 13%

Час реакції: 9 годин

Тип каталізатора: Гомогенний

Каталізатор: Сірчана кислота

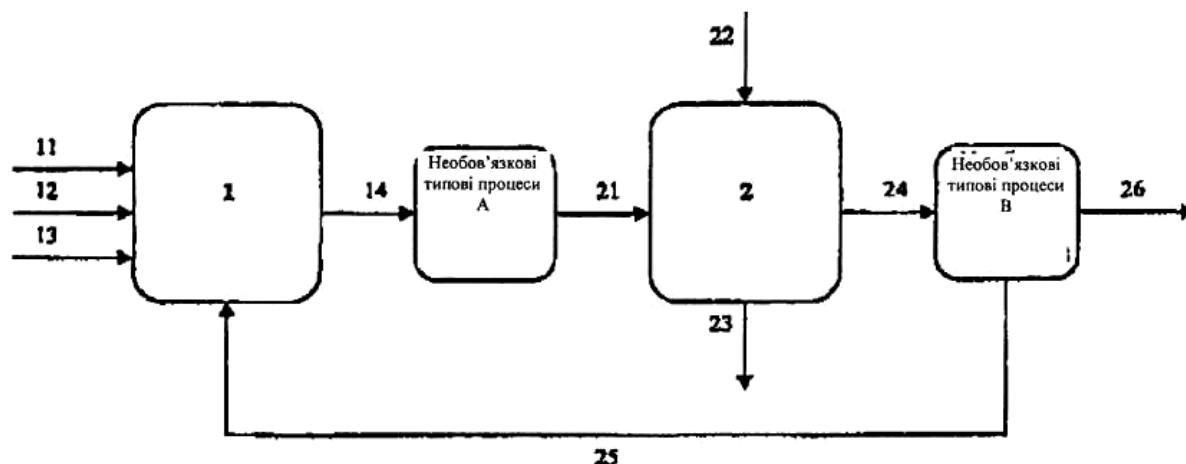
Концентрація каталізатора: 1% мас. при вихідній кількості гліцерину

Рівноважна композиція	% мас.
Триєфір	3,74E-03
Дієфір	0,7
Моноєфір	14,1
ТБС (трет-бутиловий спирт)	16,5
Гліцерин	32,3
Триметилпентен	0,2
Ізобутилен	3,3
Вода	2,9
Разом	100,0

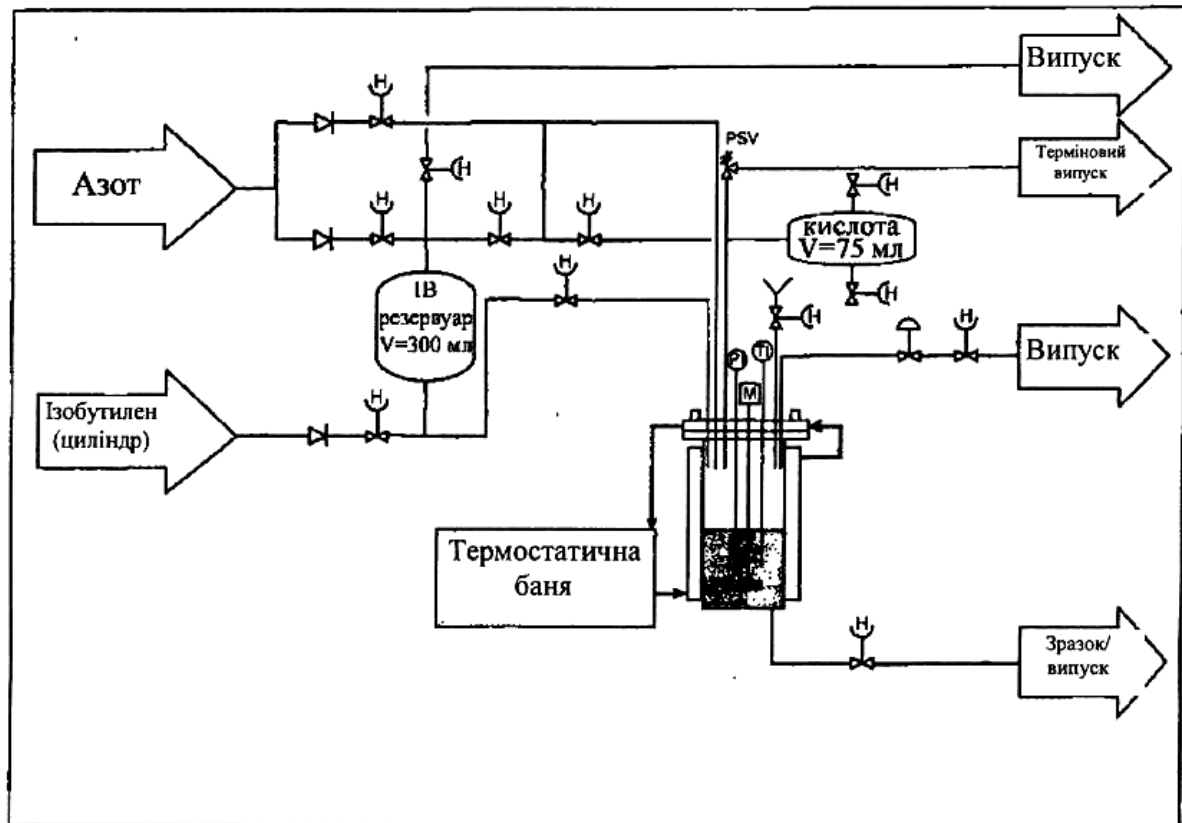
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб отримання гліцеринових алкільних ефірів за допомогою етерифікації гліцерину лінійними, розгалуженими або циклічними олефіновими вуглеводнями, що мають від 2 до 10 атомів вуглецю, і/або відповідними альдегідами, кетонами і спиртами, що мають від 2 до 10 атомів вуглецю, в присутності гомогенного кислотного каталізатора, що включає: стадію проведення реакції, на якій перший період реакції протікає в багатофазовій системі, що включає полярну гліцеринову фазу, яка складається переважно з гліцерину і гомогенного кислотного каталізатора, і неполярну вуглеводневу фазу, яка складається переважно з олефінових вуглеводнів, що мають від 2 до 10 атомів вуглецю, і/або відповідних альдегідів, кетонів і спиртів, що мають від 2 до 10 атомів вуглецю, і в якій другий період реакції протікає в одній реакційній фазі так, що утворення олігомерів олефіну утруднене; і стадію для нейтралізації кислотного каталізатора і відділення солі, що утворилася.
2. Спосіб за п. 1, в якому стадія проведення реакції включає систему реакторів, в якій присутні частково дві виразні реакційні фази, де в перший і найбільш важливий період реакції запобігають утворенню олефіну і/або відповідних альдегідів, кетонів і спиртів, побічних продуктів олігомеризації, завдяки комбінації двох роздільних рідких фаз, вуглеводневої фази і гліцеринової фази, і вибору гомогенного каталізатора, який нерозчинний в олефіновій фазі, і в якій у другий період реакції, коли концентрація ефіру зростає і концентрація олефіну зменшується, спостерігається тільки одна фаза, в якій швидкість реакції етерифікації порівняно висока.
3. Спосіб за п. 1 або 2, що включає рециркуляцію гліцерину і/або моноєфіру.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому реакцію проводять безперервно або періодичним чином.
5. Спосіб за п. 4, в якому безперервну реакцію проводять в реакторі ідеального витіснення (PFR) або в каскаді корпусних реакторів з безперервним перемішуванням (CSTR).
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, що протікає в температурному діапазоні від 40 до 180 °C, переважно в діапазоні від 60 до 90 °C, і/або при тиску, що змінюється від 1 до 100 атм, переважно в діапазоні від 3 до 50 атм.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, в якому використовують оброблений або необроблений гліцерин, що містить деяку кількість солі.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, в якому гомогенний кислотний каталізатор розчинний в гліцериновій фазі і по суті нерозчинний у вуглеводневій фазі, і вибирають з групи, що складається з сірчаної кислоти, п-толуолсульфонової кислоти і метансульфонової кислоти.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, в якому кількість кислотного каталізатора складає від 0,1 до 10 % мас., переважно від 0,5 до 6 % мас.
10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-9, в якому олефіновий вуглеводень, що має від 2 до 10 атомів вуглецю, і/або відповідні альдегіди, кетони і спирти, і/або гліцерин застосовують в мольному відношенні в діапазоні від 0,1:1 до 10:1, переважно в діапазоні від 1:1 до 3:1.
11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, в якому олефіновим вуглеводнем є ізобутилен.
12. Спосіб за п. 11, в якому неорганічну основу, таку як КОН, або органічну основу використовують для нейтралізації кислотного каталізатора.
13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12 отримання гліцеринових алкільних ефірів по реакції гліцерину з лінійними, розгалуженими або циклічними олефінами і/або відповідними альдегідами, кетонами і спиртами, що мають від 2 до 10 атомів вуглецю, який **відрізняється** тим, що він включає стадії створення двофазової системи, при цьому перша фаза є полярною гліцериновою фазою, що включає гомогенний кислотний каталізатор, і неполярна олефінова фаза містить або включає вибраний олефін і/або відповідні альдегіди, кетони і спирти, причому умови проведення реакції сприяють реакції між гліцерином і олефіном і/або відповідними альдегідами, кетонами і спиртами, а не олігомеризації олефіну і/або відповідних альдегідів, кетонів і спиртів, що забезпечує протікання процесу з нейтралізацією полярної фази і витяганням отриманого ефіру гліцерину.
14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13, в якому гліцеринову фазу отримують зі способу переетерифікації.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601