

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 86114849.2

51 Int. Cl.³: **C 11 D 19/00**

22 Anmeldetag: 25.10.86

30 Priorität: 09.01.86 DE 3600388

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.08.87 Patentblatt 87/32

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **DEUTSCHE SOLVAY-WERKE GMBH**
Langhansstrasse 6
D-5650 Solingen 11(DE)

72 Erfinder: **Jakobson, Gerald, Dr. Dipl.-Chem.**
Willinger Weg 21
D-4134 Rheinberg(DE)

72 Erfinder: **Siemanowski, Werner, Dr. Dipl.-Chem.**
Am Annaberg 18
D-4134 Rheinberg(DE)

74 Vertreter: **Seller, Siegfried**
c/o DEUTSCHE SOLVAY-WERKE GmbH Langhansstrasse
6 Postfach 11 02 70
D-5650 Solingen 11(DE)

54 **Verfahren zur Trennung und Reinigung von Polyglycerinen oder polyglycerinhaltigen Rückständen.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung und Reinigung von Polyglycerinen oder polyglycerinhaltigen Rückständen. Die bei der synthetischen Glycerinherstellung anfallenden breiigen oder nahezu festen polyglycerinhaltigen Destillationsrückstände werden in Gegenwart eines sauren Katalysators mit einem Acetal oder Ketal bei erhöhter Temperatur unter Normal- oder Unterdruck umgesetzt und das Reaktionsgemisch in die einzelnen cyclischen Acetale oder Ketale destillativ aufgetrennt, die dann in Anwesenheit eines sauren Katalysators oder sauren Kationenaustauschers in die entsprechenden reinen Polyglycerine gespalten werden.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung und Reinigung von Polyglycerinen oder polyglycerinhaltigen Rückständen.

Bei der synthetischen Glycerinherstellung über Epichlorhydrin fällt bekanntlich ein polyglycerinhaltiger, vorzugsweise diglycerinhaltiger, breiiger oder nahezu fester Destillationsrückstand an.

Aus der DE-PS 843 876 ist es bekannt, Polyglycerine aus Destillationsrückständen mit einem Lösungsmittel wie Dioxan zu extrahieren und nach einer Ausführungsform durch stufenweises Abkühlen einer heißen Lösung des Rückstandes in diesem Lösungsmittel eine fraktionierte Trennung durchzuführen. Eine derartige Trennung führt jedoch naturgemäß nicht zu einer sauberen Trennung der Polyglyceringemische in die einzelnen Polyglycerine.

Weiterhin ist aus der DE-OS 21 33 281 ein Verfahren

zur Herstellung von reinen Polyglycerinen durch Reinigung eines rohen Polyglycerinproduktes, erhalten durch Umsetzung von Glycerin bei hoher Temperatur in Gegenwart eines alkalischen Katalysators bekannt, indem man eine Aufschlammung eines Filterhilfsmittels und einer wäßrigen Lösung des rohen Polyglycerins herstellt, die feste und flüssige Phase der Aufschlammung trennt und die flüssige Phase nacheinander durch einen Anionen- und Kationenaustauscherharz führt. Eine derartige Reinigung führt jedoch infolge Verstopfung zu Schwierigkeiten im Betrieb und führt weiterhin nicht zu einer gleichzeitigen Trennung der einzelnen Polyglycerine.

In der Literaturstelle Journal of American Chemical Society, 69, Seiten 2655 - 57 (1947) wird die Identifizierung von Polyglyceringemischen durch Umsetzung derselben mit Aceton unter Bildung der Acetale bzw. Isopropylidenderivate, Trennung der letzteren durch fraktionierte Destillation sowie deren saure Hydrolyse zu den einzelnen Polyglycerinen beschrieben. Bei der genannten Umsetzung bildet sich jedoch Wasser, das mit einem wasserentziehenden Mittel wie Natriumsulfat gebunden werden muß. Darüber hinaus ist das beschriebene Trennverfahren mit dem Nachteil behaftet, daß es nur zu geringen Ausbeuten an den Diisopropylidenderivaten führt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, diese Nachteile zu vermeiden und ein Verfahren zur Trennung und Reinigung von Polyglycerinen oder polyglycerinhaltigen Rückständen zur Verfügung zu stellen, mit dessen Hilfe eine möglichst vollständige Reinigung und Trennung in die einzelnen Polyglycerine erzielt werden kann, das gleichzeitig umweltschonend ist.

Die Lösung der gestellten Aufgabe besteht erfindungsgemäß darin, daß man die Polyglycerine oder polyglycerinhaltigen Rückstände in Gegenwart eines sauren Katalysators mit einem Acetal oder Ketal bei erhöhter Temperatur bei Normaldruck oder Unterdruck zu den entsprechenden cyclischen Acetalen oder Ketalen umsetzt, das Reaktionsgemisch in die einzelnen cyclischen Acetale oder Ketale destillativ auftrennt und die Einzelkomponenten in Anwesenheit eines sauren Katalysators oder sauren Kationenaustauschers in die entsprechenden reinen Polyglycerine spaltet.

Zwar ist aus der DE-AS 11 53 007 bereits bekannt, reines Pentaerythrit und dessen Oligomere aus ihren bei der Herstellung anfallenden Mutterlaugen durch Bildung von in Wasser unlöslichen Acetalen oder Ketalen durch Umsetzung des Pentaerythrit mit einem Aldehyd oder Keton und Zersetzung derselben zu gewinnen. Dieses

Verfahren versagt jedoch bei Polyglycerinen oder polyglycerinhaltigen Rückständen, da hierbei wasserlösliche Acetale oder Ketale entstehen.

Erfindungsgemäß wird daher die Umsetzung der Polyglycerine oder polyglycerinhaltigen Rückstände in Gegenwart des sauren Katalysators direkt mit einem Ketal oder Acetal, vorzugsweise einem Dialkoxypropan, zu den entsprechenden cyclischen Ketalen oder Acetalen durchgeführt, wobei kein Wasser, sondern ein Alkohol gebildet wird, der bei der Reaktion kontinuierlich als Azeotrop mit überschüssigem Acetal oder Ketal abdestilliert wird. Somit entfällt beim erfindungsgemäßen Verfahren der sonst notwendige Einsatz wasserentziehender Mittel, beispielsweise Na_2SO_4 , welche nur unter Energieaufwand regenerierbar sind. Das anzuwendende Gewichtsverhältnis der Polyglycerine oder polyglycerinhaltigen Rückstände (Gesamtgewicht) zum Acetal beträgt dabei 1 : 1,5 bis 1 : 4, vorzugsweise 1 : 1,7 bis 1 : 2,5 und die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen von 20 - 90 °C, vorzugsweise 50 - 70 °C. Bei Temperaturen von 20 - 70 °C erfolgt die Umsetzung bei Unterdruck, von 70 - 90 °C bei Normaldruck.

Als saure Katalysatoren werden bei der Bildung der cyclischen Acetale oder Ketale anorganische Säuren,

Lewissäuren, höher siedende organische Säuren oder Sulfonsäuren, vorzugsweise Perchlorsäure, in Mengen von 0,005 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Polyglycerin oder polyglycerinhaltiger Rückstand, verwendet. Als Sulfonsäuren sind u.a. p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Ethansulfonsäure und Methansulfonsäure geeignet.

Die Umsetzung der Polyglycerine oder polyglycerinhaltigen Rückstände mit dem Acetal oder Ketal erfolgt ohne zusätzliches Lösungsmittel. Nach einer Ausführungsform erfolgt die Umsetzung unter zeitweisem Ersatz des überschüssigen Acetals oder Ketals durch ein inertes polares Lösungsmittel.

Als inerte polare Lösungsmittel werden u. a. Dioxan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Dimethoxyäthan, vorzugsweise Dimethylformamid verwendet.

Es hat sich gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren dann vorteilhaft durchgeführt werden kann, wenn als Ketal 2,2-Dimethoxypropan zum Einsatz gelangt. In diesem Fall entsteht nämlich bei der Reaktion mit Polyglycerin oder polyglycerinhaltigem Rückstand Methanol, das sich besonders leicht während der Reaktion als Azeotrop mit 2,2-Dimethoxypropan von den cycli-

schen Ketalen abdestillieren läßt.

Beispiel

1,000 kg eines Polyglyceringemisches aus 38,7 % Diglycerin, 34,4 % Triglycerin, 19,7 % Tetraglycerin sowie Rest höhere Oligoglycerine wurde mit $\frac{2}{3}$ der erforderlichen Menge an 2,2-Dimethoxypropan (1,2 kg) versetzt und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 60 - 65 °C erwärmt. Nach Zugabe von 0,2 Gew.-% (2,0 g) p-Toluolsulfonsäure als saurer Katalysator wurde bei einem Druck von ca. 400 - 600 mbar das entstehende Methanol als Azeotrop mit 2,2-Dimethoxypropan destillativ entfernt. Anschließend wurde das restliche 2,2-Dimethoxypropan (0,8 kg) zugegeben und wie vorher das Azeotrop abdestilliert. Nach ca. 3 h Gesamtreaktionszeit ließen sich dünn-schichtchromatographisch (Kieselgelfolie; Chloroform/Methanol, 9 : 1) keine Ausgangsprodukte mehr nachweisen.

Die saure Reaktionslösung wurde mit festem Natriumcarbonat neutralisiert, durch Filtration geklärt und das restliche Azeotrop sowie überschüssiges 2,2-Dimethoxypropan im Vakuum abgedampft.

Der erhaltene Rückstand, der hauptsächlich aus dem Gemisch der Diisopropylidenderivate der drei Polyglycerine besteht, wurde durch fraktionierte Destillation

unter einem Druck von 0,5 mbar in die drei Komponenten Diisopropylidendiglycerin (0,540 kg \approx 97 % d. Th.), Diisopropylidentriglycerin (0,417 kg \approx 91 % d. Th.) und Diisopropylidentetraglycerin (0,230 kg \approx 93 % d. Th.) sowie einen Rückstand aufgetrennt.

Diese einzelnen Diisopropylidenderivate wurden durch Säurekatalyse in wäßrigem Medium in die entsprechenden Polyglycerine überführt, die aus diesem Medium nach Entfernung der Säure und des Wassers in hoher Ausbeute und Reinheit gewonnen wurden (0,363 kg Diglycerin \approx 99 % d. Th.; 0,312 kg Triglycerin \approx 99 % d. Th.; 0,183 kg Tetraglycerin \approx 99 % d. Th.).

Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren als Kreislaufverfahren durchführen, wie an nachfolgendem Beispiel erläutert wird.

Die bei der synthetischen Glycerinherstellung anfallenden Polyglycerine oder polyglycerinhaltige Rückstände werden in Gegenwart eines sauren Katalysators (p-Toluolsulfonsäure, 0,2 Gew.-%) bei erhöhter Temperatur und Unterdruck (50 - 70 °C, 300 - 700 mbar) mit 2,2-Dimethoxypropan (Mengenverhältnis : 1,7 kg pro kg Polyglycerin) umgesetzt und der entstandene Alkohol (Methanol) während der Reaktion als Azeotrop mit über-

schüssigem 2,2-Dimethoxypropan sowie ggf. eingesetztem inertem polarem Lösungsmittel destillativ entfernt. Nach Neutralisation des sauren Katalysators mit einer Base (z. B. festes Natriumcarbonat) und Abfiltration der nicht löslichen Bestandteile wird das erhaltene Reaktionsgemisch in die einzelnen cyclischen Ketale destillativ aufgetrennt und die Einzelkomponenten der cyclischen Ketale in Anwesenheit eines sauren Kationenaustauschers, z. B. auf der Basis eines sulfonierten Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisates, im wäßrigen Medium in die entsprechenden reinen Polyglycerine wie Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin oder Pentaglycerin sowie Aceton gespalten. Das Azeotrop aus Methanol und 2,2-Dimethoxypropan wird durch Behandeln mit Alkali und Destillation in 2,2-Dimethoxypropan und Methanol getrennt und sowohl Aceton und Methanol - unter an sich bekannter Bildung des 2,2-Dimethoxypropan in einem sauren Kationenaustauscher - als auch das rückgewonnene 2,2-Dimethoxypropan werden in das Verfahren zurückgeführt.

Das aus Methanol und nicht umgesetztem Ketal (2,2-Dimethoxypropan) bestehende Azeotrop (Kp ca. 61 - 62 °C) läßt sich leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen. Durch Behandlung mit ca 15 %iger NaOH wird das Azeotrop in seine Bestandteile (Ketal und Methanol) zer-

legt, wobei Methanol in die wäßrige Phase übergeht und das 2,2-Dimethoxypropan eine eigenständige Phase bildet. Aus der Natronlauge läßt sich der Alkohol destillativ zurückgewinnen, wobei die Natronlauge von neuem eingesetzt wird. Alternativ kann das Azeotrop auch durch direkte Einspeisung in eine Destillationskolonne in die beiden Bestandteile zerlegt werden. Bei der sauer katalysierten Spaltung der cyclischen Ketale entsteht neben den reinen Polyglycerinen Aceton, das zusammen mit dem rückgewonnenen Methanol zum 2,2-Dimethoxypropan in bekannter Weise in einem sauren Kationenaustauscher umgesetzt wird, das wieder zur Reaktion mit dem Polyglycerin oder mit dem polyglycerinhaltenen Rückstand gebracht wird.

Die in nahezu quantitativer Ausbeute als Zwischenprodukte bei der Reinigung der Polyglycerine oder polyglycerinhaltenen Rückstände mit Hilfe des beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt als Ketal eingesetzten 2,2-Dimethoxypropans erhaltene cyclischen Ketale sind:

Diisopropylidendiglycerin	88 °C/ 0,3 mbar
Diisopropylidentriglycerin	157 - 158 °C/ 0,5 mbar
Diisopropylidentetraglycerin	220 - 225 °C/ 0,5 mbar
Diisopropylidenpentaglycerin	270 °C/ 0,5 mbar

Aus diesen cyclischen Ketalen lassen sich durch saure Spaltung die entsprechenden Polyglycerine Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin und Pentaglycerin in hoher Ausbeute sowie in hoher Reinheit erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich somit durch eine fast vollständige Überführung der Polyglycerine in ihre cyclischen Acetale oder Ketale bzw. Diisopropylidenderivate, leichte destillative Trennung derselben sowie nahezu verlustfreie Rückgewinnung der reinen Polyglycerine aus. Ebenso entfällt bei diesem Verfahren eine Belastung der Umwelt durch Salzfrachten.

Darüber hinaus stellt das erfindungsgemäße Kreislaufverfahren ebenfalls einen umweltfreundlichen Reaktionsablauf dar, indem die Nebenprodukte Methanol und Aceton in den Prozeß zurückgeführt werden.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren in hoher Ausbeute und in reiner Form erhaltenen Diisopropylidenderivate, insbesondere von Triglycerin und Tetraglycerin, eignen sich in hervorragender Weise als Bausteine in weiterführenden Synthesen, da die reduzierte OH-Funktionalität zu Produkten mit definierter Struktur und Zusammensetzung führt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Trennung und Reinigung von Polyglycerinen oder polyglycerinhaltigen Rückständen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyglycerine oder polyglycerinhaltigen Rückstände in Gegenwart eines sauren Katalysators mit einem Acetal oder Ketal bei erhöhter Temperatur bei Normaldruck oder Unterdruck zu den entsprechenden cyclischen Acetalen oder Ketalen umsetzt, das Reaktionsgemisch in die einzelnen cyclischen Acetale oder Ketale destillativ auftrennt und die Einzelkomponenten in Anwesenheit eines sauren Katalysators oder sauren Kationenaustauschers in die entsprechenden reinen Polyglycerine spaltet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Polyglycerine oder polyglycerinhaltigen Rückstände (Gesamtgewicht) zum Acetal oder Ketal

1 : 1,5 bis 1 : 4, vorzugsweise

1 : 1,7 bis 1 : 2,5,

beträgt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von

20 - 90 °C, vorzugsweise

50 - 70 °C,

erfolgt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als saure Katalysatoren für die Bildung der cyclischen Acetale oder Ketale anorganische Säuren, Lewissäuren, höher siedende organische Säuren oder Sulfonsäuren, vorzugsweise Perchlorsäure, in Mengen von

0,005 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise

0,05 bis 0,5 Gew.-%,

bezogen auf eingesetztes Polyglycerin oder polyglycerinhaltigen Rückstand, verwendet werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des zur Umsetzung mit dem Polyglycerin oder polyglycerinhaltigen Rückstand verwendeten überschüssigen Acetals oder Ketals durch ein inertes polares Lösungsmittel

mittel ersetzt ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes polares Lösungsmittel Dioxan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Dimethoxyäthan, vorzugsweise Dimethylformamid, verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Ketal ein Dialkoxypropan mit $-OCH_3$ bis $-OC_3H_7$ als Alkoxygruppen, vorzugsweise 2,2-Dimethoxypropan, verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyglycerine oder polyglycerinhaltigen Rückstände in Gegenwart des sauren Katalysators bei erhöhter Temperatur mit 2,2-Dimethoxypropan umsetzt, den entstandenen Alkohol (Methanol) während der Reaktion als Azeotrop mit überschüssigem 2,2-Dimethoxypropan sowie ggf. eingesetztem inertem polarem Lösungsmittel destillativ entfernt, das erhaltene Reaktionsgemisch in die einzelnen cyclischen Ketale destillativ auftrennt, die Einzelkomponenten der cyclischen Ketale in Anwesenheit des sauren Katalysators in die entsprechenden reinen Polyglycerine sowie Aceton spaltet, das Azeotrop aus Methanol und 2,2-Dimethoxypropan durch Behan-

deln mit Alkali und Destillation in 2,2-Dimethoxypropan und Methanol trennt und sowohl Aceton und Methanol - unter Bildung des 2,2-Dimethoxypropans in einem sauren Kationenaustauscher - als auch das rückgewonnene 2,2-Dimethoxypropan in das Verfahren zurückführt.