VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO TECHNOLOGICKÁ FAKULTA CHEMICKÉ TECHNOLOGIE

PŘÍLOHY K HABILITAČNÍ PRÁCI

Syntetický přístup k návrhu chemických procesů

Ing. Jiří Trejbal, PhD.

Praha, Leden 2022

Seznam příloh

- I. Trejbal J.: Optimalizace procesu GRX, úprava technologie, 2014. Realizace: Huntsman Textile Effects, Atotonilquillo, Jalisco, Mexiko.
- II. Trejbal J.: Nová stripovací kolona, úprava technologie, 2010. Realizace: Huntsman Textile Effects, Quingdao, Čína.
- III. Trejbal J.: Linka pro regeneraci rozpouštědel, Ověřená technologie, 2019.Realizace: Huntsman Textile Effects, Atotonilquillo, Jalisco, Mexiko.
- IV. Trejbal J.: Návrh nové linky pro zpracování acetonu, Ověřená technologie, 2015.
 Realizace: VÚAB Roztoky, ČR.
- V. Trejbal J.: Návrh poloprovozní jednotky pro katalytickou mokrou oxidaci,
 Ověřená technologie, 2020. Realizace: Synthomer Sokolov, ČR
- VI. Trejbal J., Pašek J., Petrisko M., Maršolek P.: Způsob výroby 1,4diazabicyklo[2.2.2]oktanu z ethylendiaminu, CZ 300798, (2005).
- VII. Trejbal J.: Návrh linky pro solidifikaci odpadních vod. Ověřená technologie, 2011
 Realizace: Huntsman Textile Effects, Atotonilquillo, Jalisco, Mexiko.
- VIII. Trejbal J.: Návrh nové linky pro zpracování sulfidových louhů metodou mokré oxidace, Ověřená technologie, 2021. Realizace: Unipetrol Litvínov, ČR.
- IX. Trejbal J., Zapletal M.: Method of isolation of polyhydroxyaikanoates from biomass fermented by microorganisms producing polyhydroxyaikanoates and/or from biomass containing at least one crop-plant producing polyhydroxyaikanoates, WO2015185024 (A1) (2017)
- X. Sommer T., Zapletal M., Trejbal J., Measurements and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Cyclohexanol + Water + Cyclohexyl Formate at 298.2-338.2 K, J. Chem. Eng. Data, 64, 3, 1195 (2019).
- XI. Sommer T., Zapletal M., Trejbal J.: Measurements and Correlation of Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Binary Systems of Cyclohexanol + Cyclohexyl Formate and Cyclopentanol + Cyclopentyl Formate under Various Pressures, J. Chem. Eng. Data, 65, 5, 2291 (2020).
- XII. Trejbal J.: Rekonstrukce benzenové kolony, Ověřená technologie, 2015.
 Realizace: DEZA a.s., ČR.
- XIII. Trejbal J., Zapletal M.: Rekonstrukce kolony azeotropického čištění benzenu, Ověřená technologie, 2017. Realizace: DEZA a.s., ČR.

- XIV. Trejbal J.: Systém s recirkulací plynu pro kontinuální vedení reakcí mezi kapalinou a plynem ve věžovém reaktoru, CZ23770U1 (2018).
- XV. Trejbal J., Zapletal M.: Výroba kyanurfluridu, Ověřená technologie, 2012.Realizace: Huntsman Textile Effects, Mahachai, Thajsko.

Příloha I.

Trejbal J.: Optimalizace procesu GRX, úprava technologie, 2014. Realizace: Huntsman Textile Effects, Atotonilquillo, Jalisco, Mexiko.

Projekt:	Optimalizace procesu GRX, úprava technologie
Autor:	Trejbal J.
Rok:	2014
Realizace:	Huntsman Textile Effects, Atotonilquillo, Jalisco, Mexiko.
Kapacita:	400 tun/rok

Popis:

GRX je obchodní označení modrého textilního barviva, které se získává reakcí anilinu s dihydroxy-dinitro-antrachinonem. Reakce probíhá v prostředí toluenu a výsledkem je směs dvou isomerů dihydroxy-nitro-anilin-antrachinonů (asi 70 %) a dále jsou přítomny dihydroxynitro-dianilin-antrachinony a další látky. Výsledný produkt se následně sráží methanolem. Cílem projektu bylo optimalizovat syntézu s ohledem na zvýšení výtěžku a kvality produktu, která je definována především přítomností karcinogenního amino-azo-benzenu. Pro syntézu bylo navrženo nové rozpouštědlo a jiný postup a řízení procesu. Dále byla navržena kontinuální linka pro zpracování matečného roztoku a regeneraci rozpouštědel.



Příloha II.

Trejbal J.: Nová stripovací kolona, úprava technologie, 2010. Realizace: Huntsman Textile Effects, Quingdao, Čína.

Projekt:	Nová stripovací kolona, úprava technologie
Autor:	Trejbal J.
Rok:	2010
Realizace:	Huntsman Textile Effects, Quingdao, Čína.
Kapacita:	300 l/h

Popis:

Odpadní voda z proplachu pevného produktu na filtru s obsahem 6 % methanolu a 5 % pyridinu se vedla na stripovací kolonu, kde se získal destilát s obsahem 50 % vody, který se bez dalšího zpracování posílal na spálení. Následně byla navržena a postavena nová rektifikační kolona, která umožňuje na hlavě získávat bezvodý methanol a zároveň je bočním odtahem v parách získávána 50 % vodný roztok pyridinu, který se následně pomocí NaOH snadno odvodňuje. Zároveň nová kolona vyřešila i ekologický problém, kdy na starém zařízení měla odcházející odpadní voda ještě 100 ppm pyridinu, zatímco nově pod 1 ppm.



Spodek nové stripovací kolony s výměníkem, firma Huntsman, Quingdao, Čína (fotoarchiv autora).





Dec 20th, 2010

Confirmation letter for Dr Jiri Trejbal

Dear Sir/Madam,

We would like to confirmation of Dr Jiri Trejbal's work had good contribution for the industry.

Design of the new stripping column for separation of methanol and pyridine from the waste water. Dr Jiri Trejbal form ICT Prague was the main author of the column design.

The investment cost of the realization was in range 250,000.- to 500,000.- USD. The new column was successfully startup in 2010.

The new column helps us to decrease energy consumption, losses of solvents and improve ecology in the facility.

Yours faithfully,



Huntsman Textile Effects (Qingdao) Co., ltd 亨斯迈纺织染化(青岛)有限公司 86 Xing Long Road Qingdao P.R. China 266031 中国青岛兴隆路 86 号 邮编 266031 Tel: +86 532 83758899 Fax: +86 532 83758866 www.huntsman.com

Příloha III.

Trejbal J.: Linka pro regeneraci rozpouštědel, Ověřená technologie, 2019. Realizace: Huntsman Textile Effects, Atotonilquillo, Jalisco, Mexiko

Projekt:	Linka pro regeneraci rozpouštědel
Autor:	Trejbal J.
Rok:	2019
Realizace:	Huntsman Textile Effects, Atotonilquillo, Jalisco, Mexiko
Kapacita:	300 l/h

Popis:

Projekt byl zaměřen na zpracování matečného roztoku z výroby barviv. Roztok obsahoval 85 % methanolu, 10 % xylenu a 5 % vody a byl dalšího zpracování odvážen na spálení. Pro zpracování tohoto roztoku byla následně navržena soustava extrakční a rektifikační kolony, která umožňuje získat čistý xylen a bezvodý methanol s obsahem asi 1 % xylenu. Odpadem je pouze voda s obsahem organiky pod 1 ppm.



Extrakční a rektifikací kolona, firma Huntsman, Atoto, Mexiko (fotoarchiv autora).



July 21th, 2020

Confirmation Letter for Dr. Jiri Trejbal

Dear: Sir/Madam,

Huntsman Textile Effects Atoto facility confirms that ICT Prague were co-authors of the Methanol Solvent Recovery project. This project consists of the design of one pot simple distillation, one liquid-liquid extraction column and one distillation column. All together conforms a solvent recovery plant with a capacity 7 T/d of waste solvents from the dyes production. The new plant allows to recover methanol from waste streams and improves ecology in the facility. Dr. Jiri Trejbal from ICT Prague was the main author of the plant design. The investment cost of the realization was in range of 1,000,000 USD. The new methanol recovery plant was successfully started in 2019.

Enriching IN/05 through Incovation Enriching IN/05 through Incovation Ing. Néstor Ramírez González Atoto Site Director

TS MEXICO

HUNTSMAN INTERNATIONAL Huntsman International de México S. de R. L. de C. V. Km 43.5 Carretera Guadalajara-Ocotlán, 45930 Atotonilquillo, Jal., México Tel: 376 73706 50 Fax: 376 73711 60 www.huntsman.com

RFC: HIM 940912-5M0

Příloha IV.

Trejbal J.: Návrh nové linky pro zpracování acetonu, Ověřená technologie, 2015. Realizace: VÚAB Roztoky, ČR.

Projekt:	Návrh nové linky pro zpracování acetonu
Autor:	Trejbal J.
Rok:	2015
Realizace:	VÚAB Pharma, Roztoky u Prahy.
Kapacita:	50 l/h

Popis:

Společnost VUAB Pharma zadala k řešení problém regenerace acetonu z proplachu filtračního koláče při výrobě Nystatinu. Proplach obsahoval 55 % acetonu, 25 % methanolu, 2 % butanolu a zbytek vody, přičemž tento proud tvořil odpad ke spálení v množství 250 tun ročně. Byla provedena důkladná analýza proplachů a dále pak také modelové vsádkové rektifikace, aby bylo možné pozorovat případnou tvorbu pevných úsad nebo pěnění směsi. Se znalostmi z experimentálních testů a s ohledem na chování látek, kdy aceton tvoří s methanolem azeotrop s minimem bodu varu, byla navržena rektifikační kolona pro extraktivní destilaci pomocí vody. Nové zařízení umožňuje regenaraci acetonu, který obsahuje maximálně 1 % methanolu a vody, přičemž patní proud obsahuje pod 10 ppm acetonu.

Regenarace acetonu





VUAB Pharma a.s., Vitavská 53, 252 63 Roztoky tel.: +420 220 394 504, fax: +420 220 911 036, Česká republik a e-mail: office@uab.cz, www.vuab.cz IČ 63078180, DIČ CZ63078180, CR Zapsaná u Městského soudu v Praze oddil B vložka č. 3036, ČSCB a.s. - pobočka Praha, č.ú. 117315663/ 0300 Inspected by FDA, Certified by State Institute for Drug Control, EDCM certificate holder

Potvrzení o spolupráci

Rekonstrukce kolony pro regeneraci acetonu

Vážení,

tímto dopisem potvrzujeme, že *Ing. Jiří Trejbal, Ph.D.*, pracovník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, je autorem finálního návrhu na rekonstrukci kolony pro regeneraci acetonu, která je realizována ve VUAB Pharma a.s. Navržený koncept vedl k realizaci regenerace použitého acetonu.

S pozdravem

Ing. Jan Mengler, CSc. Předseda představenstva VUAB Pharma a.s.

SAFICHEM group

Příloha V.

Trejbal J.: Návrh poloprovozní jednotky pro katalytickou mokrou oxidaci, Ověřená technologie, 2020. Realizace: Synthomer Sokolov, ČR

Projekt:	Návrh poloprovozní jednotky pro katalytickou mokrou oxidaci
Autor:	Trejbal J.
Rok:	2020
Realizace:	Synthomer Sokolov.
Kapacita:	10 l/h
Popis:	

Mokrá oxidace je metoda likvidace odpadních vod, které z důvodu velkého zatížení (vysoké CHSK), nebo z důvodu toxicity nemohou být zpracovány na čistírně. Obě podmínky splňuje odpadní voda z výroby akrylátů společnosti Synthomer v Sokolově. Mokrá oxidace probíhá při teplotě nad 220 °C a tlaku 5 MPa v prostředí čistého kyslíku. Nejprve byl po důkladné rozvaze proveden experimentální výzkum v laboratoři, který zahrnoval vývoj nového katalyzátoru. Stabilita katalyzátoru byla následně ověřena na kontinuální pilotní jednotce s kapacitou 10 l/h, která byla za tímto účelem navržena. Testováním na provozních vodách probíhalo po dobu několika tisíc hodin.



Poloprovozní jednotka mokré oxidace (fotoarchiv autora)



VŠCHT Praha Ústav organické technologie Ing. Jiří Trejbal, PhD. Technická 5 166 28 Praha 6 – Dejvice

V Praze, 15. 12. 2020

Vyřizuje: Ing. Milan Jakeš

Značka: 22200271

Věc: Potvrzení o spolupráci

Vážení,

tímto dopisem potvrzujeme, že Ing. Jiří Trejbal, PhD. z Vysoké školy chemicko technologické v Praze je autor návrhu pilotní katalytické jednotky mokré oxidace. Pilotní jednotka byla realizována v rámci Dotace programu TRIO s ev. č. FV40430. Uvedený spolupracoval dále na projektování, zprovoznění a testování pilotní jednotky. Účelem jednotky je získání dat od konkrétního zákazníka pro návrh průmyslové jednotky.

S pozdravem

Ing. Milan Jakeš jednatel U Průhonu 22/466, 170 00 Praha 7

PřílohaVI.

Trejbal J., Pašek J., Petrisko M., Maršolek P.: Způsob výroby 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z ethylendiaminu, CZ 300798, (2005).

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19) ČESKÁ REPUBLIKA	(22) Přihlášeno: 30.12.2005 (40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: (Věstník č. 28/2007)	11.07.2007	(13) Druh dokumen (51) Int. CL.: <i>C07D 453/02</i> <i>C07D 487/08</i> <i>C07D 471/08</i>	tu: A3 (2006.01) (2006.01) (2006.01)
ÚŘAD PRUMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ				

(21) Číslo dokumentu:

2005-829

(71) Přihlašovatel:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, CZ

BorsodChem MCHZ s. r. o., Ostrava, CZ

(72) Puvodee:

Trejbal Jiří Ing., Kralupy nad Vltavou, CZ Pašek Josef Prof. Ing. DrSc., Praha, CZ Petrisko Miroslav Ing. CSc., Klatovy, CZ Maršolek Petr Ing., Ostrava, CZ

(74) Zástupce:

ROTT, RŮŽIČKA & GUTTMANN Patentová, známková a advokátní kancelář, Ing. Václav Krmenčík, Nad Štolou 12, Praha 7, 17000

(54) Název přiblášky vynálezu:

Způsob výroby 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu z ethylendiaminu

(57) Anotace:

Způsob výroby 1.4-diazabieyklo[2.2,2]oktanu z ethylendiaminu, spočívající v deaminaci a cyklizaci ethylenaminu v plynné ťázi v přítomnosti heterogenního zeolitového katalyzátoru krystalické struktury ZSM-5 s molárním poměrem Si/Al od 12 do 400, přičemž heterogenní zeolitový katalyzátor krystalické struktury ZSM-5 má velikost krystalů menší než 0.5 µm, kdy způsob se provádí při teplotě 300 až 400 °C, tlaku od 0.05 MPa do 0.5 MPa v přítomnosti vody, kde výsledná reakční směs zbavená amoniaku se dále rektifikací na frakci vodnou, frakci piperazinovou, frakci surového 1.4-diazabicyklo[2.2,2]oktanu, kdy piperazinová frakce obsahující ethylendiamin, piperazin, 1.4diazabieyklo[2.2,2]oktan, morfolin, 1-methylpiperazin, 2methylpiperazin a 1-ethylpiperazin se vrací zpět do reakční zóny.

CZ 2005 - 829 A3

Způsob výroby 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu z ethylendiaminu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu, známého na trhu pod obchodním názvem DABCO ®, jinak nazývaného triethylendiamin (TEDA) z ethylendiaminu (EDA). 1,4-Diazabicyklo[2,2,2]oktan se používá jako bazický katalyzátor pro reakce diizokyanátů s polyoly na polyurethany.

Dosavadní stav techniky

Ve stavu techniky, zejména v patentové literatuře je popisována příprava 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanu katalytickou deaminací, resp. dehydratací různých výchozích látek za přítomnosti kyselých heterogenních katalyzátorů v plynné fázi při teplotě 250 až 450 °C. Jako vhodné výchozí látky jsou popisovány:

N-(2-aminoethyl)piperazin	(AEPIP)
N-(2-hydroxyethyl)piperazin	(HEPIP)
N,N'-bis(2-hydroxyethyl)piperazin	(BHEPIP)
Ethylendiamin	(EDA)
Diethylentriamin	(DETA)
Ethanolamin	(EA)
Piperazin	(PIP)

Je-li výchozí nejjednodušší sloučeninou z výše uvedených ethylendiamin, vznikne 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktan sledem čtyř reakcí dle schéma 1:



Všechny čtyři reakce mají stejný mechanismus a mohou být katalyzovány kyselými katalyzátory. Každý z výše uvedených meziproduktů může ovšem reagovat jiným

1

2001 - Fary

mechanismem na nežádoucí produkty, a proto je selektivita procesu závislá na vlastnostech použitého katalyzátoru.

V patentu US 3 285 920 je chráněn postup, ve kterém se ethanolamin nebo ethylendiamin konvertují nejprve reduktivní aminací na niklovém katalyzátoru na směs obsahující PIP a AEPIP, která se pak rektifikací rozdělí a izolovaný koncentrát AEPIP, vroucí v rozmezí teplot 180 až 250 °C, je pak konvertován na kyselém katalyzátoru na 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktan. Podle tohoto patentu se reduktivní aminace provádí při relativně nízké teplotě kolem 200 °C a poskytuje tak PIP a AEPIP ve větším výtěžku než vysokoteplotní proces (při teplotách 300 až 400 °C) na kyselých katalyzátorech. Jako kyselé katalyzátory jsou použity fosforečnany nebo alumosilikáty a s dosaženým výtěžkem 25 % 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu a 12 % PIP.

Je běžně ze stavu techniky známé, že vychází-li se z jakékoliv suroviny, obsahuje reakční směs kromě 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu i meziprodukty, které lze izolovat rektifikací a vhodné frakce, které obsahují látky konvertovatelné na 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktan jako je EDA, PIP, AEPIP aj., lze vracet zpět do procesu, čímž se zvýší výtěžek 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu na původní surovinu, jak uvádí např. patent US 2 937 176.

Velká pozornost byla věnována selektivitě kyselých katalyzátorů a většina dokumentů stavu techniky se zabývá právě touto otázkou. V 50. a 60. letech minulého století byly patentovány Al₂O₃ a amorfní alumosilikáty, avšak tyto katalyzátory poskytují velmi nízkou selektivitu na 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan, například při použití AEPIP jako výchozí látky 10 až 40 %. Dokumenty EP 0 069 322 a EP 0 111 928 jsou zaměřeny na katalyzátory na bázi hydrogenfosforečnanů a difosforečnanů kovů, jejichž selektivita je ve srovnání s alumosilikáty podstatně větší. V příkladu provedení dokumentu EP 0 111 928 je popisována dehydratace HEPIP na katalyzátoru hydrogenfosforečnanu strontnatém (SrHPO₄) se selektivitou na 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan až 80 %. Po objevení zeolitů pentasilové struktury se další pozornost věnovala převážně jim.

Dokument DE 2 434 913 popisuje užití zeolitů pro syntézu 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanu z různých surovin jako je AEPIP, PIP nebo EDA. Jako katalyzátory jsou uvedeny zeolity A, X a Y, které mohou mít jako kation H⁺, NH₄⁺, alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin.

Dokument EP 0 158 319 uvádí přípravu 1-azabicyklo[2,2,2]oktanu a 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanů z necyklických a heterocyklických aminů v přítomnosti vysokosilikátového zeolitového katalyzátoru.

2

V dokumentu EP 0 290 862 je uveden postup přípravy 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu a alkyl1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu z aminoethyl a hydroxyethyl derivátů piperazinu. Katalyzátorem je zeolit připravený v přítomnosti hexamethylendiaminu, diaminopropanu nebo triethylentetraaminu, přičemž pro syntézu zeolitu nebyla použita alkálie.

Dokumenty EP 0 313 753 a EP 0 312 734 popisují proces přípravy směsi PIP a 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanu reakcí ethanolaminu a/nebo ethylendiaminu v přítomnosti zeolitového katalyzátoru pentasilového typu. Reakce probíhá v plynné fázi při teplotě 280 až 380 °C a LHSV (liquid hourly space velocity) od 0,1 do 10 h⁻¹ a absolutním tlaku 0,01 až 1 MPa. Dále je uvedeno, že vstupní látku lze ředit rozpouštědlem, například vodou. Je dosahováno výtěžku maximálně 46 %.

Podle dokumentu EP 0 382 055 je směs EDA a PIP, kde PIP je obsažen od 0 do 200 mol. %, konvertována na 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan použitím aluminosilikátu, borosilikátu a galliumsilikátu v kapalné nebo plynné fázi. Reakční podmínky pro kapalnou fázi jsou 100 až 300 °C, tlak 0,1 MPa až 0,5 MPa a WHSV (weight hourly space velocity) 1 až 10 h⁻¹. V případě plynné fáze jsou teploty od 200 do 400 °C, tlak 0,05 MPa až 0,5 MPa a WHSV 1 až 10 h⁻¹. Doporučuje se použití vody jako ředidla. Takto je možno dosáhnout výtěžku 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanu až 70 %. Po tvarování katalyzátoru je doporučeno jeho opracování vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové a následná kalcinace při teplotě 400 až 500 °C.

Dokument EP 0 423 526 chrání přípravu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu a PIP z EDA na zeolitu pentasilové struktury s redukovanou aciditou. Toho je dosahováno iontovou výměnou nejméně 50 % všech vyměnitelných míst alkalickým kovem, nebo výměnou hliníku ve struktuře zeolitu železem. Reakce probíhá při teplotě 300 až 400 °C, WHSV 0,03 až 2 h⁻¹ za použití směsi s poměrem EDA/voda od 2 do 25 mol. Výtěžek 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanu je uváděn kolem 65 %.

Patent US 4 966 969 popisuje postup výroby 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu z vhodných surovin jako je ethanolamin, EDA, PIP a jeho deriváty na zeolitech pentasilového typu které mají poměr SiO_2/Al_2O_3 větší než 12 a jsou kalcinovány při teplotě 400 až 600 °C. Reakční teplota je 100 až 500 °C a tlak 0,3 MPa.

Patent US 5 041 548, uvádí výrobu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu z vhodných surovin jako je ethanolamin, EDA, PIP a jeho deriváty na zeolitech pentasilového typu, které byly připraveny v přítomnosti organického templátu jako jsou tetraalkylammoniové sloučeniny. Při reakční teplotě 400 °C bylo při použití směsi EDA/voda dosaženo výtěžku 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu 45 %. Pokud byly použity zeolity, které byly připraveny bez templátu, výtěžky byly nižší.

3

Další dokument RU 2 071 475 doporučuje pro zvýšení výtěžku 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanu, který je syntetizován z ethanolaminu, opracovat zeolit pentasilového typu komplexotvorným činidlem, čím dochází k částečnému odstranění hliníku a úpravě kyselosti.

Dokument EP 0 831 096 popisuje přípravu zeolitového katalyzátoru ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 160) opracováním silnou zásadou a následnou iontovou výměnou NH₄NO₃ na aktivní formu (SiO₂/Al₂O₃ = 153). Bylo zjištěno, že takto upravený zeolit poskytuje výtěžek 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu 56 % oproti neupravenému zeolitu, kde je výtěžek 23 %. Katalyzátor byl stabilní a nebyla pozorována významná dezaktivace. Autoři uvádějí, že zlepšení vlastností katalyzátoru je způsobeno odstraněním aktivních center na povrchu krystalů.

Dokument EP 0 842 936 chrání přípravu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu na zeolitu ZSM-5, který byl opracován dealuminačním činidlem, jako je například kyselina šťavelová, což má za následek pasivaci vnějšího povrchu. Takto lze dosáhnout zvýšení výtěžku na 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan až o 30 % oproti neopracovanému zeolitu.

Podle dokumentu EP 0 952 152 lze zvýšit výtěžek 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu opracováním zeolitu ZSM-5 látkami obsahujícími křemík. V příkladu je uvedeno opracování zeolitu (H-ZSM-5, SiO₂/Al₂O₃ = 90) ethanolovým roztokem tetraethylsilanu a následnou kalcinací. Dle tohoto dokumentu se výtěžek 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu a PIP ze směsi EDA/voda reagující při teplotě 340 °C zvýšil na 89 % oproti 81 % při použití původního zeolitu.

Dokument EP 0 842 935 popisuje dvoustupňový proces, kdy v prvním kroku vzniká z výchozích surovin na katalyzátoru směs 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu a PIP a v dalším se přidá vhodná látka, například EDA a tato směs se vede na další katalyzátor, kde se konvertuje přednostně PIP. Takto lze minimalizovat množství PIP, které je nutné recyklovat.

Patent EP 1 041 073 popisuje přípravu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu a PIP z látek obsahujících aminoethyl skupinu na krystalickém alumosilikátu s molárním poměrem SiO₂/Al₂O₃ větším než 12. Katalyzátor je kalcinován při teplotě 500 až 950 °C a následně opracován roztokem anorganické kyseliny při teplotě 50 až 80 °C po dobu 3 až 50 hodin.

Dokument RU 2 114 849 (1998) chrání přípravu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu na zeolitu pentasilové struktury s poměrem SiO_2/Al_2O_3 40 až 300. Katalyzátor je opracován komplexotvorným činidlem jako je kyselina šťavelová nebo sulfosalicylová kyselina. Jako vhodná surovina je uváděna směs ethanolaminu, EDA a PIP.

4

Patent CZ 287 431 chrání přípravu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu na zeolitu ZSM-5, přičemž jsou použity dvě reakční zóny, kdy v první reaguje v kapalné fázi EDA a vratná piperazinová frakce s ethylenoxidem a takto vzniklá směs je vedena na katalyzátor, kde dochází k tvorbě 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu. Reakční směs se dělí rektifikací na frakci vodnou, frakci surového 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu a vratnou piperazinovou frakci, která se vrací do procesu ethoxylace. Výtěžek 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu je 46 %.

Zveřejněná mezinárodní přihláška WO 01/02404 popisuje přípravu 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanu na katalyzátoru ZSM-5, který má molární poměr Si/Al od 100 do 700, přičemž nejméně část zeolitu obsahuje H^+ nebo NH_4^+ kationty. Surovinu tvoří směs, která obsahuje 5 až 80 % EDA a 2 až 60 % vody a reakce probíhá při teplotě 290 až 400 °C.

Dokument EP 1 192.993 chrání přípravu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu na katalyzátoru ZSM-5, který má molární poměr SiO₂/Al₂O₃ větší než 12, kdy je jako pojivo použit silikagel s vhodnou velikostí částic, přičemž obsah zeolitu ve výsledném katalyzátoru je od 30 do 95 % hmotn.

Dokument EP 1 215 211 chrání přípravu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu na zeolitovém katalyzátoru, který obsahuje kovy v oxidačním stupni II, III a IV. Jako kovy jsou jmenovány především Al, Ti, B, Fe a Co. V příkladu je uveden experiment na katalyzátoru TS-1 $(SiO_2/TiO_2 = 40)$, který byl před extrudací propláchnut 5M HCl. Z výchozí směsi (35 % EDA, 15 % PIP, 50 % voda) bylo dosaženo při teplotě 345 °C selektivity na 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan 95 %, počítáno na ethylenovou jednotku vstupního EDA a PIP.

Dokument EP 1 406 904 popisuje přípravu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu z piperazinu, který je kontaktován při teplotě 330 až 400 °C se zeolitovým katalyzátorem ZSM-5, který obsahuje bivalentní, trivalentní nebo tetravalentní kovy, přičemž molární poměr Si/kov je včtší než 100. Na tomto katalyzátoru je menší tvorba nežádoucího 2ethylpiperazinu.

Čínský dokument CN 1 354 174 (2002) chrání přípravu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu a PIP z vodného roztoku EDA o koncentraci 20 až 90 % na katalyzátoru ZSM-5, který obsahuje K, Fe, Ni a/nebo Sn při teplotě 280 až 380 °C. Jako pojivo pro katalyzátor je použit Al_2O_3 a před použitím je katalyzátor kalcinován při teplotě 450 °C po dobu 4 hodin.

Dokument EP 1 468 735 uvádí přípravu katalyzátoru pro výrobu 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanu, přičemž je použit zeolit mající poměr SiO₂/Al₂O₃ větší něž 12 který je smíchán se silikagelem s obsahem SiO₂ 5 až 70 %, který má částice velikosti 6 až 60 nm a obsah zeolitu ve výsledném katalyzátoru je 30 až 95 % hmotn. V příkladu je uvedeno že

5

při 100% konverzi AEPIP bylo dosaženo výtěžku 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu 54,5 % a PIP 18 %.

Dosavadní stav techniky lze shrnout následovně:

Pro syntézu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu se jako vhodné suroviny nejvíce používají ethylendiamin (EDA), piperazin (PIP) a N-(2-aminoethyl)piperazin (AEPIP), které ovšem poskytují různý výtěžek 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu. Jako katalyzátory jsou nejčastěji užity zeolity pentasilové struktury s molárním poměrem Si/Al od 12 do 400, které však pro zvýšení výtěžku na 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan musí být podrobeny náročným modifikačním postupům.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody z velké části odstraňuje způsob výroby 1.4diazabicyklo[2,2,2]oktanu z ethylendiaminu, který spočívá v tom, že se ethylendiamin deaminuje a cyklizuje v plynné fázi na heterogenním zeolitovém katalyzátoru krystalické struktury ZSM-5 s molárním poměrem Si/Al od 12 do 400, přičemž se vyznačuje tím, že heterogenní zeolitový katalyzátor krystalické struktury ZSM-5 má velikost krystalů menší než 0,5 µm, přičemž způsob se provádí při teplotě 300 až 400 °C, tlaku od 0,05 MPa do 0,5 MPa a v přítomnosti vody, kde výsledná reakční směs zbavená amoniaku se dále dělí rektifikací na frakci vodnou, frakci piperazinovou, frakci surového 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu, kdy piperazinová frakce obsahující ethylendiamin, piperazin, 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan, morfolin, 1-methylpiperazin, 2-methylpiperazin a 1-ethylpiperazin se vrací zpět do reakční zóny.

Ve stavu techniky a zejména v patentové literatuře je kladen důraz na velikost modulu Si/Al a preferuje se zeolit ZSM-5 s modulem nad 100. Podrobným testováním různých vzorků zeolitů ZSM-5 podle vynálezu bylo s překvapením zjištěno, že velikost krystalů zeolitu má větší vliv na selektivitu vzniku 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu z ethylendiaminu než modul Si/Al. Např. dva vzorky zeolitů se stejným modulem Si/Al = 240 dávají výtěžek 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanu + piperazin první 92 %, druhý 75 %, přičemž první má velikost krystalů 0,2 µm a druhý 4 µm.

Zvláště vhodný zeolit ZSM-5 podle vynálezu má velikost krystalů 0,1 až 0,5 μm. Výhodněji má zeolitový katalyzátor ZSM-5 velikost krystalů menší než 0,2 μm. Zeolit ZSM-5 s malými krystaly je též aktivnější, pro průmyslovou výrobu je však důležitější než aktivita selektivita procesu. Při syntéze 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu vzniká z ethylendiaminu

6

eliminačními reakcemi pravděpodobně přes ethylidenimin několik skupin vedlejších produktů.

První skupinou jsou pyrazin a jeho deriváty jako 2-methylpyrazin, 2-ethylpyrazin, 2,3dimethylpyrazin a výšemolekulární pyraziny. Pyrazin a jeho methyl- a ethylderivát se dají z reakční směsi odstranit rektifikací s vodou, která se do výchozí směsi obvykle přidává a která s pyraziny tvoří azeotropy s minimem teploty varu. Vyšší pyraziny se mohou dostat i do finálního produktu, kterému dávají nepříjemný zápach a vysokovroucí pyraziny jsou součástí destilačního zbytku.

Jiným produktem eliminačních reakcí jsou N- a C-alkylpiperaziny. C-alkyl-piperaziny dále poskytují alkyl-1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan. Methyl-1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan a 2,3-dimethylpiperazin nebo i 2-ethylpiperazin se při rektifikaci dostávají do frakce 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan a oddělují se pak krystalizací. Mohou ovšem znečišťovat finální produkt.

Další skupinou vedlejších produktů jsou neidentifikované výševroucí látky, které tvoří při rektifikaci reakční směsi destilační zbytek.

Eliminačními reakcemi vznikají v malé míře i plynné produkty jako ethylen, ethan a methan.

Podle tohoto vynálezu bylo zjištěno, že se snižujícím se průměrem krystalů ZSM-5 se mění poměr 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan/piperazin ve prospěch 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanu. I když se piperazin jako meziprodukt vrací do katalytického procesu, je pro zpracování reakční směsi výhodný vyšší obsah 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu.

Aniž bychom chtěli vynález omezit určitou teorií, vliv velikosti krystalů zeolitu ZSM-5 na selektivitu přeměny ethylendiaminu na 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan pravděpodobně souvisí s délkou difúzní dráhy molekul v kanálcích zeolitu a také s různým kinetickým řádem kondenzačních a eliminačních reakcí.

Podle vynálezu použitím zcolitu ZSM-5 s velikostí krystalů pod 0,5 µm se dosahuje výtěžek 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu + piperazin i nad 90 %, počítáno na výchozí ethylendiamin. Sníží se tak ve srovnání se zeolity s většími krystaly měrná spotřeba surovin a zjednoduší se čištění produktu. Rektifikací reakční směsi se získá surový 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan s čistotou minimálně 95 %. Krystalizací takové frakce 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu se získá finální produkt o čistotě nejméně 99,9 %, který vůbec nezapáchá po pyrazinech.

Jak je ze stavu techniky známé, zeolity ZSM-5 se připravují hydrotermálním procesem z vodního skla a hlinité soli za přítomnosti organického templátu. Velikost krystalů zeolitu lze

7

ovlivnit podmínkami přípravy, především koncentrací reaktantů. Čím koncentrovanější je výchozí roztok, tím menší jsou krystaly zeolitu. Ze stavu techniky je také znám vliv postupu přípravy zeolitu na jeho strukturu a texturu, který je popsán v monografiích např. J. Weitkamp, L. Puppe: "Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications", Springer-Verlag, Berlin Heidelgerg, 1999 a ve specializovaných článcích např. G. Reding, T. Mäurer, B. Kraushaar-Czarnetzki: "Comparing synthesis routes to nano-crystalline zeolite ZSM-5", Microporous and Mczoporous Materials 57 (2003) 83-92.

Mnoho dokumentů ze stavu techniky popisuje přípravu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu ze směsi ethylendiaminu a piperazinu, což předpokládá izolaci piperazinu z reakční směsi a jeho přidávání do nástřiku do katalytického reaktoru. Jestliže se piperazin izoluje z reakční směsi rektifikací, pak tato frakce zahrnuje i nezreagovaný ethylendiamin a dále Nethylpiperazin a morfolin. Podle vynálezu bylo zjištěno, že i N-ethylpiperazin, který je hlavní nečistotou v piperazinové frakci, konvertuje na zeolitu ZSM-5 na 1.4diazabicyklo[2,2,2]oktan, i když s relativně nízkou rychlostí a s malým výtěžkem. Je proto užitečné tuto klíčovou nečistotu v piperazinové frakci ponechat. Její teplota varu 157 °C leží mezi teplotou varu piperazinu 146 °C a teplotou varu 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu 173 °C.

I při použití zeolitu ZSM-5 s velikostí krystalů pod 0,5 µm pro konverzi ethylendiaminu na 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan je výhodné přidávat k výchozímu ethylendiaminu a recyklované piperazinové frakci vodu nebo vodu s amoniakem. Tyto příměsi poněkud zvyšují selektivitu procesu a dále snižují adiabatický ohřev reakční směsi. Přeměna ethylendiaminu na 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan je mírně exotermní a bez uvedených příměsí by byl adiabatický vzrůst teploty v reaktoru až 100 °C. Vhodný poměr je 0 až 20 mol amoniaku a 1 až 10 mol vody na 1 mol aminu. Zvlášť výhodný je poměr 2 až 5 mol NH₃ a 2 až 5 mol vody na 1 mol aminu.

Část iontů H⁺ (resp. NH⁴⁺) může být v zeolitu zaměněna ionty alkalických kovů. V některých případech se tak poněkud zvýší selektivita procesu. Nicméně zeolit ZSM-5 s velikostí krystalů pod 0,5 µm je natolik selektivní, že tato úprava je spíše výjimkou. Zeolit ZSM-5 se vždy tvaruje (extruduje) s příměsí pojiva, většinou aluminy nebo silikagelu. Alumina je katalyticky aktivní, avšak neselektivní, a proto se jako pojivo nehodí.

Výhodné podle vynálezu je extrudovat zeolit ZSM-5 s velikostí krystalů pod 0,5 µm s inertním silikagelem.

Podle dalšího výhodného provedení je hmotnostní obsah silikagelu v extrudátu 5 až 50 % hmotn., zvláště vhodný je obsah silikagelu 20 až 30 % hmotn.

8

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Z komerčních zdrojů byla získána řada vzorků zeolitu ZSM-5 (K1 až K7) s molárním poměrem Si/Al rovno přibližně 40 s různou velikostí krystalů. Vzorky byly dodány v Na-formě a převedeny na aktivní H-formu iontovou výměnou 0,5 M NH₄NO₃. Po iontové výměně byly katalyzátory bez pojiva tabletovány, tablety byly rozdrceny, prosítovány a pro experimenty byla použita frakce 1,2 až 1,6 mm. Experimenty byly prováděny v trubkovém reaktoru, přičemž reakční teplota podél vrstvy katalyzátoru byla udržována na 360 °C s přesností 2 °C. Nástřik tvořil 50% roztok ethylendiaminu ve vodě a souproudně byl zaváděn amoniak v molárním poměru amoniak/ethylendiamin = 1. Výsledky experimentů shrnuje tabulka 1. S rostoucí velikostí krystalů zeolitu ZSM-5 klesala aktivita katalyzátoru. S klesající velikostí krystalů pak stoupal teoretický výtěžek na 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan a piperazin, přičemž se zároveň měnil poměr 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan/piperazin ve prospěch 1,4diazabicyklo[2,2,2]oktanu.

Tabulka 1

Souhrn	výsledků experimentů na katalyzátorech ZSM-5 s různou velikostí krystalů,	teoretické
výtěžky	y na zreagovaný EDA jsou udány v hmotnostních procentech.	

	WHSV	Konverze	Výtěžek	Výtěžek	Výtěžek	Poměr
Katalyzátor	(g/g.h)	EDA (%)	PIP	DABCO	DABCO+PIP	DABCO/PIP
$K_1(A_{\mu}m)$	4,15	69	56,8	22,5	79,3	0,40
Si/A1=40	3,08	73	53	24,7	77,7	0,47
<u> </u>	1,8	84,6	39,7	23	62,7	0,58
$K_{2}(25.35 \text{ um})$	4,88	66,7	53,9	22,4	76,3	0,42
$S_{1}^{2}(2,3-3,3 \mu m)$	3,38	72,6	44,3	23,6	67,9	0,53
	5	61,3	50,9	24,4	75,3	0,48
$K_{3}(2_{3},\mu_{m})$	3,88	75,8	55	22,4	77,4	0,41
Si/A1=42.8	2,28	82,6	47	22,6	69,6	0,48
5// H 42,0	2,59	72,8	52,9	23,3	76,2	0,44
VA(1525)	6,25	75,5	55,4	28,3	83,7	0,51
si/Δ1=39.8	7,5	68,8	57,3	27,4	84,7	0,48
5///I 57,6	4,75	80,3	49,1	29,1	78,2	0,59
K5 (1-1,5 μm) Si/Al=38	6,13	77,9	52,8	31,2	84	0,59
	3,5	92,1	42,8	35,3	78,1	0,82
	5,13	81,3	49,3	33,7	83	0,68
K6 (0,5-1 μm) Si/Al=36,7	6,25	84,9	46,6	44,2	90,8	0,95
	7,5	80,4	47,8	43,2	91	0,90
	5,13	_ 89,9	43,2	47,6	90,8	1,10

9

			Tabulka 1	– pokračování		
K7 (0,2 μm) Si/Al=39	7,13 8,25 5,4	93,4 90,8 97,6	38 39,4 32,4	56,2 53 56,8	94,2 92,4 89,2	1,48 1,35 1,75

Průmyslová využitelnost

Vynález je využitelný zejména pro způsob výroby 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu z ethylendiaminu s dalším použitím produktu jako katalyzátoru při výrobě polyurethanů.

.....

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu z ethylendiaminu, spočívající v deaminaci a cyklizaci ethylenaminu v plynné fázi v přítomnosti heterogenního zeolitového katalyzátoru krystalické struktury ZSM-5 s molárním poměrem Si/Al od 12 do 400, v y z n a č e n ý t í m, že heterogenní zeolitový katalyzátor krystalické struktury ZSM-5 má velikost krystalů menší než 0,5 μ m, přičemž způsob se provádí při teplotě 300 až 400 °C, tlaku od 0,05 MPa do 0,5 MPa a v přítomnosti vody, kde výsledná reakční směs zbavená amoniaku se dále dělí rektifikací na frakci vodnou, frakci piperazinovou, frakci surového 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu, kdy piperazinová frakce obsahující ethylendiamin, piperazin, 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan, morfolin, 1-methylpiperazin, 2-methylpiperazin a 1-ethylpiperazin se vrací zpět do reakční zóny.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že deaminace a cyklizace se provádí za přítomnosti vody a amoniaku.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m, že směs, vstupující do reakční zóny, obsahuje až 20 molů amoniaku a 1 až 10 molů vody na 1 mol aminů.

4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y z n a č e n ý t í m, že zeolitový katalyzátor ZSM-5 má velikost krystalů menší než 0,2 μm.

5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, v y z n a č e n ý t í m, že zeolitový katalyzátor ZSM-5 má částečně vyměněné ionty H^+ za ionty alkalických kovů.

6. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, v y z n a č e n ý t í m, že zeolitový katalyzátor ZSM-5 je extrudovaný se silikagelem.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m, že obsah silikagelu v katalyzátoru je 5 až 50 % hmotn., výhodněji 20 až 30 % hmotn.

11

2005-129

Příloha VII.

Trejbal J.: Návrh linky pro solidifikaci odpadních vod. Ověřená technologie, 2011 Realizace: Huntsman Textile Effects, Atotonilquillo, Jalisco, Mexiko.

Projekt:	Návrh linky pro solidifikaci odpadních vod
Autor:	Trejbal J.
Rok:	2011
Realizace:	Huntsman Textile Effects, Atotonilquillo, Jalisco, Mexiko.
Kapacita:	3 m ³ /h

Popis:

Ve spolupráci s firmou Huntsman byl vyvíjen proces pro solidifikaci odpadních vod z výroby textilních barviv. Odpadní voda obsahovala asi 10 % solí, převážně chloridů a 1 % netěkavé organiky. Na základně korozních testů bylo zjištěno, že běžné slitiny jsou nevyhovující a vhodným konstrukčním materiálem je titan při teplotách do 80 °C. To mělo vliv na celkovou koncepci, kdy proces byl navržen jako kaskáda vakuových odparek, kde teplota vlivem snížení tlaku nepřekročuje 70 °C. Dále s ohledem na zvolený materiál a jeho vyšší cenu, byly použity deskové výměníky tepla. Zbytek zařízení (potrubí, nádoby, atd.) byl proveden v plastu.



Jednotka na solidifikaci odpadní vody v závodě Huntsman, Atoto, Mexiko (fotoarchiv autora)



March 26th, 2012.

Confirmation Letter for Dr. Jiri Trejbal

Dear: Sir/Madam,

Huntsman Textile Effects Atoto facility confirms that ICT Prague were co-authors of the waste water evaporation project. This project consists of the design of the new waste water evaporation plant with a capacity 100 T/d of waste water from the dyes production. The new plant allows solidification of waste streams and improves ecology in the facility. Dr. Jiri Trejbal from ICT Prague was the main author of the plant design. The investment cost of the realization was in range of 1,000,000 USD. The new waste water evaporation plant was successfully started in 2011.

Une

Dr. Meinhard Grommelt Saelz **General Manager** HUNTSMAN TEXTILE EFFECTS MEXICO, S. DE R.L. DE C.V. PLANTA ATOTONILQUILLO

HUNTSMAN INTERNATIONAL Huntsman International de México S. de R. L. de C. V.

Km 43.5 Carretera Guadalajara-Ocotlán, 45930 Atotonilquillo, Jal., México

Příloha VIII.

Trejbal J.: Návrh nové linky pro zpracování sulfidových louhů metodou mokré oxidace, Ověřená technologie, 2021. Realizace: Unipetrol Litvínov, ČR.
Projekt:	Návrh nové linky pro zpracování sulfidových louhů metodou mokré oxidace
Autor:	Trejbal J.
Rok:	2021
Realizace:	Unipetrol Litvínov.
Kapacita:	550 l/h

Popis:

Mokrá oxidace (MO) je hydro termický proces, vhodný pro oxidaci organický i anorganických látek obsažených ve vodných roztocích. Proces probíhá za zvýšené teploty a tlaku, aby mohla reakce probíhat v kapalném stavu. Metoda MO byla na VŠCHT dlouhodobě rozvíjena, následně i ve spolupráci s firmami Pento Spol. s r.o. a Messer Technogas s.r.o.. Výsledkem spolupráce je jednotka MO sulfidových louhů ve společnosti Unipetrol s kapacitou 550 l/h, která byla uvedena do provozu v roce 2021. Systém uspřádání reaktorového uzlu je chráněným duševním vlastnictvím VŠCHT, které bylo úspěšně pro tento účel licencováno.



Řídicí systém mokré oxidace (fotoarchiv autora)



VŠCHT Praha Ústav organické chemie Ing. Jiří Trejbal, PhD Technická 5 Praha 6 - Dejvice

V Litvínově dne 05.10.2021

Potvrzení o spolupráci

Vážení,

Potvrzuji tímto, že Ing. Jiří Trejbal, PhD je autorem návrhu technologické linky na likvidaci sulfidových louhů ve společnosti ORLEN Unipetrol, RPA se sídlem v Litvínově – Záluží 1.

Na základě tohoto návrhu byl následně realizován projekt pod názvem "Řešení sulfidových louhů – mokrá oxidace" a technologie byla červenci 2021 úspěšně uvedena do provozu.

Ing. Jiří Trejbal, PhD spolupracoval na projektování, realizaci a zprovoznění technologie, která zásadním způsobem zvyšuje efektivitu čištění odpadních vod naší společnosti a přináší i možnosti dalšího postupu snižování emisí do vnějšího recipientu.

S pozdravem

Příloha IX.

Trejbal J., Zapletal M.: Method of isolation of polyhydroxyaikanoates from biomass fermented by microorganisms producing polyhydroxyaikanoates and/or from biomass containing at least one crop-plant producing polyhydroxyaikanoates, WO2015185024 (A1)

(2017)

(19)

(12)





(11) EP 3 152 246 B1

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

- (45) Date of publication and mention of the grant of the patent: 13.06.2018 Bulletin 2018/24
- (21) Application number: 15744865.5
- (22) Date of filing: 02.06.2015

- (51) Int Cl.: **C08G 63/90** ^(2006.01) **C12P 7/62** ^(2006.01)
- (86) International application number: PCT/CZ2015/000056
- (87) International publication number: WO 2015/185024 (10.12.2015 Gazette 2015/49)
- (54) METHOD OF ISOLATION OF POLYHYDROXYAIKANOATES (PHAS) FROM BIOMASS FERMENTED BY MICROORGANISMS PRODUCING POLYHYDROXYAIKANOATES (PHAS) AND/OR FROM BIOMASS CONTAINING AT LEAST ONE CROP-PLANT PRODUCING POLYHYDROXYAIKANOATES

VERFAHREN ZUR ISOLIERUNG VON POLYHYDROXYAIKANOATEN (PHA) AUS BIOMASSE, DIE VON MIKROORGANISMEN FERMENTIERT WERDEN, DIE POLYHYDROXYAIKANOATE (PHA) ERZEUGEN, UND/ODER AUS BIOMASSE MIT MINDESTENS EINER NUTZPFLANZE, DIE POLYHYDROXYAIKANOATE ERZEUGT

PROCÉDÉ PERMETTANT D'ISOLER DES POLYHYDROXYALCANOATES (PHA) À PARTIR DE BIOMASSE FERMENTÉE PAR DES MICRO-ORGANISMES PRODUISANT DES POLYHYDROXYALCANOATES (PHA) ET/OU À PARTIR DE BIOMASSE CONTENANT AU MOINS UNE PLANTE CULTIVÉE PRODUISANT DES POLYHYDROXYALCANOATES

(84) Designated Contracting States: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR	 (72) Inventors: TREJBAL, Jiri Kralupy nad Vltavou 278 01 (CZ) ZAPLETAL, Martin Vsetin 755 01 (CZ)
(30) Priority: 03.06.2014 CZ 20140384	(74) Representative: Musil Dobroslav
(43) Date of publication of application:12.04.2017 Bulletin 2017/15	Zabrdovicka 801/11 615 00 Brno (CZ)
 (73) Proprietors: Vysoká skola chemicko-technologická v Praze 16628 Praha 6 (CZ) NAFIGATE Corporation, a.s. 190 00 Praha 9 (CZ) 	(56) References cited: US-A- 4 324 907

3 152 246 B1 Ц

Note: Within nine months of the publication of the mention of the grant of the European patent in the European Patent Bulletin, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to that patent, in accordance with the Implementing Regulations. Notice of opposition shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

Description

Technical field

[0001] The invention relates to a method of isolation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) from biomass fermented by microorganisms producing polyhydroxyalkanoates and/or from biomass containing at least one crop-plant producing polyhydroxyalkanoates in which polyhydroxy-alkanoates are separated by extraction from biomass with an extraction agent based on chlorinated hydrocarbon, whereupon an extract is separated from the extraction solution thus obtained and, subsequently, polyhydroxyalkanoates precipitate from the extract.

Background art

[0002] Polyhydroxyalkanoates (PHAs) are becoming more and more important, offering a promising alternative to conventional plastics, since they have favourable mechanical properties and, unlike other biopolymers, behave as thermoplastics. Furthermore, they can be recovered from renewable resources, such as biomass namely either from biomass fermented by microorganisms producing PHAs during their life cycle as their food and energy reserves, or from biomass produced from or containing at least one crop-plant producing PHAs, such as genetically modified maize. Moreover, in the first case by selecting a strain of microorganisms and/or a carbon source for cultivation (saccharides/lipids), it is possible to obtain different compositions of PHAs, and as a result of providing suitable growth conditions for the employed microorganisms, the content of PHAs in their cells can reach up to 90%. In addition, when using the bacteria of the strain Cupriavidus necator H16 during the fermentation it is possible to consume waste edible oils from thermal preparation of food as a carbon source, whose advantage is their low price and commercial availability. The best-known type of PHAs is polyhydroxybutyrate (PHB) and its copolymers containing 3-hydroxyvalerate and 3-hydroxyhexanoate.

[0003] Nowadays, there are known several methods of separating PHAs from biomass containing PHAs in which various solvents are used, such as partially halogenated hydrocarbons (see e.g. EP 0015123 and US 4324907), carbonates (see e.g. US 4101533 and US 4140741), higher alcohols and their esters (see e.g. US 2007/0161096, WO 97107229 and WO 2009/114464) and other substances, such as esters of dicarboxylic and tricarboxylic acids and gamma-butyrolactone (see e.g. US 4968611), etc., which extract PHAs from biomass and from which PHAs are subsequently separated in a suitable method. The disadvantage of these processes is the fact that due to the character of the solvents employed they take place at higher temperatures which at the same time cause thermal degradation of the isolated PHA.

[0004] From this point of view, the most advantageous

solution is using extraction agents based on chlorinated hydrocarbons, since that enables to separate PHA from them at low temeperatures (generally ranging approximately from 100 to 120 °C), at which thermal degradation

of PHA does not occur yet (see e.g. US 4310684, EP 0014490, US 4562245, US 4705604 and US 5213976).
 However, during testing these methods it was found out that extraction agents based on chlorinated hydrocarbons extract apart from PHAs also other components

from the biomass, which during subsequent separation precipitate in water together with PHAs, thus substantially decreasing their final purity. Consequently, the purity reaches approximately 90 % at the most (see e.g. the comparative example 1 hereinafter). In addition, in the 15 method according to US 5213976 insufficient water tur-

method according to US 5213976 insufficient water turbulence during precipitation leads to the formation of large particles of PHA, which have to be additionally disintegrated.

[0005] An alternative method in which the contamination of PHAs with undesired components of the biomass is eliminated is precipitation of PHAs with an organic solvent. However, costs of further disposal of this organic solvent (which is used in considerable excess) are high, and PHAs precipitate in the form of gel having a high

²⁵ moisture content, and so they have to be further dried.
[0006] The aim of the invention is to propose a method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass fermented by microorganisms producing polyhydroxyalkanoates and/or from biomass containing at least one
³⁰ crop-plant producing polyhydroxyalkanoates, which would lead to their isolation with high purity and, as the case may be, also in the form of smallest possible particles.

35 Principle of the invention

[0007] The goal of the invention is achieved by a method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass fermented by microorganisms producing polyhydroxyalkanoates and/or from biomass containing at least one crop-plant producing polyhydroxyalkanoates according to the invention in which polyhydroxyalkanoates are extracted with an extraction agent based on chlorinated hydrocarbon from the biomass which is - if fermented - first inspissated by isolation from a fermentation medium to a dry matter content of at least 20%, whereupon from this extraction solution thus obtained an extract is separated from which the extraction agent is removed and polyhydroxyalkanoates precipitate, whose principle consists in that before the extraction of polyhydroxyalkanoates from biomass by means of an extraction agent based on alkyl alcohol having 2 to 4 carbon atoms in the chain, which is added to the biomass in a weight ratio

from 1:0,5 to 1:5, preferably from 1:2 to 1:3, components
 of the biomass other than polyhydroxyalkanoates are extracted, whereby this extraction is carried out for 5 to 90 minutes, preferably for 20 to 40 minutes, at a temperature in the range of 20 to 120 °C. After that the extract con-

40

45

taining these components of the biomass is separated from the extraction solution thus obtained by filtration and/or decantation and/or centrifugation and the remainder of the extraction agent is removed from the solid phase by distillation from an aqueous solution or by stripping with water vapour or by drying solid content. From the solid phase thus pre-cleaned, polyhydroxyalkanoates are extracted by means of an extraction agent based on chlorinated hydrocarbon, which is added to it in a weight ratio between 1:5 and 1:20, whereby this extraction operation is carried out for 5 to 90 minutes, preferably for 20 to 40 minutes, at a temperature in the range of 20 to 120 °C, whereupon the extract containing polyhydroxyalkanoates is separated from the extraction solution thus obtained by means of filtration and/or decantation and/or centrifugation. This extract is subsequently fed or is being continuously fed to a circulation loop filled with water having a temperature from 20 to 120 °C, or, as the case may be, by a mixture made from water and from up to 20 % by weight of extraction agent based on chlorinated hydrocarbon used for the extraction of polyhydroxyalkanoates, by which means the extraction agent is removed from this extract and polyhydroxyalkanoates precipitate. The purity of the polyhydroxyalkanoates recovered in this manner exceeds 99 %, achieving a yield of 97% and more. The particle size of the polyhydroxyalkanoates obtained is then approximately 1 mm.

[0008] In order to obtain PHA with a higher degree of purity, the extraction process by means of an extraction agent based on alkyl alcohol having 2 to 4 carbon atoms in the chain may run in more stages, each of which is carried out for 5 to 90 minutes, at a temperature in the range between 20 and 120 $^{\circ}$ C, and before each succeeding stage the solid phase from the preceding stage is concentrated by decantation and/or filtration and/or centrifugation.

[0009] Suitable alkyl alcohol extraction agents include ethanol, propanol, isopropyl alcohol, butanol, isobutyl alcohol, tert-butyl alcohol, or a mixture of at least two thereof.

[0010] So as to achieve a higher yield of polyhydroxyalkanoates, the extraction process by means of an extraction agent based on chlorinated hydrocarbon can run in more stages, each of which is carried out for 5 to 90 minutes, at a temperature from 20 to 120 °C, and before each succeeding stage the solid phase from the preceding stage is concentrated by decantation and/or filtration and/or centrifugation.

[0011] Suitable extraction agents based on chlorinated hydrocarbon are dichlormethan, chloroform, tetrachlormethan, dichlorethan, or a mixture of at least two thereof. [0012] From the point of view of reducing the amount of the extraction agent used (both extraction agents based on alkyl alcohol having 2 to 4 carbon atoms in the chain and extraction agents based on the chlorinated hydrocarbons), it is advantageous if the individual stages of the extraction are performed in mutually countercurrent operation, when the extract from each succeeding stage is returned to the preceding stage, the "pure" extraction agent being fed only to the last stage.

- **[0013]** If the remainder of the extraction agent based on alkyl alcohol having 2 to 4 carbon atoms is removed from the solid phase by distillation, it is advantageous if
- ⁵ from the solid phase by distillation, it is advantageous if the solid phase is first diluted with water in a weight ratio between 1:2 and 1:10, and the process of distillation then takes place in a rectification column at a pressure of 0.1 to 6 bar.
- 10 [0014] If the remainder of the extraction agent based on alkyl alcohol having 2 to 4 carbon atoms is removed from the solid phase by stripping with water vapour, this process of stripping is carried out in a rectification column at a pressure of 0.1 to 6 bar.

¹⁵ [0015] In order to accomplish more intense precipitation of PHA, it is advantageous if the extract containing PHA is before being fed to the circulation loop concentrated by evaporating off the extraction agent to obtain a concentration of polyhydroxyalkanoates of 5 to 10 %. The

20 condensation heat obtained during this process can be subsequently used for evaporating off the extraction agent based on chlorinated hydrocarbon in the circulation loop.

25 Specific description

30

35

40

[0016] In the method of isolation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) from biomass fermented by microorganisms which during their life cycle produce PHAs as their food and energy reserves (e.g. by the bacteria of the strain *Cupriavidus necator H16*, etc.) and/or from biomass containing at least one crop-plant producing PHAs (e.g. genetically modified maize, etc.) according to the invention, before the extraction of PHAs from the biomass, its components that could contaminate PHAs are removed and only after that PHAs are extracted from the biomass thus pre-cleaned into the extraction agent based on chlorinated hydrocarbon The extract containing PHA is afterwards fed, or is being continuously fed to a circulation loop, where the extraction agent is removed

and PHAs precipitate.

[0017] So as to remove the undesired components of the biomass, an extraction agent based on alkyl alcohol with 2 to 4 carbon atoms in the chain is used, such as

⁴⁵ ethanol, propanol, isopropyl alcohol, butanol, isobutyl alcohol, tert-butyl alcohol, or a mixture of at least two thereof, which is added to the biomass in a weight ratio of 1:0.5 to 1:5, preferably in a weight ratio of 1:2 - 1:3. The extraction operation is carried out for 5 to 90 minutes, pref-

⁵⁰ erably for 20 to 40 minutes, at a temperature of 20 az 120 °C, preferably at a temperature by 5 °C lower than the boiling point of the particular extraction solution - the higher the temperature, the higher the proportion of the extracted components of the biomass and therefore also the resultant purity of PHAs. During this extraction the undesired components which would otherwise be extracted during the extraction of PHAs are extracted into the extraction agent based on alkyl alcohol from the biomass, without PHAs being extracted at the same time and without decreasing its concentration in the biomass. After the extraction is completed, the extract containing the undesired components of the biomass is separated from the extraction solution thus prepared by filtration and/or decantation and/or by centrifugation, and from the solid phase the remainder of the extraction agent employed, constituting a substantial portion of its moisture, is removed. This can be carried out, for example, by diluting the solid phase with water followed by boiling off the extraction agent in a rectification column at a pressure of 0.1 to 6 bar (i.e. by distillation from an aqueous solution), whereby the dilution of the solid phase must be sufficient, i.e. in the range of about 1:2 to 1:10 by weight in order to prevent blocking the rectification column. Surprisingly, it was revealed during the experiments that this procedure has also a positive impact on the speed of the subsequent extraction of PHAs into the extraction agent based on chlorinated hydrocarbon.

[0018] Another applicable method of removal of the remainder of the extraction agent from the solid phase is stripping with water vapour in the rectification column at a pressure of 0.1 to 6 bar, or its drying.

[0019] The extract separated from the extraction solution constitutes the waste of the method of isolation of PHAs according to the invention. It is advantageous if the extraction agent contained in it is recycled from it, for example, by means of distillation from an aqueous solution. At the same time, with the decrease in the concentration of this extraction agent the extracted components of the biomass precipitate. These can be subsequently separated, for example, by filtration and/or decantation and/or centrifugation.

[0020] For the purpose of obtaining PHAs with a higher degree of purity, the extraction using an extraction agent based on alkyl alcohol having 2 to 4 carbon atoms can run in more stages (preferably e.g. in two to five stages, or, in case of need, even more), each of which is carried out for the above-mentioned period of time and at the above-mentioned temperature, whereby before each succeeding stage, the solid phase from the preceding stage is concentrated by filtration and/or decantation and/or centrifugation. The conditions of the individual stages of extraction may be the same, or at least one stage may differ from the others by the temperature and/or duration of the extraction. Preferably, the individual stages are carried out in countercurrent operation, i.e. the extract from each next succeeding stage is fed to the preceding stage, whereby the "pure" extraction agent without the extracted substances is fed only to the last stage. Thus it is possible to achieve the same effect as with individual stages being carried out in a co-current arrangement, but the amount of the extraction agent is considerably reduced.

[0021] For the extraction of PHAs from the solid phase thus obtained and pre-cleaned, or from the biomass, extraction agent based on chlorinated hydrocarbon is used, added to it in a weight ratio between 1:5 and 1:20. Owing

to the fact that the content of PHAs in the extraction solution has an essential influence on the viscosity of the solution and on the subsequent separation of the extract from the solid phase, it is advantageous to select the ratio

⁵ of the extraction agent to the solid phase in such a manner that the resultant extraction solution has PHA concentration of 1 to 10 %, preferably from 3 to 5 %. Also, an important parameter is a content of water in the solid phase, which has influence on the speed of extraction - with a

10 low content of water in the biomass it is difficult to extract PHAs into the extraction agent; on the other hand, a higher content of water in the biomass facilitates the process of extraction of PHAs, and so it is not advisable to distill the water. A favourable content of water is in the range

¹⁵ between 40 and 70 %. The extraction of PHAs is then carried out for 5 to 90 minutes, preferably for 20 to 40 minutes, at a temperature of 20 to 120 °C, preferably, however, by 5 °C lower than is the boiling point of the particular extraction solution.

20 [0022] An extract containing PHA is separated from the extraction solution thus prepared by filtration and/or decantation and/or centrifugation. This extract is fed, or is being continuously fed, to a circulation loop filled with water having a temperature of 20 to 120 °C, into which

²⁵ from this extraction phase the extraction agent is isolated and PHAs precipitate. Thus, with time passing, the water in the circulation loop turns into a mixture of water and the extraction agent having a concentration of this extraction agent of up to 20 % (whereby it does not yet

³⁰ prevent the precipitation of PHA). The circulation loop is composed of a U-shaped pipeline whose rising passage is led to the side of a liquid separator, and their falling passage is led from the bottom of this separator. The circulation of the liquid in the circulation loop is achieved

³⁵ by the siphon effect caused by partial evaporation of the extraction agent during the contact of the extract with the liquid in the loop. Spray application is taken to the lower portion of the rising passage of the circulation loop. This procedure enables to achieve high turbulence in the cir-

40 culation loop, whereby the speed of the liquid in its rising passage is from 5 to 10 m/s, which causes the precipitation of PHA in the form of small particles which do not have to be subsequently disintegrated.

[0023] Before feeding the extract containing PHAs into
the circulation loop it is advantageous if this extract is concentrated to reach the PHA concentration of 5 to 10 %. This is achieved, for example, by evaporating off the extraction agent, preferably at an increased pressure (1 to 6 bar, preferably 2 to 4 bar), whereby the condensation
heat of the vapour can be further used (see below).

[0024] The solid phase separated from the extraction solution constitutes the waste of the method of isolation of PHAs according to the invention. It is advantageous if the remainder of the extraction agent is removed from it,
⁵⁵ for example, by dilution with water and subsequent boiling off (i.e. by distillation). Preferably, this process can be performed in the rectification column, whereby the dilution of the solid phase with water has to be sufficient,

15

30

i. e. in a range of 1:2 to 1:10, in order to prevent this column from being blocked. It is thus possible to decrease the content of chlorinated substances in this solid phase to less than 1 ppm. The solid residues that have been boiled off can be then separated by filtration and/or decantation and/or centrifugation.

[0025] So as to obtain higher yield of PHAs, the extraction using an extraction agent based on chlorinated hydrocarbon can run in more stages (preferably, for example, from two to five stages, or, in case of need, even more), each of which is carried out for the above-mentioned period of time and at the above-mentioned temperature, whereby before each succeeding stage the solid phase is separated from the extraction solution by filtration and/or decantation and/or centrifugation. The conditions of the individual stages of the extraction can be the same, or at least one stage can differ from the others by the temperature and/or duration of the extraction. Preferably, the individual stages are carried out in a countercurrent operation, i.e. the extract from each succeeding stage is fed to the preceding stage, whereby the "pure" extraction agent without the extracted substances is fed only to the last stage. Thus it is possible to achieve the same effect as if the individual stages were carried out in a cocurrent operation, but the amount of the extraction agent is considerably reduced. Subsequently, the extracts separated in the individual stages of the extraction are mixed together and are fed to the circulation loop.

[0026] The benefit of this process is the fact that for evaporating off the extraction agent based on chlorinated hydrocarbon from the extract, it is possible to employ the condensation heat of the vapour of this extraction agent obtained during the concentration of the extract containing PHAs. The heat is fed to the circulation loop through a heat exchanger arranged in its rising passage, which considerably reduces the overall operational costs of the isolation of PHAs. Another variation of a heat source is, for example, a vapour condensate.

[0027] PHAs are fed from the circulation loop in the form of suspension, preferably through a centrifugal filter, on which it is possible to achieve a low moisture content of the product - in the range between approximately 10 and 20 %. After that, in case of need, the product is further dried.

[0028] Before starting the process of isolation of PHAs according to the invention, it is favourable to concentrate the biomass or the fermentation solution obtained by its fermentation to obtain a concentrate having a dry matter content of 20 to 80 %, preferably between 40 and 60 %. As an advisable method of concentration e.g. decantation is recommended, since it also enables to remove from the biomass waste edible oil which has been used as a source of carbon during the fermentation of the biomass and has not been consumed. Beside that, it is also possible to use filtration and/or centrifugation.

[0029] Described hereinafter are two concrete examples of employing the method of isolation of PHAs from biomass fermented by microorganisms producing PHAs

according to the invention. However, it is clear from the gist of the matter that if other substances are used (especially extraction agents), or if there are other parameters of individual extractions or stages of extractions or, as the case may be, other techniques used in individual steps mentioned above as well as in the patent claims, the result of the isolation of PHAs will be the same or substantially the same.

10 Example 1

[0030] 40 kg of 80% aqueous solution of isopropyl alcohol were added to 20 kg of biomass (weight ratio 1:1.6) obtained by centrifugation of a fermentation solution having a dry matter concentration of 45 % and PHAs content

in the dry matter of 75 %, by which means an extraction solution was obtained. The extraction of components of the biomass other than PHAs was then conducted under constant stirring for 30 minutes at a temperature of 75

²⁰ °C. After that this extraction solution was concentrated by centrifugation and another 40 kg of 80% aqueous solution of isopropyl alcohol were added to 19.1 kg of isolated solid phase (weight ratio 1:1.68). The second stage of extraction then took place under the same conditions
 ²⁵ as the first one, and after its completion the extraction

solution was concentrated by centrifugation. [0031] 150 kg of water were subsequently added to 18

kg of the solid phase obtained (weight ratio 1:8.3) and the mixture thus prepared was thoroughly stirred. Thereafter the mixture thus obtained was sprayed into the head of a rectification column with structured packing with 10

theoretical plates, to which simultaneously vapour was supplied from the bottom. 16 kg of the solid phase with a dry matter content of 49.5 % and the PHAs content in
the dry matter of 85.1% were obtained by centrifugation of the column bottom stream from the rectification column, the content of isopropyl alcohol in it being less than 1 ppm.

[0032] Subsequently, 120 kg of chloroform were added
 to 10 kg of the solid phase thus obtained (weight ratio 1:12), by which means an extraction solution was obtained. The extraction of PHAs with chloroform was then carried out under constant stirring for a period of 30 minutes at a temperature of 50 °C. After its completion the

⁴⁵ extraction solution was centrifuged and another 120 kg of chloroform were added to 8.1 kg of the solid phase (weight ratio 1:14.8). The second stage of the extraction of PHAs then took place under the same conditions as the first one. After it had ended, 6.8 kg of the solid phase

⁵⁰ were obtained by centrifugation of the extraction solution and 0.78 kg of insoluble residues with the PHAs content of 10.8 % was further obtained by drying the solid phase at a temperature of 80 °C.

[0033] The extracts containing PHAs obtained in the ⁵⁵ individual stages of the extraction were admixed and concentrated to PHAs concentration of 5 %. The extract thus obtained was afterwards continuously fed to the lower portion of the circulation loop filled with water pre-heated

10

to 70 °C, in the rising passage of which was arranged a vertical heat exchanger malleablized by water having a temperature of 85 °C. The speed of the liquid in the falling passage of the circulation loop was 2.5 m/s and in the rising passage of the circulation loop 8 m/s. The mean size of the particles of PHAs precipitated from this liquid in the extract was approximately 1 mm. Subsequently, the resultant suspension was filtered through a nutch filter and the filtered particles of PHAs were dried at a temperature of 80 °C, by which means 4.15 kg PHAs with 99.2 % purity were obtained (which represents 98 % yield).

Example 2

[0034] 25 kg of 90% aqueous solution of ethanol were added to 16 kg of biomass (weight ratio 1:1.4) obtained by centrifugation of a fermentation solution having a dry matter concentration of 47 % and PHAs content in the dry matter of 76 % by which means an extraction solution was obtained. The extraction of the components of the biomass other than PHAs was then carried out under constant stirring for 30 minutes at a temperature of 65 °C. After that this extraction solution was concentrated by centrifugation and another 25 kg of 90% aqueous solution of ethanol were added to 15.3 kg of the isolated solid phase (weight ratio 1:1.47). The second stage of extraction was performed under the same conditions as the first one and after its completion the extraction solution was concentrated by centrifugation.

[0035] Subsequently, 150 kg of water were added to 15 kg of the solid phase obtained (weight ratio 1:10) and the mixture thus prepared was thoroughly stirred up. Afterwards this stirred mixture was sprayed to the head of the rectification column with an oriented filling having 10 theoretical floor levels to which simultaneously vapour was supplied from the bottom. 13 kg of the solid phase with a dry matter content of 49.5 % and PHAs content in the dry matter of 87.2 % were obtained by centrifugation of the residual flow from the rectification column, the content of ethanol in it being less than 1 ppm.

[0036] 50 kg of tetrachlormethane were then added to 5 kg of the solid phase thus prepared (weight ratio 1:10), by which means an extraction solution was obtained. The extraction of PHA with tetrachlormethane was then carried out under constant stirring for a period of 30 minutes at a temperature of 60 °C. After its completion, the extraction solution was centrifuged and another 50 kg of tetrachlormethane were added to 4 kg of the solid phase (weight ratio 1:12.5). The second stage of extraction of PHAs then took place under the same conditions as the first one. After its completion, 3.1 kg of the solid phase were obtained by centrifugation of the extraction solution. Then the solid phase was dried at a temperature of 80 °C and 0.33 kg of insoluble residues were further obtained with PHAs content of 19.9 %.

[0037] The extracts containing PHAs obtained in the individual stages of extraction were admixed and by

evaporating off the tetrachlormethane were concentrated to achieve PHA concentration of 5 %. The extract thus obtained was then continuously fed to the lower portion of the circulation loop filled with water pre-heated to 70 °C, which had in its rising passage a vertical heat exchanger malleablized by water having a temperature of 85 °C. The speed of the liquid in the falling passage of the circulation loop was 2.5 m/s, whereas in the rising passage of the circulation loop it was 8 m/s. The mean size of the particles of PHAs precipitated in this liquid from the extract was approximately 1 mm. The resultant suspense was subsequently filtered through a nutch filter and the filtered particles of PHA were dried at 80 °C, by

¹⁵ were obtained (which represents yield of 97 %).

Comparative example 1 - a method according to US 5213976

which means 2.14 kg of PHA with the purity of 99.4 %

20 [0038] During the process of testing and verifying the method of isolation of PHAs from biomass according to the US patent 5213976 it was revealed that extraction agents based on chlorinated hydrocarbon are capable of extracting from biomass, apart from PHAs, also other

²⁵ its components which during subsequent precipitation into water precipitate together with PHAs, thus contaminating the PHAs. The purity of PHAs in this case reaches about 92 % at the most.

[0039] 40 kg of chloroform were added to 3.5 kg of the
biomass (weight ratio 1:11.4) obtained by centrifugation of a fermentation solution with a dry matter concentration of 47 % and with PHAs content in dry matter of 76 %, by which means an extraction solution was formed. The extraction of PHAs with chloroform was then carried out

³⁵ under constant stirring for 30 minutes at a temperature of 50 °C. Afterwards this extraction solution was concentrated by centrifugation, by which means 1.9 kg of aqueous phase, 4.5 kg of the phase of insoluble residues and 37 kg of extract containing PHAs were obtained. By dry-

⁴⁰ ing the phase of insoluble residues at 80 °C, 0.42 kg of insoluble residues with PHAs content of 32.1 % were obtained.

[0040] The extract containing PHAs was sprayed through a nozzle to a stirred vessel having a capacity of

⁴⁵ 200 l with water heated to 80 °C, in which PHA precipitated in the form of flakes of the mean size of about 7 mm. The resultant suspension was subsequently filtered through a nutch filter and the filtered particles were dried at a temperature of 80 °C, by which means 1.15 kg of PHAs was obtained with the purity of 90.6 % (which represents 88 % yield).

[0041] As the foregoing examples show, the method of isolation of PHAs from biomass according to the invention results in a significantly higher degree of purity of PHAs (approximately by 8 to 9 %), with considerably

higher yields (approximately by 10 %), and at the same time leads to the formation of substantially smaller particles of PHA, which do not need to be further disintegrat-

10

15

30

ed (having a diameter seven times smaller).

Claims

- 1. A method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass fermented by microorganisms producing polyhydroxyalkanoates and/or from biomass containing at least one crop-plant producing polyhydroxyalkanoates in which from the biomass which if fermented - is first inspissated by isolation from a fermentation medium to a dry matter content of at least 20%, polyhydroxyalkanoates are extracted into an extraction agent based on chlorinated hydrocarbon, whereupon an extract is separated from the extraction solution thus obtained and after removing the extraction agent from this extract polyhydroxyalkanoates precipitate, characterized in that before the extraction of the polyhydroxyalkanoates from the biomass by means of an extraction agent based on alkyl alcohol having 2 to 4 carbon atoms in the chain, which is added to the biomass in a weight ratio biomass:extraction agent from 1:0.5 to 1:5, components of the biomass other than polyhydroxyalkanoates are extracted, whereby this extraction is carried out for 5 to 90 minutes at a temperature in the range of 20 to 120 °C, whereupon the extract containing these components of the biomass is separated from the extraction solution thus obtained by filtration and/or decantation and/or centrifugation and the remainder of the extraction agent is removed from the solid phase by distillation from an aqueous solution or by stripping with water vapour or by drying, and polyhydroxyalkanoates are extracted from the solid phase thus pre-cleaned by an extraction agent based on chlorinated hydrocarbon, which is added to it in a weight ratio biomass:extraction agent from 1:5 to 1:20, whereby this extraction operation is carried out for 5 to 90 minutes, at a temperature in the range of 20 to 120 °C, whereupon the extract containing the polyhydroxyalkanoates is separated by filtration and/or decantation and/or centrifugation from the extraction solution thus prepared, and this extract is subsequently fed or is continuously fed to a circulation loop filled with water having a temperature from 20 to 120 °C, or, as the case may be, with a mixture made from water and from up to 20 % by weight of the extraction agent based on chlorinated hydrocarbon used for the extraction of polyhydroxyalkanoates, by which means the extraction agent is removed from this extract and polyhydroxyalkanoates precipitate.
- 2. The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to the Claim 1, characterized in that the extraction using an extraction agent based on alkyl alcohol having 2 to 4 carbon atoms in the chain runs in at least two stages, each of which

is carried out for 5 to 90 minutes, at a temperature of 20 to 120 °C, whereby before each succeeding stage the solid phase from the preceding stage is concentrated by decantation and/or filtration and/or centrifugation.

- 3. The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to the Claim 2, **character**ized in that the individual stages of the extraction are carried out in a mutually countercurrent operation.
- 4. The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to any of the preceding Claims, characterized in that the extraction agent based on alkyl alcohol having 2 to 4 carbon atoms in the chain is added to the biomass in a weight ratio from 1:2 to 1:3.
- ²⁰ 5. The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to any of the preceding Claims, characterized in that extraction using an extraction agent based on alkyl alcohol having 2 to 4 carbon atoms in the chain is carried out for 20 to 40 minutes.
 - 6. The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to any of the preceding Claims, **characterized in that** the extraction agent based on alkyl alcohol is an extraction agent from the group of ethanol, propanol, isopropyl alcohol, butanol, isobutyl alcohol, tert-butyl alcohol and mixtures of at least two thereof.
- The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to any of the preceding Claims, characterized in that extraction by means of an extraction agent based on chlorinated hydrocarbon runs in at least two stages, each of which is carried out for 5 to 90 minutes, at a temperature of 20 to 120 °C, whereby after each stage insoluble residues are separated from the extraction solution by decantation and/or filtration and/or centrifugation.
- ⁴⁵ 8. The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to the Claim 7, characterized in that the individual stages of the extraction are carried out in a mutually countercurrent operation.
 - **9.** The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to any of the preceding Claims, **characterized in that** extraction by means of an extraction agent based on chlorinated hydrocarbon is carried out for 20 to 40 minutes.
 - **10.** The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to any of the preceding

50

10

15

20

25

40

- **11.** The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to any of the preceding Claims, **characterized in that** the solid phase is diluted with water before the distillation of the extraction agent in a ratio of 1:2 to 1:10 and distillation from this aqueous solution is performed in a rectification column at a pressure of 0.1 to 6 bar.
- **12.** The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to any of the Claims 1 to 10, **characterized in that** stripping with water vapour is carried out in a rectification column at a pressure 0.1 to 6 bar.
- **13.** The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to any of the preceding Claims, **characterized in that** the extract containing polyhydroxyalkanoates is prior to being fed into the circulation loop concentrated by evaporating off the extraction agent to reach a concentration of polyhydroxyalkanoates 5 to 10 %.
- 14. The method of isolation of polyhydroxyalkanoates from biomass according to the Claim 13, character-*ized in that* for evaporating off the extraction agent based on chlorinated hydrocarbon in the circulation loop, the condensation heat of the vapour of the extraction agent obtained during the concentration of the extract containing polyhydroxyalkanoates is uti-*35* lized.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der durch Mikroorganismen fermentierten Biomasse, die die Polyhydroxyalkanoate produzieren, und/oder aus der Biomasse, die mindestens eine Frucht enthält, die die Polyhydroxyalkanoate produziert, bei dem aus der Biomasse, die, wenn diese fermentiert ist, zuerst durch die Isolation aus dem Fermentationsmedium auf den Trockengehalt von mindestens 20% verdichtet wird, die Polyhydroxyalkanoate in ein Extraktionsmittel auf Basis des chlorierten Kohlenwasserstoffes extrahiert werden, wonach aus dieser so gebildeten Extraktionslösung der Extrakt abgetrennt wird, aus dem das Extraktionsmittel entfernt wird und die Polyhydroxalkanoate ausgefällt werden, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Extraktion der Polyhydroxyalkanoate aus der Biomasse durch das Extraktionsmittel auf Alkylalkoholbasis mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Kette,

die der Biomasse in einem Gewichtsverhältnis Biomasse:Extraktionsmittel 1:0,5 bis 1:5 zugegeben werden, andere Biomassenkomponenten als Polyhydroxyalkanoate extrahiert werden, wobei diese Extraktion von 5 bis 90 Minuten bei der Temperatur 20 bis 120 °C verläuft, wonach aus der so gebildeten Extraktionslösung durch Filtration und/oder Dekantation und/oder Schleudern der Extrakt abgetrennt wird, der diese Biomassenkomponenten enthält und aus der festen Phase durch Destillation aus der wässrigen Lösung oder durch Strippen durch Wasserdampf oder durch Trocknen der festen Phase die Rückstände des Extraktionsmittels entfernt werden, und aus der so vorgereinigten festen Phase durch das Extraktionsmittel auf Basis des chlorierten Kohlenwasserstoffes, das dazu in einem Gewichtsverhältnis Biomasse:Extraktionsmittel 1:5 bis 1:20 zugegeben wird, die Polyhydroxyalkanoate extrahiert werden, wobei diese Extraktion von 5 bis 90 Minuten bei der Temperatur 20 bis 120 °C verläuft, wonach aus der so gebildeten Extraktionslösung durch die Filtration und/oder Dekantation und/oder Schleudern der Extrakt abgetrennt wird, der Polyhydroxyalkanoate enthält, der in eine Zirkulationsschleife eingeführt wird, die mit Wasser mit der Temperatur von 20 bis 120 °C, bzw. Wassermischung und bis zu 20 Gewichts-% des Extraktionsmittels auf Basis des chlorierten zur Extraktion von Polyhydroxyalkanoaten verwendeten Kohlenwasserstoffes ausgefüllt ist, wodurch das Extraktionsmittel aus diesem Extrakt entfernt wird und die Polyhydroxyalkanoate ausgefällt werden.

- 2. Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion durch das Extraktionsmittel auf Alkylalkoholbasis mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in mindestens zwei Stufen verläuft, von denen jede 5 bis 90 Minuten bei der Temperatur von 20 bis 120 °C verläuft, wobei vor jeder folgenden Stufe der Extrakt aus der vorherigen Stufe durch Dekantation und/oder Filtration und/oder Schleudern konzentriert wird.
- Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach dem Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass einzelne Extraktionsstufen in einer gegenseitigen Gegenstromanordnung betrieben werden.
 - 4. Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Extraktionsmittel auf Alkylalkoholbasis mit 2 bis 4 Kohlestoffatomen in der Kette, das der Biomasse in einem Gewichtsverhältnis Biomasse:Extraktionsmittel 1:2 bis 1:3 zugegeben wird.

10

15

20

25

- Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion durch das Extraktionsmittel auf Alkylalkoholbasis mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Kette 20 bis 40 Minuten verläuft.
- 6. Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Extraktionsmittel auf Alkylalkoholbasis durch ein Extraktionsmittel aus der Gruppe Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol, Butanol, Isobutylalkohol, terz. Butylalkohol, Gemisch von mindestens zwei von ihnen gebildet wird.
- 7. Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion durch das Extraktionsmittel auf Basis des chlorierten Kohlenwasserstoffes in mindestens zwei Stufen verläuft, von denen jede 5 bis 90 Minuten bei der Temperatur von 20 bis 120 °C verläuft, wobei nach jeder Stufe aus der Extraktionslösung durch Dekantation und/oder Filtration und/oder Schleudern die unlöslichen Rückstände abgetrennt werden.
- Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach dem Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Extraktionsstufen in einer gegenseitigen Gegenstromanordnung betrieben werden.
- 9. Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Extraktion durch das Extraktionsmittel auf Basis des chlorierten Kohlenwasserstoffes 20 bis 40 Minuten verläuft.
- 10. Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Extraktionsmittel auf Basis des chlorierten Kohlenwasserstoffes durch ein Extraktionsmittel aus der Gruppe Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Gemisch von mindestens zwei von ihnen gebildet wird.
- 11. Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die feste Phase vor der Destillation des Extraktionsmittels mit Wasser im Verhältnis Biomasse/Wasser 1:2 bis 1:10 verdünnt wird und die Destillation aus dieser wässrigen Lösung in einer Rektifizierkolonne bei einem Druck von 0,1 bis 6 bar durchgeführt wird.

- Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Strippen durch Wasserdampf in einer Rektifizierkolonne bei einem Druck von 0,1 bis 6 bar durchgeführt wird.
- 13. Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der die Polyhydroxyalkanoate enthaltende Extrakt vor der Einleitung in die Zirkulationsschleife durch das Verdampfen des Extraktionsmittels auf die Polyhydroxyalkanoat-Konzentration von 5 bis 10 % konzentriert wird.
- 14. Verfahren zur Isolation von Polyhydroxyalkanoaten aus der Biomasse nach dem Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass zum Verdampfen des Extraktionsmittels auf Basis des chlorierten Kohlenwasserstoffes in der Zirkulationsschleife die Kondensationswärme der Dämpfe des Extraktionsmittels genutzt wird, die bei der Konzentrierung des die Polyhydroxyalkanoate enthaltenden Extraktes gewonnen wird.

Revendications

1. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates à 30 partir de la biomasse fermentée par des microorganismes qui sont producteurs de polyhydroxyalcanoates et / ou à partir de la biomasse comprenante au moins une culture productrice de polyhydroxyalcanoate, dans lequel à partir de la biomasse qui, une 35 fois fermentée, est d'abord concentrée par l'isolation à partir du moyen de la fermentation jusqu'à d' une teneur d'au moins 20% en matière sèche, les polyhydroxyalcanoates sont extraits dans l'agent d'extraction sur la base des hydrocarbures chlorés, 40 après ça on sépare de la solution ainsi formée l'extrait à partir duquel l'agent d'extraction est éliminé et les polyhydroxyalcanes sont précipités, caractérisé en ce qu'avant l'extraction des polyhydroxyalcanoates de la biomasse à l'aide de l'agent d'extrac-45 tion sur la base d'un alcool alkylique avec de 2 à 4 atomes dans la chaîne qui est ajouté à la biomasse dans un rapport biomasse: agent d'extraction de 1:0,5 à 1:5 on extrait les composants autres que les polyhydroxyalcanes, tandis que cette extraction s'ef-50 fectue pendant de 5 à 90 minutes à une température de 20 à 120 ° C, puis de la solution d'extraction ainsi formée on sépare par la filtration et/ ou décantation et / ou centrifugation l'extrait contenant ces composants de la biomasse et de la phase solide on élimine 55 par la distillation de la solution aqueuse ou par le strippage à la vapeur d'eau ou par le séchage de la phase solide les résidus de l'agent d'extraction et à partir de la phase solide pré-purifiée de cette maniè-

10

15

20

25

35

40

45

50

55

re à l'aide d'un agent d'extraction sur la base de l'hydrocarbure chloré qui y est ajouté dans un rapport pondéral biomasse: agent d'extraction de 1:5 à 1:20 on extrait les polyhydroxyalcanoates, tandis que cette extraction a lieu pendant une durée de 5 à 90 minutes à une température de 20 à 120 ° C puis on sépare de la solution d'extraction ainsi formée par filtration et / ou décantation et / ou centrifugation l'extrait contenant des polyhydroxyalcénoates, qui est introduit/ sera introduit dans une boucle circulaire remplie d'eau à une température de 20 à 120 ° C, éventuellement avec un mélange d'eau et jusqu'à 20% en poids de l'agent d'extraction sur la base d'hydrocarbures chlorés utilisé pour l'extraction des polyhydroxyalcanoates, ce qui permet d'éliminer de cet extrait l'agent d'extraction et de précipiter les polyhydroxyalcanoates.

- 2. Procédé de l'isolement des polyhydroxyalcanoates à partir de la biomasse selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'extraction avec un agent d'extraction sur la base de l'alcool alkylique avec de 2 à 4 atomes du carbone se déroule en au moins deux étapes, dont chacune a lieu pendant de 5 à 90 minutes dans la température de 20 à 120 ° C, tandis qu'avant chaque étape suivante l'extrait de l'étape précédente est concentré par décantation et/ou filtration et/ou centrifugation.
- 3. Procédé de l'isolement des polyhydroxyalcanoates à partir de la biomasse selon la revendication 2, caractérisé en ce que les étapes d'extraction individuelles sont mises en oeuvre dans un arrangement à contre-courant.
- 4. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates à partir de la biomasse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent d'extraction sur la base de l'alcool alkylique avec de 2 à 4 atomes du carbone dans la chaîne qui est ajouté à la biomasse dans un rapport biomasse:agent d'extraction de 1:2 à 1:3.
- 5. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates à partir de la biomasse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extraction avec un agent d'extraction sur la base d'alcool alkylique avec de 2 à 4 atomes du carbone dans la chaîne a lieu pendant de 20 à 40 minutes.
- 6. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates à partir de la biomasse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent d'extraction sur la base d'alcool est formé par un agent d'extraction du groupe d'éthanol, de propanol, d'isopropanol, de butanol, d'alcool isobutylique, d'alcool tert-butylique, de mélange d'au moins deux d'entre eux.

- 7. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates à partir de la biomasse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extraction avec l'agent d'extraction sur la base de l'hydrocarbure chloré se déroule en au moins deux étapes, chacune a lieu pendant de 5 à 90 minutes dans la température de 20 à 120 °C, tandis que après chaque étape les résidus insolubles sont séparés de la solution d'extraction par décantation et/ou par filtration et/ou par centrifugation.
- 8. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates à partir de la biomasse selon la revendication 7, caractérisé en ce que les étapes d'extraction individuelles sont mises en oeuvre dans un arrangement à contre-courant.
- 9. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates à partir de la biomasse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extraction avec l'agent d'extraction sur la base de l'hydrocarbure chloré a lieu pendant de 20 à 40 minutes.
- 10. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates à partir de la biomasse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent d'extraction sur la base de l'hydrocarbure chloré est constitué d'un agent d'extraction choisi 30 dans le groupe constitué par le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le dichloroéthane, le mélange d'au moins deux d'entre eux.
 - 11. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates de la biomasse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase solide est diluée avec de l'eau dans le rapport biomasse: eau 1:2 à 1:10 avant distillation de l'agent d'extraction et la distillation de cette solution aqueuse est réalisée dans la colonne de rectification sous pression de 0,1 à 6 bars.
 - 12. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates à partir de la biomasse selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le strippage à la vapeur d'eau est effectué dans une colonne de rectification sous pression de 0,1 à 6 bars.
 - 13. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates à partir de la biomasse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'extrait contenant des polyhydroxyalcanoates avant son introduction dans la boucle circulante.est concentré par évaporation de l'agent d'extraction à une concentration de polyhydroxyalcanoates de 5 à 10%.
 - 14. Procédé d'isolement de polyhydroxyalcanoates à

partir de la biomasse selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** pour l'évaporation de l'agent d'extraction sur la base de l'hydrocarbures chlorés dans la boucle circulante on utilise la chaleur de condensation de la vapeur de l'agent d'extraction obtenue par concentration de l'extrait contenant les polyhydroxyalcanoates.

REFERENCES CITED IN THE DESCRIPTION

This list of references cited by the applicant is for the reader's convenience only. It does not form part of the European patent document. Even though great care has been taken in compiling the references, errors or omissions cannot be excluded and the EPO disclaims all liability in this regard.

Patent documents cited in the description

- EP 0015123 A [0003]
- US 4324907 A [0003]
- US 4101533 A [0003]
- US 4140741 A [0003]
- US 20070161096 A [0003]
- WO 97107229 A [0003]
- WO 2009114464 A [0003]

- US 4968611 A [0003]
- US 4310684 A [0004]
- EP 0014490 A [0004]
- US 4562245 A [0004]
- US 4705604 A [0004]
- US 5213976 A [0004] [0038]

Příloha X.

Sommer T., Zapletal M., Trejbal J., Measurements and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Cyclohexanol + Water + Cyclohexyl Formate at 298.2-338.2 K, J. Chem. Eng. Data, 64, 3, 1195 (2019).



Measurements and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria for the Ternary System Cyclohexanol + Water + Cyclohexyl Formate at 298.2-338.2 K

Tomáš Sommer,[®] Martin Zapletal,[®] and Jiří Trejbal*[®]

Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic

ABSTRACT: Cyclohexanol is an important intermediate in production of adipic acid and ε -caprolactam. On the industrial scale, cyclohexanol is produced by several methods that suffer from considerable drawbacks, such as a low conversion of the initial substance, low selectivity of the process, or explosion risks in the oxidation unit. To design a new process of indirect hydration of cyclohexene in the presence of formic acid, it is necessary to know the given system properties. In this paper, the data of liquid-liquid



equilibrium (LLE) are presented for the system of cyclohexanol + water + cyclohexyl formate under atmospheric pressure and within a temperature range from 298.2 to 338.2 K. The experiments were conducted in a temperature-controlled glass cell and the received data were correlated with the nonrandom two-liquid (NRTL) and universal quasichemical equations in order to obtain binary interaction parameters describing LLE of the given system. The measured data accuracy was specified by the Bachman and Othmer-Tobias equations. The data fitting accuracy was evaluated by the use of the calculated average absolute deviation and the root-mean-square-error values. The NRTL model obtained in this work was compared to a previous published model. The model obtained in this work significantly improves the prediction of ternary data at elevated temperatures.

INTRODUCTION

Cyclic alcohols represent a group of substances widely used in the chemical industry. In terms of the production capacity, the most significant representative of this group is cyclohexanol (CHOL), which is used as a solvent in various chemical manufactures and, in particular, as an intermediate in production of adipic acid and ε -caprolactam, that is, the products from which polyamide fibers, such as polyamide 6 and 6,6, are produced.

On the industrial scale, cyclohexanol is produced in three ways. The oldest one is the process of phenol hydrogenation, which is admittedly not competitive in financial terms today, because the process economy is strongly affected by the high price of the starting feedstock in a comparison with other processes that directly use benzene as a feed material. Nowadays, the largest part of CHOL is produced by oxidation of cyclohexane. However, this process suffers from its low selectivity, which is caused by the higher reactivity of primary oxidation products (cyclohexanol and cyclohexanone) to further oxidation in a comparison with the initial cyclohexane. In practice this means that it is necessary to proceed at a low conversion level of cyclohexane (4 to 6%),¹ and this unfortunately brings an increased demand for recycling large quantities of unreacted raw material, which in turn leads to an increased energy demand. Another drawback of this process consists of the explosion risk in the oxidation unit, which will be forever reminded by the accident in Flixborough (England) in 1974, where the cyclohexane oxidation reactor exploded resulting in a complete destruction of the production unit and a toll of casualties. In 1989, Asahi² developed the process of direct cyclohexene hydration in the presence of a zeolite catalyst.³ The process takes place at a low conversion level of cyclohexene (10 to 12%), which is the result of the disadvantageous position of the chemical equilibrium in this system, which leads, just as with the previous cases, to increased costs connected with the recycling of the unreacted feed material.

The problems related with operations of the abovementioned processes are solved with the newly studied method of indirect hydration of cyclic alkene. Mihaila⁴ studied the possibility of using sulfuric acid as a reactive entrainer; however, the disadvantages of its use is high due to its corrosiveness and formation of sulfates as byproducts that must be separated from the system. Steyer et al.^{5,6} published the use of formic acid (FA) as a reactive entrainer. In the first step (eq 1), formic acid is added on cyclohexene (CHE) and resulting cyclohexyl formate (CHF) is subsequently hydrolyzed with water to CHOL and FA (eq 2), where the latter can be recycled. For the design of the process based on indirect hydration of CHE, it is necessary to know the properties of the given system that are then used in the reactor design and the separation section design. As the studied system is a two-phase

Received: November 20, 2018 Accepted: January 28, 2019 Published: February 13, 2019

Journal of Chemical & Engineering Data



one, the LLE description is one of important properties. Steyer et al.^{7,8} published the LLE data for the ternary systems of CHE + CHOL + water, CHOL + cyclohexane + water, CHOL + water + CHF, CHE + CHF + FA, and water + CHF + FA under atmospheric pressure and at the room temperature (295 K) and CHOL + water + FA at 278 K. The authors fitted the data by the nonrandom two-liquid (NRTL)¹⁰ model in order to obtain the binary interaction parameters (BIPs) of the systems. Wang et al.⁹ published the LLE of the ternary system of water + CHE + CHOL at the temperatures of 303.2 to 403.2 K and correlated the obtained data by the NRTL model. Gong et al.¹¹ measured the LLE of the ternary system of water + CHOL + cyclohexanone at the temperatures of 303.2 to 333.2 K and correlated the obtained data by the NRTL and universal quasichemical (UNIQUAC)¹² models.

In the process design of the CHE indirect hydration, operations are assumed at temperatures higher than those at which the published data⁸ have been measured. Although the NRTL model is already published in the literature, it is necessary to design a more complex model that involves the data at elevated temperatures to reach a better prediction of the LLE data. For this reason, this study objective is to measure the LLE data for the system of CHOL + water + CHF at elevated temperatures in the range from 298.2 to 338.2 K, to fit those data with the NRTL and UNIQUAC regression models, and to compare those models with the existing model in the literature.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. For the LLE experiments, cyclohexanol (99%, Sigma-Aldrich) and demineralized water (UCT Prague) were used without any further treatment. CHF was prepared by the reactive distillation of CHOL and FA in the presence of cyclohexane. The reactive distillation was conducted in the excess of FA with the aim of obtaining the highest possible conversion of CHOL. Cyclohexane forms with water a heterogeneous azeotrope, which distills at the top of the distillation column. There is a splitter installed, from where the upper organic phase is returned back to the column, while the lower aqueous phase is drawn off. The draw-off of the formed water from the reaction system shifts the equilibrium toward the esterification products, by which a higher conversion of CHOL is achieved. The resulting mixture was distilled once more in order to separate cyclohexane, excessive FA, and

unreacted CHOL. The obtained CHF purity was higher than 99%. The characterization of the used chemicals is listed in Table 1.

Apparatus and Procedures. For measuring the LLE, a battery of several duplicated glass cells with the internal volume of 50 cm^3 was used. The cell layout is shown in Figure 1. In the cell jacket, water of known temperature circulated,



Figure 1. A glass duplicated cell for measurements of LLE: (1) magnetic stirrer, (2) heating jacket, (3) glass heated cap, (4) capillary for sample taking (upper phase), (5) syringes, (6) capillary for sample taking (lower phase), (7) thermostatic water in, (8) thermostatic water out.

and it was controlled by the Julabo F 12 ED thermostat with the accuracy of ± 0.1 K. During the calibration of the method, the 0.5 K difference between temperature of circulating water and requested temperature of the mixture in the cell was found. Thus, the temperature of circulating water was set up during experiments to the value 0.5 K higher than a requested temperature of the mixture in the cell. The total pressure was measured by Omega electronical barometer PX02K1-28AI-MB with the accuracy of about 1 kPa. A defined composition mixture of 30 cm³ volume was fed to the cell. The cell was closed with a glass cap, which was kept at the same temperature as the cell body. After the sample temperature in the cell was stabilized, the mixture was intensively agitated with a magnetic stirrer so as good mixing of the water and organic phases was achieved. After this, the mixture was allowed at a standstill as long as needed in order to achieve complete separation of the phases. Samples from the upper and

Та	ble	1.	Purit	ty and	l Characterizatio	on of	the	Chemicals	Used	l
----	-----	----	-------	--------	-------------------	-------	-----	-----------	------	---

chemical name	source	initial mole fraction purity	purification method	final mole fraction purity	analysis method
cyclohexanol	Sigma-Aldrich	0.995	none		
water	UCT Prague	1	none		
formic acid	Penta Chemicals	0.98 p.a.	none		
cyclohexane	Sigma-Aldrich	0.995	none		
tetrahydrofuran	Penta Chemicals	0.998 p.a.	none		
cyclohexyl formate	UCT Prague		distillation	0.993	GC^a

^{*a*}Gas chromatography with a TCD detector.

lower phases were taken by syringes, then diluted with tetrahydrofuran and analyzed by gas chromatography with the thermal-conductivity detector (GC-TCD).

Sample Analyses. The samples taken in this procedure were analyzed by GC-TCD (apparatus: Shimadzu GC-17A). The 30 m long DB-WAX column (manufacturer: J&W Scientific) with the inner diameter of 0.32 mm and film thickness of 0.25 μ m was used. The temperature programming was set to the initial temperature of 70 °C for the time of 4 min and with a consequent growth in temperatures of 20 °C/min up to the final temperature of 200 °C. The injector temperature was set to 250 °C and the detector temperature to 100 °C. Helium was used as carrier gas. The acquired results were converted from the area percentages to the molar percentages by the use of the calculated calibration coefficients obtained from the analyses of mixtures of known compositions.

Calculations. For the calculation of BIPs, the Aspen Plus simulation program was used. The LLE can be specified by various equations that include nonideal behavior of substances in the liquid phase. The nonideality in the liquid phase is expressed by the activity coefficient values. In this study, the activity coefficients were calculated by the use of the nonrandom two-liquid (NRTL) and universal quasichemical (UNIQUAC) equations that calculate the activity coefficients based on the excess Gibbs free energy composed of a combinational part and a residual part, which is dependent on the shape and energy of molecules. The NRTL model is specified in this paper as follows:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right)$$
(3)

where

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T};$$
 $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij});$ $\alpha_{ij} = c_{ij}$

The UNIQUAC model is specified as follows:

$$\ln \gamma_{i} = \ln \frac{\varphi_{i}}{x_{i}} + \frac{z}{2} q_{i} \ln \frac{\theta_{i}}{\varphi_{i}} - q_{i}^{'} \ln t_{i}^{'} - q_{i}^{'} \sum_{j} \frac{\theta_{j}^{'} \tau_{ij}}{t_{j}^{'}} + l_{i}$$
$$+ q_{i}^{'} - \frac{\varphi_{i}}{x_{i}} \sum_{j} x_{j} l_{j}$$
(4)

where

$$\tau_{ij} = \exp\left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}\right), \quad z = 10.$$

Quantitatively, the coherence of the experimental data was estimated through the Bachman¹³ (eq 5) and Othmer–Tobias¹⁴ (eq 6) equations that are specified as follows:

$$W_1^{\rm I} = A_1 \frac{W_1^{\rm I}}{W_2^{\rm II}} + B_1 \tag{5}$$

$$\ln\left(\frac{1 - W_{1}^{\mathrm{I}}}{W_{1}^{\mathrm{I}}}\right) = A_{2}\ln\left(\frac{1 - W_{2}^{\mathrm{II}}}{W_{2}^{\mathrm{II}}}\right) + B_{2}$$
(6)

where A_1 , B_1 , A_2 , and AB_2 are the parameters of the Bachman equation and the Othmer–Tobias equation, respectively. W_1^1 is

the mass fraction of cyclohexanol in organic phase, W_2^{II} is the mass fraction of water in aqueous phase.

The accuracy of the data fitting by the used NRTL and UNIQUAC models was evaluated on the basis of the calculated average absolute deviation (AAD) and root-mean-square-error (RMSE) values for the temperature and molar fractions that are specified by the following equations:

$$AAD(T) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} |T^{exp} - T^{cal}|$$
(7)

$$AAD(x_{i}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} |x_{i}^{exp} - x_{i}^{cal}|$$
(8)

RMSE(T) =
$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (T^{\exp} - T^{cal})^2}$$
 (9)

$$RMSE(x_i) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (x_i^{exp} - x_i^{cal})^2}$$
(10)

where N is number of data points, T is temperature, and x_i is the molar fraction of the *i* component. The preceding superscript exp and cal denote the experimental and calculated values, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

The LLE data of the system of CHOL (1) + Water (2) + CHF (3) were measured under the atmospheric pressure (99.8 kPa) and within the temperature range from 298.2 to 338.2 K. The results in molar fractions are shown in Table 2. On the basis of the measured data, the parameter values in the Bachman and Othmer-Tobias equations have been calculated. The values of parameters are shown in Table 3, from which it is evident that the values of the R^2 correlation coefficient are nearing to the unity, which indicates a good degree of consistency of the experimental data. R^2 is the coefficient of determination that represents the proportion of the variance in the dependent variable that is predictable from the independent variables. The experimental data coherence measured in this paper at the room temperature is slightly better than the previously published data by Steyer et al.⁸ The details of the correlations with Bachman and Othmer-Tobias equations are also plotted in Figures 2 and 3.

The data acquired in this study at the temperature of 298.2 K are compared with the earlier published data⁸ in Figure 4. The acquired data are in good agreement, which means that the experimental methodology used in this study complies with the earlier published experiments. In the course of these experiments, the formic acid concentration was monitored, as this acid may be formed by hydrolysis of CHF. Because of the presence of FA, the equilibrium of the studied ternary system might be influenced. However, no presence of FA in the mixture samples was detected by the GC-TCD method after the sufficient time for settling of the phases. To verify the system behavior further, the samples were kept for another 24 h and then sampled at that time and analyzed again. FA in the reaction mixture was detected, but it fluctuated after 24 h within the range from 0.1% to 0.5%, depending on the temperature. For these reasons, it can be therefore claimed that during the experiment and after sufficient time for complete settling of the phases, the FA presence in the mixture

Table 2. Experimental LLE Data (Mole Fraction) For the Ternary System CHOL (1) + Water (2) + CHF (3) at 298.2–338.2 K and Atmospheric Pressure 99.8 kPa^{*a*}

	organic phase ^I			aqueous phase ^{II}			
T/K	x_1^{I}	x_2^{I}	x_3^{I}	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}	
298.2	0.5616	0.4381	0.0003	0.0064	0.9936	0.0000	
	0.5391	0.3992	0.0617	0.0057	0.9942	0.0001	
	0.5071	0.3630	0.1299	0.0052	0.9946	0.0002	
	0.4694	0.3171	0.2135	0.0046	0.9951	0.0003	
	0.4013	0.2587	0.3399	0.0043	0.9954	0.0003	
	0.3355	0.2137	0.4508	0.0039	0.9957	0.0004	
	0.2371	0.1405	0.6224	0.0031	0.9965	0.0005	
	0.1677	0.1030	0.7294	0.0025	0.9971	0.0004	
	0.0903	0.0676	0.8421	0.0016	0.9980	0.0004	
	0.0051	0.0404	0.9546	0.0001	0.9995	0.0004	
308.2	0.5591	0.4406	0.0003	0.0059	0.9941	0.0000	
	0.5351	0.4036	0.0613	0.0051	0.9948	0.0001	
	0.5020	0.3694	0.1286	0.0045	0.9953	0.0002	
	0.4640	0.3250	0.2109	0.0040	0.9958	0.0002	
	0.3980	0.2660	0.3360	0.0038	0.9960	0.0003	
	0.3346	0.2194	0.4459	0.0034	0.9962	0.0004	
	0.2363	0.1492	0.6145	0.0027	0.9969	0.0004	
	0.1689	0.1111	0.7200	0.0022	0.9974	0.0003	
	0.0911	0.0763	0.8326	0.0014	0.9983	0.0003	
	0.0056	0.0473	0.9471	0.0001	0.9995	0.0004	
318.2	0.5546	0.4452	0.0003	0.0053	0.9947	0.0000	
	0.5327	0.4066	0.0607	0.0048	0.9951	0.0001	
	0.4989	0.3737	0.1274	0.0042	0.9957	0.0002	
	0.4627	0.3295	0.2078	0.0037	0.9960	0.0002	
	0.3984	0.2706	0.3310	0.0035	0.9963	0.0003	
	0.3356	0.2259	0.4385	0.0031	0.9966	0.0004	
	0.2356	0.1556	0.6088	0.0024	0.9972	0.0004	
	0.1691	0.1192	0.7117	0.0020	0.9977	0.0003	
	0.0912	0.0841	0.8246	0.0012	0.9985	0.0003	
	0.0063	0.0574	0.9363	0.0001	0.9995	0.0004	
328.2	0.5518	0.4479	0.0003	0.0052	0.9948	0.0000	
	0.5303	0.4097	0.0600	0.0046	0.9953	0.0001	
	0.4961	0.3786	0.1253	0.0041	0.9958	0.0001	
	0.4618	0.3329	0.2053	0.0036	0.9962	0.0002	
	0.3955	0.2747	0.3297	0.0033	0.9964	0.0003	
	0.3318	0.2331	0.4351	0.0029	0.9968	0.0003	
	0.2370	0.1602	0.6029	0.0023	0.9974	0.0003	
	0.1725	0.1261	0.7015	0.0018	0.9979	0.0003	
	0.0934	0.0950	0.8116	0.0011	0.9986	0.0003	
	0.0053	0.0661	0.9286	0.0001	0.9996	0.0004	
338.2	0.5471	0.4526	0.0003	0.0051	0.9949	0.0000	
	0.5284	0.4120	0.0595	0.0045	0.9954	0.0001	
	0.4961	0.3792	0.1247	0.0040	0.9959	0.0001	
	0.4579	0.3395	0.2027	0.0036	0.9963	0.0002	
	0.3943	0.2783	0.3273	0.0033	0.9965	0.0002	
	0.3327	0.2419	0.4254	0.0027	0.9970	0.0003	
	0.2396	0.1660	0.5944	0.0021	0.9976	0.0003	
	0.1645	0.1334	0.7021	0.0016	0.9981	0.0003	
	0.0866	0.1024	0.8110	0.0009	0.9988	0.0003	
	0.0058	0.0765	0.9177	0.0002	0.9995	0.0003	
*Standar).003, ar	d uncertaind $u(x^{II}) =$	nties <i>, u,</i> w = 0.0002.	ere $u(T)$ =	= 0.1 K, u(.	P) = 1 kPa	$u(x^{i}) =$	

influences the equilibrium of the CHOL + Water + CHF system at a negligible extent. In Figure 5, the binodal curve shape of the organic phase is presented in the temperature

 Table 3. Parameters of the Bachman and Othmer-Tobias

 Equations for the CHOL + Water + CHF Ternary System^a

	Bac	hman equa	tion	Othmo	er-Tobias equ	uation
T/K	A_1	B_1	R^2	A_2	<i>B</i> ₂	R^2
298.2	0.9660	0.0024	0.9999	-2.941	-10.832	0.9388
308.2	0.9691	0.0024	0.9999	-3.077	-11.725	0.9543
318.2	0.9716	0.0022	0.9999	-3.004	-11.715	0.9544
328.2	0.9722	0.0023	0.9999	-3.090	-12.200	0.9702
338.2	0.9725	0.0024	0.9999	-3.119	-12.443	0.9789
295 ⁶	0.9655	0.0031	0.9999	-3.591	-12.986	0.9369
$^{a}R^{2}$ is	the correla	tion coeff	icient. ^b E	xperimenta	l data publ	ished by





Figure 2. Bachman equation plots of the CHOL + water + CHF ternary system: green \bullet , green line, 298.2 K; red \bullet , red line, 308.2 K; blue \bullet , blue line, 318.2 K; yellow \bullet , yellow line, 328.2 K; black \bullet , black line, 338.2 K; white O, gray line, Steyer et al. at 295 K.



Figure 3. Othmer–Tobias equation plots of the CHOL + water + CHF ternary system: green \bullet , green line, 298.2 K; red \bullet , red line, 308.2 K; blue \bullet , blue line, 318.2 K; yellow \bullet , yellow line, 328.2 K; black \bullet , black line, 338.2 K; white O, gray line, Steyer et al. at 295 K.

dependence. It can be seen that with the growing temperature, the homogeneous area of the given ternary system also grows.

Journal of Chemical & Engineering Data



Figure 4. Comparison of measured experimental data: green \bullet , 298.2 K, this work; red \bullet , 295 K, Steyer et al.⁸



Figure 5. Dependence of the binodal curve on temperature: green \bullet , green line, 298.2 K; red \bullet , red line, 308.2 K; blue \bullet , blue line, 318.2 K; yellow \bullet , yellow line, 328.2 K; black \bullet , black line, 338.2 K.



Figure 6. Comparison of water solubility in CHF at various temperatures: green \bullet , exp. data this work; red \bullet , exp. data by Stephenson and Stuart;¹⁵ white O, exp. data by Steyer et al.⁸



Article

Figure 7. Regression of experimental data at 298.2 K various models: green \bullet , green solid line, exp. data this work; red \bullet , red solid line, NRTL this work; black \bullet , black dashed line, UNIQUAC this work, blue solid line, NRTL by Steyer et al.⁸



Figure 8. Regression of experimental data at 338.2 K various models: green \bullet , green solid line, exp. data this work; red \bullet , red solid line, NRTL this work; black \bullet , black dashed line, UNIQUAC this work, blue solid line, NRTL by Steyer et al.⁸

Moreover, the solubility of water in CHF was also compared with the already published results.^{8,15} As can be seen from Figure 6, the data performed by Stephenson and Stuart¹⁵ are significantly different in a comparison with the data from this work and Steyer et al.⁸ This observation could be explained by a 95% purity of used CHF in Stephenson and Stuart¹⁵ work. Thus, the mutual solubility of water and CHF might be influenced by the impurities in CHF that are not specified.

The acquired data of molar fractions were fitted in a simulation program with the use of the NRTL and UNIQUAC regression models. Figures 7 and 8 show the ternary diagrams with the data measured at various temperatures together with the relevant tie-lines and the binodal curves.

In Table 4, the acquired values of the BIPs for the models describing the activity coefficients are shown. The fitting accuracy of experimental data was evaluated according to the calculated AAD and RMSE values for the temperature and the molar fractions. The resulting values of AAD and RMSE are summarized in Table 5. On the basis of the acquired AAD data, it is possible to claim that the UNIQUAC model

Table 4. Optimized NRTL and UNIQUAC Binary Interaction Parameters for the Ternary System CHOL (1) + Water (2) + CHF (3)

i	j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}/K	b_{ji}/K	c_{ij}
			NRTL Model			
water	CHF	7.786	-1.239	-333.768	1201.700	0.3
CHOL	water	-0.404	6.685	130.305	-550.286	0.3
CHOL	CHF	-3.118	7.308	909.329	-1808.400	0.695
			UNIQUAC Mod	el		
water	CHF	-1.630	2.732	345.258	-1346.560	
CHOL	water	1.184	-2.461	-354.982	496.161	
CHOL	CHF	4.542	-3.575	-1518.730	1110.150	

Table 5. Values of RMSE and AAD Calculated for NRTL and UNIQU

	CHOL		wa	water		CHF		
	RMSE	AAD	RMSE	AAD	RMSE	AAD	AAD (T)	RMSE (T)
			1	NRTL Model				
organic phase	0.0065	0.0047	0.0040	0.0033	0.0045	0.0031	0.0123	0.0210
aqueous phase	0.0004	0.0003	0.0004	0.0003	0.0000	0.0000		
			UN	JIQUAC Model				
organic phase	0.0047	0.0035	0.0039	0.0031	0.0041	0.0027	0.0136	0.0221
aqueous phase	0.0002	0.0001	0.0002	0.0001	0.0000	0.0000		

Table 6. NRTL Binary Interaction Parameters for the Ternary System CHOL + Water + CHF Performed by Steyer et al.⁸

i	j	$b_{ij}/J \text{ mol}^{-1}$	$b_{ji}/J \text{ mol}^{-1}$	c _{ij}
water	CHF	15899.1	5877.86	0.287
CHOL	water	1336.76	10959.4	0.3597
CHOL	CHF	1540.33	337.622	0.3134

Table 7. Experimental Values of Mutual Solubility of the Binary System CHOL (1) + Water (2) Published in the Literature at Various Temperature

	organic phase ^I		aqueous phase ^{II}		
T/K	x_1^{I}	x_2^{I}	x_1^{II}	x_2^{II}	source
295	0.5460	0.4540	0.0063	0.9937	Steyer et al. ⁷
298.2			0.0069	0.9931	Bermudez-Salguero et al. ¹⁶
303.2	0.5796	0.4204	0.0067	0.9933	Wang et al. ⁹
323.2	0.5955	0.4045	0.0057	0.9943	Wang et al. ⁹

Table 8. Prediction of Binary Data Solubility of CHOL (1) + Water (2) System by Various NRTL Models at 298.2 and 338.2 K

		organic	organic phase ^I		phase ^{II}
T/K	model	x_1^{I}	x_2^{I}	x_1^{II}	x_2^{II}
298.2	Steyer et al. ⁸	0.5557	0.4443	0.0070	0.9930
	this work	0.5625	0.4375	0.0062	0.9938
338.2	Steyer et al. ⁸	0.5497	0.4503	0.0140	0.9860
	this work	0.5481	0.4519	0.0050	0.9950

describes more accurately the experimental data acquired within the framework of this study.

For the system CHOL + water + CHF, the NRTL model is published in the literature.⁸ The calculated BIPs of the system are listed in Table 6. The parameters b_{ij} and b_{ji} of the model were recalculated from J mol⁻¹ units into temperature units and the model was tested for the data prediction at elevated temperatures in Aspen Plus. At first, the data prediction by the model was tested for the binary system CHOL + water. According to the data in this work and from the literature⁹ (Table 7), the solubility of CHOL in the aqueous phase is lower at elevated temperature. Nevertheless, the NRTL model performed by Steyer et al.⁸ predicts a higher concentration of CHOL in the aqueous phase at elevated temperatures, that is in contradiction with the NRTL model from this work and the measured data. The parameters of the NRTL model performed by Steyer et al.⁸ are calculated based on the measurements at a single temperature, thus, the conformity of the model and the data at 298.2 K is sufficient, but it cannot predict the data reasonably well at elevated temperatures, such as 338.2 K, that is evident in Table 8. The relative error of the NRTL model data at 338.2 K prediction by Steyer et al.⁸ is about 174% in a comparison with the experimental value of CHOL concentration in the aqueous phase. The difference of the predicted CHOL concentration in the aqueous phase significantly affects the design of a separation unit.

The difference of data prediction for both models is even more significant for the ternary system CHOL + water + CHF. Same as binary system CHOL + water, the conformity of both NRTL models with the measured data at 298.2 K is sufficient (Figure 7). Unfortunately, the data prediction of the models for 338.2 K is significantly different. The NRTL model performed by Steyer et al.⁸ does not fit the measured data at 338.2 K reasonably well (Figure 8). For the design of the separation section in technology of CHE indirect hydration in the presence of FA, it is essential to reach a good conformity of the used model and the data. The NRTL model by Steyer et al.⁸ does not follow this premise, so the use of this model for elevated temperatures is conclusively limited.

CONCLUSIONS

A new set of the LLE data is presented in this study for the system of cyclohexanol + water + cyclohexyl formate under the atmospheric pressure (99.8 kPa) and within the temperature range from 298.2 to 338.2 K. The acquired data were fitted by the NRTL and UNIQUAC models describing the activity coefficients of individual components in the system. The

Journal of Chemical & Engineering Data

measured data accuracy was obtained based on the Bachman and Othmer–Tobias equations. By fitting the experimental data, the binary interaction parameters were calculated for individual models. On the basis of a comparison of the existing model in the literature, measured data at elevated temperatures, and models performed in this work, a significantly better prediction of the LLE equilibrium for the mentioned system is reached by using the models presented in this work, while the previous model published in the literature is conclusively limited. The calculated values of BIPs in this work should be used in the design of the cyclohexene indirect hydration in the presence of formic acid process.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Email: Jiri.Trejbal@vscht.cz. Tel.: +420220443689.

ORCID ®

Tomáš Sommer: 0000-0003-4533-4197

Martin Zapletal: 0000-0001-6211-1505 Jiří Trejbal: 0000-0002-4461-638X

Funding

Financial support from a specific university research grant is acknowledged (MSMT No 21-SVV/2018).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

(1) Musser, M. T., Cyclohexanol and Cyclohexanone. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.

(2) Mitsui, O.; Fukuoka, Y. Process for producing cyclic alcohols. DE3441072(A1), 1985.

(3) Ishida, H. Liquid-phase hydration process of cyclohexene with zeolites. *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, *1*, 241–246.

(4) Mihaila, G.; Luca, C.; Dranga, D.; Bilba, N. Study of cyclopentene hydration. *Rev. Roum. Chim.* **1985**, 30, 1019–1024.

(5) Steyer, F.; Sundmacher, K. Cyclohexanol Production via Esterification of Cyclohexene with Formic Acid and Subsequent Hydration of the Ester-Reaction Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 1099–1104.

(6) Steyer, F.; Freund, H.; Sundmacher, K. A Novel Reactive Distillation Process for the Indirect Hydration of Cyclohexene to Cyclohexanol Using a Reactive Entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 9581–9587.

(7) Steyer, F.; Sundmacher, K. VLE and LLE Data for the System Cyclohexane + Cyclohexane + Water + Cyclohexanol. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1675–1681.

(8) Steyer, F.; Sundmacher, K. VLE and LLE Data Set for the System Cyclohexane + Cyclohexene + Water + Cyclohexanol + Formic Acid + Formic Acid Cyclohexyl Ester. J. Chem. Eng. Data 2005, 50, 1277–1282.

(9) Wang, B.; Ge, X.; Zheng, H.; Qiu, T.; Wu, Y. Liquid-Liquid Equilibrium for the System Water + Cyclohexene + Cyclohexanol over the Temperature Range of (303.2 to 403.2) K. J. Chem. Eng. Data 2010, 55, 2529–2531.

(10) Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135–144.

(11) Gong, X.; Wang, Q.; Lei, F.; Shen, B. Measurements and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Water + Cyclohexanol + Cyclohexanone. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 1651–1655.

(12) Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. New expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* **1975**, *21*, 116–128.

(14) Othmer, D. F.; Tobias, P. E. Tie-line correlation. Ind. Eng. Chem. 1942, 34, 693-696.

(15) Stephenson, R.; Stuart, J. Mutual binary solubilities: wateralcohols and water-esters. J. Chem. Eng. Data 1986, 31, 56-70.

(16) Bermudez-Salguero, C.; Gracia-Fadrique, J.; Calvo, E.; Amigo, A. J. Densities, Refractive Indices, Speeds of Sound, and Surface Tensions for Dilute Aqueous Solutions of 2-Methyl-1-propanol, Cyclopentanone, Cyclohexanone, Cyclohexanol, and Ethyl Acetoace-tate at 298.15 K. J. Chem. Eng. Data 2011, 56, 3823–3829.

Příloha XI.

Sommer T., Zapletal M., Trejbal J.: Measurements and Correlation of Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Binary Systems of Cyclohexanol + Cyclohexyl Formate and Cyclopentanol + Cyclopentyl Formate under Various Pressures, J. Chem. Eng. Data, 65, 5, 2291 (2020).



Measurements and Correlation of Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for the Binary Systems of Cyclohexanol + Cyclohexyl Formate and Cyclopentanol + Cyclopentyl Formate under Various Pressures

Tomáš Sommer, Martin Zapletal, and Jiří Trejbal*

not been published in the literature. Furthermore, the accuracy of



the experimental data fitting for the system of cyclohexanol + cyclohexyl formate was compared to a previously published model. Moreover, the model obtained in this work was tested for data prediction under higher pressures, and good accuracy was achieved. Also, the thermodynamic consistency of the experimental data was evaluated by Fredenslund test, and the data fitting accuracy was calculated based on average absolute deviation and root-mean-square-error values.

INTRODUCTION

Cyclic alcohols are important intermediates in chemical production. Cyclohexanol (CHOL) is an important intermediate in the production of adipic acid and ε -caprolactam that is used for the production of polyamide fibers, such as polyamide 6 or 66. On the industrial scale, CHOL is produced by oxidation of cyclohexane, hydrogenation of phenol, and direct hydration of cyclohexene in the presence of a zeolite catalyst.^{1,2} Cyclopentanol (CPOL) is an intermediate in the production of chemical specialties, such as pharmaceuticals, fungicides, or fragrances. Processes of direct cyclopentene hydration^{3,4} and direct transformation of furfural from biomass^{5,6} were studied. Because of drawbacks of the processes, such as a bad selectivity, low conversion level, or risks with operations in the oxidation unit, a new technology of indirect hydration of cyclic alkene in the presence of formic acid (FA) is studied. FA is added on cyclic alkene in the first step in the presence of an acid catalyst to produce cyclohexyl formate (CHF) and cyclopentyl formate (CPF) in a high yield and they are subsequently hydrolyzed to CHOL and CPOL, respectively. The final equilibrium mixture of cyclic alcohol, cyclic formate, water, and formic acid has to be treated in a separation unit.

Vapor-liquid (VLE) and liquid-liquid (LLE) equilibrium data play an essential role in the design of the separation section. The LLE of the ternary systems of CHOL + CHF + water were measured and fitted by nonrandom-two liquid⁸ (NRTL) and

universal quasichemical⁹ (UNIQUAC) models in our previous paper.¹⁰ The binary interaction parameters (BIPs) for CHOL + CHF and CPOL + CPF systems, respectively, obtained by the LLE data fitting are preferably used for the design of an extraction unit. Steyer et al.^{11,12} experimentally measured and subsequently correlated several VLE and LLE data for systems containing C6 components using the NRTL model. Unfortunately, the data for most of the systems are measured at a single temperature of 295 K (LLE measurements) or under atmospheric pressure (VLE measurements). Thus, the prediction of the data by the models^{11,12} is limited for its use under different conditions, especially for VLE data due to a strong influence of temperature on the data. For this reason, a new VLE data set for CHOL + CHF system was performed in this work, and the data were fitted by NRTL and UNIQUAC models to prove the suitability of the published model^{11,12} for data under lower pressures. In addition, according to our best knowledge VLE data of the system containing CPOL and CPF are not presented in the literature. These data will be useful for the design of the separation unit in

 Received:
 July 29, 2019

 Accepted:
 April 15, 2020

 Published:
 April 28, 2020

 $x_{\rm CHF}, y_{\rm CHF}$



x_{CPF}



Article

chemical name	CAS registry number	source	initial mole fraction purity	purification method	final mole fraction purity	analysis method
cyclohexanol	108-93-0	Sigma-Aldrich	0.99	none		
cyclopentanol	96-41-3	Sigma-Aldrich	0.99	none		
cyclohexyl formate	4351-54-6			distillation	0.997	GC-MS ^a
cyclopentyl formate	62781-99-1			distillation	0.998	GC-MS ^a
tetrahydrofuran	109-99-9	Penta Chemicals	0.998 p.a.	none		
cyclohexane	110-82-7	Sigma-Aldrich	0.995	none		
formic acid	64-18-6	Penta Chemicals	0.98 p.a.	none		
^a Gas chromatograph	w-mass spectrometry	,				

Table 1. Chemical Sample Table

"Gas chromatography-mass spectrometry.

the technology of indirect hydration of cyclic alkene in the presence of formic acid.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. For the VLE experiments, CHOL (99%, Sigma-Aldrich) and CPOL (99%, Sigma-Aldrich) were used without any further treatment. CHF and CPF were prepared by the reactive distillation of CHOL and CPOL, respectively, and FA. The procedure is shown in detail in our previous work.¹⁰ The characterizations of the chemicals used are listed in Table 1.

Apparatus and Procedures. The experiments of VLE were conducted in the apparatus shown in Figure 1. The liquid phase



Figure 1. Apparatus for VLE experiments: (1) magnetic stirrer and heater, (2) three-necked flask, (3) capillary for liquid phase sample taking, (4, 5) PT100 probe, (6) heating jacket, (7) place for condensed vapor phase sample taking, (8) cooler.

was drawn off the three-necked flask and the vapor phase from a location under the cooler, where all of the vapors condensed. The apparatus was enveloped in a heating jacket to avoid the partial condensation of vapors on the flask walls. The system vapor pressure was measured by a precalibrated manometer Vacuubrand DCP 3000 with VSK 3000 with accuracy ± 0.1 kPa. The manometer was calibrated based on measurement of the vapor pressure of pure demineralized water (conductivity $1.6 \ \mu S \ cm^{-1}$) under atmospheric pressure that was measured by precalibrated barometer Omega electronic barometer PX02K1-28AI-MB with accuracy of 0.25% FS. The temperature measurements were performed by ThermoWorks Precision Plus Thermometer (accuracy ± 0.05 K) with PT100 probe with accuracy of ± 0.03 K and resolution of 0.01 K. Samples from the upper (distilled vapors) and lower (reboiler liquids) phases were taken

by syringes, diluted with tetrahydrofuran, and analyzed by gas chromatography with a flame ionization detector (GC-FID). Before the measurements of CHOL + CHF and CPOL + CPF systems, the methodology was verified on the measurement of the vapor pressure of pure demineralized water (conductivity $1.6 \,\mu\text{S cm}^{-1}$) under lower pressures and the detailed information are presented in Table S1 in Supporting Information.

Sample Analyses. The samples taken in this procedure were analyzed by GC-FID (chromatography system: Shimadzu GC-2010). A 60 m long DB-5 column (manufacturer: J&W Scientific) with the inner diameter of 0.32 mm and film thickness of 1 μ m was used. The temperature programming was set to the temperature of 150 °C for the time of 10 min. The temperatures of detector and injector were set to 250 °C. Helium was used as a carrier gas. The acquired results were converted from the area percentages to the molar percentages by the use of the calculated calibration coefficients obtained from the analyses of mixtures of known compositions. The samples for calibration were gravimetrically prepared by digital electrical balances (HR-200-EC) with an accuracy of ± 0.1 mg.

Calculations. The systems of CHOL + CHF and CPOL + CPF form a minimum-boiling azeotrope that is the result of positive deviations from Raoult's law. The vapor—liquid equilibrium is described according to the following equation

$$y_i \psi_i^{\rm V} p = x_i \gamma_i p_i^{\rm s} \psi_i^{\rm s} \exp\left(\frac{V_i^{\rm L}(p - p_i^{\rm s})}{RT}\right)$$
(1)

where y_i is the molar fraction of the *i* component in vapor phase, ψ_i^{v} is the fugacity coefficient of the *i* component, *p* is the total pressure of the system, x_i is the molar fraction of the *i* component in the liquid phase, γ_i is the activity coefficient of the *i* component in the liquid phase, ψ_i^{s} is the fugacity coefficient of saturated vapor pressure, p_i^{s} is the vapor pressure of a pure component *i* at the system thermodynamic temperature *T*, and V_i^{L} is the liquid molar volume of component *i*. Under lower pressures, the expression " $\exp\left(\frac{V_i^{L}(p-p_i^{s})}{RT}\right)$ " called Poynting correction is approximately equal to 1, and the ideal behavior of the sub-

approximately equal to 1, and the ideal behavior of the substances in the gas phase is considered; thus, the fugacity coefficients are also assumed as 1. The nonideality in the liquid phase is determined by a value of activity coefficient. In our study, the activity coefficients were simulated by the use of the NRTL and UNIQUAC models that calculate the activity coefficients based on the excess of the Gibbs free energy. The NRTL model is specified in this paper as follows

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right)$$
(2)

Article

Table 2. Experimental Isobaric VLE Data (Mole Fraction) for the CHOL (1) + CHF (2) Binary System under 10, 25, and 40 kPa^a

p/kPa	T/K	x_1	y_1	p/kPa	T/K	x_1	y_1	p/kPa	T/K	x_1	y_1
9.95	363.65	0.0771	0.0851	24.97	388.55	0.0766	0.0913	39.95	402.65	0.0776	0.0939
9.97	363.35	0.1450	0.1485	25.02	388.25	0.1447	0.1613	39.95	402.25	0.1444	0.1672
9.95	363.45	0.1982	0.1938	24.99	388.05	0.2010	0.2127	39.92	402.05	0.2017	0.2214
9.99	363.75	0.2681	0.2446	25.02	387.95	0.2688	0.2717	39.98	401.75	0.2702	0.2847
9.95	363.95	0.3343	0.2892	24.99	388.05	0.3340	0.3241	39.95	401.75	0.3340	0.3409
9.96	364.15	0.3858	0.3256	25.01	388.05	0.3884	0.3655	39.95	401.65	0.3885	0.3850
9.92	364.35	0.4564	0.3721	24.92	388.25	0.4586	0.4179	39.99	401.75	0.4581	0.4402
9.93	364.85	0.5281	0.4144	24.98	388.55	0.5282	0.4678	39.91	402.05	0.5283	0.4950
9.92	365.65	0.6261	0.4853	24.95	389.05	0.6267	0.5444	39.94	402.35	0.6273	0.5738
9.92	366.15	0.6998	0.5449	25.00	389.35	0.6993	0.6031	39.93	402.65	0.6994	0.6355
9.91	366.85	0.7586	0.6010	24.92	390.05	0.7588	0.6622	39.96	403.35	0.7587	0.6923
9.95	369.25	0.8826	0.7530	24.94	391.65	0.8825	0.8020	40.01	404.65	0.8829	0.8292
9.98	370.95	0.9437	0.8681	24.99	392.75	0.9446	0.8976	39.95	405.35	0.9438	0.9117

^aStandard uncertainties u are u(T) = 0.08 K; u(p) = 0.1 kPa; $u(x_1) = 0.002$; $u(y_1) = 0.002$

where $\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$; $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$; $\alpha_{ij} = c_{ij}$. The UNIQUAC model is specified as follows

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} - q_i' \ln t_i' - q_i' \sum_j \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{t_j'} + l_i + q_i' - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$
(3)

where $\tau_{ij} = \exp\left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}\right), \ z = 10.$

The relation between the saturated vapor pressure and the thermodynamic temperature was simulated by the Antoine equation (eq 4) in which coefficients were obtained from the experimental data of pure components

$$\ln p^{s} = C_{1} + \frac{C_{2}}{T + C_{3}} \tag{4}$$

where p^s is the vapor pressure of a pure component, C_i are adjustable constants, and T is the thermodynamic temperature of the system.

The BIPs were fitted by the use of Aspen Plus simulation program (V10). The binary parameters were fitted through the Q objective function minimization based on the likelihood principle

$$Q = \sum_{n=1}^{\text{NDG}} w_n \sum_{i=1}^{\text{NP}} \left[\left(\frac{T_{e,j} - T_{m,j}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \left(\frac{p_{e,j} - p_{m,j}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{\text{NC}-1} \left(\frac{x_{e,i,j} - x_{m,i,j}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{\text{NC}-1} \left(\frac{y_{e,i,j} - y_{m,i,j}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right]$$
(5)

where *Q* is the objective function to be minimized, NDG is the number of data groups in the regression case, w_n is the weight of data group *n*, NP is the number of points in data group *n*, NC is the number of components present in the data group, *T* is the temperature, *p* is the pressure, *x* is the liquid mole fraction, *y* is the vapor mole fraction, *e* is the estimated data, *m* is the measured data, *i* represents the data for the *i* component, *j* represents the data for the *j* component, and σ is the standard deviation of the indicated data.

Furthermore, the thermodynamic consistency of the experimental VLE data was verified by the Van Ness method modified by Fredenslund^{13,14} using the Legendre polynomials (4 terms) to obtain excess Gibbs energy, and it is specified by average absolute deviations of the vapor phase mole fraction and relative deviations of pressure as follows

$$\Delta y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} 100 |y_i^{\exp} - y_i^{cal}| [\%]$$
(6)

$$\Delta p = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} 100 \left| \frac{p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{cal}}}{p_i^{\text{exp}}} \right| [\%]$$
(7)

where N represents a number of data points, and y_i and p_i represent values of vapor phase mole fraction and pressure, respectively, of the *i* component. The superscripts exp and cal denote the experimental and calculated values, respectively.

The accuracy of the data fitting by the used NRTL and UNIQUAC models was evaluated based on the calculated average absolute deviation (AAD) and root-mean-square-error (RMSE) values for the temperature and molar fractions that are specified by the following equations

$$AAD(T) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} |T^{exp} - T^{cal}|$$
(8)

$$AAD(x_{i}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} |x_{i}^{exp} - x_{i}^{cal}|$$
(9)

$$RMSE(T) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (T^{exp} - T^{cal})^2}$$
(10)

$$\text{RMSE}(x_i) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}})^2}$$
(11)

where *N* is a number of data points, *T* is temperature, and x_i is the mole fraction of the *i* component. The superscripts exp and cal denote the experimental and calculated values, respectively. The AAD value reflects the proximity of the experimental and calculated data. The RMSE value describes a degree of data dispersion.

The experimental and calculated data were also evaluated by the use of relative volatility (α) that is calculated as follows

$$\alpha_{\rm AB} = \frac{y_{\rm A} x_{\rm B}}{x_{\rm A} y_{\rm B}} \tag{12}$$

where x represents the molar fraction of the component in the liquid phase, y is the molar fraction of the component in the vapor phase, indices A and B represent the components while A

Article

Table 3. Experimental Isobaric VLE Data (Mole Fraction) for the CPOL (1) + CPF (2) Binary System under 10, 25, and 40 kPa^a

p/kPa	T/K	x_1	y_1	p/kPa	T/K	x_1	y_1	p/kPa	T/K	x_1	y_1
10.02	344.45	0.0490	0.0549	25.11	367.95	0.0491	0.0590	39.94	381.45	0.0490	0.0609
9.90	344.25	0.1002	0.1032	25.08	367.75	0.1004	0.1130	39.95	381.15	0.1002	0.1175
9.97	344.35	0.1600	0.1508	25.05	367.55	0.1599	0.1676	39.92	380.85	0.2215	0.2301
9.96	344.25	0.1748	0.1614	25.07	367.55	0.2216	0.2172	40.04	380.65	0.2586	0.2596
10.02	344.65	0.2218	0.1930	25.02	367.35	0.2589	0.2436	40.09	380.75	0.2839	0.2784
9.99	344.75	0.3306	0.2562	25.01	367.75	0.3307	0.2938	39.99	380.85	0.3304	0.3133
9.92	345.85	0.5418	0.3764	25.05	368.65	0.5425	0.4269	39.99	381.45	0.5422	0.4545
9.94	348.25	0.7155	0.5104	25.04	370.35	0.7144	0.5747	40.03	383.15	0.7146	0.6051
9.97	350.95	0.8544	0.6727	25.04	372.65	0.8553	0.7321	39.97	384.75	0.8562	0.7612
9.91	352.85	0.9271	0.8066	25.04	374.25	0.9241	0.8485	40.01	386.15	0.9214	0.8665
^a Standard	uncertainties	s u are $u(T)$	= 0.08 K; u	$(p) = 0.1 \mathrm{kl}$	$Pa; u(x_1) = 0$	0.002; $u(y_1)$	= 0.002				

 Table 4. Experimental Isobaric VLE Data (Mole Fraction) for the CHOL + CHF and CPOL + CPF Binary Systems under

 Atmospheric Pressure^a

	CHOL (1)	+ CHF $(2)^a$		CPOL (1) + CPF (2) ^{a}							
p/kPa	x_1	T/K	<i>y</i> ₁	p/kPa	x_1	T/K	y_1				
98.85	0.1446	433.15	0.1771	97.49	0.0999	410.25	0.1294				
99.95	0.3332	432.25	0.3692	99.10	0.2214	410.05	0.2564				
99.32	0.5779	431.35	0.5779	97.80	0.4084	408.65	0.4111				
100.33	0.7580	432.45	0.7394	98.31	0.5421	409.15	0.5168				
100.83	0.8828	433.05	0.8630	98.27	0.8549	411.05	0.8078				
^a Standard uncerta	Standard uncertainties u are $u(T) = 0.08$ K; $u(p) = 0.9$ kPa; $u(x_1) = 0.002$; $u(y_1) = 0.002$										

Table 5. Experiment	al Data of	Vapor 1	Pressures of	the	e Pure	Components
---------------------	------------	---------	--------------	-----	--------	------------

CHOL		CI	HF	CF	POL	CPF	
p/kPa	T/K	p/kPa	T/K	p/kPa	T/K	p/kPa	T/K
9.97	372.55	9.98	363.95	8.72	353.15	8.15	340.15
10.79	374.25	11.52	367.65	9.96	355.75	9.97	344.65
15.62	382.65	14.39	373.55	11.77	359.25	10.68	346.25
17.58	385.45	25.01	389.25	14.57	363.75	15.59	355.65
22.35	391.15	25.95	390.25	16.99	367.15	20.79	363.34
24.98	393.95	39.91	403.35	25.04	376.25	25.01	368.35
28.55	397.45	40.05	403.55	26.09	377.25	27.85	371.25
36.49	403.75	52.50	412.45	39.99	387.75	40.03	381.85
39.94	406.25	60.41	417.15	53.71	395.65	45.32	385.75
49.69	412.25	78.21	426.25	66.12	401.25	56.89	393.05
71.84	423.15	89.63	431.25	82.45	407.75	77.35	402.95
99.66	433.35	100.05	435.35	98.15	412.85	96.82	410.95

^{*a*}Standard uncertainties *u* are u(T) = 0.08 K; u(p) = 0.1 kPa.

is a more volatile component. The deviation (d_i) of the experimental *K*-values (K_i^{exp}) and calculated *K*-values (K_i^{cal}) obtained by the NRTL model from this work is defined as follows

$$d_i = 100 \frac{\left(K_i^{\text{cal}} - K_i^{\text{exp}}\right)}{K_i^{\text{exp}}} [\%]$$
(13)

where K-values are calculated as follows

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{14}$$

RESULTS AND DISCUSSION

The experimental VLE data of the binary systems CHOL + CHF and CPOL + CPF were measured under pressures of 10, 25, 40 kPa and under atmospheric pressure. The obtained results for the given systems are summarized in Tables 2, 3, and 4. The uncertainty of temperature and pressure is a result of the device accuracy. The uncertainty of mole fraction was calculated based Table 6. Parameters of the Antoine Equation^a, where C_i are adjustable constants

component	C_1	C_2	C_3					
CHOL	15.030446	-3505.518	-97.201					
CPOL	15.275002	-3461.918	-88.993					
CHF	15.262249	-4275.842	-34.083					
CPF	14.514651	-3538.221	-55.054					
'The constants are given in K and kPa.								

on a combination of data reproducibility and the gravimetrical preparation of the samples.

Parameters of the Antoine equation were calculated based on experimental vapor pressures of pure components that are listed in Table 5. The obtained values of adjustable constants are summarized in Table 6.

The experimental VLE data were tested for their thermodynamic consistency by Van Ness method modified by Fredenslund¹³ that is characterized by eqs 6 and 7. The calculated parameters of the test

 Table 7. Thermodynamic Consistency of the Experimental

 VLE Data by Fredenslund¹³ Test

	$\Delta y / \%$	$\Delta p / \%$
CHOL + CHF		
10 kPa	0.75	2.28
25 kPa	0.33	0.73
40 kPa	0.30	0.81
CPOL + CPF		
10 kPa	0.63	2.37
25 kPa	0.33	1.35
40 kPa	0.29	0.62

Table 8. Values of Molar Mass (*M*) and UNIQUAC Structure Parameters GMUQR and GMUQQ for the Given Components

parameter	CHOL	CHF	CPOL	CPF
$M / \text{g mol}^{-1}$	100.16	128.17	86.13	114.14
GMUQR	4.274	4.986	3.599	4.297
GMUQQ	3.512	3.888	2.744	3.348

are listed in Table 7. The additional information about Δy and Δp residuals are graphically expressed in Figures S1–S6 in Supporting Information. According to the results, the majority of data set satisfy criteria $\Delta y < 1\%$ and $\Delta p < 1\%$. However, distributions of residuals are not as random as they should be.¹⁵ From this point of view, the VLE data exhibit some portion of thermodynamic inconsistencies. On the other hand, it still represents important information for separations of the components in these two binary systems.

The experimental data were fitted by NRTL and UNIQUAC equations in order to obtain BIPs that could be useful for the data prediction under higher pressures. The NRTL model performs the data fitting based on the experimental data and



Figure 2. Comparison of the data prediction of vapor pressure of pure CHOL. Primary *y*-axis, exp. points: \blacksquare , Gurudutt et al.;¹⁷ \blacklozenge , Ambrose et al.;¹⁸ \blacktriangle , Steyer et al.;¹¹ \blacklozenge , this work; red solid line, parameters of Ant. eq, this work. Secondary *y*-axis, relative deviations: \Box , Gurudutt et al.;¹⁷ \diamondsuit , Ambrose et al.;¹⁸ \bigtriangleup , Steyer et al.;¹⁰ \circlearrowright , this work.

does not include any other parameters of the molecule. On the other hand, UNIQUAC involves calculations parameters of the molecules, especially molar mass (M), van der Waals volume (GMUQR), and surface area (GMUQQ) parameters. Unfortunately, the Aspen Plus simulation software (V10) does not provide the needed parameters for CPOL and CPF. Thus, these parameters were calculated by Bondi method¹⁶ that are summarized in Table 8 for all components. CPOL and CPF were

Table 9. Optimized NRTL and UNIQUAC Binary Interaction Parameters for the Binary Systems of CHOL + CHF and CPOL + CPF

i	j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}/K	b_{ji}/K	с
NRTL Model						
CHOL	CHF	0.37098	-2.03932	74.3405	787.578	0.3
CPOL	CPF	-0.71416	-1.11650	362.621	544.600	0.3
UNIQUAC Me	odel					
CHOL	CHF	-0.66042	1.08004	200.239	-417.016	
CPOL	CPF	0.59360	-0.07262	-178.457	-99.4083	

Table 10. Values of AAD and RMSE Calculated for NRTL and UNIQUAC Models for the Binary Systems of CHOL + CHF and CPOL + CPF^a

	CHOL + CHF	$AAD_{i,j}$	RMSE _{i,j}	AAD $(T)/K$	RMSE $(T)/K$	AAD $(p)/kPa$	RMSE $(p)/kPa$
	NRTL Model						
	liquid phase	0.0015	0.0020	0.0996	0.1277	0.0001	0.0001
	vapor phase	0.0026	0.0034				
	UNIQUAC Model						
	liquid phase	0.0015	0.0020	0.1006	0.1287	0.0001	0.0001
	vapor phase	0.0026	0.0034				
	CPOL + CPF	$AAD_{m,n}$	RMSE _{m,n}	AAD $(T)/K$	RMSE $(T)/K$	AAD $(p)/kPa$	RMSE (p)/kPa
	NRTL Model						
	liquid phase	0.0021	0.0036	0.0728	0.0938	0.0001	0.0001
	vapor phase	0.0030	0.0043				
	UNIQUAC Model						
	liquid phase	0.0021	0.0036	0.0736	0.0942	0.0001	0.0001
	vapor phase	0.0030	0.0043				
-							

 $^{a}i = CHOL, j = CHF, m = CPOL, n = CPF.$



Figure 3. Comparison of the data prediction of vapor pressure of pure CHF. Primary *y*-axis, exp. points: \blacksquare , Barluenga et al.;¹⁹ ×, Carlson et al.;²⁰ \blacklozenge , Knight et al.;²¹ \blacktriangle , Steyer et al.;¹² \spadesuit , this work; red solid line, parameters of Ant. eq, this work. Secondary *y*-axis, relative deviations: \Box , Barluenga et al.;¹⁹ ×, Carlson et al.;²⁰ \diamondsuit , Knight et al.;²¹ \triangle , Steyer et al.;¹² \bigcirc , Knight et al.;²¹ \triangle , Steyer et al.;²¹ \bigcirc , Knight et al.;²¹ \triangle , Steyer et al.;²² \bigcirc , Knight et al.;²¹ \triangle , Steyer et al.;²² \bigcirc , Knight et al.;²¹ \triangle , Steyer et al.;²² \bigcirc , Knight et al.;²³ \triangle , Steyer et al.;²⁴ \triangle , Steyer et al.;²⁵ \triangle , Knight et al.;²⁵ \triangle , Steyer et al.;²⁶ \triangle , Knight et al.;²⁶ \triangle , Knight et al.;²⁶ \triangle , Steyer et al.;²⁶ \triangle , Knight et al.;²⁷ \triangle , Steyer et al.;²⁶ \triangle , Knight et al.;²⁷ \triangle , Steyer et al.;²⁶ \triangle , Knight et al.;²⁷ \triangle , Steyer et al.;²⁶ \triangle , Knight et al.;²⁷ \triangle , Steyer et al.;²⁷ \triangle , Steyer et al.;²⁸ \triangle , Knight et al.;²⁹ \triangle , Knight et al.;²⁹ \triangle , Knight et al.;²⁹ \triangle , Steyer et al.;²⁹ \triangle , Knight et al.;²⁹ \triangle



Figure 4. Comparison of the data prediction of vapor pressure of pure CPOL. Primary *y*-axis, exp. points: \blacktriangle , Ambrose et al.;¹⁸ \blacksquare , Patel et al.;²² O, this work; red solid line, parameters of Ant. eq, this work. Secondary *y*-axis, relative deviations: \triangle , Ambrose et al.;¹⁸ \Box , Patel et al.;²² \bigcirc , this work.

simulated as CHOL and CHF, respectively, with the replaced calculated parameters corresponding to CPOL and CPF.

The experimental data under 10, 25, and 40 kPa were placed together and fitted by NRTL and UNIQUAC models to obtain BIPs. The values of BIPs of individual models for both systems are listed in Table 9. The accuracy of the data fitting by the models was verified by the values of AAD and RMSE summarized in Table 10. From the obtained results, it can be claimed that both models fit the experimental data with reasonable accuracy.

The conformity of the data prediction by the Antoine parameters from this work and experimental data performed by

373 372 371 370 369 368 ľΚ 367 366 365 364 363 362 0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 $x_{\text{CHF}}, y_{\text{CHF}}$

pubs.acs.org/jced

Article

Figure 5. T-x-y diagram of the vapor-liquid equilibria of the binary system CHOL + CHF under 10 kPa: •, boiling points; •, dew points; blue solid line, NRTL model this work; red dashed line, UNIQUAC model this work; black solid line, NRTL model by Steyer et al.¹²



Figure 6. T-x-y diagram of the vapor—liquid equilibria of the binary system CHOL + CHF under 25 kPa: •, boiling points; •, dew points; blue solid line, NRTL model this work; red dashed line, UNIQUAC model this work; black solid line, NRTL model by Steyer et al.¹²

various authors for vapor pressures of pure CHOL, CHF and CPOL is illustrated in Figures 2–4 in a primary *y*-axis. The relative deviations of the experimental data performed by various authors and calculated data from the model obtained in this work are expressed in a secondary *y*-axis. According to the results, the calculated relative deviations of the majority of the experimental data performed by various authors and the model obtained in this work are less than 4%.

The T-x-y and x-y diagrams for isobaric VLE data fitting by NRTL and UNIQUAC models are plotted in Figures 5–12 for both measuring systems under 10, 25, and 40 kPa. The experimental data and fitting by the models for CHOL + CHF system are compared to the previously published NRTL model¹² in Figures 5–7 from which is evident that the previously published model¹² predicts the data, especially the temperature of the

Journal of Chemical & Engineering Data

Figure 7. T-x-y diagram of the vapor-liquid equilibria of the binary system CHOL + CHF under 40 kPa: ●, boiling points; ▲, dew points; blue solid line, NRTL model this work; red dashed line, UNIQUAC model this work; black solid line, NRTL model by Steyer et al.

Figure 8. T - x - y diagram of the vapor-liquid equilibria of the binary system CPOL + CPF under 10 kPa: ●, boiling points; ▲, dew points; blue solid line, NRTL model this work; red dashed line, UNIQUAC model this work.

azeotropic composition, in a different way that could be a result of a combination of different values of parameters of the Antoine equation and the measurement of the binary system at a single temperature. The previously published model does not include the experimental data under lower pressures; thus, the accuracy of the data prediction is limited. According to our best knowledge, the experimental data for CPOL + CPF system and their fitting by NRTL and UNIQUAC models have not yet been published elsewhere, and this work is the first one related with this binary system.

The BIPs of the NRTL and UNIQUAC models obtained in this work were used for the comparison of the data prediction with the obtained experimental data under relevant atmospheric pressure. The data predicted by NRTL and UNIQUAC models for both systems are summarized in Table 11. These calculated

Figure 9. T - x - y diagram of the vapor-liquid equilibria of the binary system CPOL + CPF under 25 kPa: ●, boiling points; ▲, dew points; blue solid line, NRTL model this work; red dashed line, UNIQUAC model this work.

Figure 10. T - x - y diagram of the vapor-liquid equilibria of the binary system CPOL + CPF under 40 kPa: ●, boiling points; ▲, dew points; blue solid line, NRTL model this work; red dashed line, UNIQUAC model this work.

data were compared with measured experimental data that is summarized in Tables 4 and 5. From the comparison, it is evident that both models predict the data with high accuracy not only in a range of the pressure used for the model formation but for higher pressures also with the maximum relative error between experimental and calculated data as 4.5%. The accuracy of the data prediction is essential for the design of the distillation unit not only from the process design but from the economic point of view as well.

The additional evaluation of the data using relative volatilities is expressed in Figures S7-S12 in Supporting Information. The experimental and calculated data by the NRTL model is presented in these figures. Only the calculated data by the NRTL model is listed in these figures due to the similarity of both

Journal of Chemical & Engineering Data

Figure 11. x-y diagrams of the vapor—liquid equilibria of the binary system CHOL + CHF under 10, 25, and 40 kPa: \oplus , exp. data 10 kPa; red solid line, NRTL 10 kPa; green dashed line, UNIQUAC 10 kPa; \blacktriangle , exp. data 25 kPa; black solid line, NRTL 25 kPa; purple dashed line, UNIQUAC 25 kPa; \blacksquare , exp. data 40 kPa; blue solid line, NRTL 40 kPa; orange dashed line, UNIQUAC 40 kPa.

Figure 12. x-y diagrams of the vapor—liquid equilibria of the binary system CPOL + CPF under 10, 25, and 40 kPa: \bullet , exp. data 10 kPa; green solid line, NRTL 10 kPa; red dashed line, UNIQUAC 10 kPa; \blacktriangle , exp. data 25 kPa; black solid line, NRTL 25 kPa; purple dashed line, UNIQUAC 25 kPa; \blacksquare , exp. data 40 kPa; blue solid line, NRTL 40 kPa; orange dashed line, UNIQUAC 40 kPa.

models. Figures S7–S12 demonstrate that the relative standard uncertainty of the model for the relative volatility is better than 5% because the majority of the experimental data are within 5% corridor of the calculated model. Figures S13 and S14 show the percent deviations between the corresponding experimental and calculated *K*-values that are less than 5% for all of the data set.

CONCLUSIONS

The experimental data of vapor—liquid equilibria for the binary systems of cyclohexanol + cyclohexyl formate and cyclopentanol + cyclopentyl formate under various pressures and their subsequent

Table 11. Data Prediction, Corresponding to x_1 , for Atmospheric Pressure Calculated by NRTL and UNIQUAC models

	CHOL (1) + CHF (2)									
		NF	RTL	UNIC	QUAC					
p/kPa	x_1	T/K	<i>y</i> ₁	T/K	y_1					
100.05	0	435.32	0	435.32	0					
98.85	0.1446	433.33	0.1757	433.38	0.1748					
99.95	0.3332	432.45	0.3666	432.52	0.3660					
99.32	0.5779	431.58	0.5814	431.65	0.5819					
100.33	0.7580	432.15	0.7404	432.19	0.7413					
100.83	0.8828	432.85	0.8636	432.87	0.8643					
99.66	1	433.34	1	433.34	1					
		CPOL (1)	+ CPF (2)							
		NR	TL	UNIC	UAC					
p/kPa	x_1	T/K	y_1	T/K	y_1					
96.82	0	410.95	0	410.95	0					
97.49	0.0999	410.09	0.1239	410.07	0.1244					
99.10	0.2214	409.86	0.2484	409.83	0.2484					
97.80	0.4084	408.96	0.4099	408.94	0.4091					
98.31	0.5421	409.30	0.5191	409.29	0.5181					
98.27	0.8549	411.15	0.8124	411.17	0.8126					
98.15	1	412.88	1	412.88	1					

correlation by NRTL and UNIQUAC models are presented in this paper. The data fitting accuracy of the models was calculated by the values of AAD and RMSE. For the cyclohexanol + cyclohexyl formate binary system, the comparison of the data fitting by the models from this work and previously published model was performed. According to the results, the model obtained in this work predicts the data under higher pressures with a reasonable accuracy that is very important for the design of a distillation unit in the process of indirect hydration of cyclic alkene in the presence of formic acid. Moreover, according to our best knowledge, the VLE data of cyclopentanol + cyclopentyl formate system have not been published yet in the literature, and this work is the first one related to this system.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.9b00746.

Additional data of the experimental methodology verification (Table S1), graphics expressing residuals of distribution of vapor phase mole fraction and pressure (Figures S1–S6), analyses of relative volatilities for both systems under various pressures (Figures S7–S12) and percent deviations in *K*-values in Figure S13 and S14 (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Jiří Trejbal – Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology Prague, 166 28 Prague 6, Czech Republic; orcid.org/0000-0002-4461-638X; Phone: +420220443689; Email: Jiri.Trejbal@vscht.cz

Authors

Tomáš Sommer – Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology Prague, 166 28 Prague 6, Czech Republic; • orcid.org/0000-0003-4533-4197 Martin Zapletal – Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology Prague, 166 28 Prague 6, Czech Republic; © orcid.org/0000-0001-6211-1505

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jced.9b00746

Author Contributions

The manuscript was written through the contributions of all authors. All authors have approved the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from specific university research (MSMT No 21-SVV/2018). We wish to acknowledge the help provided by our colleagues from Department of Physical Chemistry UCT Prague in the field of thermodynamic consistency of the experimental data.

ABBREVIATIONS

CHOL, cyclohexanol; CPOL, cyclopentanol; FA, formic acid; CHF, cyclohexyl formate; CPF, cyclopentyl formate; VLE, vapor—liquid equilibrium; LLE, liquid—liquid equilibrium; NRTL, nonrandom two-liquid; UNIQUAC, universal quasichemical; BIPs, binary interaction parameters; GC-MS, gas chromatography—mass spectrometry; GC-FID, gas chromatography with a flame ionization detector; AAD, average absolute deviation; RMSE, root-mean-square error; MW, molecular weight; GMUQR, van der Waals volume parameter; GMUQQ, surface area parameter

REFERENCES

(1) Mitsui, O.; Fukuoka, Y. Process for producing cyclic alcohols. DE 3441072 A1, 1985.

(2) Ishida, H. Liquid-phase hydration process of cyclohexene with zeolites. *Catal. Surv. Jpn.* **1997**, *1*, 241–246.

(3) Nuntasri, D.; Wu, P.; Tatsumi, T. Highly selective formation of cyclopentanol through liquid-phase cyclopentene hydration over MCM-22 catalysts. *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 224–225.

(4) Nuntasri, D.; Wu, P.; Tatsumi, T. High selectivity of MCM-22 for cyclopentanol formation in liquid-phase cyclopentene hydration. *J. Catal.* **2003**, *213*, 272–280.

(5) Zhou, M.; Zeng, Z.; Zhu, H.; Xiao, G.; Xiao, R. Aqueous-phase catalytic hydrogenation of furfural to cyclopentanol over Cu-Mg-Al hydrotalcites derived catalysts: Model reaction for upgrading of bio-oil. *J. Energy Chem.* **2014**, *23*, 91–96.

(6) Zhou, M.; Zhu, H.; Niu, L.; Xiao, G.; Xiao, R. Catalytic Hydroprocessing of Furfural to Cyclopentanol Over Ni/CNTs Catalysts: Model Reaction for Upgrading of Bio-oil. *Catal. Lett.* **2014**, 144, 235–241.

(7) Fischer, R.; Pinkos, R.; Rieber, N.; Schulz, M.; Teles, J. H. Process for the preparation of 2,3,4-(un)substituted cyclopentanols by the addition reaction of 3,4,5-(un)substituted-1-cyclopentenes with formic acid followed by transesterification of the formate ester. EP 829466 A1, 1998.

(8) Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135–144.

(9) Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. New expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* **1975**, *21*, 116–128.

(10) Sommer, T.; Zapletal, M.; Trejbal, J. Measurements and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Cyclohexanol + Water + Cyclohexyl Formate at 298.2–338.2 K. J. Chem. Eng. Data **2019**, *64*, 1195–1201.

(11) Steyer, F.; Sundmacher, K. VLE and LLE Data for the System Cyclohexane + Cyclohexene + Water + Cyclohexanol. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1675–1681.

(12) Steyer, F.; Sundmacher, K. VLE and LLE Data Set for the System Cyclohexane + Cyclohexene + Water + Cyclohexanol + Formic Acid + Formic Acid Cyclohexyl Ester. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1277– 1282.

(13) Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. Vapor-Liquid Equilibriums using UNIFAC. A Group-Contribution Method; Elsevier: 1977; p 380.

(14) Kang, J. W.; Diky, V.; Chirico, R. D.; Magee, J. W.; Muzny, C. D.; Abdulagatov, I.; Kazakov, A. F.; Frenkel, M. Quality Assessment Algorithm for Vapor-Liquid Equilibrium Data. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 3631–3640.

(15) Wisniak, J.; Ortega, J.; Fernandez, L. A fresh look at the thermodynamic consistency of vapour-liquid equilibria data. *J. Chem. Thermodyn.* **2017**, *105*, 385–395.

(16) Bondi, A. van der Waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.

(17) Gurudutt, K. N.; Pasha, M. A.; Ravindranath, B.; Srinivas, P. Reactions of oxiranes with alkali metals: intermediacy of radical anions. *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1629–1632.

(18) Ambrose, D.; Ghiassee, N. B. Vapor pressures and critical temperatures and critical pressures of C5 and C6 cyclic alcohols and ketones. *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, *19*, 903–909.

(19) Barluenga, J.; Campos, P. J.; Gonzalez-Nunez, E.; Asensio, G. General method for the formylation of alcohols with dimethylformamide: an extension of the Vilsmeier-Haack reaction. *Synthesis* **1985**, 1985, 426–428.

(20) Carlson, C. G.; Hall, J. E.; Huang, Y. Y.; Kotila, S.; Rauk, A.; Tavares, D. F. The preparation of esters of formic acid using boron oxide. *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2461–2463.

(21) Knight, H. B.; Koos, R. E.; Swern, D. Addition of formic acid to olefinic compounds. I. Monoolefinic compounds. J. Am. Chem. Soc. **1953**, 75, 6212–6215.

(22) Patel, A.; Modi, C.; Joshipura, M.; Bhate, N. Measurement and Correlation of Isobaric Vapor Liquid Equilibrium Data for Cyclopentyl Methyl Ether and Cyclopentanol. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 619– 623.

Příloha XII.

Trejbal J.: Rekonstrukce benzenové kolony, Ověřená technologie, 2015. Realizace: DEZA a.s., ČR.

Projekt:	Rekonstrukce benzenové kolony
Autor:	Trejbal J.
Rok:	2015
Realizace:	DEZA a.s., Valašské Meziříčí
Kapacita:	25 t/h

Popis:

Pro úpravu kolony D201 byl sestaven fyzikální model, přičemž bylo nutné experimentálně upřesnit fázové chování nearomátů vůči benzenu v oblasti nízkých koncentrací. Následně byla navržena úprava spočívající ve výměně výplně za účinnější typ a rozšíření kolony v horní části. Kolona byla úspěšně zprovozněna v roce 2015. Díky vyšší účinnosti a tím menší spotřebě tepla se investice v řádu desítek milionů korun zaplatila za méně než rok provozu.

Kolona D201 po rekonstrukci (fotoarchiv autora)

Potvrzení o spolupráci

Rekonstrukce kolony D-201 v Deza, a.s.

Vážení,

tímto dopisem bychom chtěli potvrdit, že Ing. Jiří Trejbal, Ph.D. z Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, je autorem finálního návrhu na rekonstrukci rektifikační kolony D-201, kterou společnost SULTRADE Praha realizovala v r. 2015 v závodě Deza, a.s. ve Valašském Meziřídčí formou zakázky na klíč v celkové výši investice v rozsahu 20 - 40 mil. Kč. Navržený koncept vedl ke zvýšení kapacity jednotky, lepší kvalitě produktu a v neposlední řadě k energetickým úsporám na dotyčném provoze.

S pozdravem,

Ing.Vladimír Klápa Jednatel společnosti SULTRADE Praha, spol. s r.o.

Stránka | 1 z 1
Příloha XIII.

Trejbal J., Zapletal M.: Rekonstrukce kolony azeotropického čištění benzenu, Ověřená technologie, 2017. Realizace: DEZA a.s., ČR.

Projekt:	Rekonstrukce kolony azeotropického čištění benzenu
Autoři:	Trejbal J., Zapletal M.
Rok:	2017
Realizace:	DEZA a.s., Valašské Meziříčí
Kapacita:	18 t/h

Popis:

Cílem projektu bylo navrhnout náhradu už nevyhovujících pater kolony D202 za orientovanou výplň. To mělo umožnit snížit spotřebu energie a dále snížit obsah benzenu v předkapu, kde je ho až 14 %, který je spalován a to tvoří ztrátu benzenu. Pro úpravu kolony bylo, kromě sestavení fyzikálního modelu, nutné celý model následně experimentálně ověřit v laboratoři. Pro tento účel byla sestavena kontinuální aparatura simulující tři kolony. Na základě výsledků pak byla navržena rekonstrukce, která zahrnovala náhradu tunelových pater za orientovanou výplň a dále pak i změnu umístění nástřiku. Kolona byla úspěšně zprovozněna v roce 2017 a umožnila snížit ztráty benzenu v hodnotě asi 20 mil Kč ročně.



Vkládání nové výplně do kolony D202 (fotoarchiv autora)



VÁŠ DOPIS ZN.:	
ZE DNE:	
NAŠE ZN.:	
VYŘIZUJE:	Ing. Ladislav Křenek
TEL.:	571 693 301
FAX:	
E-MAIL:	l.krenek@deza.cz
DATUM:	2018-01-17

VŠCHT Praha Ústav organické technologie Ing. Jiří Trejbal, PhD. Technická 5 166 28 Praha 6 - Dejvice

Potvrzení o spolupráci

Rekonstrukce kolony D-202 v DEZA a. s.

Vážení,

tímto dopisem potvrzujeme, že Ing. Jiří Trejbal, PhD. a Ing. Martin Zapletal, PhD. z Vysoké školy chemicko – technologické v Praze jsou autory finálního návrhu pro rekonstrukci kolony D-202, kterou zrealizovala v roce 2017 společnost SULTRADE Praha v závodě DEZA a. s. ve Valašském Meziříčí formou zakázky na klíč v celkové výši investice 18 mil. Kč. Realizace vedla k výraznému snížení ztrát benzenu do benzenového předkapu, ke zvýšení kvality benzenu a k úspoře tepla při výrobě benzenu.

S pozdravem

Ing. Radomír Masařík výrobní /ředitel DEZA a.s. Valašské Meziříčí



Příloha XIV.

Trejbal J.: Systém s recirkulací plynu pro kontinuální vedení reakcí mezi kapalinou a plynem ve věžovém reaktoru, CZ23770U1 (2018).

UŽITNÝ VZOR			(11) Číslo dokumentu: 32 770	(11) Číslo dokumentu: 32 770	
(19) črov ((21) Číslo přihlášky:(22) Přihlášeno:	2018-35736 12.12.2018	(13) Druh dokumentu: (51) Int. Cl.:	U1	
CESKA REPUBLIKA	(47) Zapsáno:	16.04.2019	B01J 10/00	(2006.01)	
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ					
(73) Majitel:					

Praha 6, CZ
(72) Původce: Ing. Jiří Trejbal, Ph.D., Kralupy nad Vltavou, CZ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,

(54) Název užitného vzoru: Systém s recirkulací plynu pro kontinuální vedení reakcí mezi kapalinou a plynem ve věžovém reaktoru

CZ 32770 U1

Systém s recirkulací plynu pro kontinuální vedení reakcí mezi kapalinou a plynem ve věžovém reaktoru

5

Oblast techniky

Technické řešení se týká systému s recirkulací plynu pro kontinuální vedení reakcí mezi kapalinou a plynem ve věžovém reaktoru, který je využitelný v chemickém průmyslu pro hydrogenace, oxidace, halogenace, neutralizace nebo sulfonace. 10

Dosavadní stav techniky

- Je známo použití probublávaných věží pro reakce mezi plynem a kapalinou. Mezi tyto procesy 15 patří hydrogenace, kde plynem je vodík, oxidace, kde se používá jako plyn čistý kyslík, halogenace, kde jako plyn reaguje fluorovodík nebo chlorovodík, neutralizace, kde se používá oxid uhličitý, nebo sulfonace, kde se používá oxid sírový. Dosažení potřebné konverze je závislé na mezifázovém povrchu, který závisí na množství plynu a velikosti bublin. Plyn se do věží obvykle zavádí pomocí věncového distributoru u dna věže. Množství plynu je obvykle 20 mnohonásobně větší, než odpovídá požadované stechiometrii, aby se vytvořil dostatečný mezifázový povrch, a přebytečný plyn se recykluje. Recyklace plynu je obvykle realizována pomocí mechanického kompresoru, který je investičně i provozně drahé zařízení. Navíc je nutné pro zvýšení účinnosti komprese plyn před kompresorem ochladit a také dokonale zbavit
- kondenzovaných složek. 25

Dále, výše uvedené chemické reakce produkují velké teplo, přičemž probublávaná věž má omezenou možnost výměny tepla pouze pláštěm, což nepostačuje. Problém se obvykle řeší rozložením procesu do několika věží, mezi které je vloženo chlazení kapalného proudu. Takové řešení je investičně a provozně drahé. Jinou možností je výrazné ředění vstupního proudu, což ale

30 snižuje rychlost reakcí a následně vede k zařízení s větším objemem. Ředění také znamená zvýšení následných nákladů na odstranění přebytečného rozpouštědla.

Podstata technického řešení 35

Uvedené nevýhody v podstatné míře odstraňuje systém s recirkulací plynu pro kontinuální vedení reakcí mezi kapalinou a plynem ve věžovém reaktoru. Systém tvoří věžový reaktor, který je naplněný kapalinou. Ze spodu reaktoru je kapalina pomocí čerpadla vedena do kapalinového ejektoru. Do kapalinového ejektoru je přisáván také plyn, který se odlučuje na vrchu věžového 40 reaktoru. Ejektor je schopen komprese plynu v dostatečné míře na překonání tlakové ztráty cirkulačního okruhu, která je dána především hydrostatickým tlakem sloupce kapaliny ve věži. Kapalino - plynová směs z ejektoru je zavedena zpět do boku věže. Použití kapalinového ejektoru je výhodné, protože odpadá nutnost použití mechanického kompresoru. Navíc není nutné před ejektorem plyn ochlazovat, ani dokonale zbavovat případně stržené kapaliny. Další výhodou 45 řešení je, že ejektor poskytuje velmi dobrou distribuci plynu do kapaliny ve formě malých bublinek, čímž se vytváří výrazně větší mezifázový povrch než při použití věncového distributoru.

K odloučení plynu od kapaliny může docházet na vrchu věže s tím, že se hladina ve věži udržuje 50 tak, aby na vrchu byl pro odloučení dostatečný prostor. Jinou možností je provést odloučení kapalné a plynné fáze v externím odlučovači, čímž se využije celý objem věže pro reakci.

Reakce mezi plynem a kapalinou jsou obvykle velmi rychlé a velká část konverze probíhá ve spodní části věžového reaktoru, a tedy zde probíhá i největší vývoj tepla. Použití systému 55

CZ 32770 U1

s čerpadlem a kapalinovým ejektorem umožňuje zařadit do cirkulace kapaliny výměník tepla, který dokáže vybavené teplo z větší části odvést. To umožňuje pracovat s koncentrovanými kapalinami a není potřeba pro snížení nárůstu teploty kapalinu ředit.

- 5 Nástřik kapaliny do systému může být zaveden do spodu věže, nebo na různá místa cirkulační smyčky kapaliny. Výhodné je nástřik zavést do sání oběhového čerpadla, čímž dochází k dobré homogenizaci. Nástřik může být zaveden i na několik míst najednou, což v určitých procesech může být výhodou.
- 10 Kapacitu čerpadla je nutné volit s ohledem na šířku věžového reaktoru tak, aby po zavedení kapalino plynové směsi zpět do věže nedocházelo ke kavitaci čerpadla vlivem nasávání plynu.

Systém je vhodný pro reakce plynu s kapalinou, kde dochází k zabudování příslušného plynu do látek, které tvoří kapalnou fázi. Například při oxidaci organických látek ve vodě pomocí vzduchu, je přítomen jednak dusík jako inertní plyn a dále se oxidací tvoří oxid uhličitý. Pak recirkulací plynu by docházelo k postupnému zaplnění systému nereagujícími plyny a systém by přestal fungovat. Naopak při oxidaci anorganických látek, například sulfidů nebo thiosíranů, pomocí čistého kyslíku žádný plyn nevzniká a přebytečný kyslík lze recyklovat. Stejná situace je u hydrogenace, neutralizace nebo sulfonace.

20

Objasnění výkresů

Provedení technické řešení je schematicky ukázáno na výkresech, kde obr. 1 ukazuje systém
s odloučení plynu ve věžovém reaktoru, obr. 2 ukazuje systém s externím odloučením plynu
a obr. 3 ukazuje systém s odloučením plynu ve věžovém reaktoru a s výměníkem tepla.

Příklady uskutečnění technického řešení

30

Příklad 1

Systém s recirkulací plynu je konstrukčně sestaven z věžového reaktoru <u>1</u> o šířce 0,5 m a délce 8 m, který je spodem napojen na čerpadlo <u>2</u> s kapacitou 40 m³/h určené k nástřiku kapaliny do ejektoru <u>3</u>. Čerstvá kapalina <u>5</u> v množství 0,5 m³/h je zavedena do sání čerpadla <u>2</u>. Do ejektoru <u>3</u> je vedením kapaliny z čerpadla <u>2</u> přisáván plyn <u>9</u> v množství 200 kg/h do kterého se zavádí čerství plyn <u>10</u> v množství 50 kg/h. Kapalino - plynová směs z ejektoru <u>3</u> expanduje zpět do věžového reaktoru <u>1</u>. Kapalina a plyn postupují ve věžovém reaktoru <u>1</u> souproudně vzhůru a na vrchu reaktoru se kapalina <u>8</u> odloučí bočním přepadem o velikosti příruby DN25 a odloučený plyn 9 odchází hlavou věže.

NÁROKY NA OCHRANU

45

50

1. Systém s recirkulací plynu pro kontinuální vedení reakcí mezi kapalinou a plynem, **vyznačující se tím**, že sestává z věžového reaktoru (1), který je spojen s čerpadlem (2) pro vedení kapaliny ze spodu věže (1) a dále sestává z kapalinového ejektoru (3) pro zavedení plynu (9) do kapaliny a následnou expanzi kapalino - plynové směsi do spodní části věže (1), přičemž na vrchu věže (1) je umístěna boční přepadová příruba pro odloučení kapaliny (8) od plynu (9).

2. Systém podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se sestává z odlučovače (12) pro odloučení plynu (9) ze směsi plynu a kapaliny (11).

55 3. Systém podle nároků 1 a 2, vyznačující se tím, že mezi čerpadlo (2) a kapalinový ejektor

(3) je umístěn výměník tepla (14).

5

4. Systém podle nároku 1 až 3, **vyznačující se tím**, že délka věže (1) je minimálně dvojnásobná a maximálně třicetinásobná oproti jejímu průměru.

3 výkresy







Obr. 3

Příloha XV.

Trejbal J., Zapletal M.: Výroba kyanurfluridu, Ověřená technologie, 2012. Realizace: Huntsman Textile Effects, Mahachai, Thajsko.

Projekt:	Výroba kyanurfluridu
Autoři:	Trejbal J., Zapletal M.
Rok:	2012
Realizace:	Huntsman Textile Effects, Mahachai, Thajsko.
Kapacita:	300 t/rok

Popis:

VŠCHT byly oslovena firmou Huntsman pro provedení experimentálního výzkumu a vývoje a následného designu jednotky na výrobu kyanurfluoridu (CF3), který je meziproduktem pro výrobu velmi stabilních textilních barviv (F-dyes). Celý systém zahrnuje velmi toxické látky, čemuž odpovídal postup vývoje, i konečné řešení designu a způsob najíždění a zaškolování obsluhy přímo v místě realizace. S ohledem na bezpečnost byl proces koncipován jako semi kontinuální reaktivní vakuová destilace s okamžitým odtahem vznikajícího CF3. Z důvodu bezpečnosti byla celá jednotka navržena s vysokou mírou automatizace, tak aby potřebné zásahy obsluhy byly omezeny na minimum. Celé zařízení bylo umístěno v budově v uzavřeném kontaimentu. Plánovaná jednotka s kapacitou 1 000kg za den byla následně postavena a úspěšně spuštěna v roce 2012 v Mahachai v Thajsku.



Výrobna kyanurfluoridu v Mahachai Thajsko (fotoarchiv autora)



October 30th, 2012

Confirmation letter

To whom concern

We confirm Jiri Trejbal PhD and Martin Zapletal, PhD as authors of CF_3 process design.

Their works has been directed on general technology upgrade for CF₃ process; with better performance on ecology and productivity.

Jiri Trejbal, PhD and Martin Zapletal, PhD from ICT Prague are the main authors for this new process, which brings better contribution on energy savings, recovery of by-products and solvent recycling.

The new technology upgrade is on commissioning phase.

Yours faithfully 115:6 Robert Mercier Site Manager Mahachai Huntsman (Thailand) Limited

Enriching lives through innovation

HUNTSMA

July 23th , 2020

Confirmation letter

To whom it may concern

After having very successfully re-design the process Trifluoro Triazine, the new bottleneck appeared in 2013 with the recovery of the solvent (sulfolane) and specially the new specification in residual humidity.

Jiri Trejbal, made the design of sulfolane stripping column to meet the new specification requirement.

The project was realized in short time and delivered the performance to bring down residual humidity of the solvent to achieved as requirement.

We are very thankful for his professional support and the quality of the proposal in term of investment, speed to implementation and the results to the expected target.

Yours faithfully



Aphisak Traipoonsin Site Manager -MAHACHAI Site, Thailand Huntsman (Thailand) Limited

> HUNTSMAN (THAILAND) LIMITED 90/2 Moo 4 Bangpla Road, Tambol Bankhoh, Amphur Muang, Samutsakorn 74000 Tel. : +66 34131 999 Fax. : +66 34131 998 www.huntsman.com A business unit of Huntsman Corporation



Společnost Siemens uděluje

Ing. Jiřímu Trejbalovi, Ph.D.

Ústav organické technologie VŠCHT Praha

Cenu Siemens

za nejvýznamnější výsledek vývoje/inovace

Proces na výrobu kyanurfluoridu



Čestné uznání

Praha 3. prosince 2012



Ing. Eduard Palíšek, Ph.D., MBA generální ředitel Siemens Česká republika

Herties

prof. Ing. Václav Havlíček, CSc. rektor ČVUT v Praze předseda odborné poroty