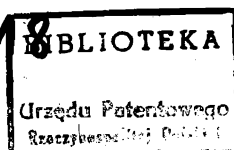




C07c 47/18



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33768

Kl. 12 o, 7/02

Les Usines de Melle *)
(Melle, Deux Sèvres Francja)

Sposób wytwarzania aldolu octowego z aldehydu octowego w procesie ciągłym

Zgłoszono 9 grudnia 1942 r.

Udzielono 18 lipca 1949 r.

Pierwszeństwo: 20 marca 1942 r. (Francja)

Znany jest sposób wytwarzania aldolu octowego drogą traktowania aldehydu octowego czynnikami alkalicznymi, przy czym proces ten można prowadzić w sposób ciągły, lub też nieciągły. Proces nieciągły posiada szereg poważnych wad, z których jedną z głównych stanowi niebezpieczeństwo połączone z zastosowaniem dużych ilości aldehydu octowego, którego temperatura wrzenia jest niska. Niebezpieczeństwo to zwiększa się jeszcze wskutek możliwego nagle zwiększenia się szybkości reakcji, która przebiega tym szybciej, im szybciej wzrasta temperatura. Proces ciągły, polegający na przeprowadzaniu aldehydu octowego z dodatkiem czynnika kondensującego przez szereg rur chłodzonych z zewnątrz, kryje w sobie niedogodności innego rodzaju. Wymaga on mianowicie użycia większej ilości czynnika alkalicznego, a to w celu wywołania aldolizacji w czasie krótkim. Oka-

zuje się też rzeczą konieczną użycie cieczy chłodzącej o niskiej temperaturze. Zastosowanie procesu ciągłego nie daje również całkowitej gwarancji, że uniknie się nagłego wzrostu temperatury w niektórych punktach obiegu, co pociąga za sobą tworzenie się wyższych produktów kondensacji, a co za tym idzie, spadek wydajności.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób umożliwiający wytwarzanie aldolu w procesie ciągłym przy zachowaniu całkowitego bezpieczeństwa, przy czym sposób ten umożliwia osiągnięcie większych wydajności. Poniżej opisano sposób według wynalazku, podając na załączonym rysunku schemat urządzenia do przeprowadzania tego sposobu.

Aldehyd octowy przeznaczony do przeróbki i zawarty w kadzi 20 wprowadza się w sposób ciągły wraz z dopływającym z kadzi 21 czynni-

*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcami są Henri Martin Guinot i Louis Alhéri-tière w Melle.

kiem kondensującym do zbiornika 1, zawierającego mieszaninę aldolu z aldehydem octowym. Zawartość procentowa aldolu w tej mieszaninie dobrana jest w taki sposób, iż jest ona nieco mniejszą od zawartości potrzebnej do zachowania równowagi aldolu względem aldehydu octowego w danej temperaturze. Regulując odpowiednio ilość alkalicznego czynnika kondensującego, wprowadzanego do mieszaniny, można uniknąć tworzenia się wyższych produktów kondensacji.

Jak wiadomo, aldolizacja jest reakcją egzotermiczną. W celu utrzymania mieszaniny w pożądanej temperaturze odciąga się od spodu zbiornika 1 w sposób ciągły rurą 2 pewną ilość cieczy, którą przepuszcza się z dużą szybkością za pomocą pompy 3 przez chłodnicę 4, najkorzystniej płytkową, przy czym jako czynnik chłodzący służy zimna woda płynąca z dużą szybkością w przeciwnym kierunku.

Ciecz zawierająca aldol zostaje po ochłodzeniu odprowadzona w sposób ciągły z powrotem do zbiornika rurą 5. Dzięki szybkiemu przepływowi dwóch cieczy w przeciwnym kierunku osiąga się doskonałą wymianę ciepła w chłodnicy 4 o wydajności rzędu 5000 kalorii na godzinę, przy niezbyt wielkiej różnicy temperatur, dzięki czemu można zastosować przyrządy o stosunkowo małych wymiarach do produkcji na dużą skalę.

Jest rzeczą korzystną zaopatrzyć zbiornik 1 w mieszadło 6. W opisanych warunkach proces aldolizacji przebiega nadzwyczaj regularnie. Postęp reakcji można obserwować drogą kontroli gęstości mieszaniny.

Dzięki dużej zawartości aldolu w cieczy, w której reakcja się odbywa, a mianowicie wahającej się na ogół w granicach 40 — 50%, nie istnieje możliwość nagłego przyspieszenia reakcji, gdyż aldehyd octowy znajduje się stale w ilości graniczącej ze stanem równowagi w danej temperaturze.

Z drugiej zaś strony prężność pary aldehydu octowego ulega znacznemu zmniejszeniu tak, że mieszanina nie zaczyna wrzeć poniżej temperatury 29 — 30°C. Dzięki temu można proces prowadzić w temperaturze np. 27°C i bez trudności dokonywać chłodzenia za pomocą zwykłej zimnej wody.

Praca w temperaturze możliwie wysokiej posiada jeszcze i tę dodatnią stronę, że wówczas wystarcza mniejsza ilość czynnika kondensującego niż przy pracy w temperaturze niższej; otrzymywany też ostatecznie aldol zawiera mniejszą ilość soli. Według wynalazku można również pracować z korzyścią pod lekkim nadciśnieniem obojętnego gazu, a to w celu np. pro-

wadzenia procesu aldolizacji w temperaturze 35°C przy równoczesnym uniknięciu doprowadzenia cieczy do wrzenia, gdyż to ostatnie pociągnęłoby za sobą konieczność zaopatrzenia aparatury w specjalne urządzenia.

Wskaźnik procentowy przekształcenia aldehydu wyjściowego w aldol, mierzony gęstością mieszaniny, powinien być ustalany w zależności od przyjętej temperatury, w której odbywa się proces. Im ta ostatnia jest wyższa, tym stopień przekształcenia powinien być niższy, gdyż w przeciwnym razie pojawiają się wyższe produkty kondensacji, co znów pociąga za sobą spadek wydajności. Pracując w temperaturze 27°C należy, dla danej szybkości doprowadzania aldehydu octowego, wyregulować ilość dodawanego w jednostce czasu czynnika kondensującego w taki sposób, aby ilość aldehydu octowego przetwarzanego na aldol wynosiła tylko 47% całej ilości aldehydu. W temperaturze wynoszącej 35°C ilość przetworzona nie powinna przekraczać 40%.

Stałe zasilanie zbiornika 1 aldehydem pociąga za sobą odpływ nadmiaru cieczy ze zbiornika rurą przelewową 7. Ciecz ta, do której rurą 8 doprowadza się pewien niewielki dodatek czynnika kondensującego, zostaje następnie przepuszczona przez chłodnicę 9 pracującą w przeciwnym kierunku. W chłodnicy tej zostaje zakończony proces przetwarzania aldehydu octowego na aldol. Ponieważ liczba kalorii, które należy odebrać w związku z tą reakcją dodatkową jest mała, istnieje możliwość silnego ochłodzenia cieczy, co stanowi okoliczność korzystną, gdyż im temperatura jest niższa, tym wyższy jest stopień przetworzenia i nie zachodzi obawa niepożądanego pojawienia się wyższych produktów kondensacji. W ten sposób można w temperaturze 15°C osiągnąć stopień przetworzenia aldehydu w aldol wynoszący 53%, w temperaturze zaś 0°C nawet 60% przy równoczesnym uniknięciu spadku wydajności, który nastąpiłby w razie pojawienia się produktów wyżej skondensowanych lub też żywicowych.

Przy posługiwaniu się niektórymi czynnikami kondensującymi jest rzeczą wskazaną dodawanie pewnej ilości wody (zbiornik 22) w celu rozcieńczenia cieczy, w której odbywa się reakcja. Tak więc przy użyciu wodorotlenku sodu jako czynnika kondensującego należy stosować mieszaninę zawierającą 80% aldehydu i 20% wody. Obecność wody pozwala poza tym uniknąć krystalizacji soli, w dalszym ciągu procesu zaś ułatwia usunięcie aldehydu octowego nie przetworzonego.

W celu otrzymania czystego aldolu należy jeszcze wydzielić aldehyd octowy z roztworu za-

wierającego aldol, po uprzednim jego zobojętnieniu. Jest rzeczą wiadomą, że aldehyd octowy, mimo jego wielkiej lotności, jest trudno wydzielić z aldolu lub z wodnych roztworów aldolu i że trzeba to zwykle przeprowadzać drogą destylacji w próżni, a to w celu uniknięcia rozkładu aldolu, który jest czuły na wzrost temperatury. Taka destylacja pociąga jednak za sobą dużą stratę aldehydu octowego.

Sposobem według wynalazku wydziela się aldehyd octowy z mieszaniny surowej zawierającej aldol i uprzednio zobojętnionej (po dodaniu również, w razie potrzeby, wody, o ile kondensację przeprowadzono w środowisku bezwodnym), drogą destylacji w obecności cieczy lotnej mało rozpuszczalnej w wodzie, np. benzenu. Dodanie benzenu zapewnia mieszaninie większą łatwość osiągnięcia temperatury wrzenia i stanowi korzystną przeszkodę przeciwko wszelkiemu niepożądanemu wzrostowi temperatury, a to dzięki tworzeniu się mieszaniny azeotropowej wody z benzenem, której temperatura wrzenia wynosi 69,2°C. Aldehyd octowy destyluje równocześnie zmieszany z wodą z benzenem, z której łatwo wydziela się przy rektyfikacji w zwyczajnej kolumnie, uchodząc u jej szczytu, przy czym mieszanina wody z benzenem pozostaje w części środkowej kolumny. Benzen służy więc do pewnego stopnia jako czynnik „podtrzymujący wrzenie” i pozwalający na łatwe wydzielenie aldehydu octowego bez obawy rozkładu aldolu. Przy końcu opisaney operacji w zbiorniku destylacyjnym pozostaje mieszanina benzenu, wody i aldolu, którą rozdziela się przez dekantację. Górną warstwę benzenu można zużytkować bezpośrednio do następnych operacji; dolna warstwa zawiera aldol i wodę. Aldol w tej postaci można na ogół wprost stosować do różnych celów, zwłaszcza do przeróbki na aldehyd krotonowy lub na glikol butylenowy. Opisany proces rozdzielania może odbywać się w sposób ciągły. Surową mieszaninę zawierającą aldol zobojętnia się w zbiorniku 10, po czym wprowadza się ją do kolumny destylacyjnej 11 zawierającej benzen. U spodu kolumny odciąga się rurą 12 mieszaninę benzenu, wody i alkoholu, którą to mieszaninę, po uprzednim ostudzeniu w chłodnicy 13, przepuszcza się w sposób ciągły do rozdzielacza 14, służącego do dekantacji. Górną warstwę, obfitującą w benzen, odprowadza się w sposób ciągły przy pomocy pompy 15 rurą 16 z powrotem do kolumny destylacyjnej na ten sam poziom, na który zostaje doprowadzona ciecz zasilająca, warstwę zaś zawierającą aldol rozwodniony odciąga się rurą 17. U szczytu kolumny rurą 18 odchodzi w sposób ciągły aldehyd octowy. Zamiast benzenu można również użyć innej

cieczy lotnej słabo rozpuszczalnej w wodzie i nie tworzącej związków ani z aldehydem octowym, ani też z aldolem; nie powinna ona również tworzyć mieszaniny azeotropowej z aldehydem octowym. Można więc użyć np. octanu etylu, ketonów, eterów it.d.

Przykład. Przeprowadzono proces stosując następujące warunki:

Pojemność zbiornika 1	1200 l.
Zawartość aldolu w cieczy u spodu zbiornika 1	47%
Szybkość zasilania cieczy aldehydem octowym	320 kg/godz
Szybkość zasilania cieczy wodą	80 l/godz
Szybkość zasilania cieczy wodorotlenkiem sodu	400 g/godz
Ilość dodatkowego wodorotlenku sodu wprowadzonego rurą 8	65 g/godz
Temperatura w zbiorniku 1	27°C
Temperatura mieszaniny u wylotu chłodnicy 9	15°C
Temperatura wody chłodzącej w chłodnicach 4 i 9	15°C
Skład mieszaniny odpływającej z chłodnicy 9	53% aldolu i 47% aldehydu octowego
Ilość aldolu odpływającego rurą 17	164,5 kg/godz
Wydaźność	97%

Sposób według wynalazku można również zastosować w całości i bez zasadniczych zmian do wyższych aldehydów tłuszczowych, np. do aldehydu masłowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aldolu octowego z aldehydu octowego w procesie ciągłym, znamienny tym, że do cieczy stanowiącej mieszaninę aldolu i aldehydu octowego wprowadza się w sposób ciągły aldehyd octowy i przez dodawanie odpowiedniej ilości czynnika kondensującego prowadzi reakcję przemiany aldehydu w aldol tak, aby zawartość procentowa aldolu w cieczy była nieco mniejsza od zawartości odpowiadającej stanowi równowagi między aldehydem i aldolem w danej temperaturze, przy czym z przestrzeni, w której odbywa się reakcja, odprowadza się w sposób ciągły część cieczy i po dodaniu do niej niedużej ilości czynnika kondensującego, kończy się przekształcanie aldehydu octowego w aldol w temperaturze niższej, niż panuje w przestrzeni reakcji początkowej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu zakończenia przekształcania aldehydu

octowego w aldol, odprowadza się w sposób ciągły część cieczy z przestrzeni, w której odbywa się reakcja, drogą przelewu i po uzupełniającym dodaniu czynnika kondensującego przepuszcza się tę ciecz przez aparat chłodzący.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kondensację aldehydu octowego przeprowadza się w pierwszej części przekształcania w temperaturze możliwie jak najwyższej, w celu zmniejszenia potrzebnej ilości czynnika kondensującego, w razie potrzeby zaś poddaje się ciecz, w której odbywa się reakcja, lekkiemu nadciśnieniu obojętnego gazu.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że w celu utrzymania temperatury reakcji na stałej wysokości, odciąga się w sposób ciągły pewną ilość cieczy z przestrzeni, w której odbywa się pierwsza część przekształcania i przepuszcza ją przez aparat chłodzą-

cy, a następnie wprowadza z powrotem do wymienionej przestrzeni, najlepiej z szybkością zwiększoną.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że wydzielanie aldehydu octowego z roztworu aldolu uprzednio zobojętnionego przeprowadza się w kolumnie rektyfikacyjnej, w obecności wody i cieczy lotnej mało rozpuszczalnej w wodzie, przy czym aldehyd octowy odprowadza się w górnym końcu kolumny wraz z mieszaniną wody i cieczy lotnej, podczas gdy aldol, zmieszany z wodą i cieczą lotną, pozostaje u spodu kolumny i jest oddzielany od cieczy lotnej drogą dekantacji, przy czym ciecz tę zużytkowuje się podczas następnej destylacji.

Les Usines de Melle
Zastępca: inż. Wacław Suchowiak
rzecznik patentowy

