



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.03.75 (P. 178 763)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 25.09.76

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1979

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁸ C07C 67/08
B01J 10/00

Twórcy wynalazku: Izabela Cieślik, Jan Sadłowski, Zbigniew Szopa, Eugeniusz Sługocki, Mirosław Młynarczyk, Czesław Masal, Hubert Gorywoda, Henryk Pawlica, Marek Lewicki, Józef Kostarczyk, Emil Zawadzki

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe „Kędzierzyn”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób ciągłej estryfikacji oraz urządzenie do ciągłej estryfikacji

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągłej estryfikacji oraz urządzenie do ciągłej estryfikacji, a zwłaszcza estryfikacji kwasów organicznych lub ich bezwodników alkoholami zawierającymi w cząsteczce od 4 do 20 atomów węgla.

W wyniku reakcji bezwodnika kwasu organicznego lub kwasu organicznego z alkoholami, użytymi w nadmiarze, w obecności katalizatorów powstaje w temperaturze od 125°C do 180°C ester odpowiedniego alkoholu oraz woda. W celu przyspieszenia przebiegu reakcji korzystne jest jak najszybsze usunięcie wody ze środowiska reakcji, ponieważ jeżeli proces odprowadzenia wody będzie zbyt wolny, wówczas ustala się niekorzystny stan równowagi, następuje hydroliza powstającego estru. W czasie syntezy estru obok głównej reakcji tworzenia estru przebiegają reakcje uboczne w wyniku, których powstają związki barwne pogarszając jakość produktu. Ponadto katalizatory estryfikacji wprowadzone celem skrócenia czasu reakcji, a zatem i przebywania reagentów w podwyższonej temperaturze, jednocześnie powodują problem odbioru większej ilości wody w krótszym czasie.

Sposoby usuwania wody ze środowiska reakcji polegają na użyciu czynnika azotropowego na przykład benzenu, lub przy pomocy gazu inertnego na przykład azotu, jednakże czynniki te wraz z oparami powstałymi w środowisku reakcji przechodzą przez fazę ciekłą. Taki sposób prowadzenia syntezy estru metodą ciągłą charakteryzuje się wy-

2

dłużonym czasem przebiegu reakcji oraz pogorszenia barwy otrzymanego produktu.

Znane metody ciągłej produkcji estrów realizowane są w innych aparatach. Opis patentowy 5 Wielkiej Brytanii nr 660 021 podaje sposób estryfikacji w aparacie mieszalnikowym, który posiada wewnątrz szereg przegród /kaskad/.

Wadą tego aparatu jest trudność utrzymania go w ciągłym ruchu ze względu na rozszczelnienie i uciążliwy remont, co pociąga za sobą konieczność wyłączania go z ruchu na długie okresy. Według 10 procesu BASF estryfikacja przebiega w co najmniej trzech aparatach typu mieszalnikowego umieszczonych oddzielnie w układzie kaskady, co ułatwia wyłączenie jednego aparatu z ruchu, jednakże inwestycyjnie instalacja jest materiałochłonna i trudna w obsłudze.

Sposób estryfikacji realizowany jest także w aparatach typu kolumnowego z półkami dzwonowymi lub kołpakowymi /opis patentowy RFN nr 1 115 251/, gdzie faza gazowa barbotując przez warstwę cieczy reakcyjnej powoduje częściową hydro- 15 lizę już wytworzonego estru oraz zwiększa ilość niepożądanych reakcji ubocznych.

W polskim opisie patentowym nr 65 942 proponuje się prowadzić procesy estryfikacji w kolumnie segmentowej wypełnionej katalizatorem stałym, najlepiej jonitowym. Według tego sposobu reagująca faza ciekła filtruje się przez warstwę 20 znajdującą się na dnach sitowych jonitu, a opa-

ry z warstw powierzchniowych odprowadzane są na zewnątrz kolumny.

Tego typu konstrukcja uniemożliwia stosowanie katalizatorów ciekłych tworzących roztwory homogenne z reagującą cieczą, ponieważ w przypadku braku warstwy jonitu ciecz nie będzie utrzymywać się na półkach. Stosowanie jako katalizatorów jonitów w środowisku reaktywnym i organicznym uniemożliwia prowadzenie procesów w temperaturach powyżej 150°C ze względu na dezaktywację jonitu.

Stosowanie warstw filtrujących uniemożliwia jednocześnie stosowanie inertnych gazów /np. azotu/ w celu wzmoczenia odprowadzenia wody ze środowiska reakcji.

Aby uzyskać estry o wysokiej jakości i równocześnie nadążać za ilościowymi potrzebami sposoby ich wytwarzania ulegają ciągłym ulepszeniom.

Stwierdzono, że można prowadzić tak proces estryfikacji metodą ciągłą, że eliminuje się wady opisanych sposobów.

Istotą wynalazku jest prowadzenie procesu estryfikacji w taki sposób aby uzyskać przyspieszenie szybkości reakcji chemicznej. Według wynalazku ciągły sposób estryfikacji, prowadzi się w kolumnie półkowej w temp. 125—180°C przy użyciu gazu inertnego jako czynnika mieszanego i odprowadzającego wodę reakcyjną, w taki sposób, że opary powstające w procesie estryfikacji są odprowadzane wydzieloną od fazy ciekłej przestrzenią zabezpieczającą przed barbotażem oparów przez warstwę cieczy reagującej znajdującej się na półkach, natomiast faza ciekła spływa z półek wyższych na niższe wydzielonym układem przelewowym. Układ przelewowy reagentów ciekłych stanowią dwie koncentrycznie ustawione rury lub wydzielona przestrzeń zawarta między przegrodami a ścianą kolumny. Przepływ reagentów z półki na półkę prowadzony jest tak, że ciecz doprowadzona jest w górnej części półki, a odprowadzona z dna półki przestrzenią między rurami układu przelewowego lub przestrzenią między przegrodami półki.

Wytworzone w czasie estryfikacji opary o składzie woda-alkohol wraz z czynnikiem inertnym, doprowadzonym do środowiska reakcji, przepływają z dołu kolumny ku górze wydzieloną przestrzenią, którą jest wewnętrzna rura przelewowa lub przestrzeń zawarta między półką a ścianą kolumny.

Zaletą przelewu cieczy z półki na półkę jest wydłużenie czasu przebywania cieczy na półce oraz zwiększenie czynnej przestrzeni reakcyjnej.

Dalszą zaletą jest wydzielenie drogi oparów, które nie przechodzą przez słup cieczy reakcyjnej na półkach, znacznie zmniejszając ilość reakcji ubocznych, powodując poprawę jakości produktu.

Zwiększenie ruchu cieczy na półce uzyskuje się przez mieszanie jej przy pomocy gazowego czynnika inertnego, najlepiej azotu. Pobieranie cieczy z dna półki ma dodatkową zaletę, która umożliwia stosowanie w procesie estryfikacji szerokiej gamy katalizatorów, a więc i kontaktów stałych.

Urządzenie do ciągłej estryfikacji jest kolumną półkową, której półki ogrzewane są elementami grzewczymi i są wyposażone w układ przelewowy

ciekłych reagentów, który stanowią dwie koncentrycznie ustawione rury lub dwie prostopadłe do półki przegrody. Jedna przegroda połączona jest z dnem półki, tak aby pomiędzy ścianą kolumny i tą przegrodą była wolna przestrzeń dla przepływu oparów, a druga jest do niej równoległa i nie sięga dna półki. Kolumna półkowa może być zbudowana w całości lub z kilku oddzielnych segmentów.

Sposób ciągłej estryfikacji jest dokładnie opisany w niżej przedstawionych przykładach a urządzenie uwidocznione na rysunku fig. 1, 2 i 3.

Przykład I. Na fig. 1 przedstawiono kolumnę, której półki 9 wyposażone są w układ przelewowy ciekłych reagentów stanowiący dwie koncentrycznie ustawione rury 10 i 11 oraz przegrodę 5. Przegroda 5 połączona jest z dnem półki 9 tak, że pomiędzy tą przegrodą a ścianą kolumny jest wolna przestrzeń do przepływu oparów. Rura wewnętrzna 11 układu przelotowego przechodzi przez dno półki 9 długość jej jest taka, że jest zanurzona w cieczy na niższej półce. Kolumnę o pojemności roboczej 7,5 m³ zasila się w sposób ciągły poprzez przewód 1 — mieszaniną zawierającą alkohol 2-etyloheksylowy i bezwodnik kwasu ftalowego w stosunku molowym 2,2:1 i katalizator na przykład kwas siarkowy w ilości 0,3% wagowych w stosunku do bezwodnika kwasu ftalowego.

Proces estryfikacji prowadzi się w temperaturze 125—165°C, przy przepływie surowców wynoszącym 3 m³/godz. Reagenty na półkach ogrzewa się za pomocą czynnika grzewczego oraz miesza się azotem, który doprowadzony jest na poszczególne półki 9 przewodem 4 w ilości 9 m³/godz. Faza parowa składająca się z mieszaniny woda-alkohol oraz azotu przepływa ku górze kolumny wydzieloną przestrzenią zawartą między ścianą kolumny a przegrodą 5, natomiast faza ciekła spływa ku dołowi kolumny z półki wyższej na niższą w ten sposób, że przestrzenią między rurami 10 i 11 wydostaje się z dna półki 9 i spływa rurą wewnętrzną 11. Opary ze szczytu kolumny doprowadza się przewodem 7 do chłodnicy 8. Po schłodzeniu, ciecz ulega rozdzielaniu na warstwę wodną i alkoholową w rozdzielaczu 3. Alkohol z rozdzielacza 3 przewodem 2 jest zwracany do kolumny.

Prowadząc w ten sposób estryfikację po upływie około 2 godzin pracy kolumny, przewodem 12 odbiera się ester o liczbie kwasowej 2±0,3 i barwie 40—100 APHA.

Przykład II. Na fig. 2 przedstawiono kolumnę, której półki 9 wyposażone są w układ przelewowy stanowiący dwie koncentrycznie ustawione rury 10 i 13, w których rura wewnętrzna 13 przechodzi przez dno półki 9 i nie sięga cieczy znajdującej się na niższej półce. Kolumnę o konstrukcji jak na fig. 2 o pojemności roboczej 7,5 m³ zasila się w sposób ciągły rurociągiem 1 — mieszaniną zawierającą alkohol 2-etyloheksylowy i bezwodnik kwasu ftalowego w stosunku molowym 2,2:1 i katalizator na przykład kwas siarkowy w ilości 0,3% wagowych w stosunku do bezwodnika kwasu ftalowego.

Proces estryfikacji prowadzi się w temperaturze 156—165°C, przy przepływie surowców wynoszą-

cym 3 m³/godz. Reagenty na półkach ogrzewa się za pomocą czynnika grzewczego, oraz miesza azotem, który jest doprowadzony na poszczególne półki 9 przewodem 4 w ilości 9,0 m³/godzinę. Faza parowa składająca się z mieszaniny woda-alkohol oraz azotu przepływa ku górze kolumny poprzez rurę przelotową 13, natomiast faza ciekła — ku dołowi kolumny, z półki wyższej na niższą w ten sposób, że przestrzenią między rurkami 10 i 13 wydostaje się z dna półki 9 i spływa ku dołowi kolumny w formie warstwy filmowej utworzonej na wewnętrznej ścianie rury 13.

Opary ze szczytu kolumny przewodem 7 doprowadza się do chłodnicy 8. Po schłodzeniu, ciecz ulega rozdzielaniu na warstwę wodną i alkoholową w rozdzielaczu 3. Alkohol z rozdzielacza 3 przewodem 2 jest podawany do kolumny.

Prowadząc w ten sposób proces estryfikacji po upływie około 2 godzin pracy kolumny przewodem 12 odbiera się ester o liczbie kwasowej 2±0,2 i barwie 40—120 APHA.

Przykład III. Na fig. 3 przedstawiono kolumnę, której półki 9 wyposażone są w dwie przegrody 5 i 6. Przegroda 5 połączona jest z dnem półki 9 tak, że tworzy się wolna przestrzeń między ścianą kolumny, a przegrodą 5. Natomiast przegroda 6 jest równoległa do przegrody 5 i nie sięga dna półki 2. Kolumnę jak na fig. 3 o pojemności roboczej 7,5 m³ w sposób ciągły zasila się mieszaniną zawierającą alkohol 2-etyloheksylovą i bezwodnik kwasu ftalowego w stosunku molowym 2,2:1 i katalizator np. kwas siarkowy w ilości 0,5% wagowych w stosunku do bezwodnika kwasu ftalowego. Proces estryfikacji prowadzi się w temperaturze 125—165°C, przy przepływie surowców wynoszącym 3 m³/godz. Reagenty na półkach ogrzewane za pomocą czynnika grzewczego, oraz mieszane azotem, który doprowadzono na poszczególne półki 9 przewodem 4 w ilości 9,0 m³/godz.

Faza parowa składająca się z mieszaniny woda-alkohol oraz azotu przepływa ku górze kolumny wydzieloną przestrzenią zawartą między ścianą kolumny a przegrodą 5. Natomiast faza ciekła z dna półki 9 dostaje się do przestrzeni między przegrodami 5 i 6 i górą przegrody 5 przelewa się na niższą półkę kolumny.

Opary ze szczytu kolumny doprowadza się przewodem 7 do chłodnicy 8. Po schłodzeniu, ciecz ulega rozdzielaniu na warstwę wodną i alkoholową w rozdzielaczu 3. Alkohol z rozdzielacza 3 przewodem 2 jest zawracany do kolumny.

Prowadząc w ten sposób proces estryfikacji po upływie około 2 godzin pracy kolumny przewodem 12 odbiera się ester o liczbie kwasowej 2±0,2 i barwie 40—110 APHA.

Przykład IV. Identycznie jak w przykładzie I do kolumny estryfikacyjnej doprowadza się w sposób ciągły mieszaninę zawierającą alkohol n-butylowy i bezwodnik kwasu ftalowego w stosunku molowym 2,4:1 oraz kwas siarkowy w ilości 0,2% wagowych w stosunku do bezwodnika kwasu ftalowego.

Proces estryfikacji prowadzono w temperaturze 125—165°C przy przepływie surowców równym 2 m³/godzinę.

Na poszczególne półki 9 przewodem 4 doprowadzono azot w ilości 8 m³/godzinę. Końcowy produkt posiadał liczbę kwasową 2,1±0,3 i barwę w granicach 20—50 APHA.

Przykład V. Identycznie jak w przykładzie I kolumnę do estryfikacji zasilano w sposób ciągły 2,8 m³/godz. mieszaniną zawierającą alkohol decylovą i bezwodnik kwasu ftalowego o stosunku molowym 2,3:1 oraz kwas siarkowy w ilości 0,3 w stosunku do bezwodnika kwasu ftalowego. Prowadząc proces w temperaturze do 175°C przy przepływie azotu wynoszącym 8 m³/godz. otrzymano końcowy produkt o liczbie kwasowej 2,7±0,2 i barwie od 80—150 APHA.

Przykład VI. Identycznie jak w przykładzie I do kolumny doprowadza się stopioną mieszaninę naturalnych alkoholi tłuszczowych C_{16—18} i bezwodnika kwasu ftalowego o stosunku molowym 2,3:1 oraz kwas p-toluenosulfonowy w ilości 0,5% wag. Podając w sposób ciągły 3 m³/godzinę mieszaniny i 9,0 m³/godz. azotu otrzymano końcowy produkt estryfikacji o liczbie kwasowej 4,2±0,2 i barwie 250 APHA.

Przykład VII. Identycznie jak w przykładzie I kolumnę do ciągłej estryfikacji zasilano w sposób ciągły mieszaniną alkoholu oktylowego i bezwodnika kwasu maleinowego o stosunku molowym 2,2:1 i katalizatorem, którym jest kwas siarkowy.

Podając w sposób ciągły 5 m³/godz. mieszaniny i 10 m³/godz. azotu otrzymywano końcowy produkt o liczbie kwasowej 2,3± i barwie 20—60° APHA.

Przykład VIII. Identycznie jak w przykładzie I kolumnę zasilano mieszaniną alkoholu butylowego i kwasu adypinowego o stosunku molowym 2,5:1 oraz kwas siarkowy w ilości 0,2% wagowych w stosunku do kwasu adypinowego.

Podając 2 m³/godzinę mieszaniny i 8 m³/godz. azotu otrzymywano w temperaturze 160°C końcowy produkt o liczbie kwasowej 2,0± i barwie 60 APHA.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągłej estryfikacji, zwłaszcza kwasów organicznych lub ich bezwodników alkoholami zawierającymi w cząsteczce od 4 do 20 atomów węgla w temperaturze od 125°C do 180°C w obecności katalizatora oraz przy użyciu gazu inertnego jako czynnika mieszającego i odprowadzającego wodę poreakcyjną, prowadzony w kolumnie półkowej, **znamienny tym**, że opary powstające w procesie estryfikacji są odprowadzane wydzieloną od fazy ciekłej przestrzenią zabezpieczającą przed barbotażem oparów przez reagującą ciecz, znajdującą się na półkach, natomiast faza ciekła spływa z półek wyższych na niższe wydzielonym układem przelewowym.

2. Urządzenie do ciągłej estryfikacji, zwłaszcza kwasów organicznych lub ich bezwodników alkoholami zawierającymi w cząsteczce od 4 do 20 atomów węgla, stanowiące kolumnę półkową, /fig. 1/, której półki ogrzewane są elementami grzewczymi, **znamiennie tym**, że półki (9) wyposażone są w układ przelewowy ciekłych reagentów, który stano-

wią dwie koncentrycznie ustawione rury (10) i (11) oraz przegroda (5) połączona z dnem półki (9) tak, że pomiędzy przegrodą (5) a ścianą kolumny jest wolna przestrzeń dla przepływu fazy gazowej.

3. Urządzenie do ciągłej estryfikacji, zwłaszcza kwasów organicznych lub ich bezwodników alkoholami zawierającymi w cząsteczce od 4 do 20 atomów węgla, stanowiące kolumnę półkową, /fig. 2/ której półki ogrzewane są elementami grzewczymi, ~~znamiennie~~ tym, że półki (9) wyposażone są w układ przelewowy dla ciekłych reagentów oraz przestrzeń dla przepływu oparów, który stanowią dwie koncentrycznie ustawione rury (10) i (13), przy czym wewnętrzna rura (13) pozwala na filmowy spływ cieczy z półki górnej na dolną, a jednocześnie na

przepływ oparów z półki dolnej na górną bez mieszania cieczy.

4. Urządzenie do ciągłej estryfikacji, zwłaszcza kwasów organicznych lub ich bezwodników alkoholami zawierającymi w cząsteczce od 4 do 20 atomów węgla, stanowiące kolumnę półkową /fig. 3/, której półki ogrzewane są elementami grzewczymi, ~~znamiennie~~ tym, że półki (9) wyposażone są w przegrody (5) i (6), przy czym przegroda (5) połączona jest z dnem półki (9) i tworzy z przegrodą (6), niedochodzącą do dna półki, przestrzeń dla przepływu cieczy, natomiast ze ścianą kolumny tworzy przestrzeń dla spływu filmowego cieczy z półki górnej na dolną i przepływu oparów z półki dolnej na górną bez mieszania cieczy.

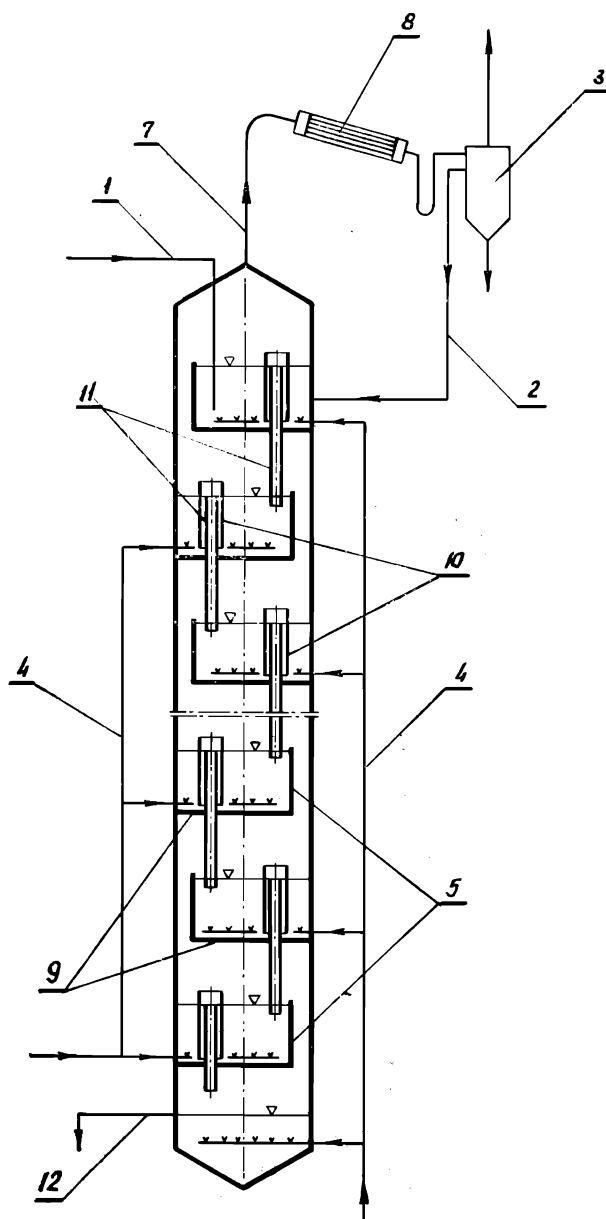


fig. 1

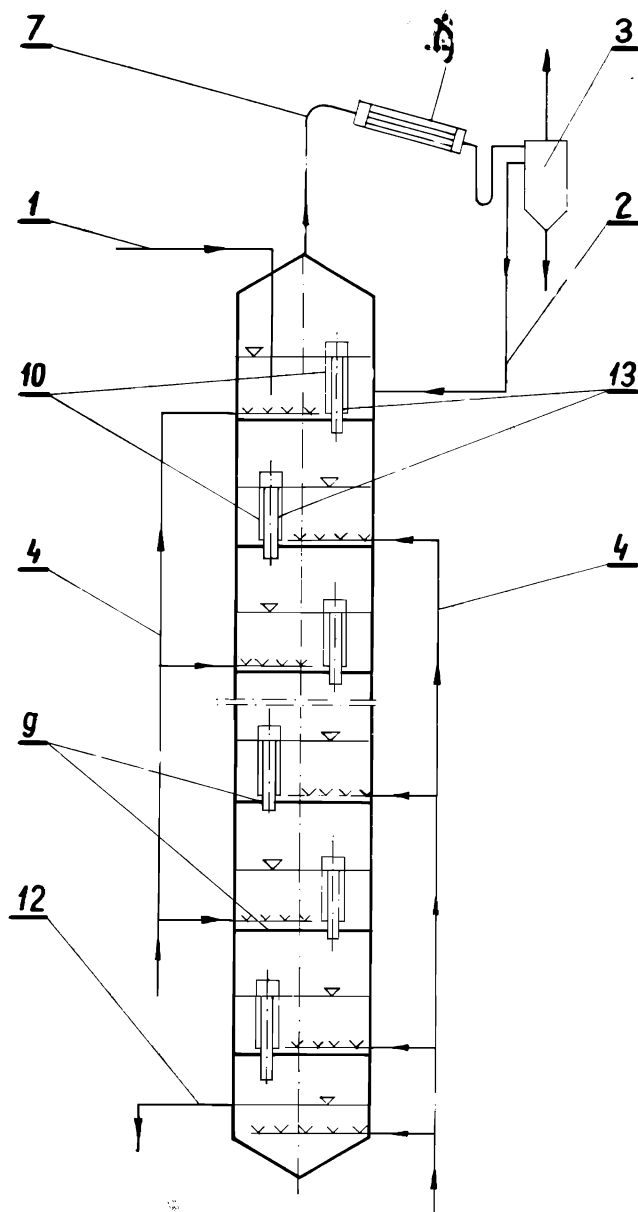


fig. 2

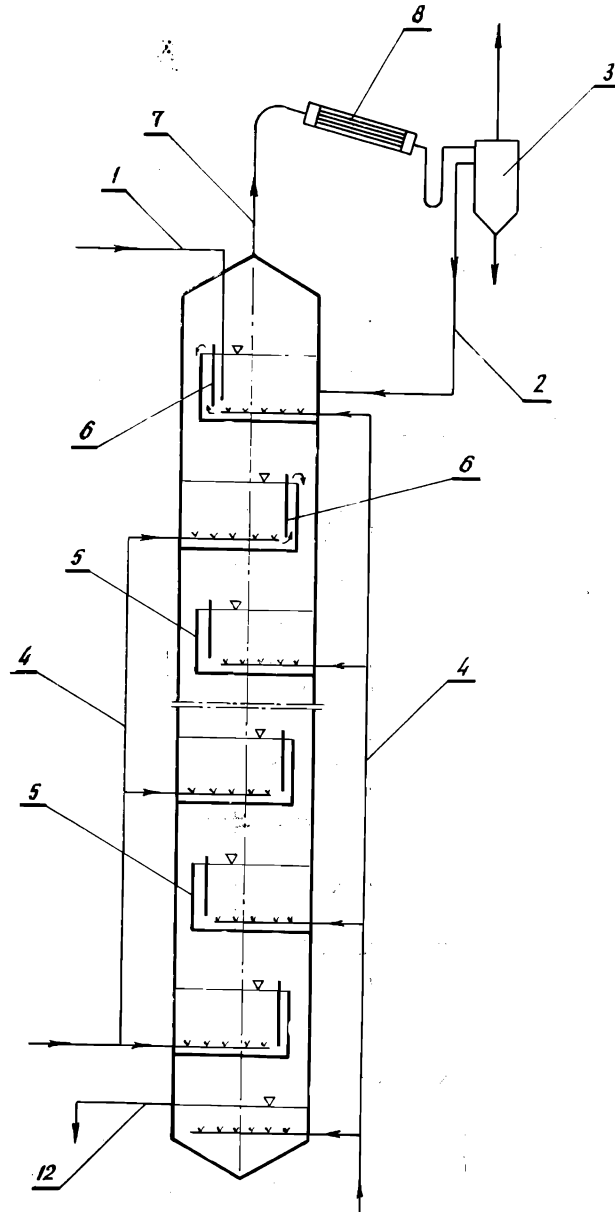


fig. 3