

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65942

Patent dodatkowy
do patentu _____

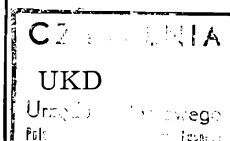
Kl. 12g,1/01

Zgłoszono: 07.XII.1968 (P 130 479)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 67/00

Opublikowano: 20.XII.1972



Współtwórcy wynalazku: Zdzisław Maciejewski, Małgorzata Szybowska,
Kazimierz Terelak, Zbigniew Gortel, Stanisław
Trybuła, Edward Wichary

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Reaktor do procesów estryfikacji

1

Przedmiotem wynalazku jest reaktor półkowy przeznaczony do prowadzenia procesów estryfikacji przy użyciu katalizatora w formie złoża drobnoziarnistego a zwłaszcza kationitu.

Znane reaktory do prowadzenia procesów ciągłych z drobnoziarnistym katalizatorem pozwalają na przepływ współprądowy substratów i produktów wzdłuż złoża umieszczonego w kolumnie reakcyjnej, przy czym przepływ może się odbywać z góry w dół lub odwrotnie. Złoże katalizatora utrzymuje się w odpowiedniej temperaturze przy pomocy elementów grzejnych znajdujących się wewnątrz i/lub na zewnątrz reaktora. Współprądowy ruch substratów i produktów wzdłuż złoża katalizatora jest w procesie estryfikacji niekorzystny. Wydzielająca się woda powoduje obniżenie stopnia przereagowania kwasu poddanego estryfikacji. Aby uzyskać wysoki stopień przereagowania należałoby używać surowców bezwodnych zarówno kwasu jak i alkoholu. Z uwagi na niski stopień przereagowania kwasu wynoszący 60—70% należy z mieszaniny poreakcyjnej regenerować kwas. Mieszanina poreakcyjna zawiera nieprzereagowany kwas, wodę, nadmiar alkoholu oraz ester. Mieszanina po ochłodzeniu rozdziela się na warstwę wodną i warstwę organiczną, które poddaje się destylacji i rektyfikacji w celu wyodrębnienia poszczególnych składników. Wymaga to złożonego ciągu destylacyjno-rektyfikacyjnego.

Celem wynalazku jest opracowanie takiej kon-

2

strukcji reaktora, która umożliwiłaby pracę z drobnoziarnistym katalizatorem oraz pozwoliłaby na ciągłe przeciwprądowe odprowadzenie wody z mieszaniny reakcyjnej. Skonstruowano reaktor półkowy, którego półki składają się z dwóch metalowych perforowanych płyt, między którymi umieszczone są pakiety filtracyjne, przy czym przez środek każdej półki przechodzi kolektor zakończony z jednej strony znajdującym się pod półką kielichem a z drugiej strony trójkątnymi nacięciami, zaś między ścianą kielicha a końcem kolektora z półki niższej znajduje się szczelina, przy czym na każdej półce jest warstwa katalizatora.

Reaktor według wynalazku umożliwia dokładne, ciągłe i przeciwprądowe odwodnienie mieszaniny reakcyjnej, uzyskanie wysokiego stopnia przereagowania i praktycznie bezwodnej mieszaniny poreakcyjnej, a więc spełnia wyżej postawione zadanie.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony na rysunku, który przedstawia reaktor w przekroju pionowym. Wewnątrz reaktora umieszczone są półki (1) składające się z dwóch metalowych płyt perforowanych (2), między którymi umieszczony jest pakiet filtracyjny (3). Przez środek każdej półki przechodzi kolektor (4) zakończony z jednej strony znajdującym się pod półką kielichem (5) a z drugiej strony trójkątnymi nacięciami (6) na całym obwodzie rury kolektora. Długość kolektora jest tak dobrana, że jego koniec z nacięciami wchodzi w za-

kończenie kielichowe kolektora z półki wyższej, przy czym między ścianką kielicha a ścianą rury znajduje się szczelina (7). Na każdej półce umieszczona jest warstwa drobnoziarnistego katalizatora (8), korzystnie kationitu. Płaszcz (9) kolumny posiada w górnej części króciec (10) przez który doprowadzana jest surówka do rozpylaczy (11). Dennica (12) posiada króciec (13) służący do odprowadzenia mieszaniny poreakcyjnej a dennica (14) zaopatrzona jest w króciec (15) do odprowadzania oparów z kolumny do kondensatora (16).

Część destylatu z rozdzielacza (17) zawracana jest do reaktora poprzez króciec (10) i/lub poprzez króćce (18) umieszczone ponad warstwami katalizatora na poszczególnych półkach. Na każdej półce zamontowane są węzownice grzejne (19), umieszczone w warstwie katalizatora. Ponadto kolumna wyposażona jest w zewnętrzny płaszcz grzejny (20). Temperaturę w reaktorze reguluje się ciśnieniem pary wodnej zasilającej elementy grzejne (19) i (20) lub w przypadku stosowania temperatur poniżej 100°C elementy grzejne zasilają się ciepłą wodą. Reaktor półkowy może pracować przy zmniejszonym bądź podwyższonym ciśnieniu. Wyżej opisana konstrukcja zapewnia dużą stabilność hydrauliczną przepływu dla różnych ciśnień i temperatur.

Zastosowanie wyżej opisanego reaktora daje następujące korzyści techniczne. Dzięki ciągłemu usuwaniu wody, uzyskuje się wysoki stopień przereagowania kwasu dochodzący do 98—99%. Możliwość odwadniania masy reakcyjnej na poszczególnych półkach pozwala na stosowanie w procesie estryfikacji alkoholów lub kwasów zawierających do 20% wagowych wody. Możliwe jest również zawracanie nasyconej wodą fazy organicznej z rozdzielacza wprost na półki reaktora. Ciecz poreakcyjna jest bezwodna i jednofazowa co znacznie upraszcza wyodrębnianie i oczyszczanie estru. Śladowe ilości kwasu w mieszaninie poreakcyjnej eliminują konieczność regeneracji kwasu. Zwartość konstrukcji — kolumnowy układ półek, brak mechanicznych części ruchomych jak mieszadeł, duża stabilność hydrauliczna przepływu w szerokim zakresie obciążeń, duża wydajność jednostkowa z jednostki objętości katalizatora, prostota obsługi oraz niezawodność działania czynią z wyżej opisanego reaktora uniwersalną konstrukcję do prowadzenia reakcji podwójnej wymiany, wymagającej drobnoziarnistego katalizatora, szczególnie w procesach estryfikacji z użyciem silnie kwaśnego kationitu jako katalizatora. Działanie reaktora według wynalazku sprawdzono w procesie estryfikacji kwasu akrylowego i kwasu octowego n-butanolem.

Przykład I. Do reaktora posiadającego 5 półek wprowadza się w sposób ciągły króćcem (10) przez rozpylacz (11) surówkę o składzie:

kwas akrylowy	10,1% wagowych
kwas octowy	0,4% wagowych
n-butanol	69,5% wagowych
woda	20,0% wagowych

Mieszanina reakcyjna spływa przez warstwę katalizatora (8), przepływa przez perforacje półki (1) i spływa na warstwę katalizatora umieszczoną na

niższej półce. Jako katalizator zastosowano kationit typu SD w postaci kwaśnej o zdolności wymiennej 3—5 miligramów równoważników o granulacji 0,1 do 0,7 mm. Warstwa katalizatora jest ogrzewana węzownicą (19) do temperatury 137°C. W przestrzeni międzypółkowej następuje rozdzielanie mieszaniny ciecz-para spływającej z górnej półki. Opary poprzez szczelinę (7) i kielich (5) wchodzą do kolektora (4), którym kierowane są do kondensatora (16), zaś ciecz spływa w przeciwnym kierunku na warstwę katalizatora umieszczoną na półce niższej. Opary azeotropu butanol-woda z drugiej półki (licząc od góry) odpływają wraz z oparami oddzielonymi w przestrzeni międzypółkowej — między półką pierwszą i drugą — kolektorem (4).

Analogiczne procesy separacji oparów od cieczy i odparowania w górnej powierzchni półki niższej zachodzą w każdej przestrzeni międzypółkowej. W wyniku opisanego procesu mieszanina reakcyjna spływająca w dół jest odwadniana w trakcie przepływu przez reaktor co powoduje zwiększenie stopnia przereagowania kwasu. Kondensat po wykropleniu oparów w kondensatorze (16) spływa do rozdzielacza (17), z którego faza organiczna, to znaczy warstwa górna zawracana jest do reaktora króćcem (10) na półkę najwyższą i/lub króćcami (18) na inne półki. Mieszanina poreakcyjna odpływająca z reaktora w sposób ciągły króćcem (13) jest jednofazowa i prawie bezwodna. Składa się ona z estru oraz nieprzereagowanego alkoholu. Faza wodna z rozdzielacza (17) odprowadzana jest z układu reakcyjnego na zewnątrz jako uboczny produkt.

Przy estryfikacji surówki o składzie jak wyżej i przy obciążeniu reaktora surówką wynoszącym 0,8—1,2 l/l katalizatora-godz. uzyskano stopień przereagowania kwasu akrylowego i octowego od 98,4 do 99,2%. Estryfikację prowadzono pod ciśnieniem normalnym.

Przykład II. Surówkę o składzie:

kwas akrylowy	22,5% wagowych
n-butanol	57,5% wagowych
woda	20,0% wagowych

poddano estryfikacji w warunkach jak w przykładzie I uzyskując stopień przereagowania kwasu akrylowego 97—98% oraz stężenie akrylanu butylu w produkcie wynoszące 55—58% wagowych.

Przykład III. Surówkę o składzie:

kwas akrylowy	33,0% wagowych
n-butanol	58,0% wagowych
woda	9,0% wagowych

poddano estryfikacji w warunkach jak w przykładzie I.

Uzyskano stopień przereagowania kwasu akrylowego 97—98% przy stężeniu akrylanu butylu w produkcie wynoszącym 70—75% wagowych.

Przykład IV. Surówkę o składzie:

kwas akrylowy	17,2% wagowych
n-butanol	62,8% wagowych
woda	20,0% wagowych

poddano estryfikacji pod obniżonym ciśnieniem $p = 400$ mm Hg. Estryfikację prowadzono w temperaturze 100°C przy obciążeniu reaktora surówką wynoszącym 0,9 l/l katalizatora godz. Uzyskano stopień przereagowania kwasu 97—98,5%, zaś stężenie akrylanu butylu w produkcie wynosiło 36—38% wagowych.

Przykład V. Surówkę o składzie:

kwas akrylowy	38,0% wagowych
n-butanol	53,0% wagowych
woda	9,0% wagowych

poddano estryfikacji w warunkach jak w przykładzie IV za wyjątkiem obciążenia reaktora surówką, które w tym przypadku wynosiło 1—1,5 l/l katalizatora godz. W warunkach tych uzyskano stopień przereagowania kwasu 95—97% zaś stężenie estru w produkcie 78—90% wagowych.

Przykład VI. Surówkę o składzie:

kwas octowy	6,9% wagowych
n-butanol	76,0% wagowych
woda	18,0% wagowych

poddano estryfikacji w temperaturze 138°C pod ciśnieniem normalnym. Obciążenie reaktora surówką wynosiło 0,9—1 l/l katalizatora godz. Stopień przereagowania kwasu octowego wynosił od 99,35 do 99,5% przy stężeniu estru w produkcie około 21%.

Zastrzeżenie patentowe

- 10 Reaktor do procesów estryfikacji prowadzonych w sposób ciągły w obecności drobnoziarnistego katalizatora, posiadający elementy grzejne wewnątrz i/lub na zewnątrz, **znamienny tym**, że wewnątrz reaktora znajdują się półki (1), składające się z dwóch metalowych perforowanych płyt (2), między którymi umieszczone są pakiety filtracyjne (3), przy czym przez środek każdej półki przechodzi kolektor (4) zakończony z jednej strony znajdującym się pod półką kielichem (5) a z drugiej strony trójkątnymi nacięciami (6), zaś między ścianą kielicha a końcem kolektora z półki niższej znajduje się szczelina (7), przy czym na każdej półce umieszczona jest warstwa katalizatora (8).

