

Opublikowano dnia 20 czerwca 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46878

 Kl. 12 o, 5/05
 Kl. internat. C 07 d

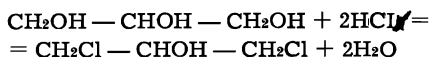
Instytut Tworzyw Sztucznych *)

Warszawa, Polska

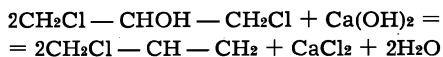
Sposób wytwarzania epichlorohydryny

Patent trwa od dnia 9 stycznia 1961 r.

Znany jest sposób wytwarzania epichlorohydryny glicerynowej przez działanie na glicerynę gazowym chlorowodorem w zwykłej lub podwyższonej temperaturze w obecności katalizatorów w reakcji według równania:



Otrzymaną dwuchlorohydrynę w stanie surowym lub po destylacji zmydla się przez działanie zawiesiną $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wodzie według równania:



Gotowy produkt oddestylowuje się z parą wodną.

Ciągły sposób wytwarzania epichlorohydryny opisany w opisie patentowym nr 43029 polega na tym, że do gliceryny ogrzanej do temperatury powyżej 100°C wprowadza się pod niewielką próżnią w sposób ciągły gazowy chlorowódor, powstającą przy tym dwuchlorohydrynę usuwa się ze środowiska reakcji w sposób ciągły przez destylację jako azeotrop z wodą reakcyjną i nieprzereagowanym chlorowodorem a otrzymany destylat zobojętnia się i zmydla za pomocą mleka wapiennego.

Wadą znanych dotychczas sposobów jest długi czas reakcji estryfikacji, niska wydajność surowca procesu, wynosząca 50–60% wydajności teoretycznej, a zwłaszcza nadmierne zużycie chlorowodoru.

Stwierdzono, że niedogodności tych można uniknąć, jeżeli proces estryfikacji gliceryny pro-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Alina Petrykowska i inż. Stanisław Mąceński.

wadzić systemem półciąglym — bateryjnym, który pozwala na stosowanie dużego nadmiaru chlorowodoru, doprowadzanego do reaktora ze stałą szybkością przez cały czas trwania procesu.

Stosowanie nadmiaru chlorowodoru, a zwłaszcza w końcowym okresie estryfikacji wywiera szczególnie korzystny wpływ na wydajność procesu. Celem uniknięcia strat chlorowodoru gazy odlotowe powstające w procesie estryfikacji sposobem według wynalazku po wykropleniu z nich pary wodnej i dwuchlorohydryny kierowane są do drugiego reaktora z gliceryną. W reaktorze tym zachodzi proces wstępnej estryfikacji świeżej porcji gliceryny i związane z tym bardzo intensywne, około 10 razy intensywniejsze aniżeli w końcowym okresie reakcji, pochłanianie chlorowodoru.

Zgodnie z zasadą prowadzenia procesów bateryjnych po zakończeniu procesu w pierwszym reaktorze wyłącza się go z szeregu, a całą ilość chlorowodoru kieruje do drugiego reaktora celem dokończenia przebiegającego w nim procesu. Gazy odlotowe z drugiego reaktora wprowadza się do trzeciego reaktora napelnionego gliceryną. Pierwszy reaktor po opróżnieniu napelnia się gliceryną i w odpowiednim momencie włącza go na koniec szeregu itd.

Po zakończeniu procesu estryfikacji otrzymaną dwuchlorohydrynę oddestylowuje się pod próżnią, a pozostałość podestylacyjną składającą się z nieprzereagowanej gliceryny i monochlorohydryny, zawraca się do estryfikacji.

Czystą dwuchlorohydrynę ogrzewa się w znany sposób w temperaturze poniżej 60°C z wodną zawiesiną wodorotlenku wapniowego, wytworzoną epichlorohydrynę, oddestylowuje się pod próżnią z parą wodną i jako niemieszającą się z wodą oddziela się od warstwy wodnej. Oddzieloną warstwę wodną, zawierającą do 8% epichlorohydryny, wykorzystuje się do przyrządzania zawiesiny wodorotlenku wapnia. Taki sposób postępowania pozwala na zmniejszenie ilości wody doprowadzanej do procesu oraz powoduje, że rozpuszczona w wodzie epichlorohydryna znajduje się w procesie w stałym obiegu cyklicznym. Do kuba, w którym wytwarzana jest epichlorohydryna wprowadza się obok dwuchlorohydryny także kwaśne kondensaty wykroplone z gazów odlotowych z estryfikacji, zawierające, w zależności od drobnych zmian w prowadzeniu procesu, do 30% dwuchlorohydryny oraz w przypadku uprzedniej destylacji dwuchlorohydryny, wszystkie warstwy wodne

przedgonów z destylacji dwuchlorohydryny, zawierające do 6% czystej dwuchlorohydryny.

Sposób według wynalazku umożliwia znaczne przyspieszenie procesu estryfikacji, a tym samym zwiększa zdolność produkcyjną aparatury, a dzięki zwracaniu do procesu głównego wszystkich produktów ubocznych i pełnemu wykorzystaniu chlorowodoru pozwala otrzymywać produkt z dużą wydajnością surowcową.

Przykład. Do reaktora ładuje się 4,5 kg podgrzanej uprzednio 98% gliceryny, dodaje się 0,23 kg kwasu octowego, mieszaninę reakcyjną podgrzewa się do 100°C, następnie przez bełkotkę wprowadza się gazowy chlorowodór. W reaktorze utrzymuje się ciśnienie rzędu 650—700 mm Hg oraz temperaturę 130°C. Gazy uchodzące z reaktora schładza się i po wykropleniu z nich kondensatu, w którego skład wchodzi woda z estryfikacji wysycona chlorowodorem i wydestylowywana z nią dwuchlorohydryna, kieruje się do świeżo załadowanej gliceryny w drugim reaktorze. Po 30 godzinach trwania reakcji zawartość pierwszego reaktora, po ewentualnym zubożeniu poddaje się rektyfikacji próżniowej przy ciśnieniu rzędu 50 mm Hg. Destylat będący czystą dwuchlorohydryną glicerynową można traktować jako produkt gotowy lub poddawać go przeróbce na epichlorohydrynę. W przypadku, gdy produkt rektyfikacji ma być pozostawiony jako produkt końcowy, przeróbce na epichlorohydrynę poddaje się kondensaty. Pozostałość destylacyjną uzupełnia się nową porcją gliceryny, dodaje kwasu octowego i przepuszcza się w warunkach jak wyżej, gazowy chlorowodór uchodzący z reaktora, który w poprzedniej fazie procesu służył do wychwytywania nieprzereagowanego chlorowodoru, a który obecnie został podłączony bezpośrednio do źródła chlorowodoru.

W celu otrzymania epichlorohydryny przygotowuje się zawiesinę 4,2 kg 44% Ca(OH)₂ w warstwach wodnych, zawierających epichlorohydrynę, uzyskanych z poprzedniej operacji, uzupełnionych wodą do objętości 3 l. Do tej mieszaniny zasysa się pod zmniejszonym ciśnieniem 30—100 mm Hg kwaśne kondensaty z procesu estryfikacji. Mieszanina reakcyjna podgrzewa się wtedy samorzutnie do wrzenia. Następnie podgrzewając reaktor tak, aby temperatura jego zawartości nie przekroczyła 60°C wprowadza się do niego uzyskaną poprzednio dwuchlorohydrynę glicerynową, jak również wszystkie produkty odpadowe, zawierające dwuchlorohydrynę, oddestylowuje się z parą wodną, przy

czym uzyskuje się destylat rozdzielający się na dwie warstwy: wodną i epichlorohydrynową.

Po oddzieleniu warstwy epichlorohydrynowej warstwę wodną wykorzystuje się do przyrządzania następnej porcji zawiesiny $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Wydajność: 3,47 kg epichlorohydryny glicerynowej, co stanowi około 79% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania epichlorohydryny glicerynowej przez estryfikację gliceryny chlorowodorem w temperaturze 130°C i następujące zmydlenie wodorotlenkiem wapniowym wytwarzanej dwuchlorohydryny, znamienny tym, że proces estryfikacji prowadzi się systemem półciągłym-bateryjnym w dwóch lub więcej reaktora-

ch połączonych w szereg, tak, że pierwszy w szeregu reaktor zasila się chlorowodorem, a gazy odlotowe z każdego reaktora, z wyjątkiem ostatniego, zawierające nadmiar nieprzereagowanego chlorowodoru po wykropleniu z nich pary wodnej i dwuchlorohydryny wprowadza się do następnego reaktora o przesuniętych w czasie cyklu produkcyjnym, przy czym po zakończeniu reakcji w pierwszym reaktorze wytworzoną dwuchlorohydrynę oddestylowuje się pod próżnią wraz z wodą, łączy się z kondensatem wykroplonym z gazów odlotowych i poddaje się zmydłaniu wodorotlenkiem wapniowym w znany sposób.

Instytut Tworzyw Sztucznych