

Warszawa, dnia 20 września 1952 r.

C07c 47/18



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 35063

Kl. 12 o, 7/03

Les Usines de Melle

(Melle, Deux-Sèvres, Francja)

Sposób ciągły wytwarzania aldolu oraz urządzenie do przeprowadzania tego sposobu

Udzielono z mocą od dnia 27 lutego 1950 r.

Pierwszeństwo: 23 maja 1949 r. (Francja)

Usuwanie ciepła wywołującego się raptownie i w dużej ilości podczas reakcji aldolizacji i zapobieganie reakcjom ubocznym, które prowadzą do tworzenia się wtórnych produktów żywnych, stanowią problemy jedne z najtrudniejszych do rozwiązania w przemyśle chemicznym.

Produkcja aldolu octowego w sposób ciągły wyrugowała produkcję w kolejnych szarżach. W procesie ciągłym stwarza się obieg mieszaniny aldehydu octowego i aldolu, która przepływa z dużą szybkością przez aparat oziębiający i zasilana jest w sposób ciągły aldehydem octowym i wodnym roztworem czynnika kondensującego, przy czym z mieszaniny tej odciąga się część cieczy, proporcjonalnie do ilości zasilającej, i kieruje ją do strefy oziębiającej, gdzie kondensacja przebiega dalej aż do czasu, gdy zostanie przerwana przez dodatek kwasu.

Przy przeprowadzaniu takich sposobów mieszaninę obiegową utrzymuje się w temperaturze stosunkowo niskiej, przez wymianę ciepłą przeprowadzoną z pomocniczą cieczą chłodzącą, przy

czym często zachodzi konieczność stosowania maszyn chłodniczych, gdyż ciecz pomocnicza najtańsza a zarazem o najwyższym cieple właściwym, mianowicie woda, nie znajduje się na miejscu, a przynajmniej nie we wszystkich porach roku, w temperaturze dostatecznie niskiej. Mając głównie na względzie możliwość użycia wody jako czynnika oziębiającego, utrzymywano mieszaninę obiegową w temperaturze stosunkowo wysokiej, zgadzając się na dość niski procent przemiany na aldol w mieszaninie i utrzymując ciśnienie dostateczne do zapobieżenia wrzeniu mieszaniny. Proponowane temperatury były zawsze niższe niż 40° C.

Obieg uznawano zawsze za główne miejsce reakcji, to znaczy za część aparatury, w której przemiana aldehydu na aldol zachodzi, pod wpływem czynnika kondensującego dodanego na początku, całkowicie lub prawie całkowicie. Obiegowi nadawano objętość znacznie przewyższającą objętość przewodu oziębianego, którym prowadzono ciecz z obiegu do zobojętnienia, przy czym

w przewodzie tym zachodziło już tylko zakończenie aldolizacji. Co najwyżej można było zwiększyć objętość tego przewodu, jeśli utrzymując go w temperaturze niższej niż temperatura obiegu, dodawano do cieczy odciąganej przy wyjściu do tego przewodu dodatkową ilość czynnika kondensującego.

Niedogodności tych sposobów polegają na tym, że czas tworzenia się aldolu jest stosunkowo długi (na ogół od 20 minut do 2 godzin), że aparatura zajmuje sporo miejsca, oraz że w wielu przypadkach nie we wszystkich porach roku można użyć do chłodzenia wody bieżącej będącej do rozporządzenia.

Wynalazek ma na celu usunięcie tych niedogodności. Pozwala on zwłaszcza na wykorzystanie szybkości z jaką kondensacja zachodzi w temperaturach podwyższonych i dzięki temu na przeprowadzenie większej części aldolizacji w czasie znacznie skróconym, na bardzo krótkim odcinku przebiegu mieszaniny reakcyjnej i w ograniczonej przestrzeni tak, że nie zachodzi obawa tworzenia się ciężkich ubocznych produktów kondensacji. Jedno z ulepszeń według wynalazku polega na specjalnej metodzie przeprowadzania aldolizacji w dwóch stadiach, w drugim stadium w temperaturze niższej aniżeli w pierwszym. Ciekłą mieszaninę aldehydu octowego, aldolu i czynnika kondensującego utrzymuje się najpierw w temperaturze podwyższonej, pod ciśnieniem uniemożliwiającym wrzenie w tej temperaturze, w ciągu krótkiego przeciągu czasu nie przekraczającego jednej minuty, przy czym temperaturę utrzymuje się ściśle na stałej wysokości, po czym mieszaninę prowadzi się przez strefę, w której utrzymuje się ją w niższej temperaturze, w ciągu dłuższego okresu czasu niż pierwszy, i w której reakcja aldolizacji przebiega dalej.

Dzięki takiemu postępowaniu już w pierwszym stadium osiąga się znaczny procent przemiany aldehydu octowego na aldol i produkty żywiczne nie mają czasu się utworzyć. W wyniku czasu trwania aldolizacji jest znacznie krótszy niż w sposobach dawniejszych i można go sprowadzić do mniej niż 5 minut.

Najodpowiedniejszymi temperaturami do przeprowadzania pierwszego stadium reakcji są temperatury powyżej 40°C , zwłaszcza około 45°C . W drugim stadium stosuje się temperatury znacznie niższe, lecz nie konieczne bardzo niskie, np. rzędu 35°C , tak, że można zarówno w pierwszym jak i drugim stadium używać wody bieżącej jako czynnika chłodzącego.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku w sposób ciągły, należy mieć możliwość

usuwania bardzo szybko dużych ilości ciepła, wywiązujących się w przeciągu krótkiego czasu przechodzenia mieszaniny przez strefę początkową traktowania w wysokiej temperaturze. Dlatego też mieszaninę przeprowadza się przez tę strefę tak, aby w stosunku do swojej objętości posiadała możliwie dużą powierzchnię wymiany cieplnej, a ciecz chłodzącą, z którą mieszanina wymienia ciepło, prowadzi się z szybkością możliwie jak największą.

Według najdogodniejszej postaci przeprowadzania sposobu, prowadzi się strumień mieszaniny w szybkim obiegu, bez zmiany jego przekroju poprzecznego, najkorzystniej przez zwykłą prostą rurę o jednostajnym przekroju, mieszaninę zasila się stale aldehydem i czynnikiem kondensującym i równocześnie odprowadza się z niej część odpowiadającą ilości doprowadzanej, przy czym skutecznia się wymianę ciepłą przeponową pomiędzy strumieniem mieszaniny a cieczą chłodzącą, najkorzystniej wodą. Szybkość strumienia mieszaniny oraz szybkość przepływu cieczy chłodzącej tak się ustala w stosunku do siebie oraz w stosunku do szybkości zasilania, aby temperatura mieszaniny w obiegu pozostawała ściśle stała na obranej wysokości, powyżej 40°C i aby czas obiegu nie przekraczał jednej minuty.

Należy zaznaczyć, że w dotychczasowych sposobach mieszanina aldehydu, aldolu i czynnika kondensującego przeprowadzana była w obiegu przez części urządzenia o różnych przekrojach poprzecznych, co powodowało zmiany liniowej szybkości mieszaniny obiegowej i stanowiło przeszkodę do uzyskania praktycznie dużych szybkości.

Ciecz chłodzącą można również prowadzić w obiegu, strumieniem o dużej szybkości, który w sposób ciągły zasila się świeżą cieczą i równocześnie odprowadza z niego ciecz ogrzaną.

W celu wytworzenia potrzebnego ciśnienia można stosować wszelkie nadające się sposoby znane w technice. Tym niemniej jest rzeczą szczególnie korzystną wytworzyć to ciśnienie, przynajmniej częściowo drogą hydrostatyczną i w tym celu odprowadzać w kierunku ku górze tę część mieszaniny, którą w drugim stadium aldolizacji utrzymuje się w temperaturze niższej. Ponieważ czas utrzymywania w tej temperaturze jest stosunkowo długi tak, że i droga jest stosunkowo długa i ponieważ gęstość mieszaniny zwiększa się w miarę postępu aldolizacji, ma się na ogół do rozporządzenia większą długość przewodu niż potrzeba do wytworzenia pożądanego ciśnienia hydrostatycznego tak, że można nawet przewodowi temu nadać postać węzownicy.

W celu uproszczenia, w celu ułatwienia użytkowania dużych szybkości przepływu bez znaczących przeciwcień i w celu zwiększenia wymiany ciepłej, korzystnie jest nadać części, w której zachodzi dalszy ciąg aldolizacji kształt rury zaopatrzonej w płaszcz i posiadającej dokładnie ten sam przekrój co rura w pierwszym obiegu, przy czym przez płaszcz przepuszcza się z odpowiednią szybkością strumień cieczy chłodzącej, najkorzystniej wody. I tu również, tak jak podano wyżej, korzystnie jest prowadzić ciecz chłodzącą w obiegu. Długość rury z płaszczem znacznie przewyższa długość rury w pierwszym obiegu, podczas gdy w aparatach służących do przeprowadzania dawniejszych sposobów stosunek długości tych dwóch części był na ogół odwrotny.

Sposób według wynalazku daje zwłaszcza następujące korzyści:

1) Dzięki przeprowadzaniu aldolizacji w temperaturze wysokiej i wynikającemu stąd krótkiemu czasowi reakcji, urządzenie do aldolizacji posiada wymiary niewielkie w porównaniu do wymiarów aparatur stosowanych w sposobach dawniejszych. Tak np. w aparaturze produkującej 10 ton aldolu w ciągu dnia, objętość rury obiegowej w której zachodzi pierwsze stadium reakcji, wynosi tylko 8—15 litrów a rury, w której zachodzi drugie stadium reakcji 80—100 litrów. Takie zmniejszanie aparatury daje poważne oszczędności w inwestycjach.

2) Zarówno w pierwszym jak i w drugim stadium można do chłodzenia mieszaniny reakcyjnej stosować wodę, którą fabryka rozporządza, bez potrzeby używania maszyn chłodniczych niezbędnych w sposobach dawniejszych stosujących niższe temperatury. Wynika stąd znaczna oszczędność.

Na załączonym rysunku przedstawiono jedną z postaci wykonania urządzenia do przeprowadzania sposobu według wynalazku.

Rura 1 o przekroju ściśle jednostajnym wychodzi z pompy P_1 , przebiega prosto i tworząc zakręt o niewielkiej wysokości, powraca do pompy. Rura ta posiada odgałęzienie 2, którym dochodzi aldehyd octowy i odgałęzienie 3, którym doprowadza się czynnik kondensujący. W obiegu utworzonym przez rurę 1 i pompę P_1 zachodzi pierwsze stadium aldolizacji. Z rury 1 odchodzi rura 4 wznosząca się do zbiornika 5 zaopatrzonego w przewód 6 do doprowadzania kwasu oraz w przewód 7 do odprowadzania surowego aldolu.

Rura 1 prawie na całej swej długości otoczona jest płaszczem 8, przez który przepływa ciecz chłodząca i który stanowi część obiegu złożone-

go ponadto z przewodów 9 i 10 oraz pompy cyrkulacyjnej P_2 włączonej między te przewody. Do przewodu 10 rurą 11 dochodzi ciecz zimna a rurą 12 odprowadza się ciecz ogrzana.

Podobnie jak rura 1 również i rura 4 otoczona jest prawie na całej swej długości płaszczem chłodzącym. W podanej postaci wykonania rura 4 przebiega zygzakowato i płaszcz dzieli się na odcinki 13, z których każdy otacza jedną gałąź rury. Odcinki te połączone są krótkimi przewodami 14 i całość włączona jest w obieg złożony ponadto z przewodów 15 i 16, łączących płaszcz z pompą P_3 . Do przewodu 15 rurą 17 dochodzi ciecz chłodząca a rurą 18 odprowadza się ciecz ogrzana.

Termometry t_1 , t_2 i t_3 rozmieszczone są odpowiednio: w obiegu utworzonym przez rurę 1, przy wejściu do rury 4 i przy ujęciu tejże rury 4. Również w obu obiegach cieczy chłodzącej umieszczone są termometry T_1 i T_2 , a także w przewodach 11 i 17 doprowadzających ciecz zimną termometry T_3 i T_4 .

W niżej podanym przykładzie, nie ograniczając wynalazku, pokazano jak praktycznie przebiega proces w urządzeniu przedstawionym na rysunku.

Pierwsza przestrzeń reakcyjna C_1 ograniczona wewnętrzną powierzchnią rury 1 i pompy P_1 , posiada objętość 9 litrów. Ciecz reakcyjną utrzymuje się w obiegu za pomocą pompy P_1 przetłaczającej 25 m³ cieczy na godzinę, a wodę chłodzącą — za pomocą pompy P_2 , przetłaczającą 30 m³ na godzinę. Odgałęzieniem 2 doprowadza się aldehyd octowy w ilości 800 litrów, czyli 625 kg na godzinę, a odgałęzieniem 3 roztwór wodorotlenku sodu, w ilości 200 litrów na godzinę, zawierających 1300 g NaOH, czyli 2,1 g/kg aldehydu octowego. Temperaturę (termometr t_1) mieszaniny w obiegu utrzymuje się na wysokości 45°C.

Temperatura wody (termometr T_1), która krąży w płaszczu 8 wynosi 38°C. Wywiązujące się ciepło reakcji odprowadza się dzięki wprowadzaniu wody chłodzącej rurą 11 i odciąganiu nadmiaru wody ogrzanej przez rurę 12.

Druga przestrzeń reakcyjna C_2 (rura 4) posiada objętość 65 litrów i zasilana jest przez mieszaninę aldolową odchodzącą z pierwszej przestrzeni reakcyjnej. Temperaturę (termometr t_3) mieszaniny u wylotu utrzymuje się na wysokości 35°C. Za pomocą pompy P_3 wytwarza się obieg wody przez płaszcz 13, w ilości 30 m³ na godzinę, przy czym temperaturę, wskazywaną przez termometr T_2 utrzymuje się stale na wysokości 29°C, a wydzielające się ciepło reakcji

odprowadza się przez wprowadzanie wody rurą 17 i odciąganie wody ogrzanej rurą 18.

Gęstość cieczy przy wyjściu z drugiej przestrzeni reakcyjnej C_2 wynosi 1,015 w temperaturze 35°C , a zawartość aldolu 38 %, co odpowiada przemianie w 50 %.

Czas przebywania mieszaniny w przestrzeni C_2 wynosi 4 minuty i 40 sekund. Po wyjściu z przestrzeni C_2 do mieszaniny dodaje się kwasu przewodem 6, w celu zatrzymania reakcji kondensacji, przy czym P_H doprowadza się do 7—7,5. Surowy aldol odprowadza się przewodem 7.

Analiza aldolu przez krotonizację:

Z 1 kg surowego aldolu, odpowiadającego 756 g aldehydu octowego, otrzymano przez krotonizację pod ciśnieniem w obecności kwasu:

Aldehydu octowego nie przemienionego 378 g (przemiana 50 %).

Aldehydu krotonowego czystego 295 g odpowiadających 370 g aldehydu octowego.

Wydajność wynosi więc 98 %. Tworzy się niewielka ilość produktów ubocznych złożonych z polialdolów.

Bez wykraczania poza zakres wynalazku można wprowadzać do opisanego urządzenia szereg zmian. Zwłaszcza można jedną z pojedynczych rur 1 lub 4 lub obie te rury zastąpić wiązką równoległych rur.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągły wytwarzania aldolu w dwóch stadiach, z aldehydu octowego w obecności czynnika kondensującego i w temperaturze w pierwszym stadium wyższej aniżeli w drugim, znamieny tym, że ciekłą mieszaninę aldehydu octowego, aldolu i czynnika kondensującego utrzymuje się najpierw w temperaturze podwyższonej i pod ciśnieniem uniemożliwiającym wrzenie w tej temperaturze, w ciągu krótkiego okresu czasu nie przekraczającego jednej minuty, następnie mieszaninę utrzymuje się w niższej temperaturze w ciągu dłuższego okresu czasu niż pierwszy tak, aby reakcja aldolizacji przebiegała dalej, łącznie w okresie czasu nie przekra-

czającym 6 minut, po czym mieszaninę reakcyjną zubożoną się przez dodanie kwasu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że w pierwszym stadium mieszaninę reakcyjną prowadzi się w szybkim obiegu, strumieniem o jednostajnym przekroju, przy ciągłym zasilaniu czynnikami reagującymi i odprowadzaniu produktów reakcji, ochładzając ją przez wymianę ciepłą przeponową z cieczą chłodzącą, najkorzystniej wodą w szybkim obiegu, przy czym szybkość zasilania, szybkość strumienia mieszaniny oraz szybkość przepływu cieczy chłodzącej ustala się tak, aby temperatura mieszaniny w obiegu pozostawała ściśle stałą powyżej 40°C , najkorzystniej około 45°C .
3. Sposób według zastrz. 1—2, znamieny tym, że w drugim stadium temperaturę utrzymuje się stałą, najkorzystniej około 35°C przez wymianę ciepłą przeponową pomiędzy mieszaniną reakcyjną a cieczą chłodzącą, którą prowadzi się w obiegu, strumieniem o dużej szybkości.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że tę część mieszaniny, którą odprowadza się do drugiego stadium aldolizacji, prowadzi się w kierunku ku górze, w celu wytworzenia przynajmniej częściowo, drogą hydrostatyczną, ciśnienia potrzebnego w pierwszym stadium.
5. Urządzenie do przeprowadzania sposobu według zastrz. 1—4, znamienne tym, że składa się z pierwszego przewodu rurowego, tworzącego zamknięty obieg wraz z urządzeniem powodującym szybki obieg cieczy, oraz z drugiego przewodu rurowego wychodzącego z pierwszego, który to przewód jest znacznie dłuższy od pierwszego przewodu i najkorzystniej przebiega ku górze, przy czym do pierwszego przewodu dochodzą rury doprowadzające aldehyd octowy i czynnik kondensujący, a oba przewody zaopatrzone są w oddzielne urządzenia do chłodzenia przeponowego za pomocą cieczy w obiegu.

Les Usines de Melle

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

