



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

C07c 49/18

Nr 41585

Kl.12 o,5/02

Les Usines de Melle
Melle, Francja

Sposób wytwarzania alkoholu dwuacetonowego

Patent trwa od dnia 22 maja 1957 r.

Pierwszeństwo: 31 sierpnia 1956 r./Francja/

Reakcja samokondensacji acetonu na alkohol dwuacetonowy jest ograniczona równowagą, która jest tym korzystniejsza im temperatura jest niższa, lecz szybkość reakcji zmierzającej do tej równowagi jest tym mniejsza, im niższa jest temperatura. Z drugiej strony reakcja kondensacji jest egzotermiczna. Stąd też wszystkie dotąd znane sposoby polegały na doborze takiego kompromisu, by temperatura reakcji pozwalała na dostatecznie dużą szybkość reakcji, bez jednakże doprowadzania do równowagi odpowiadającej zbyt małej przemianie /co doprowadziłoby do zużycia o wiele większej ilości pary do wydzielenia alkoholu dwuacetonowego/.

W poprzednich sposobach brano poza tym pod uwagę ciepło, które wydzielano się w czasie reakcji i stosowano katalizatory lub nośniki katalizatorów posiadające dostateczne przewodnictwo cieplne w celu uzyskania równomiernej temperatury w całej masie reagującej. Reaktory stosowane w tych sposobach projektowano tak by pozwoliły one na dobrą wymianę ciepłą i stosowa-

no przeważnie cyrkulację wody do odprowadzania wydzielanych przez reakcję kalorii w celu zabezpieczenia się przed niedogodnościami wynikającymi z podwyższenia temperatury.

Wynalazek upraszcza znacznie praktyczną realizację tej reakcji kondensacji. Wynalazek polega na niespodziewanym stwierdzeniu nierównoczesnego ustalania się równowagi reakcyjnej i wydzielania się ciepła. Inaczej mówiąc, gdy aceton przepuszcza się ponad katalizatorem kondensującym, stwierdzono, iż z początku część acetonu przekształca się, przy czym przekształcenie odpowiada prawu równowagi i prawom kinetyki, po czym w drugim okresie, bez konieczności obecności katalizatora zachodzi wydzielanie ciepła, przy tworzeniu się alkoholu dwuacetonowego. Te dwie oddzielne fazy reakcji nie zostały nigdy dotąd wykazane, ponieważ pierwsza zachodząca w obecności katalizatora jest znacznie szybsza aniżeli druga. I tak na przykład, przepuszczając aceton przez rurę zawierającą katalizator kondensujący, stwierdza się niezależnie od długości rury, że przemiana acetonu jest największa po pewnym czasie przebiegu, a że wydzielanie ciepła zachodzi dopiero później, po czasie zetknięcia rzędu 3 - 10 minut.

Jeżeli produkt reakcji nie zostanie usunięty ze strefy zetknięcia z katalizatorem nim rozpocznie się wydzielanie ciepła, to temperatura jego podnosi się i reakcja przebiega w odwrotnym kierunku z częściowym rozkładem alkoholu dwuacetonowego na aceton. Jeżeli w przeciwieństwie do tego, po krótkim szybkim zetknięciu się z katalizatorem przedtem nim rozpocznie się wydzielanie ciepła, produkt reakcji zostanie usunięty ze strefy zetknięcia z katalizatorem, to temperatura jego podnosi się, lecz reakcja rozkładu alkoholu dwuacetonowego nie będąc już katalizowaną, nie zachodzi. Te spostrzeżenia można wytłumaczyć tym, że w pierwszej fazie aceton kondensuje się, dając pośredni nietrwały produkt, bez wydzielania ciepła, lecz przy równowadze, która ogranicza przekształcenie zależnie od temperatury. W drugiej fazie produkt pośredni przekształca się z wydzielaniem ciepła bez katalizatora, dając alkohol dwuacetonowy.

Poniższe przykłady objaśniają bliżej podane stwierdzenie.

Do dwóch cylindrycznych pionowych rur o średnicy 30 mm i długości 4 metry wprowadza się katalizator uzyskany sposobem, który będzie niżej opisany. Rura nr 1 zawiera katalizator jedynie na długości 60 cm od podstawy, zaś rura nr 2 zawiera katalizator na całej długości. Rury nie posiadają podwójnego płaszcza. Aceton wprowadza się do podstawy rur w temperaturze 18°C i przy szybkości przepływu 7 ltr/godz. Próbkę pobierane na rozmaitych wysokościach w obydwóch rurach wskazują następujące przemiany:

Wysokość w cm	Procent przekształconego acetonu	
	rura nr 1	rura nr 2
0	0	0
60	9,5	9,5
100	10,2	9,7
200	10,6	9,2
300	10,8	8,3
400	11,0	7,6

Temperatury na wysokości 60 cm od podstawy w każdej rurze są zbliżone do 18°C, podczas gdy przy wylocie na wysokości 4 metrów wynoszą one 25°C w rurze nr 1 i 23°C w rurze nr 2.

Te wyniki są naniesione na załączonym rysunku na wykresie. Wykazują one jasno, że powyżej 60 cm przemiana w rurze nr 1 podnosi się ponieważ nie ma już katalizatora, podczas gdy w rurze nr 2, zawierającej katalizator aż do góry, zmniejsza się. Widać zatem od razu korzyść tego stwierdzenia.

Czas zetknięcia w przestrzeni reakcyjnej powinien być bardzo krótki, co pozwoli używać bardzo skutecznych katalizatorów, jak silnych zasad/najlepiej sodę kaustyczną lub potas kaustyczny lub wapno /bez obawy spowodowania powstania produktów ciężkich, a więc niebezpieczeństwa zmniejszania się wydajności. Czas zetknięcia się z katalizatorem winien wynosić od 3 - 10 minut, najlepiej 4 - 6 minut.

Nie zachodzi potrzeba ochładzania, ponieważ w tej części rury nie zachodzi wydzielanie ciepła. Tak samo katalizator i /lub/ jego nośnik nie muszą być dobrymi przewodnikami ciepła i jako nośnik katalizatora można stosować porowatą masę nieczynną, najlepiej obojętną masę włóknistą, jak azbest, który daje najlepsze wyniki. Można jednakże również używać na przykład ziemię okrzemkową lub pumeks. W każdym razie korzystnym jest, by katalizator był możliwie jak najwięcej rozproszony w tej masie.

W znanych dotąd sposobach należało brać pod uwagę wydzielanie się ciepła na katalizatorze, a zatem wprowadzać aceton w temperaturze niższej, aniżeli wybrana temperatura reakcji. W obecnym sposobie natomiast można wprowadzać aceton w temperaturze reakcji, a zatem otrzymać znacznie większe przeroby na jednostkę objętości katalizatora.

Drugą część aparatu, w której wydziela się ciepło w nieobecności katalizatora i która przedstawi objętość martwą, może stanowić zbiornik magazynujący lub też zbiornik pośredni, w którym produkty przebywają w normalnych warunkach, nim zostaną wydzielone lub dalej traktowane. Oczywiście tej drugiej części urządzenia nie potrzeba chłodzić, ponieważ w nieobecności katalizatora, wydzielanie się ciepła nie przeszkadza. Jest to za-

tem jeszcze jedna korzyść nowego sposobu, że nie wymaga ochładzania i pozwala w ten sposób na znaczną oszczędność w eksploatacji i w instalacji.

Czas przebywania poza katalizatorem w celu osiągnięcia maksimum przemiany wynosi 1 - 3 godzin.

Sposób według wynalazku polega zatem na przepuszczaniu acetonu przez bardzo krótki okres czasu rzędu 3-10 minut ponad katalizatorem zasadowym i utrzymywanie produktu reakcji przez czas 1 - 3 godzin w nieobecności katalizatora.

Poniższy przykład nie ograniczający wynalazku tak odnośnie sposobu traktowania jak i aparatury uzmysławia jak można przeprowadzić ten sposób:

Do cylindrycznego reaktora o średnicy 10 cm i wysokości 60 cm wypełnionego włóknem azbestowym, wlewa się aż do całkowitego zapełnienia handlowy 40%-owy roztwór ługu sodowego, po czym opróżnia się reaktor z ługu i pozwala ocieć. Wodę z ługu, zatrzymaną na włóknach, usuwa się strumieniem acetonu wprowadzanym u podstawy reaktora z szybkością 50 ltr/godz. przez około 10 godzin. Aceton można zastąpić innym rozpuszczalnikiem wody, np. alkoholem. Można też usunąć wodę przez przedmuchiwanie ciepłego gazu lub przegrzanej pary.

Katalizator tak przygotowany w sposób prosty i ekonomiczny stanowi zatem rozproszony wodorotlenek sodowy na gąbce azbestowej.

Aceton przepuszcza się poprzez katalizator przy szybkości przepływu 50 ltr/godz w temperaturze 18°C. W produkcie opuszczającym reaktor stwierdza się przemianę 11% acetonu. Przemiana ta zwiększa się do około 13% po dwóch godzinach przybywania mieszaniny w zbiorniku, przy tym zaznaczyć należy, że aceton można też przepuszczać z góry na dół poprzez reaktor, który nie necessarily musi być pionowo ustawiony. Po 500 godzinach działania aparatury w tych warunkach, aktywność katalizatora nie zmniejsza się i przemiana wynosi w dalszym ciągu 11% u wylotu przestrzeni katalitycznej. Surowy produkt reakcji nie zawiera praktycznie ługu jednakże się go destyluje w celu oddzielenia alkoholu dwuacetonowego, to jest korzystniej sebojętnie dokładnie mieszaninę, np. za pomocą silnego kwasu lub przez przepuszczanie jej przez warstwę wymienniczą kationów, która zatrzymuje ślady alkaliów, ewentualnie porwanych, które mogłyby spowodować częściowy ponowny rozkład alkoholu dwuacetonowego na aceton.

W przeciwieństwie do wskazówek większości autorów, można stosować jako katalizator mocne zasady, jak wodorotlenek sodowy, bez rozpuszczalnika, rozcieńczalnika lub środka wiążącego, dzięki faktowi, że katalizator jest doskonale rozproszony i utrzymywany w porowatej obojętnej masie oraz również z uwagi na fakt, że w masie tej nie zachodzi wydzielanie ciepła.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania alkoholu dwuacetonowego z acetonu, znamienny tym, że aceton przepuszcza się przez bardzo krótki okres czasu, rzędu 3 -10 minut przez zasadowy katalizator i następnie produkt reakcji utrzymuje przez 1 - 3 godzin w nieobecności katalizatora.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizator stanowiący rozproszoną wodorotlenku metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych na porowatej obojętnej masie.
3. Sposób według zastrz. 1,2, znamienny tym, że stosuje się katalizator uzyskany przez napojenie włókien azbestu roztworem wodorotlenku potasowca, pozostawienie do ścieknięcia roztworu i usunięcie większej części wody zatrzymanej przez włókna, przez przepuszczanie takiego rozpuszczalnika jak aceton, alkohol itd. lub przez przedmuchiwanie gorącego gazu lub przegrzanej pary.
4. Sposób według zastrz. 1 - 3, znamienny tym, że z surowego produktu reakcji usuwa się przed destylacją wszelkie ślady katalizatora, albo przez dokładne zobojętnienie silnym kwasem lub też najlepiej przepuszczając go przez wymienniacz kationów.

L e s U s i n e s d e M e l l e

Następca: Kolegium Rzeczników Patentowych.

