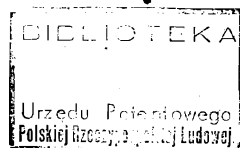


Opublikowano dnia 15 lutego 1955 r.



C086 · 3/24.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37377

Kl. 12o, 6

Société Rhodiaceta

Paryż, Francja

Ciągły s  s  b prowadzenia hydrolizy trójoctanu celulozy w fazie jednorodnej oraz urządzenie do przeprowadzania tej hydrolizy i reakcyj podobnych

Udzielono patentu z mocą od dnia 21 lipca 1953 r.

Pierwszenstwo: 31 października 1952 r. (Francja)

Wynalazek dotyczy ciągłego sposobu prowadzenia hydrolizy trójoctanu celulozy w fazie jednorodnej, jaką również urządzenia do przeprowadzania tej reakcji i reakcyj podobnych.

Sposób wytwarzania w przemyśle drugorzędowego octanu celulozy, rozpuszczalnego w acetonie, sk  dada się, jak wiadomo ze stadium, w którym celuloza zostaje całkowicie zacetylowana do trójoctanu i drugiego stadium polegającego na hydrolizie trójoctanu nierozpuszczalnego w acetonie, w celu usunięcia części grup acetylowych. Wiadomo, że acetylowanie można przeprowadza   w fazie jednorodnej, to jest w środowisku rozpuszczalnika utworzonego trójoctanu, lub w fazie różnorodnej, to jest w środowisku, w którym budowa w  łknista celulozy zostaje podczas reakcji zachowana. Hydroliz   można również prowadzi   w fazie jednorodnej lub różnorodnej, bez względu na to, czy trójoctan jako taki jest otrzymywany w fazie jednorodnej, czy też różnorodnej.

Podczas hydrolizy w fazie jednorodnej, prowadzonej w sposób przerywany, czynno  c ta **nie** nastro  ca szczególnych trudności, natomiast **gdy** hydroliz   przeprowadza   w fazie jednorodnej, w sposób ciągły, występują trudności. Octan otrzymywany w ten sposób posiada w  lasciwo  ci zwi  szcza lepko   i zdolno  c przesączania znacznie nieprawid  wsze, ni   octan otrzymywany przez hydroliz   przerywaną.

Sposób stanowiący przedmiot wynalazku pozwala otrzymywa   przez hydroliz  , prowadzoną w sposób ciągły w fazie jednorodnej, octan celulozy rozpuszczalny w acetonie o w  lasciwo  ciach nadzwyczaj równych, to jest że wszystkie partie tego octanu posiadają jedne i te same cechy. Sposób ten polega zasadniczo na przepuszczaniu masy reakcyjnej w sposób ciągły przez specjalną aparatur   i regulowaniu czasu przebywania mieszaniny w tej aparaturze tak, aby wynosiła ona 3–10 godzin, i temperatury reakcji na poziomie 40  –80  C.

Sposób ten daje się stosować bez względu na odczynnik i katalizator użyte do hydrolizy.

Najbardziej do hydrolizy odczynnik dodaje się do roztworu trójoctanu i otrzymuje mieszaninę wprowadzając do aparatu według wynalazku, można jednak również doprowadzać do aparatu odczynnik potrzebny do hydrolizy i roztwór trójoctanu oddzielnie.

Stwierdzono, że szczególnie korzystne wyniki otrzymuje się, gdy lepkość roztworu hydrolizowanego jest zawarta w granicach 20—80 jednostek CGS, a zwłaszcza w granicach 30—70 jednostek CGS. Można stosować wszelkie znane środki do utrzymywania lepkości w tych granicach, np. zmienianie temperatury roztworu i jego rozpuszczalności lub charakteru użytego rozpuszczalnika. Szczególnie korzystna postać przeprowadzania sposobu według wynalazku polega na dodawaniu odczynników potrzebnych do hydrolizy do roztworu trójoctanu w dwóch stadiach. W pierwszym stadium do roztworu dodaje się część, np. 70—90%, odczynników potrzebnych do hydrolizy, o temperaturze zwykłej lub niższej. W drugim stadium do roztworu tego dodaje się resztę odczynników, najkorzystniej ogrzanych i ewentualnie nawet doprowadzonych do stanu pary.

Aparat według wynalazku przedstawiony na fig. 1 stanowi zasadniczo pionową kolumnę cylindryczną 1, która jest zaopatrzona w narząd umożliwiający regulowanie temperatury, np. płaszczy 2. Przez kolumnę 1 przechodzi wał 3 wprawiany w ruch obrotowy za pomocą odpowiednich narządów. Na wale 3 są umocowane prostopadle do jego osi tarcze 4, które obracają się wraz z wałem. Tarcze te posiadają średnicę w przybliżeniu równą wewnętrznej średnicy kolumny 1. Końce kolumny są zaopatrzone w przewody 5 i 6 do doprowadzania i odprowadzania masy reakcyjnej i ewentualnie odczynników. Zależnie od średnicy kolumny, masę reakcyjną można doprowadzać przez jeden lub więcej przewodów umieszczonych np. w dnie wewnętrznej kolumny, jak uwidoczniło na fig. 1. Przewody zasilające mogą być również umieszczone wewnątrz wału 3 zaopatrzonego w tarcze, przy czym wał w tym przypadku jest wydrążony, jak przedstawiono na fig. 2 i 3.

Średnica tarcz 4 jest równa w przybliżeniu wewnętrznej średnicy kolumny 1, dzięki czemu masa reakcyjna nie może praktycznie przechodzić między krawędziami tarcz i ścianą kolumny. W celu umożliwienia jej krążenia wewnątrz wspomnianej kolumny każda z tarcz 4 posiada jeden lub więcej otworów 7 o dowolnym kształcie np. w kształcie wycinka kołowego, przesu-

niętych względem siebie na poszczególnych tarczach. Powierzchnia otworu lub utworów w tarczach jest tego rodzaju, że reguluje czas przejścia masy reakcyjnej przez kolumnę i uniemożliwia powstawanie większych strat, spowodowanych przenikaniem masy, mającej skłonność do przenikania między krawędzią a ścianą wewnętrzną kolumny.

Ponadto wewnątrz kolumny znajdują się zgranicznice 8 w celu skierowywania ku środkowi kolumny części masy reakcyjnej, mającej tendencję do przesuwania się do ściany.

Stosunek wysokości kolumny do jej średnicy i odstępów między tarczami można zmieniać nie wychodząc poza ramy wynalazku, lecz najkorzystniej stosunek ten wynosi 1,5—5, tarcze zaś są rozmieszczone w równych odstępach w ilości 6—14 na metr bieżący.

Stosunek powierzchni otworu lub otworów w tarczach do powierzchni tarcz może się zmieniać zależnie od natury masy reakcyjnej i szybkości obrotu wału, na którym są umocowane tarcze.

Należy jednak zaznaczyć, że bardzo dobre wyniki osiągnięto w przypadku hydrolizy trójoctanu celulozy gdy stosunek ten wynosił 1/40—1/80.

Masę reakcyjną można przesuwając nie wychodząc poza ramy wynalazku wewnątrz kolumny bądź z dołu do góry, bądź z góry na dół.

W pewnych przypadkach można stosować jedną kolumnę, lecz częściej stosuje się szereg kolumn, przez które masa reakcyjna przechodzi kolejno lub w których przebiegają różne stadia reakcji. Otrzymano dobre wyniki stosując szereg utworzony z 3—10 kolumn.

Przytoczony poniżej przykład, nieograniczający jednak zakresu wynalazku umożliwia lepsze jego zrozumienie.

Roztwór octowy trójoctanu celulozy doprowadza się w sposób ciągły w ilości 120 litrów na godzinę do mieszalnika, do którego wprowadza się w sposób ciągły 42 litry na godzinę mieszaniny, o temperaturze 15°C, składającej się z:

60 części wagowych	kwasu octowego	
40 „	„	wody
1 „	„	octanu sodowego.

Do roztworu otrzymanego wprowadza się następnie w sposób ciągły 6—7 litrów tej mieszaniny lecz bez octanu sodowego przeprowadzonej w stan pary. Temperatura roztworu wzrasta w ten sposób do 75°C i jej lepkość jest zawarta między 30 i 70 jednostkami CGS. Roztwór przepuszcza się następnie przez szereg trzech kolumn, w których przesuwają się one z dołu do góry. Każda kolumna której wysokość wynosi

1,10 m i średnica 0,45 m jest zaopatrzona w tarcze rozmieszczone w odległości 0,10 m jedna od drugiej. Każda z tarcz posiada otwór w kształcie wycinka kołowego, którego kąt środkowy wynosi 6°. Otwory te na poszczególnych tarczach są przesunięte względem siebie o kąt 90°.

Szybkość obrotu wału zaopatrzonego w tarcze jest regulowana tak, aby wynosiła 15 obrotów na minutę.

Temperatura roztworu podczas hydrolizy jest utrzymywana na poziomie 75°C za pomocą krążenia gorącej wody w płaszczach kolumn. Po wyjściu z ostatniej kolumny z roztworu zhydrolizowanego wytrąca się w sposób znany octan celulozy o zawartości 54—55% kwasu octowego i o właściwościach bardzo jednorodnych.

Aparatura stanowiąca przedmiot wynalazku pozwala na osiągnięcie wyników szczególnie korzystnych przy hydrolizie w sposób ciągły trójoctanu celulozy, lecz można ją również stosować do hydrolizy innych estrów lub mieszanin estrów karboksylowych celulozy, jak np. masłanu i propionianu celulozy, acetylomasłanu i acetylopropionianu celulozy itd. Można ją również stosować do wszelkich innych reakcji podobnych, jeżeli się chce je prowadzić w sposób ciągły, np. do zmydlania octanu winylu, acetylowania alkoholu poliwinylowego, do traktowania mocnym kwasem octowym odpadkowego kwasu octowego, pochodzącego z wytwarzania octanu celulozy w celu rozłożenia i rozpuszczenia w wodzie produktów celulozowych rozpuszczonych w tym kwasie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób prowadzenia hydrolizy trójoctanu celulozy w fazie jednorodnej, znamienny tym, że roztwór poddawany hydrolizie przepuszcza się w sposób ciągły przez aparaturę utworzoną z kolumn cylindrycznych podzielonych w kierunku ich wysokości okrągłymi tarczami obrotowymi, mającymi w

przybliżeniu tę samą średnicę, co i kolumny i posiadającymi każda jeden lub więcej otworów przesuniętych względem siebie, wskutek czego czas przechodzenia roztworu przez aparat jest regulowany i wynosi 3—10 godzin, przy czym temperaturę roztworu utrzymuje się na poziomie 40—80°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że lepkość roztworu poddawanego hydrolizie wynosi 20—80 jednostek CGS.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że odczynniki potrzebne do hydrolizy dodaje się do roztworu trójoctanu w dwóch stadiach, przy czym w pierwszym stadium dodaje się tylko część odczynników o temperaturze co najwyżej równej temperaturze zwykłej, w drugim zaś stadium do roztworu podlegającego hydrolizie dodaje się pozostałą część odczynników po doprowadzeniu ich do temperatury podwyższonej i ewentualnie do stanu pary.
4. Urządzenie do przeprowadzania hydrolizy według zastrz. 1 i reakcji podobnych, znamienne tym, że zawiera zasadniczo kolumnę cylindryczną podzieloną w kierunku jej wysokości obracającymi się tarczami okrągłymi, mającymi w przybliżeniu tę samą średnicę co i kolumna, z których każda posiada jeden lub więcej otworów przesuniętych względem siebie.
5. Urządzenie według zastrz. 4, znamienne tym, że stosunek wysokości do średnicy kolumny jest zawarty między 1,5 i 5, przy czym obracające się tarcze okrągłe są rozmieszczone w równych odległościach jedna od drugiej w ilości 6—14 na metrze bieżącym i każda jest zaopatrzona w otwór lub otwory w kształcie wycinka kołowego, którego powierzchnia stanowi $1/40$ — $1/80$ powierzchni tarczy.

Société Rhodiaceta

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

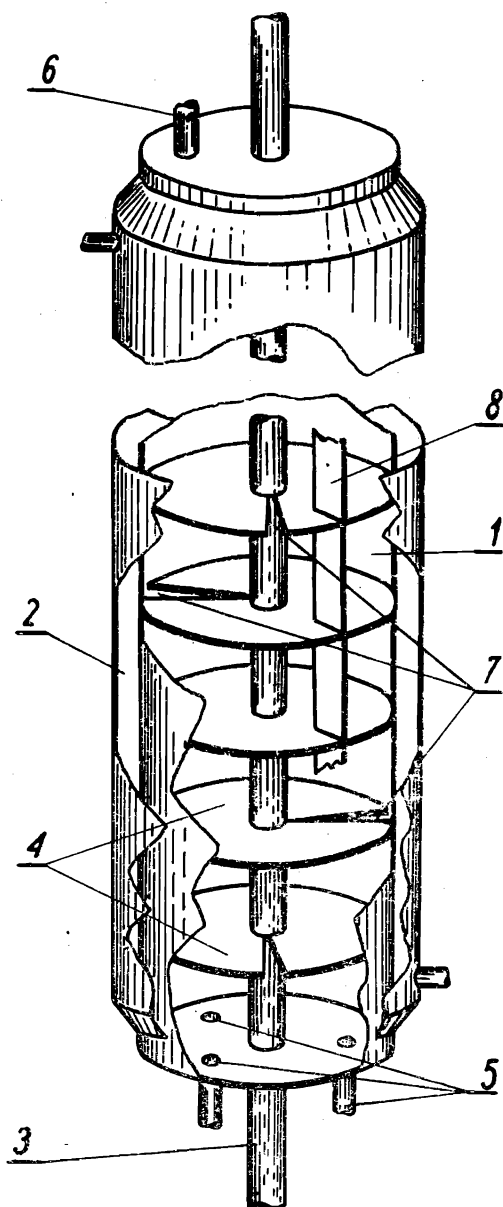


Fig. 1.

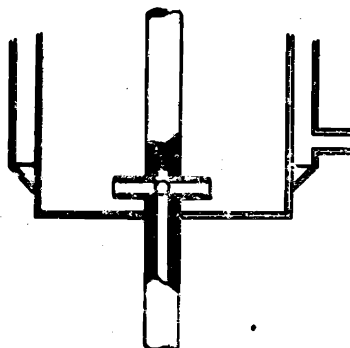


Fig. 3.

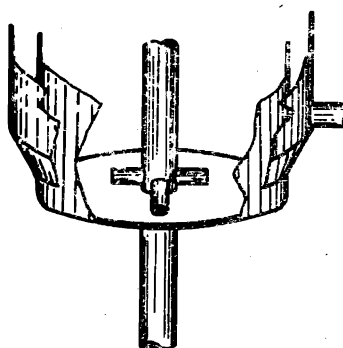


Fig. 2.

