

Warszawa, dnia 15 stycznia 1952 r.



C07c 29/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34611

Kl. 12 o, 5/02

Societe Anonyme d'Innovations Chimiques

„Sinnova“ ou „Sadie“

(Meaux-Beauval, Francja)

Sposób wytwarzania alkoholi o wysokim ciężarze cząsteczkowym

Zgłoszono 24 stycznia 1947 r.

Udzielono 9 lipca 1951 r.

Pierwszeństwo: 2 lipca 1941 r. (Francja)

Od dawna znany jest sposób wytwarzania alkoholi o dużym ciężarze cząsteczkowym przez redukcję estrów za pomocą sodu w środowisku alkalicznym (reakcja Bouveault'a i Blanca). Sposób ten nie był jednak nigdy stosowany na skalę przemysłową, ponieważ alkohol wytworzony w ten sposób był za drogi, a używanie sodu metalicznego, bez stosowania specjalnych środków ostrożności, było niebezpieczne.

Proponowane różne sposoby, zmierzające do zwiększenia opłacalności procesu, nie dały pożądanych wyników.

Według jednego z nich redukcja za pomocą sodu odbywać się powinna w zamkniętym naczyniu, w atmosferze wodoru pod ciśnieniem, z dodatkiem lub bez dodatku gazu obojętnego. Spodziewano się w ten sposób uniknąć strat wodoru wskutek ulatniania się go.

Według innej metody jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodór zmieszany z alkoholem o małym ciężarze cząsteczkowym, którego używa się w nadmiarze lub w ilości teoretycznej potrzebnej do wydzielenia przy zetknięciu z so-dem metalicznym określonej ilości wodoru. Straty rozpuszczalnika w tej metodzie są bardzo znaczne, a ze względu na utrzymanie koniecznej gęstości cieczy reakcyjnej należałoby zwiększać rozcieńczenie.

Według trzeciej metody stosuje się w poprzednio opisanej metodzie drobno rozkruszony metaliczny sód. Polepsza to wprawdzie wydajność procesu, zwiększa jednak wyżej opisane niedogodności stosowania węglowodorów jako rozpuszczalników oraz niebezpieczeństwo zapalenia się.

Celem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania alkoholi, pozwalający na uniknięcie wymienionych niedogodności i uzyskanie w prosty sposób, przy prostej aparaturze i z dużą wydajnością alkoholi o wyższym ciężarze cząsteczkowym, szczególnie alkoholi palmitynowego, stearynowego i podobnych.

Wędlug wynalazku należy odwodnić bardzo starannie wszystkie odczynniki biorące udział w reakcji tak, aby zawartość wody w mieszaninie reakcyjnej była mniejsza niż 0,001% lub lepiej jeszcze poniżej 0,0001%. Jeżeli do reakcji zastosuje się niewysuszony handlowy alkohol amyłowy, zawierający około 0,5% wody, wydajność procesu zmaleje do 0. Przy użyciu alkoholu o zawartości 0,05% wody wydajność będzie ciągle jeszcze nieznaczna. Przy dalszym obniżaniu zawartości wody wydajność stopniowo wzrasta, jednakże dopiero po osiągnięciu 0,001% następuje nieoczekiwane gwałtowny jej wzrost, co trudno było przewidzieć.

Estry biorące udział w reakcji powinny mieć liczbę kwasową poniżej 20, najlepiej nawet poniżej 10. Unika się w ten sposób powstawania mydła alkalicznego i częściowego zmydlenia podczas redukcji, które powoduje poważne zmniejszenie wydajności.

Poza tym należy stosować takie ilości cieczy biorącej udział w reakcji, aby wytwarzający się podczas reakcji wodór jednoatomowy przekształcił się w wodór cząsteczkowy jeszcze w głębi cieczy.

Ciecz reakcyjną należy silnie mieszać tak, aby wytwarzający się wodór zostawał równomiernie rozdzielony i mógł wchodzić natychmiast w reakcję. Najlepiej podgrzać całość cieczy do temperatury powyżej temperatury topnienia sodu, co znacznie przyspiesza reakcję, ponieważ ciekły sól rozbijany jest na drobne kropelki, które rozdziela się równomiernie w całej masie cieczy. Temperatura jednak nie powinna przekraczać temperatury wrzenia.

Należy też stosować roztwór estru znacznie bardziej stężony niż stosowano dotychczas, zawierający co najmniej 20 części estru na 100 części alkoholu. Przyspiesza to reakcję, powoduje znaczne oszczędności na parze używanej w celu początkowego ogrzania mieszaniny, jak i przy następnej destylacji, mającej za cel oddzielenie rozpuszczalnika. Dozwala to też na rekuperację ługu z wody przepływającej. W celu zmniejszenia strat należy stosować jako rozpuszczalnik alkohol mało rozpuszczalny w wodzie i w ługu, np. alkohol amyłowy pochodzący z fermentacji.

Reakcję przeprowadza się w zbiorniku zamkniętym o kształcie kulistym, o promieniu co najmniej 0,6 — 0,7 m, zaopatrzonym w płaszcz do ogrzewania lub oziębiania, mieszadło wpuszczone przez chłodnicę zwrotną, otwór spustowy oraz termometry.

Mieszaninę estru, najlepiej glicerynowego, i alkoholu o niskim ciężarze cząsteczkowym, uprzednio starannie odwodnionych, wprowadza się do zbiornika i podgrzewa za pomocą pary w przybliżeniu do 100°C, uruchamiając mieszadło, które obraca się z szybkością 1500 obrotów na minutę. Cała zawartość zbiornika zaczyna w nim krążyć, przy czym ruch cieczy skierowany jest również ku dołowi. Po otwarciu pokrywki wprowadza się do wnętrza odpowiednią ilość metalicznego sodu, który prawie natychmiast topnieje i rozbity zostaje na dużą ilość drobnych kropelek, rozdzielających się w dolnej części zbiornika. Każda z tych kropelek tworzy jedną albo kilka banieczek wodoru jednoatomowego, który zarówno dlatego, że jest dobrze wymieszany z cieczą oraz że ruch cieczy opóźnia wznoszenie się jego na powierzchnię, wchodzi całkowicie w reakcję, zanim opuści ciecz. Ponieważ reakcja przebiega egzotermicznie, należy wstrzymać dopływ pary i włączyć obieg wody chłodzącej. W miarę odprowadzania ciepła z wnętrza zbiornika wprowadza się coraz to nowe ilości sodu tak, aby temperatura powoli wzrastała, nie osiągając jednak temperatury wrzenia, co wykonuje się tak długo, aż cała ilość sodu niezbędna do reakcji zostanie wyczerpana. W ten sposób ciecz pozostaje ciągle w stanie ciekłym, co wpływa korzystnie na przebieg reakcji, którą można kontrolować za pomocą termometru i zapobiec wykipieniu cieczy.

Ażeby być pewnym, że reakcja została całkowicie zakończona, należy po dodaniu całej ilości sodu podnieść temperaturę doprowadzając do zagotowania się cieczy i utrzymać ją na tym poziomie około 20 minut. Otrzymany produkt wypuszcza się przez spust do innego zbiornika i dodaje doń wody przy równoczesnym silnym mieszanii. Powoduje to, że alkoholan sodu rozpada się na alkohol i ług. Stężony ług oddziela się przez dekantację, a resztę poddaje się dalszemu starannemu przepłukiwaniu, używając do tego celu wody przepływającej, pochodzącej z poprzednich procesów. Wody przepływające miesza się ze sobą i ze stężonym ługiem, uzyskanym na początku reakcji, tak aby uzyskać roztwór o stężeniu 36°Be. Ostatnie płukania skutecznia się za pomocą wody, która zostaje zachowana do następnych procesów. Gdy cały

ług zostanie usunięty za pomocą przepłukiwania, oddestylowuje się alkohol o niskim jeszcze ciężarze cząsteczkowym, który służył jako rozpuszczalnik i używa go do następnych procesów. Uzyskana wydajność wynosi 80 — 90% w zależności od użytego oleju, a w szczególności jego kwasoty.

Poniżej podane są dwa przykłady zastosowania niniejszego wynalazku, które jednak nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. 525 części wagowych oleju kokosowego rozpuszcza się w 2000 części objętościowych wilgotnego alkoholu amyłowego odzyskanego z poprzedniego procesu. Mieszaninę tę należy bardzo starannie odwodnić, po czym wprowadza się do niej drobnymi dawkami 200 części wagowych sodu w temperaturze 110°C, którą stopniowo podnosi się do 150°C. Podczas trwania redukcji, to jest w czasie około dwóch godzin, należy silnie mieszać zawartość zbiornika. Następnie ochładza się mieszaninę do 110°C i dodaje wody przy równoczesnym silnym mieszaniu w celu rozłożenia alkoholanów, po czym oddziela się przez dekantację ług, przepłukuje, poddaje dekantacji i ostatecznie destyluje.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, stosując jednak jako materiał wyjściowy 200 części wagowych oleju spermacetowego o liczbie jodowej 60 — 70, roz-

puszczonych w 800 częściach objętościowych alkoholu amyłowego. Redukcja odbywa się za pomocą 41 części wagowych sodu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alkoholi o wysokim ciężarze cząsteczkowym za pomocą redukcji estru sodem w środowisku alkoholowym, znamienny tym, że redukcję przeprowadza się w środowisku zawierającym mniej niż 0,001% wody.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się estry o liczbie kwasowej mniejszej niż 20.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do jednorazowej reakcji używa się co najmniej 1000 litrów mieszaniny wypełniającej zbiornik o kształcie kulistym w przybliżeniu w 2/3.
4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że mieszaninę reakcyjną poddaje się energicznemu mieszaniu, wytwarzając w strefie środkowej tej mieszaniny prąd skierowany z góry na dół.

Société Anonyme d'Innovations
Chimiques „Sinnova”
ou „Sadie”

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy