

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

**Wydział Chemiczny**

**LABORATORIUM PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH**

## **PROJEKTOWANIE PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH**

Ludwik Synoradzki

Jerzy Wisiański

# KONCEPCJA CHEMICZNA I BIOCHEMICZNA



# KONCEPCJA (BIO)CHEMICZNA PROCESU TECHNOLOGICZNEGO

**Wybór surowców,** reakcji (bio)chemicznych i przemian fizycznych, **które umożliwią** otrzymanie **żądanego** produktu.

Często dany produkt można otrzymać różnymi sposobami:

- z tych samych **surowców,**
- **z różnych surowców,**

przeprowadzając **różne reakcje (bio)chemiczne**

O wyborze w skali przemysłowej decyduje kryterium ekonomiczne lub inne **ważne** w danym **zakładzie.**

# WYBÓR REAKCJI (BIO)CHEMICZNYCH I METOD ROZDZIAŁU

Wybór reakcji (bio)chemicznych i metod **rozdziału** ma zasadnicze znaczenie dla **jakości** opracowywanej technologii, dlatego musi **być** dokonany **szczególnie** starannie.

Mówimy o badaniu reakcji chemicznej, a badamy proces, **którego** tylko **częścią** jest reakcja. Wynik **zależy też** od sposobu wydzielenia produktu (destylacja, krystalizacja, ekstrakcja).

**Wybór** koncepcji (bio)chemicznej jest etapem **twórczym** → →  
→ → **twórcze** alternatywne **rozwiązywanie problemów** (TARP).

# Produkt odpadowy surowcem

## Przykład:

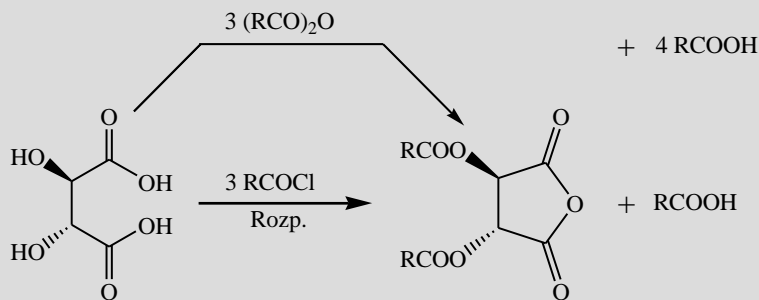
W procesie syntezy organicznej powstaje solanka (NaCl-aq) – odpad a potrzebny jest chlorowodór gazowy (HCl).

Wydaje się możliwe przeprowadzenie elektrolizy (NaCl-aq), a następnie spalenie wodoru w chlorze do chlorowodoru.

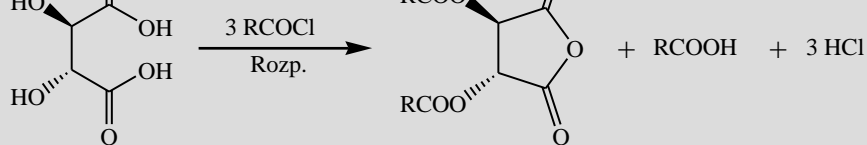
Idea prosta, ale należy pamiętać, że zanieczyszczenia solanki (w tym także organiczne) niekorzystnie wpływają na przebieg elektrolizy.

# Koncepcje chemiczne i technologiczne otrzymywania bezwodników i kwasów diacylowinowych

**A:**

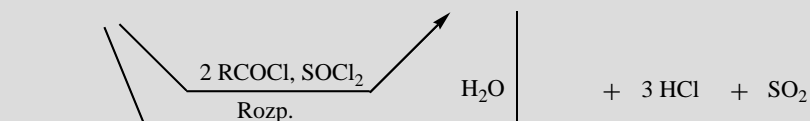


**B:**



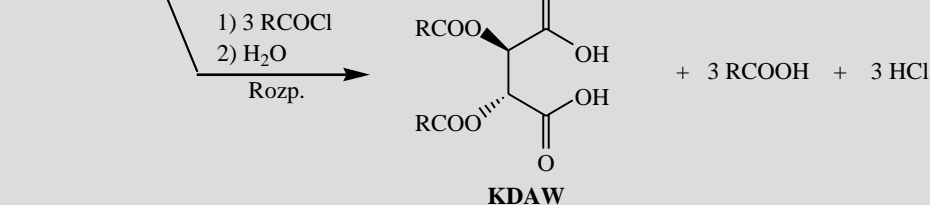
**Acylowanie – dehydratacja**

**C:**



**Hydroliza**

**D:**



A: **jeśli RCOOH ciekły** (rozp.) octowy (+) brak HCl, prosty rozdział przez dest/kryst (-) st wyk grup acyl

B: **z tanich chlorków** (benzoilu), jeśli RCOOH łatwo oddzielić od BDAW, od 1880

C: **z drogich chlorków** (anizoiłu) (+) st wyk grup acyl, bez RCOOH, (-) HCl / SO<sub>2</sub>

L. Synoradzki, U. Bernaś, P. Ruśkowski, **Tartaric Acid and its *O*-Acyl Derivatives. Part 1. Synthesis of TA and *O*-Acyl TAs and Anhydrides**, *Org. Prep. Proced. Int.*, **2005**, 37 (1) 37–63

D: **"Hydroliza bezpośrednia"** BDBW w toluenie, bez jego wydzielania **92%** know how PW WP/53/93 (1993)

# WYBÓR METODY SYNTEZY A OCHRONA PATENTOWA

Opracować metodę otrzymywania produktu i nie naruszyć czyichś praw.

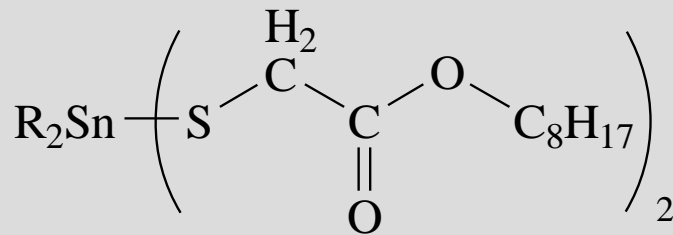
Musimy **znać istotę** obowiązujących **patentów** (stan techniki) oraz **zwracać szczególną uwagę** (doceniać!) na **oryginalność** naszych **pomysłów**.

Przykład:

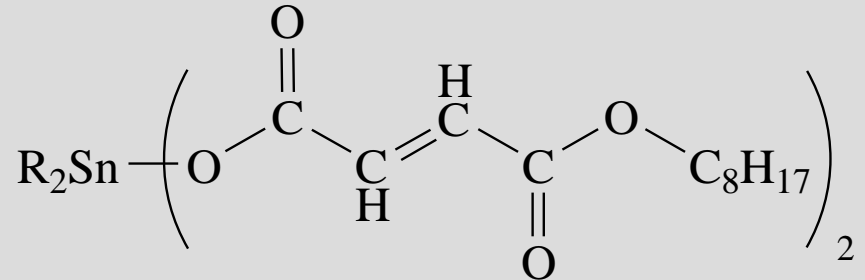
Opracowanie technologii estrocynowych **stabilizatorów** termicznych PVC w LPT

Ustalono, że:

- ✓ typowymi stabilizatorami termicznymi PVC są związki cynoorganiczne np. butylo- (BuSn) i oktylocynowe (OkSn)



$\text{R}_2\text{SnIOTG}_2$

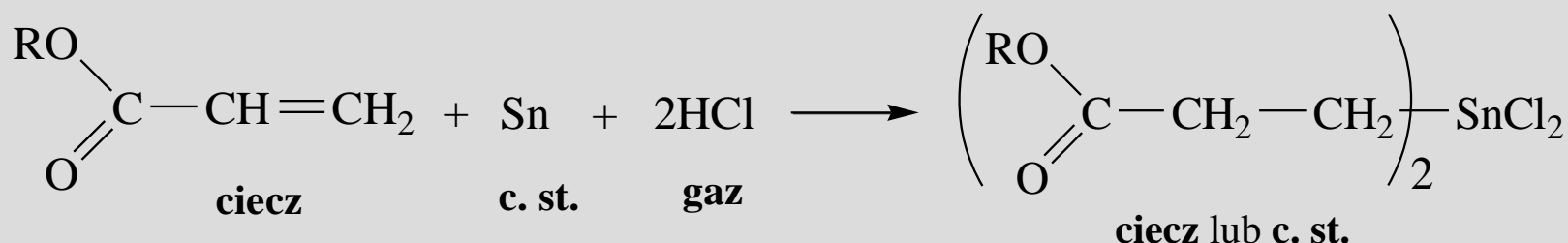


$\text{R}_2\text{SnIOM}_2$

- ✓ szczególnie dobre właściwości mają pochodne dialkilowe z niewielkim dodatkiem pochodnych monoalkilowych – **ciekłe!**
- ✓ **NOWE: dobre właściwości wykazują estrocyny !!!**

# Estrochlorocyny

→ półprodukty do syntezy stabilizatorów estrocynowych



## Zalety estrochlorocyn:

- dostępność surowców
- łatwiejsze otrzymywanie niż związków alkilochlorocynowych

## Wada:

metoda syntezy z akrylanu alkilu, cyny metalicznej i gazowego chlorowodoru **była** opatentowana



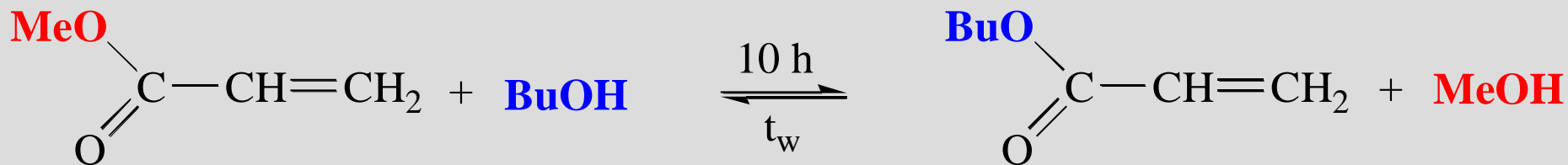
Cel: Opracowanie **oryginalnej** metody syntezy

Uwarunkowania:

- dostępność surowców
- właściwości produktów

| Surowiec           | <b>Źródło</b><br>surowca | <b>Właściwości</b><br>stabilizatora |
|--------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| cyna               | import                   |                                     |
| chlorowódór gazowy | kraj                     |                                     |
| akrylan butylu     | import                   | ciecz                               |
| akrylan metylu     | w planach kraj           | <b><i>ciało stałe</i></b>           |

# Transestryfikacja akrylanu metylu



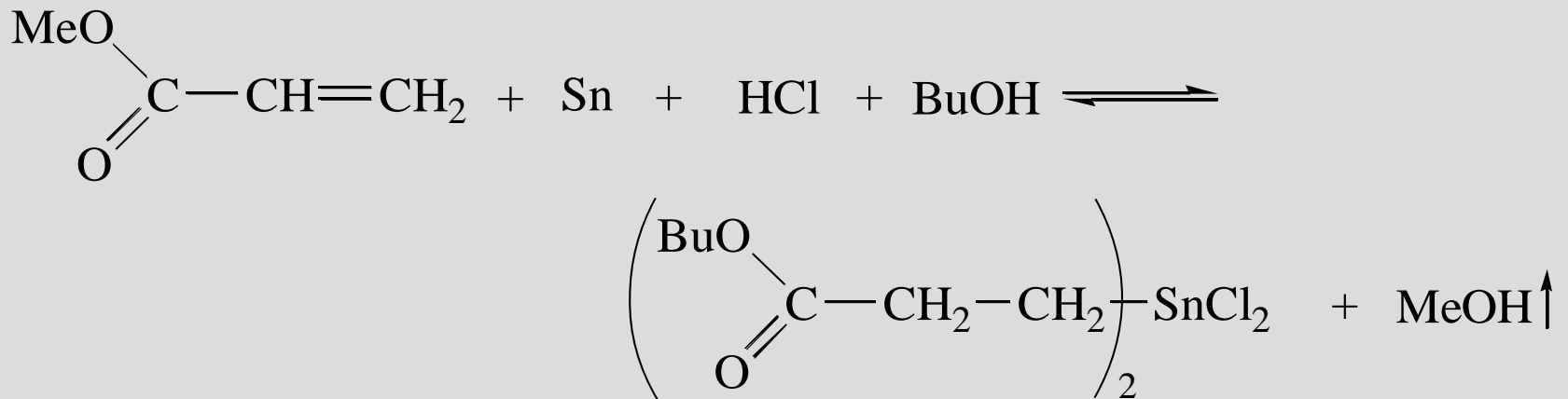
|                                     |       |      |       |      |
|-------------------------------------|-------|------|-------|------|
|                                     | AkrMe | BuOH | AkrBu | MeOH |
| $t_{\text{wrz}} [^{\circ}\text{C}]$ | 81    | 118  | 146   | 65   |

Metoda technologicznie niedogodna:

- destyluje azeotrop akrylan metylu/metanol (1:1)  
→ potrzebny dwukrotny nadmiar akrylanu metylu
- uciążliwy rozdział
- bardzo przykry zapach

## Pomysł:

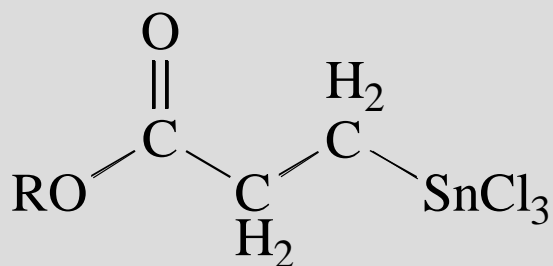
Synteza estrochlorocyn z akrylanu metylu wobec butanolu



Obok syntezy estrocyn, **jednocześnie transestryfikacja** zarówno akrylanu metylu, jak i powstających przejściowo „**metylo-estrocyn**”.

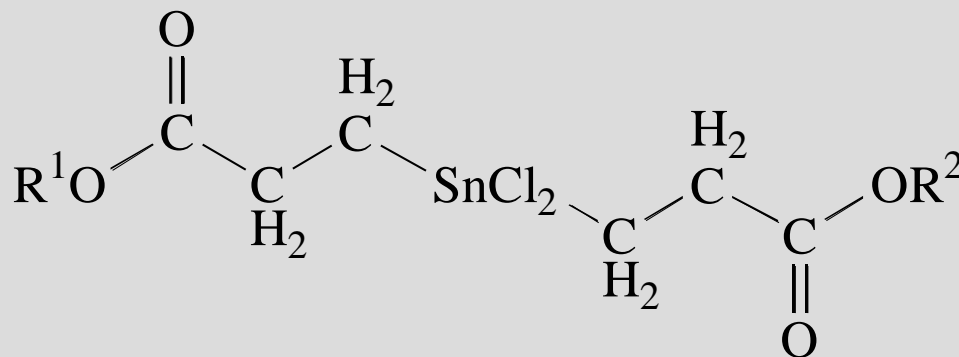
## Zalety: → **ORYGINALNOŚĆ!**

- synteza estrocyn szybka:
  - dozowanie HCl (40°C, 3h)
  - **krótkie wygrzewanie (70°C, 1,5h)**
- łatwość oddestylowania metanolu
- stopień transestryfikacji (Bu/Me w produkcie) → 60%
- **produkt ciekły**, z którego otrzymano **ciekły stabilizator**



Monoalkiloestrocyny  
gdzie R = Me lub Bu

2 pochodne



Dialkiloestrochlorocyny  
gdzie R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Me lub Bu

3 pochodne

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

147 517

---

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Int. Cl.<sup>4</sup> C07F 7/22

Zgłoszono: 85 09 25 (P. 255511)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 87 12 14

Opis patentowy opublikowano: 1989 12 31

---

**Twórcy wynalazku:** Ludwik Sýnoradzki, Jacek Lasota, Bogusław Zieliński,  
Andrzej Kasprzak, Maciej Umiński, Bogdan Siwanowicz,  
Tomasz Dłużniewski, Andrzej Gieysztor, Roman Zadrożny,  
Andrzej Smyk, Andrzej Pazgan, Irena Dobosz,  
Teresa Brzozowska-Janiak, Zdzisław Szawłowski, Ireneusz Dusiński

**Uprawniony z patentu:** Politechnika Warszawska, Warszawa;  
Zakłady Tworzyw Sztucznych „Boryszew-Erg”,  
Sochaczew (Polska)

---

Sposób wytwarzania związków cynoorganicznych

# United States Patent [19]

Synoradzki et al.

[11] Patent Number: 4,795,820

[45] Date of Patent: Jan. 3, 1989

[54] METHOD OF MANUFACTURING  
TINORGANIC COMPOUNDS AND  
STABILIZERS

[75] Inventors: Ludwik Synoradzki; Jacek Lasota;  
Boguslaw Zielinski; Andrzej  
Kasprzak; Maciej Uninski; Bogdan  
Siwanowicz; Tomasz Dluzniewski;  
Andrzej Gieysztor; Roman Zadrozny;  
Andrzej Smyk; Pazgan Andrzej, all of  
Warsaw; Irena Dobosz, Sochaczew;  
Teresa Brzozowska-Janiak,  
Sochaczew; Zdzislaw Szawlowski,  
Sochaczew; Ireneusz Dusinski,  
Sochaczew, all of Poland

[73] Assignees: Politechnika Warszawska; Warszawa  
Zaklady Tworzyw Sztucznych  
"Boryszew-Erg", both of  
Sochaczew, Poland

[21] Appl. No.: 907,095

[22] Filed: Sep. 12, 1986

[30] Foreign Application Priority Data

Sep. 25, 1985 [PL] Poland ..... 255511

[51] Int. Cl.<sup>4</sup> ..... C07F 7/22

[52] U.S. Cl. .... 556/105; 556/88;  
556/89; 556/90; 556/91; 556/92; 556/94;  
556/93

[58] Field of Search ..... 556/91, 92, 94, 88,  
556/89, 90, 105

[56] References Cited

## U.S. PATENT DOCUMENTS

|           |         |                      |          |
|-----------|---------|----------------------|----------|
| 4,080,362 | 3/1978  | Hutton et al. ....   | 556/92 X |
| 4,080,363 | 3/1978  | Hutton et al. ....   | 556/92 X |
| 4,134,878 | 1/1979  | Burley et al. ....   | 556/92 X |
| 4,237,043 | 12/1980 | Korbanka et al. .... | 556/92 X |
| 4,292,252 | 9/1981  | Collins et al. ....  | 556/91 X |
| 4,324,737 | 4/1982  | Fouré .....          | 556/91 X |
| 4,554,368 | 11/1985 | Maul et al. ....     | 556/91 X |

## FOREIGN PATENT DOCUMENTS

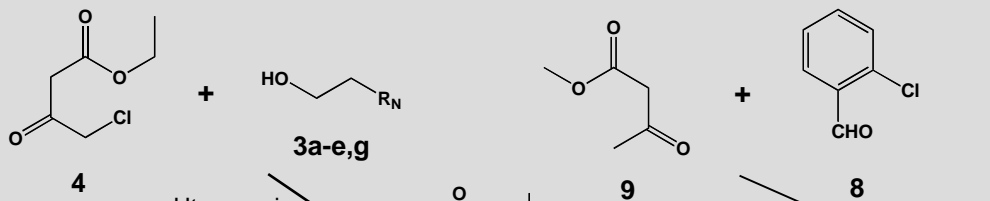
|         |         |                        |
|---------|---------|------------------------|
| 2607178 | 10/1976 | Fed. Rep. of Germany . |
| 1487879 | 10/1977 | United Kingdom .       |

Primary Examiner—Paul F. Shaver  
Attorney, Agent, or Firm—Ladas & Parry

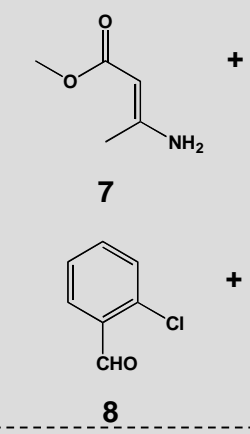
[57] ABSTRACT

A method of manufacture of tinorganic compounds.

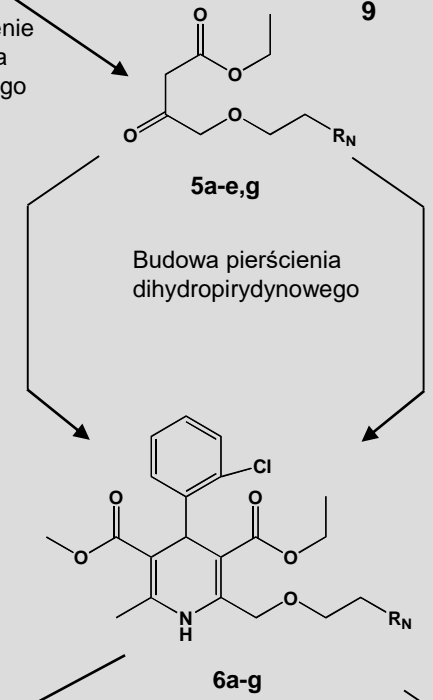
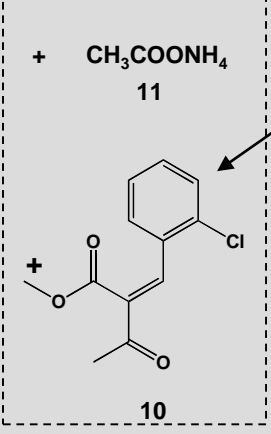
15 Claims, 1 Drawing Sheet



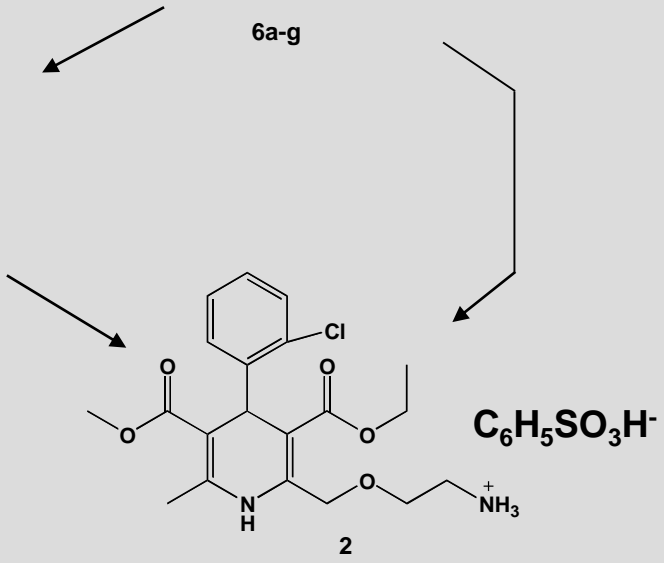
**WARIANT I**



**WARIANT II**



$R_N = \mathbf{a} - N(CH_2)_6H_5)_2; \mathbf{b} - NCH(C_6H_5)_3;$   
  
 $\mathbf{c} - \text{N}$        $\mathbf{d} - N_3; \mathbf{e} - Cl; \mathbf{f} - I$   
 $\mathbf{g} - \text{zamiast } -CH_2R_N : CH(OC_2H_5)_2$

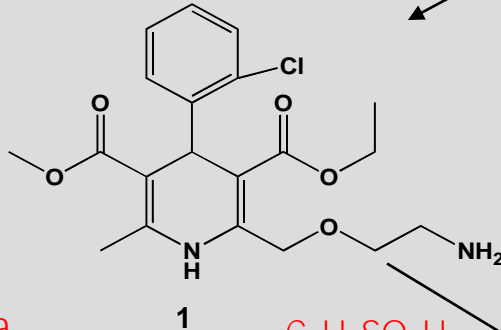
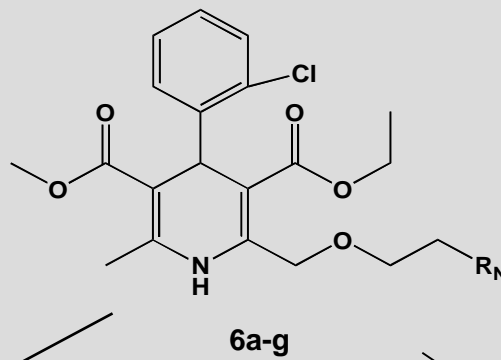


**AMLODYPINA**

Pfizer

Lek

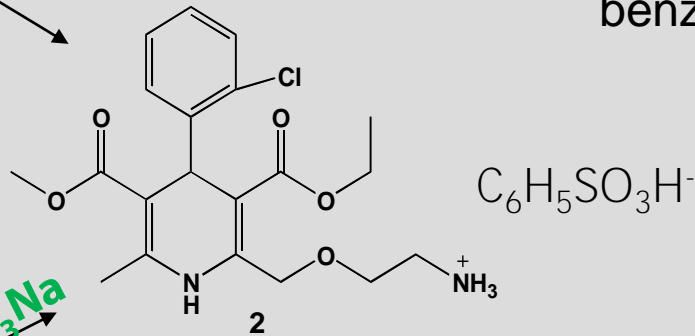
Odbezpieczenie aminy lub  
wprowadzenie grupy  $\text{NH}_2$



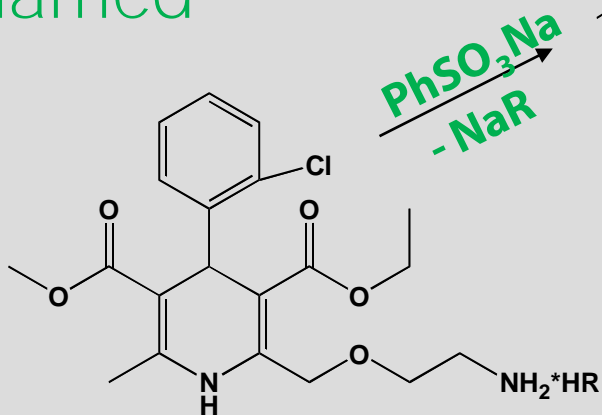
Synteza  
benzenosulfonianu

$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$

Odbezpieczenie  
aminy  
lub wprowadzenie  
grupy  $\text{NH}_2$  z  
jednoczesnym  
utworzeniem  
benzenosulfonianu



Adamed



$\text{HR} = \text{HCl}, \text{HBr}, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{ClCH}_2\text{COOH}, \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$



# WYBÓR RODZAJU PROCESU

Tworząc koncepcję procesu musimy wiedzieć jaka ma być **zdolność produkcyjna** instalacji przemysłowej gdyż ma to istotne znaczenie co **wybrać proces ciągły** czy **periodyczny**.

**Mała** produkcja zwykle **proces okresowy**, im **większa skala** procesu tym mocniejsze wskazanie na **metodę ciągłą**.

| Zdolność produkcyjna instalacji | Rodzaj procesu         |
|---------------------------------|------------------------|
| do 100 Mg/rok                   | periodyczny            |
| 100 – 1.000 Mg/rok              | periodyczny lub ciągły |
| ponad 1.000 Mg/rok              | <b>ciągły</b>          |

# WYBÓR LABORATORYJNYCH ROZWIĄZAŃ TECHNICZNYCH

Zwykle w laboratorium stosuje się najprostsze **rozwiązania** techniczne (*kolba z mieszadłem śmigłowym, łaźnia z mieszaniną oziębiającą*), a **przecież**, w zależności od **właściwości** fizykochemicznych **układu**, wynik eksperymentu **może** istotnie **zależać** od **rozwiązań** technicznych →

- reaktora badawczego (*periodyczny czy ciągły*),
- rodzaju **mieszadła** (*śmigłowe, turbinowe, ścinające*),
- sposobu wymiany **ciepła** (*termostat czy kriostat*).

Wybór rodzaju procesu i laboratoryjnych **rozwiązań technicznych** powinien być poprzedzony **analizą właściwości** fizykochemicznych **układów** reakcyjnych z uwzględnieniem wizji instalacji docelowej.

**Zły wybór na wstępie**, może uniemożliwić osiągnięcie pozytywnego wyniku w laboratorium i doprowadzić do zaniechania **badania**.

## Przykład:

*Przechładzający się roztwór mieszaniny poreakcyjnej krzepł w całej masie, unieruchamiając mieszadło i uniemożliwiając przeprowadzenie krystalizacji.*

*Po zastosowaniu w krystalizatorze szybkoobrotowego mieszadła turbinowego i dozowaniu gorącej mieszaniny, małymi porcjami, krystalizacja przebiegała doskonale.*

W katalogach aparatury laboratoryjnej są **różne rodzaje mieszadeł**, o konkretnych wymiarach i charakterystykach.

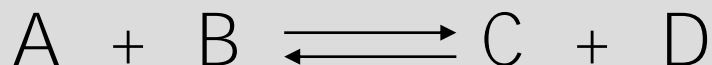
Do danego procesu możemy dopasować odpowiednie rozwiązanie techniczne, np. **mieszadło ścinające**, które zwiększa i odnawia powierzchnię, co bardzo ułatwia badania i powiększanie skali.

## Przykład:

*Badając reakcję z destylacją w reaktorze periodycznym z kolumną (typowa sytuacja w laboratorium) otrzymano złe wyniki (przeegrzewanie się i rozkład produktu), podczas gdy zastosowanie kolumny reakcyjnej do destylacji ciągłej pozwalało na uzyskanie produktu z bardzo dobrą wydajnością.*

Omówienie tego przykładu wykaże jak **ważny** może być **wpływ** rodzaju zastosowanej aparatury na wynik **badania** laboratoryjnych.

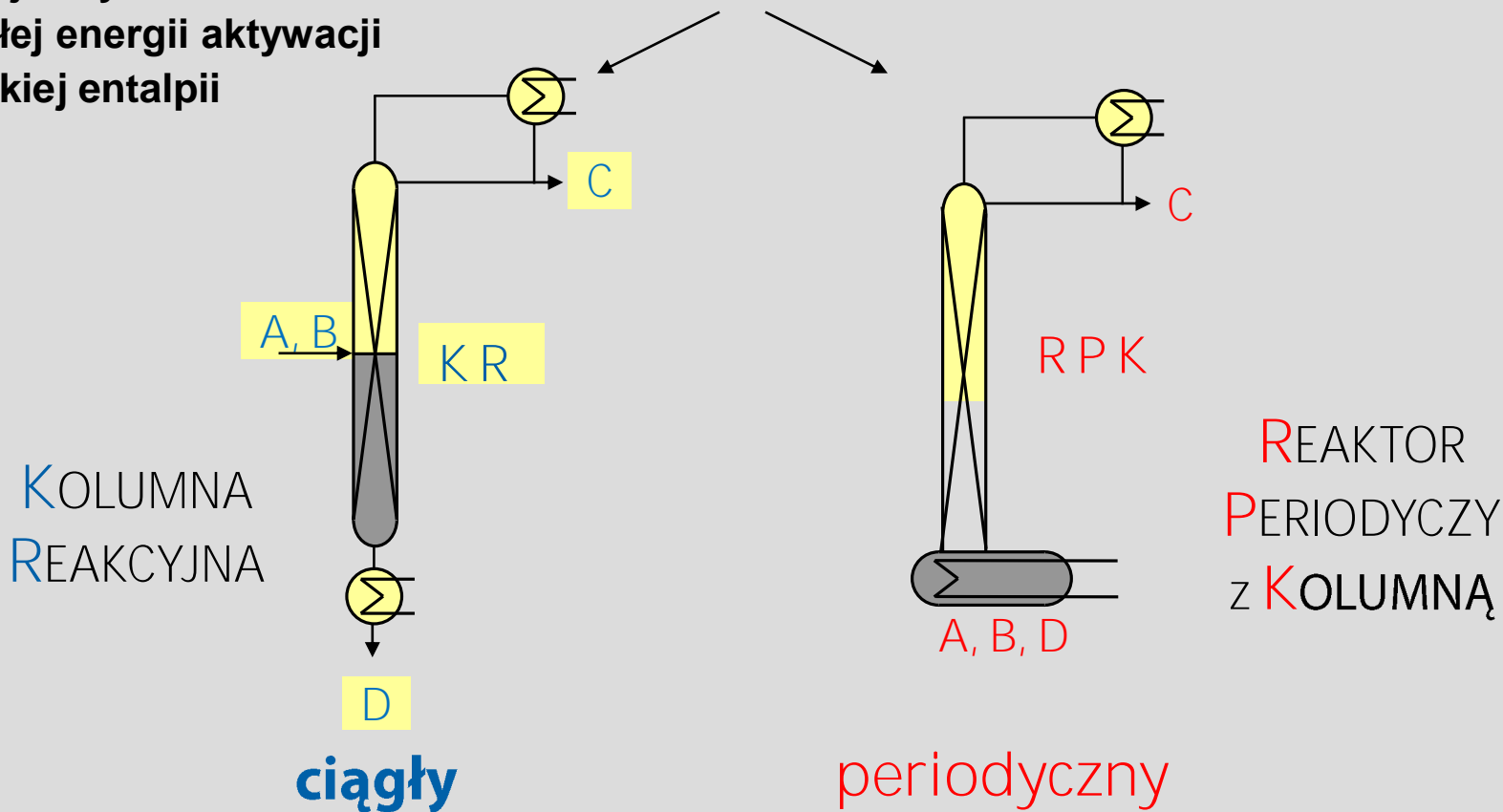
Zadanie: Wybór najlepszego rozwiązania aparaturowego do przeprowadzenia odwracalnej reakcji z destylacją



Założenia:

- reakcja szybka
- o małej energii aktywacji
- o niskiej entalpii

ALTERNATYWA



- Znając:
- stałą równowagi  $K$
  - względne prężności pary,  $p$  (lub  $t_{\text{wrz}}$ )

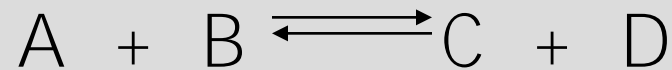
**można przewidzieć, które rozwiązanie** jest lepsze (korzystniejsze energetycznie).

Rozwiązanie jest lepsze, jeżeli dostarczając taką samą moc uzyskamy **wyższy stopień** przereagowania.

Ograniczenia:

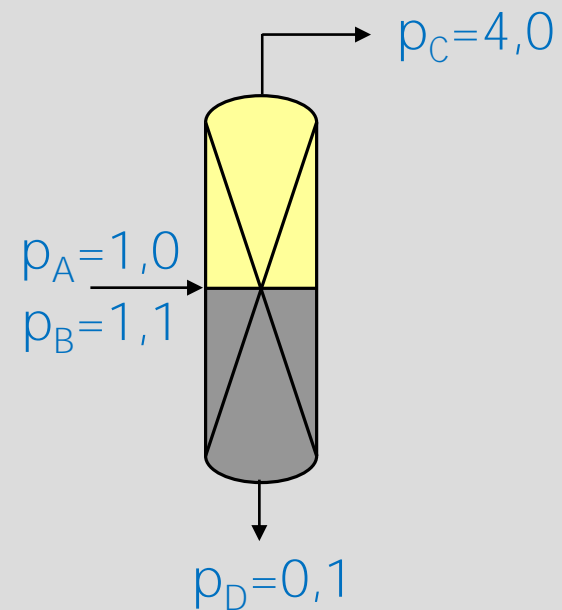
- 1) reakcja wymaga nietotnego katalizatora
  - KR → **reakcja tylko w dolnej części kolumny**
  - RPK → **reakcja tylko w kubie**
- 2) surowce A i B podawane są w stosunku stechiometrycznym 1:1 na tę samą półkę
- 3) półkę określono tak, żeby zużycie energii **było** minimalne

WARIANT I: korzystny dla KOLUMNY REAKCYJNEJ



$$p_A = 1,0 \quad p_B = 1,1 \quad p_C = 4,0 \quad p_D = 0,1$$

produkty: C ↗ górną  
substraty: A i B ⇒ w kolumnie  
D ↘ dołną



Zalety rozwiązania zależą od wymaganego stopnia przereagowania oraz wielkości stałej równowagi  $K$

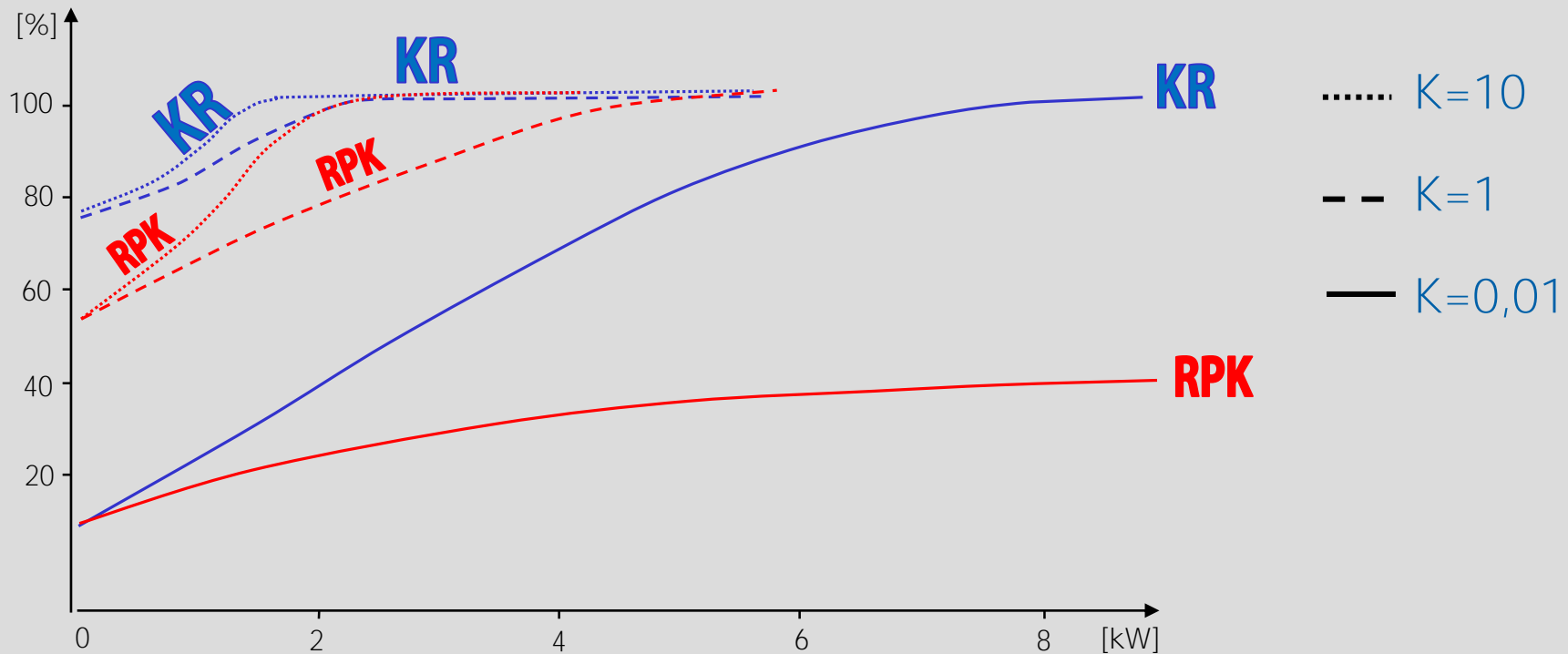


$$\rho_A = 1,0$$

$$\rho_B = 1,1$$

$$\rho_C = 4,0$$

$$\rho_D = 0,1$$



Wyraźnie widać, że kolumna reakcyjna KR jest **rozwiązaniem lepszym**, krzywe dla KR leżą powyżej krzywych dla reaktora periodycznego z kolumną RPK.

 **KR** tym korzystniejsza:

- im **wyższy stopień** przereagowania chcemy **osiągnąć**
- im mniejsza **stała równowagi**  $K$

$K \leq 1 \Rightarrow$  rozwiązanie optymalne: **KR – sposób ciągły!**

 Zalety **KR** **maleją:**

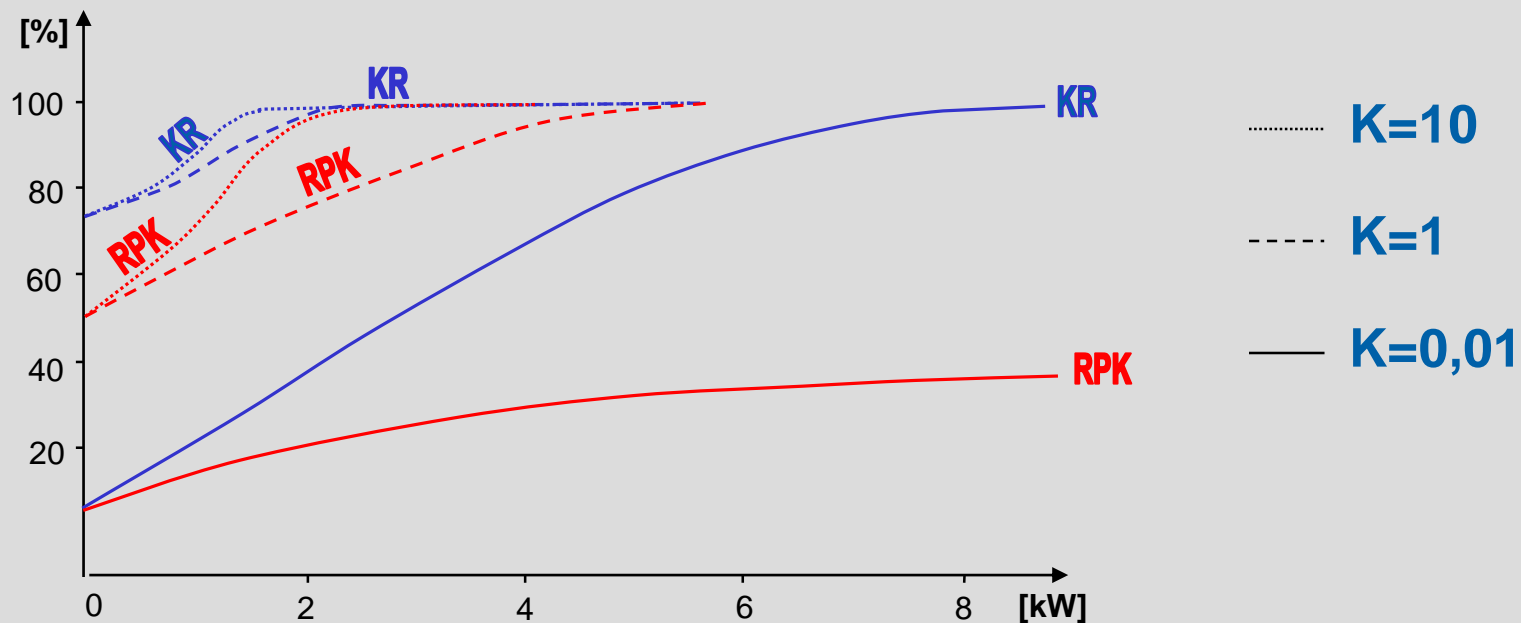
- im mniej **pótek** teoretycznych – w **RPK** lepsze wykorzystanie **pótek** teoretycznych
- gdy **różnica**  $p_A$  i  $p_B$  **rośnie** – zmniejsza **się** strefa reakcji

$$p_A = 1,0$$

$$p_B = 1,1$$

$$p_C = 4,0$$

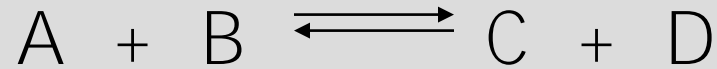
$$p_D = 0,1$$



Z przebiegu krzywych wyraźnie widać, że **kolumna reakcyjna KR** jest **rozwiązaniem lepszym** od **reaktora periodycznego z kolumną (RPK)** (krzywe dla **KR** leżą powyżej odpowiednich krzywych dla **RPK**).

korzystny dla

## WARIANT II REAKTORA PERIODYCZNEGO z KOLUMNĄ

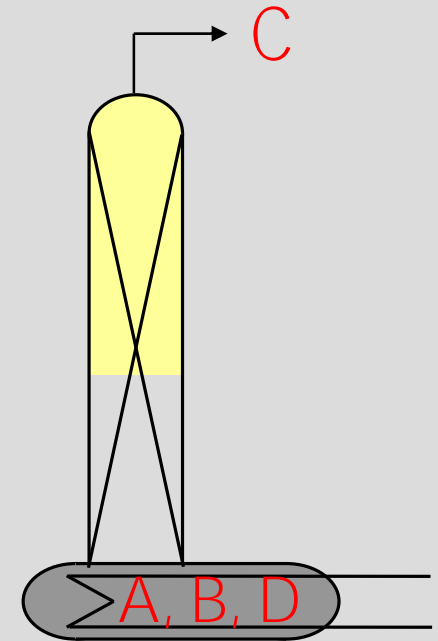


$$K = 1 \quad p_A = 1,0 \quad p_B = 2,0 \quad p_C = 4,0$$

produkty: C ↗ górą

substraty: A i B ⇨ w kubie

D → w kubie



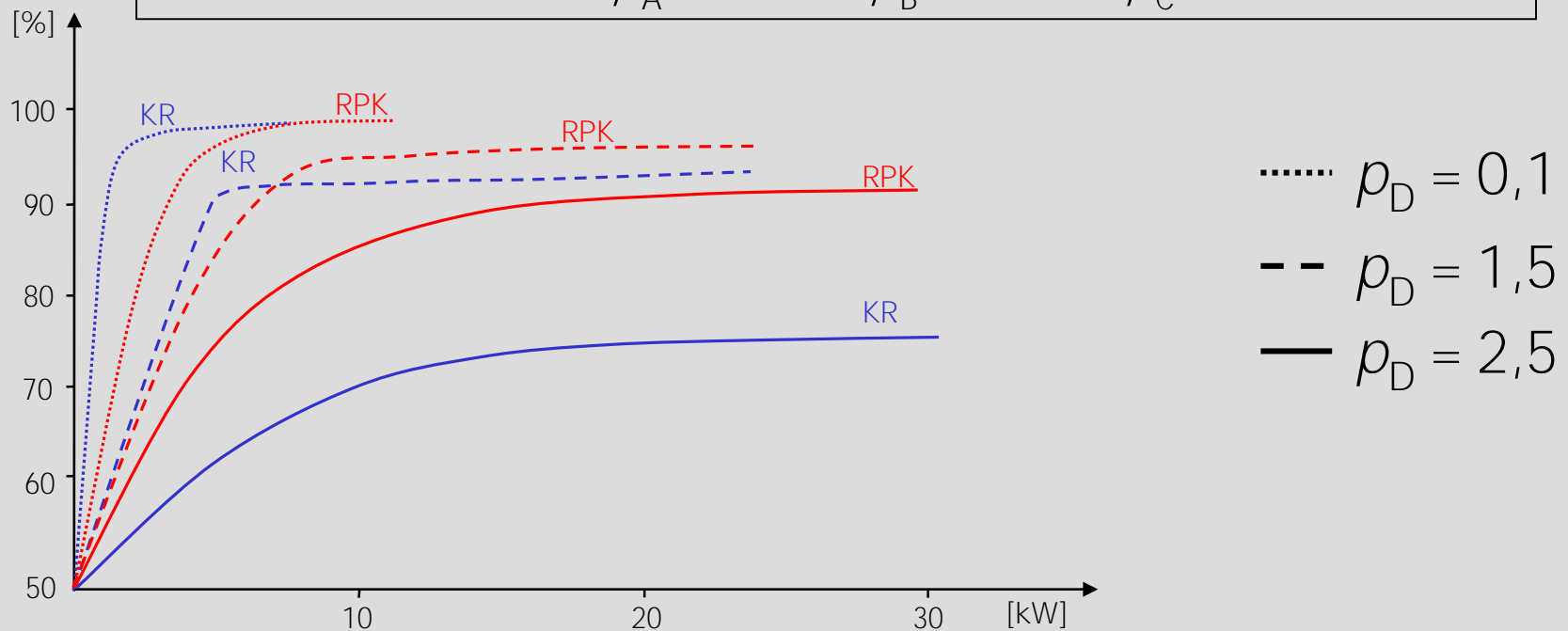
Zalety rozwiązania zależą od wymaganego stopnia przereagowania oraz różnicy prężności pary produktów  $p_C$  i  $p_D$

$$K = 1$$

$$\rho_A = 1,0$$

$$\rho_B = 2,0$$

$$\rho_C = 4,0$$



Gdy **różnica**  $\rho_C$  i  $\rho_D$  **duża** ( $\rho_D = 0,1$ ) **KR jest rozwiązaniem lepszym** niż RPK

Gdy **różnica**  $\rho_C$  i  $\rho_D$  **zmniejsza się** zalety **KR gwałtownie maleją** aż

**RPK staje się wręcz aparatem lepszym**

Dla  $\rho_D = 1,5$  widać jak zalety **rozwiązania zależą** od stopnia przereagowania:

- dla **niższych** stopni przereagowania **KR** nieco **lepsza**
- dla **wyższych** stopni przereagowania **lepsza RPK**

W laboratorium zwykle zaczyna się od REAKTORA PERIODYCZNEGO

Jeżeli badany układ reakcyjny szczególnie dobrze nadaje się do zastosowania KOLUMNY REAKCYJNEJ to reagenty mogą być przegrzewane i badania zostaną przerwane ze względu na małą selektywność.

# ZWIĄZEK MIĘDZY KONCEPCJĄ CHEMICZNĄ A TECHNOLOGICZNĄ

Zaprezentowany przykład wskazuje na istnienie związku między koncepcją chemiczną a technologiczną procesu.

Zarówno **wybór** sposobu prowadzenia procesu (periodyczny czy **ciągły**) jak i **wynikającego** z tego **rozwiązania** aparaturowego **stanowią** już elementy koncepcji technologicznej.