

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 otrzymanieżądanego 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 chlorowódor gazowy (HCl).

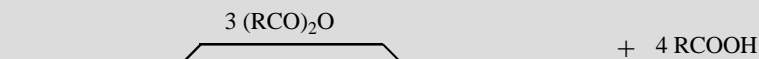
Wydaje się możliwe przeprowadzenie elektrolizy (NaCl-aq),

a następnie spalenie wodoru w chlorze do chlorowodoru.

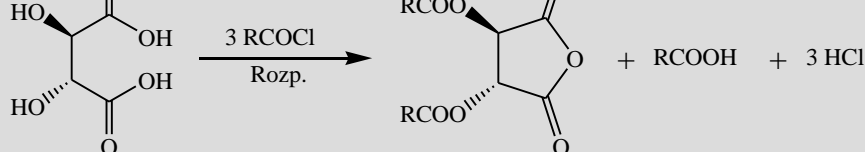
Idea prosta, **ale** należy pamiętać, że **zanieczyszczenia** solanki (w tym także organiczne) niekorzystnie wpływają na przebieg elektrolizy.

Koncepcje chemiczne i technologiczne otrzymywania bezwodników i kwasów diacylowinowych

A:

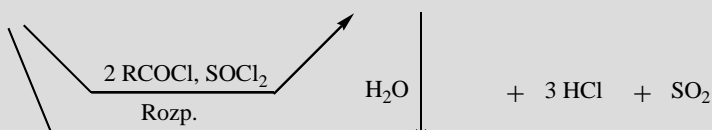


B:



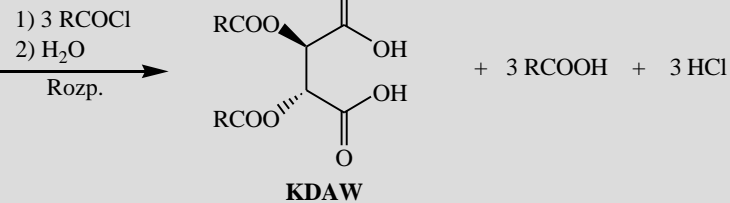
Acylowanie – dehydratacja

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 / SO₂

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.

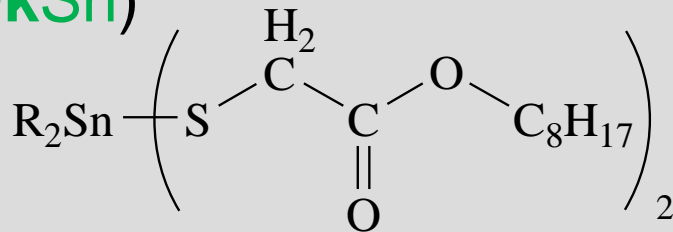
Przykład:

Opracowanie technologii estrocynowych stabilizatorów termicznych PVC w LPT

Ustalono, że:

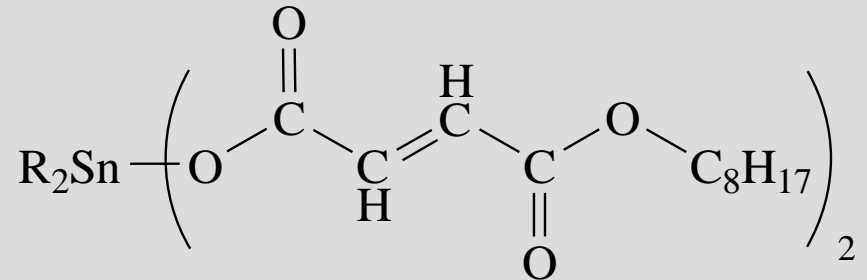
- ✓ typowymi stabilizatorami termicznymi PVC są związki cynoorganiczne np. butylo- (**BuSn**) i oktylocynowe

(**OkSn**)



R₂SnIOT

G₂



R₂SnIOM₂

- ✓ szczególnie **dobre** właściwości mają pochodne

dialkilowe

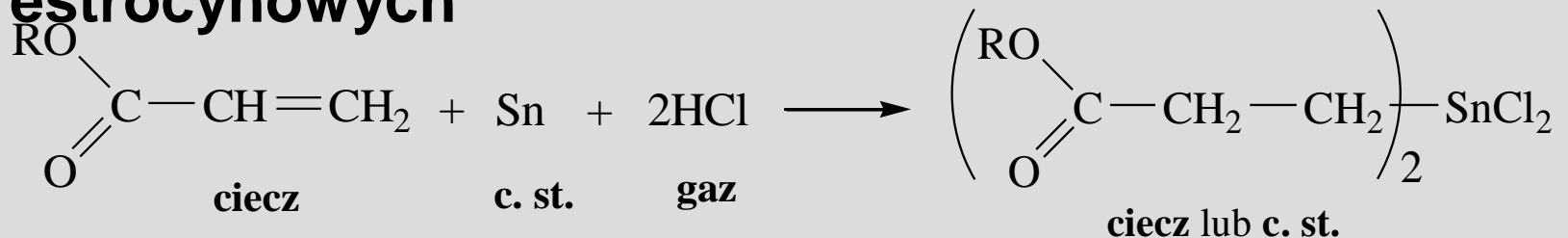
z niewielkim dodatkiem pochodnych **monoalkilowych** –
ciekłe !

- ✓ **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**

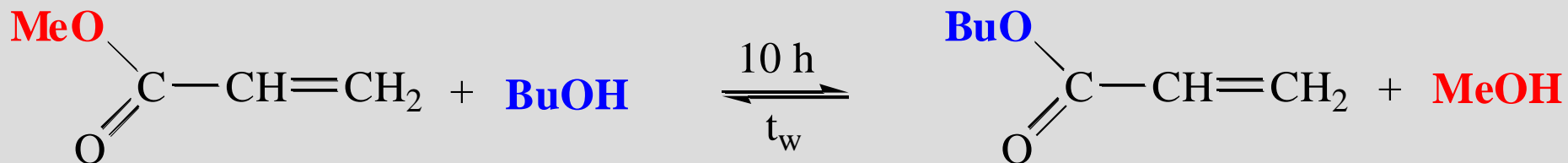
Cel: Opracowanie **oryginalnej** metody syntezy

Uwarunkowania:

- dostępność surowców
- właściwości produktów

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

Transestryfikacja akrylanu metylu



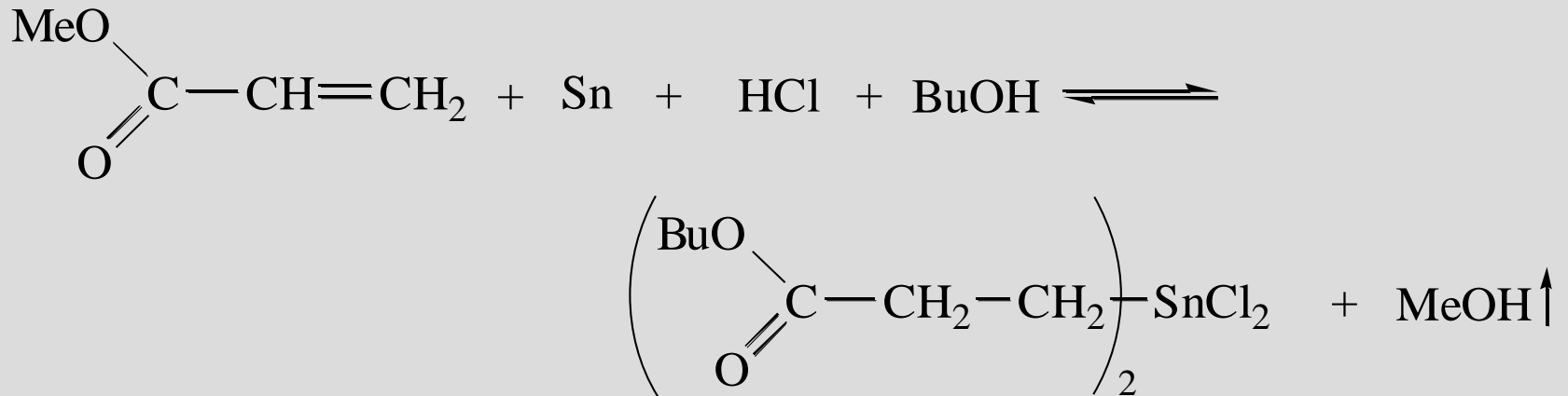
	AkrMe	BuOH	AkrBu	MeOH
$t_{\text{wrz}} [^{\circ}\text{C}]$	81	118	146	65

Metoda technologicznie niedogodna:

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

Pomysł:

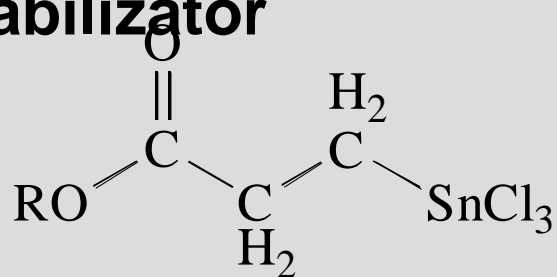
Synteza estrochlorocyn z akrylanu metylu wobec butanolu



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

Zalety: → ORIGINALNOŚĆ !

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

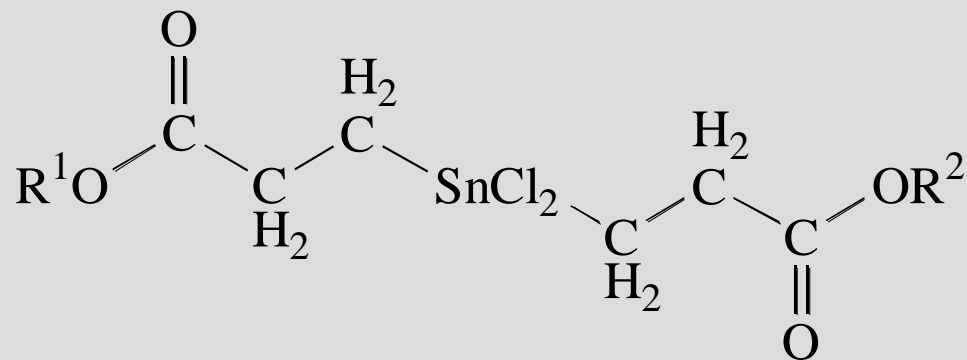


Monoalkiloestrocyn

y

gdzie R = Me lub Bu

2 pochodne



Dialkiloestrochlorocyn

y

gdzie R¹, R² = Me lub Bu

3 pochodne

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

147 517

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.⁴ 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.⁴ 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

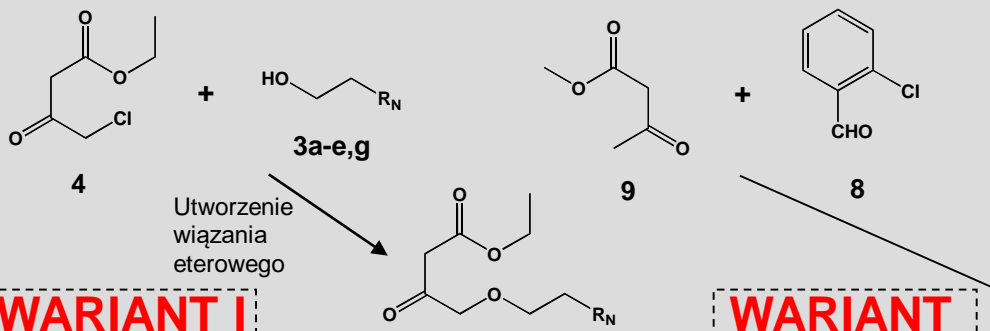
2607178 10/1976 Fed. Rep. of Germany .
1487879 10/1977 United Kingdom .

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

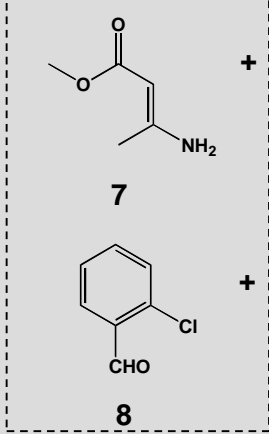
[57] ABSTRACT

A method of manufacture of tinorganic compounds.

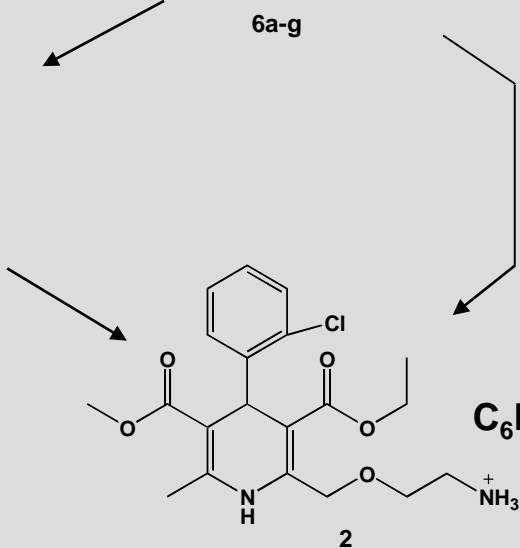
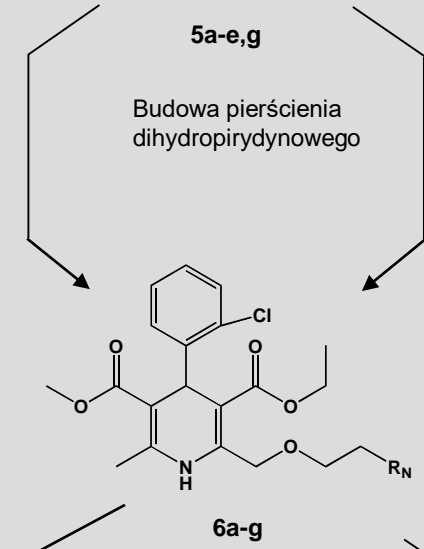
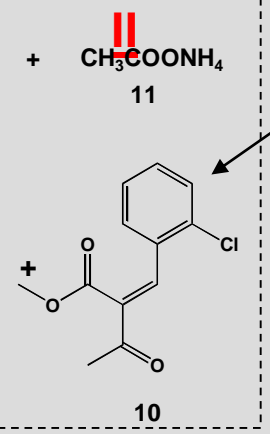
15 Claims, 1 Drawing Sheet



WARIANT I



WARIANT II



$R_N = \mathbf{a} - N(CH_2)_6C_6H_5)_2; \mathbf{b} - NCH(C_6H_5)_3;$

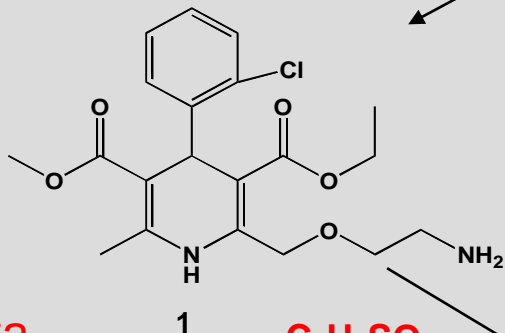
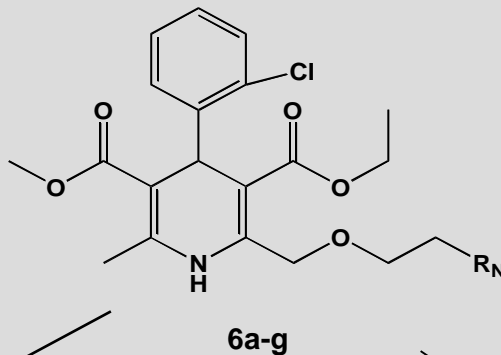
 $\mathbf{c} -$ $\mathbf{d} - N_3; \mathbf{e} - Cl; \mathbf{f} - I$
 $\mathbf{g} -$ zamiast $-CH_2R_N : CH(OC_2H_5)_2$

AMLODYPINA

Pfizer

Le k

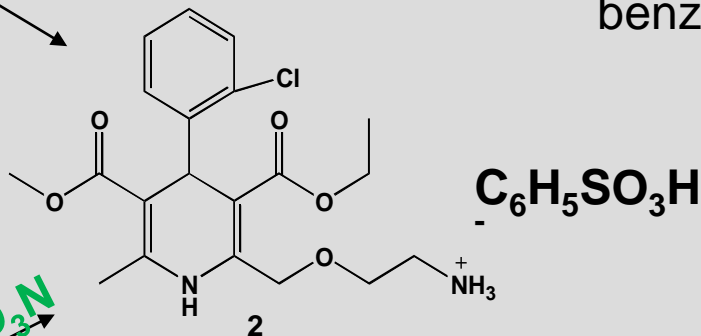
Odbezpieczenie aminy lub
wprowadzenie grupy NH_2



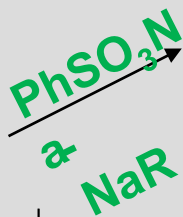
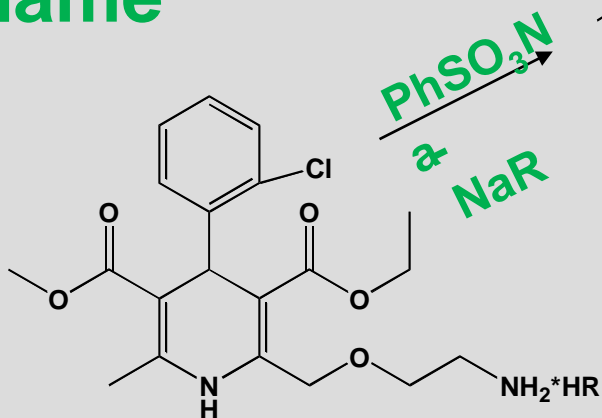
Synteza
benzenosulfonianu H^+



Odbezpieczenie
aminy
lub wprowadzenie
grupy NH_2 z
jednoczesnym
utworzeniem
benzenosulfonianu



Adame d



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

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**.

Małe produkcje realizuje się zwykle **procesy okresowe**, 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	ciągły

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 zależeć od rozwiązań technicznych** →

- **reaktora badawczego** (*destylacja periodyczna czy ciągła*),
- **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 badań**.

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.*

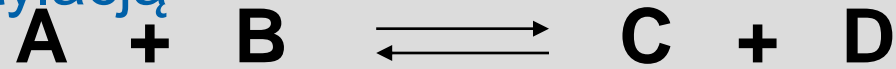
Do danego procesu możemy dopasować odpowiednie rozwiązanie techniczne, np. **mieszadło ścinające**, które zwiększa i odnawia powierzchnię, co bardzo ułatwia badania i powiększanie skali.

Przykład: *Badając reakcję z destylacją w reaktorze periodycznym z kolumną (typowa sytuacja w laboratorium) otrzymano **złe wyniki** (przeegrzewanie się i rozkład produktu), a **stosując kolumnę reakcyjną do destylacji ciągłej** uzyskano produkt z **bardzo dobrą wydajnością**.*

Omówienie tego przykładu pozwoli zrozumieć jak **ważny** może być **wpływ rodzaju zastosowanej aparatury na wynik badań laboratoryjnych**.

Zadanie:

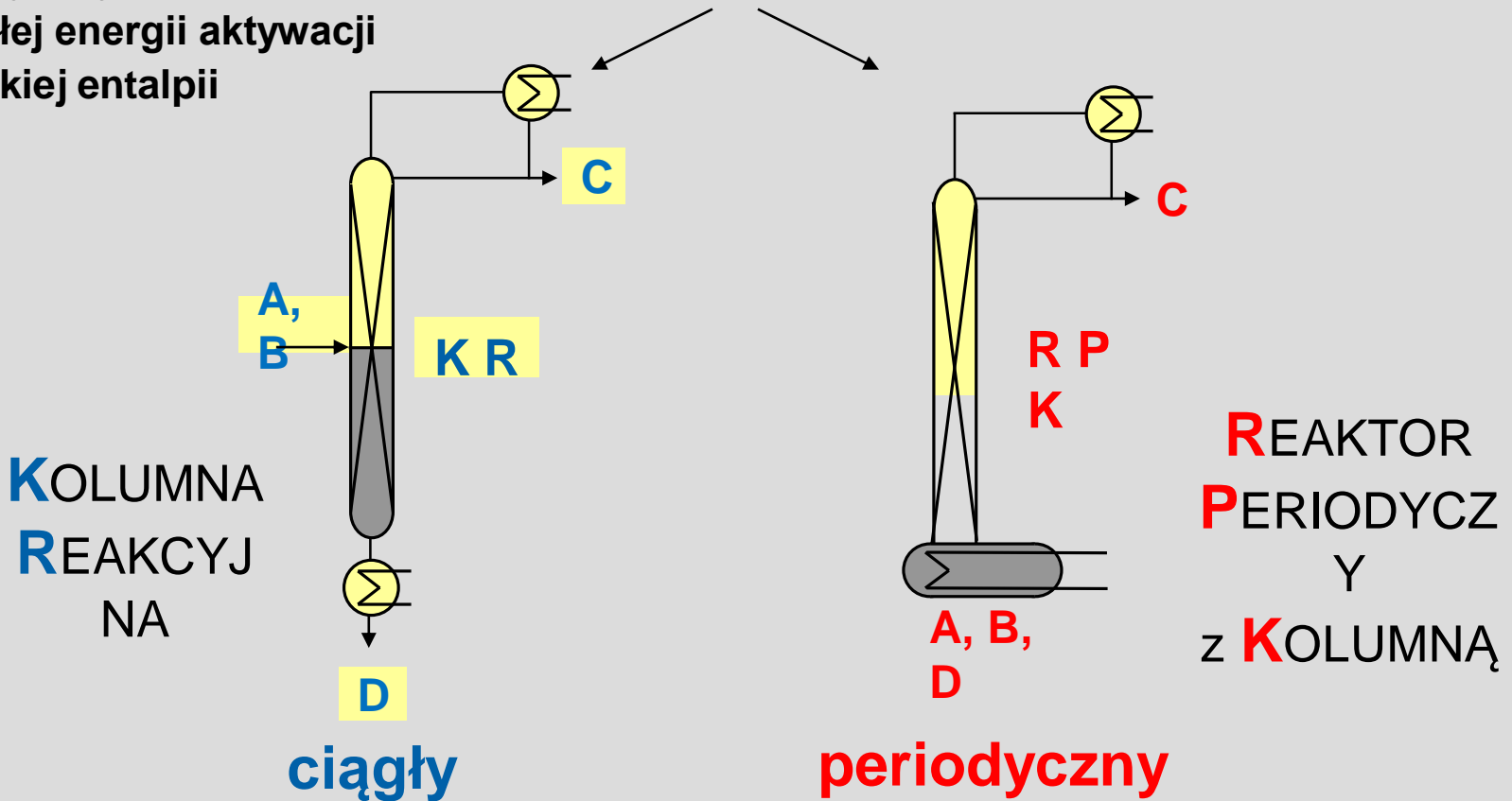
Wybór najlepszego rozwiązania aparaturowego do przeprowadzenia odwracalnej reakcji z destylacją



Założenia:

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

ALTERNATYWA



Znając: – stałą równowagi K
– względne prężności pary, p (lub

t_{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



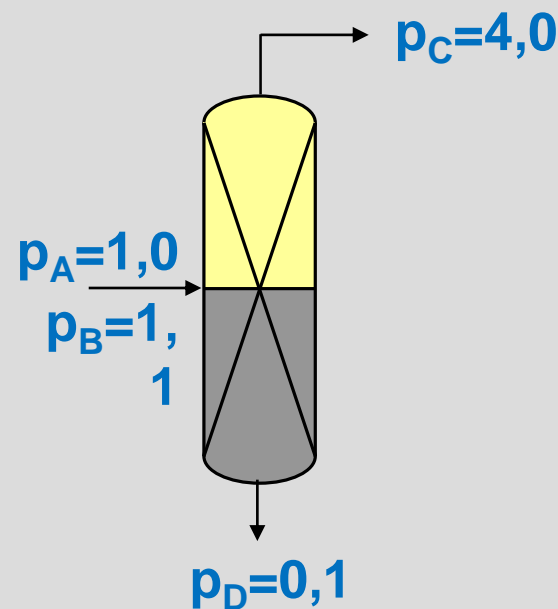
$$p_A = 1,0 \quad p_B = 1,1$$

$$p_C = 4,0 \quad p_D =$$

produkty: C ↗ górą

substraty: A i B ⇒ w kolumnie

D ↘ dołem



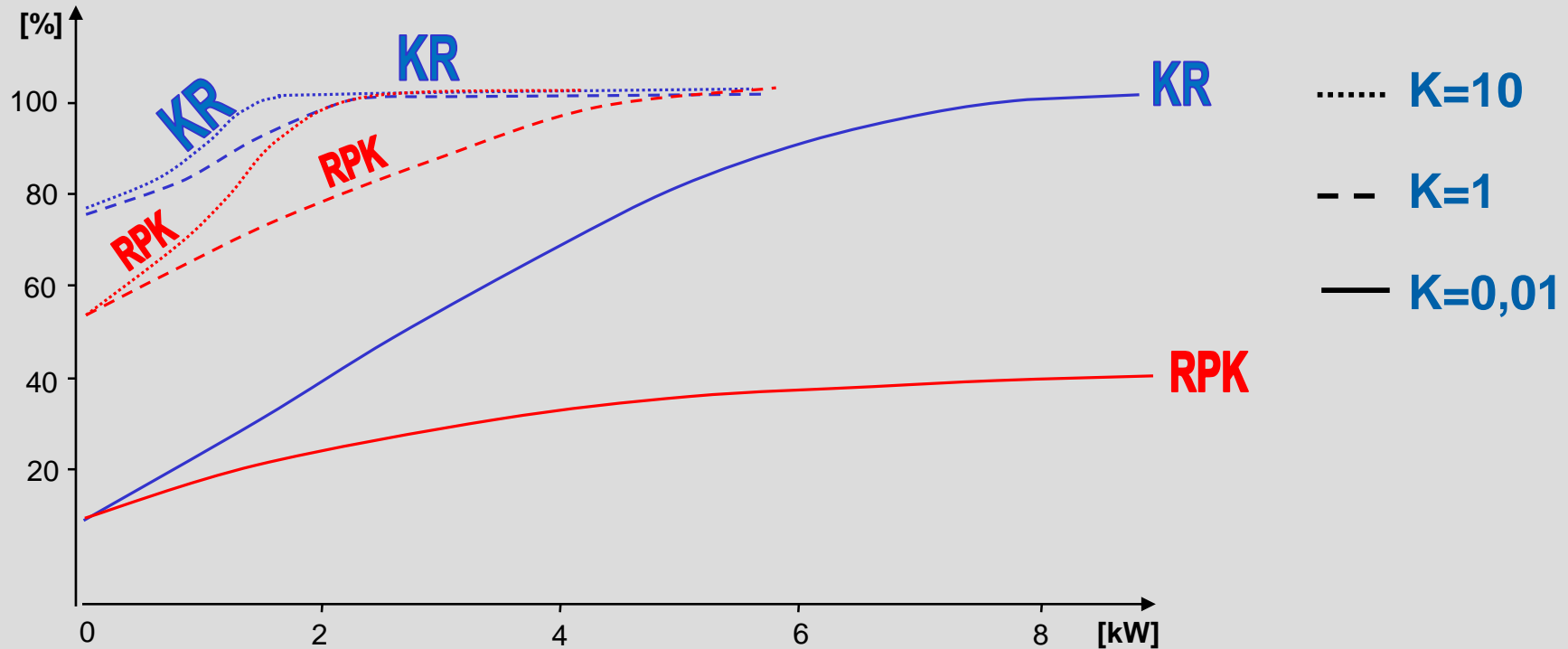
Zalety rozwiązania zależą od wymaganego **stopnia przereagowania** oraz wielkości **stałej równowagi K**

$$p_A = 1,0$$

$$p_B = 1,1$$

$$p_C = 4,0$$

$$p_D = 0,1$$



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:

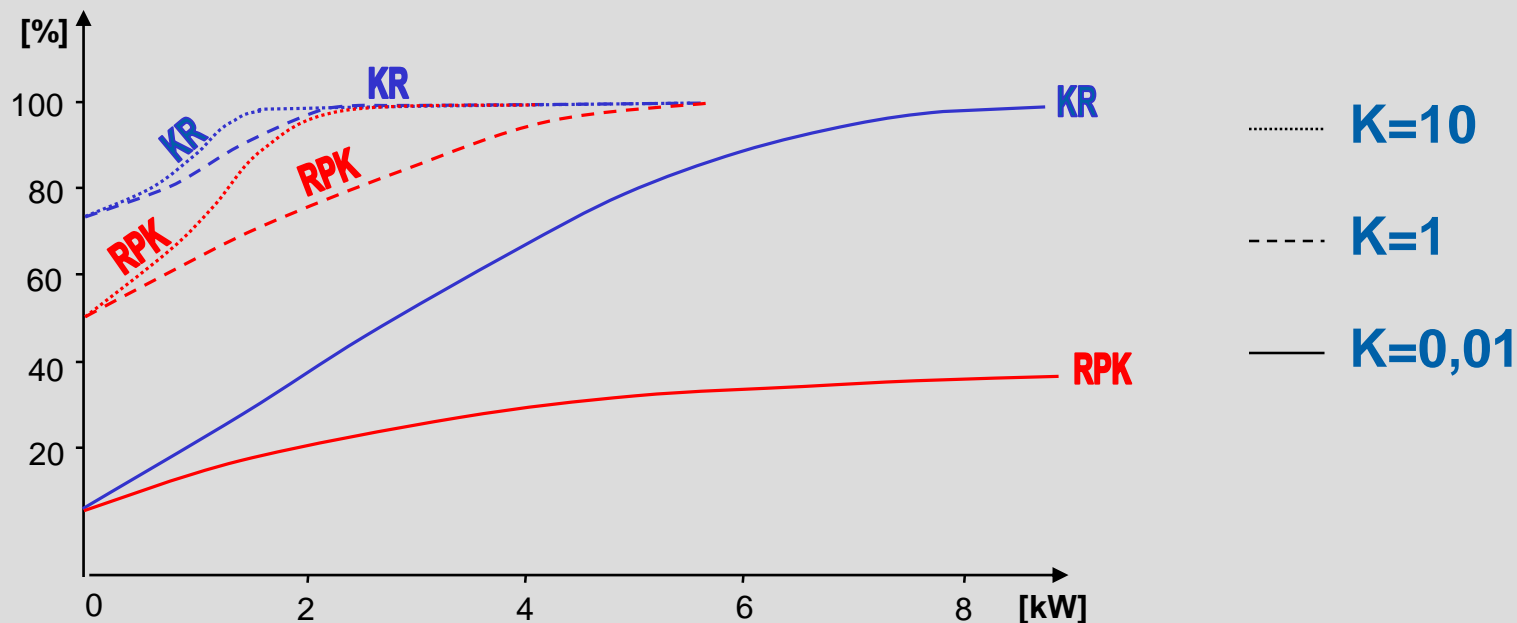
- im mniej półek teoretycznych – w **RPK** lepsze wykorzystanie półek teoretycznych
- gdy różnica p_A i p_B rośnie – zmniejsza się strefa reakcji

$$p_A = 1,0$$

$$p_B = 1,1$$

$$p_C = 4,0$$

$$p_D = 0,1$$



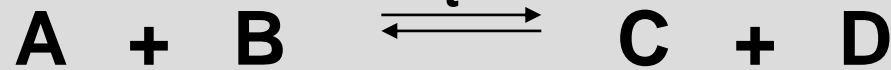
Z przebiegu krzywych wyraźnie widać, że **kolumna reakcyjna KR** jest **rozwiązaniem lepszym** od **reaktora periodycznego z kolumną (RPK)** (krzywe dla **KR** leżą powyżej odpowiednich krzywych dla **RPK**).

WARIANT II

korzystny dla

REAKTORA PERIODYCZNEGO z

KOLUMNĄ



$$K = 1$$

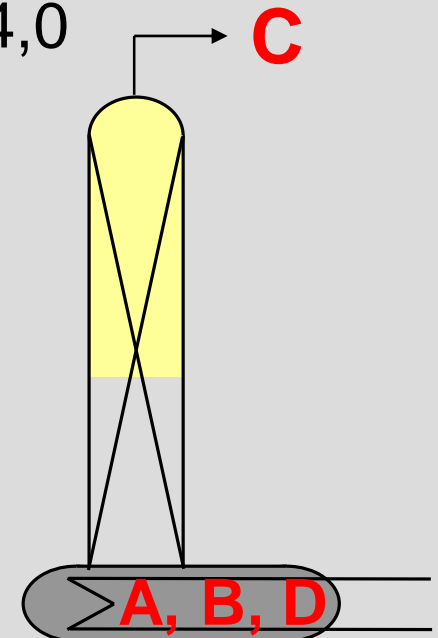
$$p_A = 1,0 \quad p_B = 2,0$$

$$p_C = 4,0$$

produkty: C ↗ górą

substraty: A i B ⇌ w kubie

D → w kubie



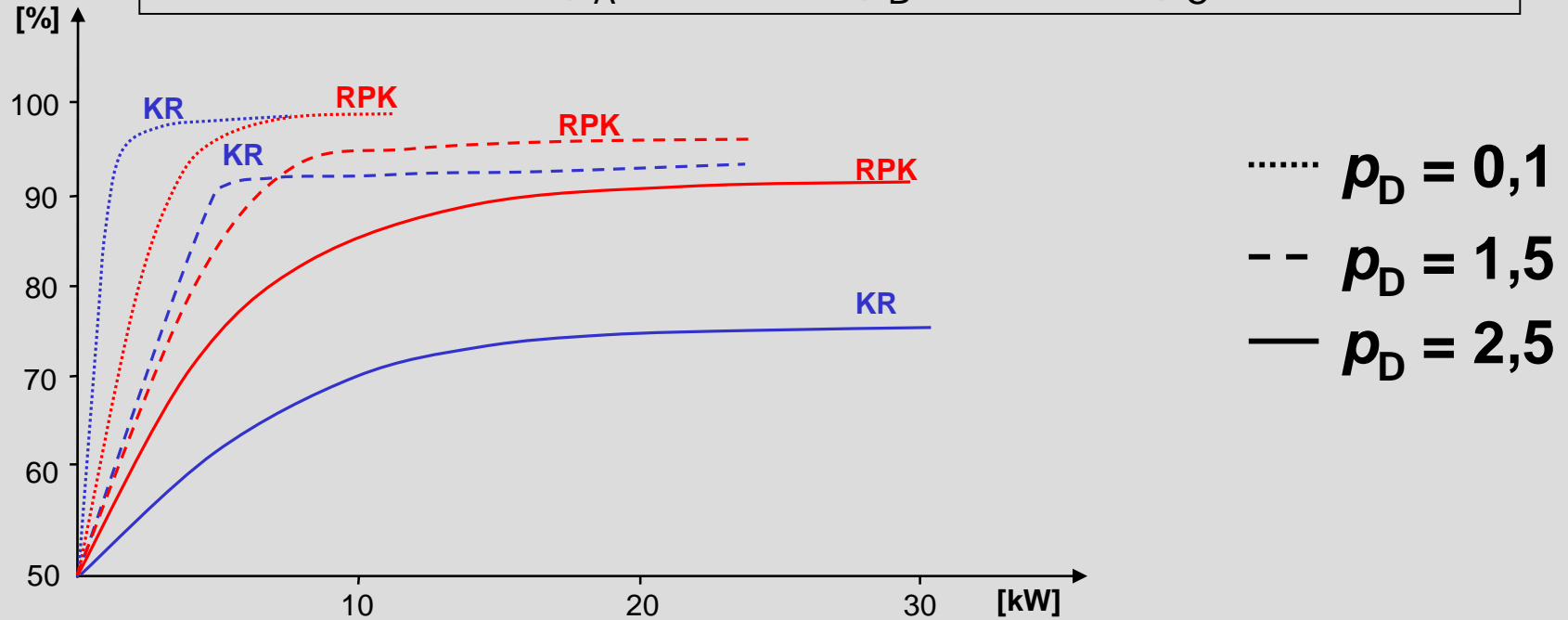
Zalety rozwiązania zależą od wymaganego **stopnia przereagowania** oraz **różnicy prężności pary** produktów p_C i p_D

$$K = 1$$

$$p_A = 1,0$$

$$p_B = 2,0$$

$$p_C = 4,0$$



Gdy różnica p_C i p_D duża ($p_D = 0,1$) KR jest rozwiązaniem lepszym niż RPK
Gdy różnica p_C i p_D zmniejsza się zalety KR gwałtownie maleją aż

RPK staje się wręcz aparatem lepszym

Dla $p_D = 1,5$ 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**.

K	względne prężności				obszar optymalny		
	A	B	C	D	KR	KR≈RPK	RPK
0,01	1,0	1,1	4,0	0,1	+++		
1					++		
10					+		
1	1,0	3,0	4,0	0,1	+	+	
	2,9				++		
1	1,0	2,0	4,0	0,1	++		
				1,5		+	+
				2,5			+++
1	0,1	2,0	4,0	0,1	+		
				1,0		+	

$K \uparrow \Rightarrow$ zalety **KR** \downarrow

$p_D \uparrow \Rightarrow$ zalety **KR** $\downarrow \downarrow$ a **RPK** $\uparrow \uparrow$ (w KR produkt D musi być wydzielony w dolnej części co nie jest potrzebne w RPK)

p_A lub $p_B \downarrow \Rightarrow$ zalety **RPK** \uparrow (surowce łatwiej utrzymać w kubie)

różnica p_B i $p_C \downarrow \Rightarrow$ }
wymagania czystości C $\uparrow \Rightarrow$ } różnica **KR** i **RPK** \downarrow

różnica p_A i $p_B \uparrow \Rightarrow$ zalety KR \downarrow (maleje strefa reakcji)



dodatkowe działania: \Rightarrow A i B na różne półki