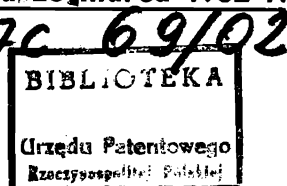


Warszawa, dnia 20 marca 1952 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34734

Kl. 12 o, 11

Les Usines de Melle

(Melle, Deux - Sèvres, Francja)

Ciągły sposób wytwarzania alifatycznych niższych estrów

Udzielono z mocą od dnia 20 października 1948 r.

Pierwszeństwo: 3 listopada 1947 r. (Francja)

Znane ciągłe sposoby wytwarzania estrów polegają na zasadzie następującej. Kąpiel złożona z kwasu, alkoholu i katalizatora (najczęściej w postaci kwasu siarkowego) i produktów reakcji (estru i wody) zasila się w sposób ciągły równocześnie mieszaniną kwasu i alkoholu i ogrzewa się ją w określonej temperaturze tak, aby estry wytworzone wraz z wodą wydzielaly się z kąpeli w postaci pary, przy czym ilość otrzymanych produktów reakcji odpowiada ilości składników doprowadzanych na jednostkę czasu. Pary wytwarzające się z kąpeli reakcyjnej zawierają zawsze cztery składniki lotne, przy czym skład par zależy od lotności tych składników oraz od ilościowego składu kąpeli.

W celu podtrzymywania stałego składu kąpeli, co stanowi warunek ciągłości procesu, pary poddaje się rozdzielaniu na składniki, przy czym odprowadza się z powrotem do kąpeli reakcyjnej kwas i alkohol jak również część tego z produktów reakcji (wody lub estru), który znajduje się w

parach rozdzielanych w ilości większej niż to odpowiada ilości wytworzonego w tym czasie produktu reakcji.

W ten sposób usuwa się w określonym czasie z obiegu pewną ilość wody i estrów, dokładnie równającą się ilości kwasu i alkoholu, doprowadzanych w tym samym czasie do urządzenia.

W przypadku produkcji estrów alifatycznych niższych, np. mrówczanu metylu, etylu, propylu, izopropylu i alilu, octanu metylu, etylu i izopropylu oraz propionianu metylu, prężność par estrów i alkoholi jest znacznie większa od prężności pary wodnej, a poza tym ilość wody wytwarzanej jest stosunkowo większa, niż przy wytwarzaniu estrów wyższych, np. 18 g wody przy 60 g mrówczanu metylu lub 18 g wody przy 88 g octanu etylu. Stosując kąpiele estryfikacyjne, które posiadają dużo alkoholu lub kwasu, a są ubogie w wodę, uzyskuje się w wytwarzanych przez kąpiel parach stosunek wody do estru, znacznie niższy od stosunku w jakim się wytwarzają. Należy więc,

chcąc usunąć w postaci pary całą wodę wytworzoną, oddestylować ilość estru większą, niż ilość wytwarzająca się w tym czasie, a często też duża ilość alkoholu. Produkty te oddestylowane z kąpieli zwraca się następnie z powrotem do tejże kąpieli, co powoduje bezużyteczne zużycie ciepła.

Stwierdzono, że prędkość reakcji między kwasem a alkoholem nie zmniejsza się w ośrodku reakcyjnym bogatym w wodę oraz że wydajność na 1 godzinę kąpieli o dużej zawartości wody w stosunku do określonej objętości jest tego samego rzędu, co i kąpieli bardzo ubogich w wodę.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alifatycznych niższych estrów w środowisku reakcyjnym, do którego dodaje się nadmiar wody tak, aby zawartość jej w kąpieli wynosiła co najmniej 50% wagowych.

Kąpiel reakcyjna początkowo zawiera wodę, kwas i alkohol w dowolnych ilościach oraz katalizator estyfikujący, np. kwas siarkowy. Jest rzeczą korzystną, jeżeli alkohol występuje w ilości mniejszej od ilości kwasu, a w praktyce w ilości jaknajmniejszej, z tym jednak, aby dolna granica zawartości nie wpływała ujemnie na prędkość reakcji kwasu z alkoholem. Najlepsze stężenie alkoholu w kąpieli wynosi praktycznie 5 — 20%, przy czym stężenia mniejsze niż 10% są na ogół najkorzystniejsze.

Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku należy postępować w sposób następujący. Kąpiel reakcyjną ogrzewa się, zasilając ją równocześnie w sposób ciągły kwasem i alkoholem w ilościach obliczonych do wytwarzania określonego estru. Kąpiel reakcyjną ogrzewa się w sposób wystarczający, aby ester praktycznie wyparowywał z niej zupełnie. Następnie dodaje się do kąpieli w sposób ciągły określone ilości kwasu i alkoholu w celu wyrównania strat spowodowanych wyparowywaniem estru i wody z nich wytworzonych, przy czym utrzymuje się prawie niezmienny skład kąpieli oraz niezmienną jej objętość. Jako ogólną regułę przyjmuje się zasadę, że stężenie estru w kąpieli reakcyjnej nie powinno przekraczać 5%. Alkohol i kwas otrzymywane po rozdzieleniu destylujących się par zwraca się z powrotem do kąpieli reakcyjnej. Do kąpieli można także wprowadzać wodę razem z nową porcją alkoholu lub kwasu w postaci ich roztworów wodnych. To odzyskiwanie składników wyparowanych można skutecznie w dowolnym znanym urządzeniu rozdzielczym, w wielu przypadkach odzyskiwanie ogranicza się tylko do alkoholu, zwłaszcza jeżeli uwzględni się fakt, iż kwas poza wodą stanowi

składnik kąpieli, który wobec dużej ilości wody nie ulatnia się, a wskutek tego i straty kwasu przez wyparowanie są stosunkowo małe. Przy stosowaniu sposobu według wynalazku otrzymuje się stosunkowo mniejszą ilość par, niż przy stosowaniu sposobów znanych, dzięki czemu uzyskuje się duże oszczędności na opale.

Odzyskiwanie kwasu wyparowanego skutecznie się przez splukiwanie par w kolumnie destylacyjnej lub rektyfikacyjnej za pomocą cieczy zwrotnej wytwarzanej w ilości dostatecznie małej, aby nie wywołać zapory dla par kwasów, lecz nie dość dużej, aby umożliwić tworzenie się mieszanek azeotropowej woda — ester, która byłaby zbyt bogatą w ester. Jest więc rzeczą korzystną wykonywanie tego splukiwania przez pochłanianie par za pomocą cieczy otrzymywanej na półkach kolumny, nad którą znajduje się skraplacz pary. Zamiast kolumny destylacyjnej z poziomymi półkami można stosować urządzenie w rodzaju wieży zraszającej lub podobnej i nie zwracać cieczy pochodzącej ze skraplania par, a używać jako cieczy do płukania czysty ester pochodzący z urządzeń, w których płukano poprzedni destylat; w tym celu można jednak stosować i samą wodę. We wszystkich tych przypadkach należy unikać tworzenia się azeotropowej mieszaniny estru z wodą, aby nie zużywać bez potrzeby ciepła i nie zmniejszać objętości kąpieli. Cieczy zwrotnej używa się według wynalazku w ilości od 0,2 do 0,5 w stosunku do ciężaru par uchodzących w kąpieli reakcyjnej.

Rysunek przedstawia schematyczne urządzenie do wykonywania sposobu według wynalazku.

Kocioł 1 do estyfikowania jest zaopatrzony w grzejnik 2, np. w postaci zanurzonej w cieczy węzownicy, oraz w przewód 4 do odprowadzania par, doprowadzanych do dolnej części kolumny rektyfikacyjnej 3 z półkami. Od spodu kolumna 3 jest zaopatrzona w połączony z kotłem 1 przewód 5, którym spływa ciecz płuczka pary w kolumnie 3. Nad kolumną 3 umieszczony jest skraplacz 6 przeznaczony do chłodzenia par wypływających z kolumny 3, a doprowadzanych przewodem 7 zaopatrzonym w zawór regulujący 7'. Ciecz zwrotna spływa do górnej części kolumny przewodem 8. Przewód 7 posiada odgałęzienie 9 zaopatrzone w zawór i doprowadzające pary do rozdzielacza 13, w którym oddziela się alkohol od estru. Odzyskany alkohol spływa przewodem 10 z rozdzielacza 13 do kotła 1, do którego doprowadza się świeży alkohol i kwas przewodami 11 i 12.

Przykład I. Wytwarzanie octanu metylu.

Kocioł 1 o pojemności 2500 l napełnia się mieszaniną składającą się z

wody	w ilości 800 kg czyli 53% wag.
kwasu octowego	w ilości 430 kg czyli 29% wag.
alk. metylowego	w ilości 255 kg czyli 17% wag.
kwasu siarkowego	w ilości 15 kg czyli 1% wag.

Przewodami 11 i 12 w ciągu 1 godziny doprowadza się 400 kg kwasu octowego lodowatego i 215 kg alkoholu metylowego. Kocioł 1 ogrzewa się za pomocą wężownicy 2 w taki sposób, że w ciągu godziny do kolumny 3 odparowuje się 965 kg par zawierających 4% kwasu w stosunku do wytworzonego octanu metylu. Do skraplacza 6 doprowadza się 250 kg par, które skraplają się, a otrzymaną ciecz przewodem 8 doprowadza się z powrotem do kolumny 3. Pary uchodzące przewodem 9, zawierają tylko 0,2% kwasu octowego w stosunku do octanu metylu. Nadmiar cieczy płuczącej pary w kolumnie 3 wraca przewodem 5 do kotła 1.

Przewodem 10 dopływa do kotła 100 kg alkoholu metylowego odzyskanego w ciągu 1 godziny. Wydajność estru wynosi 500 kg w ciągu 1 godziny.

Przykład II. Wytwarzanie mrówczanu etylu.

Kocioł napełnia się najpierw mieszaniną składającą się z

wody	w ilości 1050 kg czyli 70% wagowych
kwasu mrówkowego	100%-owego.

	w ilości 330 kg czyli 22% wagowych
alkoholu etylowego	

	w ilości 105 kg czyli 7% wagowych
kwasu siarkowego	

	w ilości 15 kg czyli 1% wagowych
--	----------------------------------

Do kotła doprowadza się w ciągu godziny 470 kg 80%-owego kwasu mrówkowego technicznego i 390 kg alkoholu 96,5%-owego, czyli 374 kg kwasu mrówkowego czystego i 374 kg alkoholu etylowego.

Oddestylowuje się 1310 kg par w ciągu godziny, a przez zamknięcie zaworu w przewodzie 7 pary kieruje się do rozdzielacza 13 zamiast do skraplacza 6, wskutek czego 300 kg na 1 godzinę bezwodnego mrówczanu etylowego odpływa z powrotem do górnej części kolumny, np. przewodem łączącym rozdzielacz 13 z rurą pominętą na rysunku. W rozdzielaczu 13 oddziela się 150 kg alkoholu, który zawraca się przewodem 10 do kotła 1.

W ten sposób wytwarza się co godzinę 600 kg czystego mrówczanu etylu, przy czym skład kąpieli reakcyjnej pozostaje niezmienny.

Przykład III. Wytwarzanie octanu etylu.

Do kotła wprowadza się

wody	w ilości 870 kg czyli 50% wagowych
kwasu octowego	

	w ilości 540 kg czyli 36% wagowych
--	------------------------------------

alkoholu etylowego	
--------------------	--

	w ilości 68 kg czyli 4,5% wagowych
--	------------------------------------

kwasu siarkowego	
------------------	--

	w ilości 22 kg czyli 1,5% wagowych
--	------------------------------------

Doprowadza się do kotła w ciągu godziny:

przewodem 11—288 kg kwasu octowego 99%-ego.

przewodem 12 — 225 kg alkoholu etylowego 96,6%-owego,

przewodem 10 — wraca 146 kg alkoholu etylowego 96,5%-owego

do kolumny odparowuje się 1300 kg par,

do skraplacza 6 doprowadza się 650 kg par.

Wydajność czystego octanu etylu wynosi 420 kg w ciągu godziny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania alifatycznych niższych estrów w obecności katalizatora, np. kwasu siarkowego, znamienny tym, że estryfikację kwasu alkoholem przeprowadza się w kąpieli reakcyjnej, zawierającej ponad 50% wagowych wody, przy czym do kąpieli doprowadza się stale kwas i alkohol w ilości równoważającej straty spowodowane przez wyparowanie tworzącego się estru i wody.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kąpiel ogrzewa się do tego stopnia, aby wytwarzany ester był prawie całkowicie odprowadzany, przy czym najlepiej jest jeżeli pozostająca w kąpieli ilość nie przekracza 5%.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się kąpiel zawierającą mniej alkoholu niż kwasu, przy czym zawartość alkoholu w kąpieli powinna wynosić 5 — 20%, a ściślej 5 — 10%.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że kwas i alkohol ulatniające się z kąpieli po skropleniu par zawraca się do kąpieli.

5. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamien-
nym, że z par wydzielających się z kąpieli
wyplukuje się kwas za pomocą cieczy płu-
czącej i ciecz tę zawraca się do kąpieli re-
akcyjnej, przy czym jako ciecz płuczczą sto-
suje się skropliny części par poprzednio wy-

dzielonych lub też czysty ester w ilości 0,2 —
0,5 w stosunku do ciężaru par wydzielonych
z kąpieli.

Les Usines de Melle

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

