

Warszawa, 15 stycznia 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



607c 69/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 25662.

Kl. 12 o, 12.

Usines de Melle (Société Anonyme)  
(Melle, Deux-Sèvres, Francja)  
i Henri Martin Guinot  
(Niort, Deux-Sèvres, Francja).

**Sposób przemiany pierwszorzędowych alkoholi alifatycznych w estry  
o podwójnej liczbie atomów węgla w cząsteczce, a zwłaszcza alkoholu  
etylowego w octan etylowy.**

Zgłoszono 12 lutego 1936 r.

Udzielono 21 października 1937 r.

Pierwszeństwo: 27 lutego 1935 r. (Francja).

Znane jest już przeprowadzanie alkoholu ponad katalizatorami odwodniającymi, ogrzanymi do temperatur 250 — 500°C i utrzymywanymi pod ciśnieniem przewyższającym 10 atm, w celu częściowej przemiany alkoholu na produkty takie, jak octan etylu, butanol, aldehyd octowy, aceton, alkohol krotonowy, octany butylowy oraz krotonowy i różne inne wyższe alkohole albo odpowiednie estry.

Wiadomo również, że jeśli zasadniczo równocząsteczkową mieszaninę alkoholu z wodorem przeprowadzi się ponad pewnymi

katalizatorami, złożonymi z tlenku magnezowego, zmieszanego z innymi tlenkami i ogrzanego do temperatury 220 — 350°C, pod ciśnieniem atmosferycznym, to powstają wyższe alkohole, a zwłaszcza butanol i heksanole, obok małych ilości aldehydu octowego, masłowego i krotonowego.

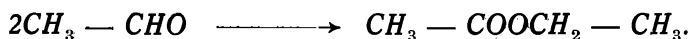
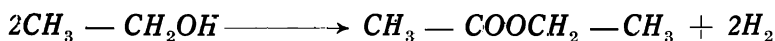
Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób, pozwalający na osiąganie prawie wyłącznej przemiany alkoholu na octan etylowy. Opiera się on na spostrzeżeniach następujących.

Jeśli pary alkoholowe bez specjalnych ostrożności przeprowadza się nad katalizatorem odwodorniającym, ogrzanym do temperatury 200 — 260°C, to obserwuje się jedynie energiczne wywiązywanie się wodoru z wytwarzaniem aldehydu octowego. Jeśli zaś zamiast pozwolić gazom, wytworzonym podczas reakcji i zawierającym duże ilości wodoru, zmieszanego z parami octanu etylowego, aldehydu octowego i alkoholu niezmiennego, na ułatwienie się z pieca chwycić się je przy wylocie za pomocą jakiegokolwiek urządzenia mechanicznego po częściowym skropleniu i zmusza do szybkiego krążenia w piecu postępując tak, ażeby ilość tych gazów, bogatych w wodór (gazy te po częściowym skropleniu par

w nich zawartych zawierają znacznie mniejsze ilości octanu etylowego, aldehydu octowego i alkoholu, to jest gazy te są jeszcze bogatsze w wodór niż gazy poprzednie), doprowadzona w ten sposób do katalizatora, była znaczna w stosunku do ilości dostarczanego alkoholu, to okazuje się nieoczekiwane, że część alkoholu przekształca się na octan etylowy.

Jednocześnie powstaje mała ilość aldehydu octowego. Stwierdzono również, że aldehyd octowy można przekształcić z kolei na octan etylu w piecu katalitycznym w warunkach, w których przeprowadza się reakcję główną.

Odbywa się to tak, jak gdyby zachodziły dwie następujące reakcje:



W tych warunkach zaleca się więc odzielenie aldehydu octowego i alkoholu, który nie wszedł w reakcję, i skierowanie produktów tych do obiegu w celu ich przemiany ostatecznej i całkowitej na octan etylowy.

Sposób według wynalazku niniejszego, oparty na tych spostrzeżeniach, polega zasadniczo na tym, że alkohol przeznaczony do przemiany kieruje się na katalizator odwodorniający, ogrzany do temperatury 200 — 260°C, następnie produkty gazowe, otrzymane z tej przemiany katalitycznej i zawierające obok znacznych ilości wodoru pary octanu etylowego, aldehydu octowego i alkoholu, skrapla się częściowo, a gazy i pary nieskroplone odprowadza się w sposób ciągły z powrotem na katalizator jednocześnie ze świeżym alkoholem. Najlepiej jest dopływ alkoholu i kierowanie z powrotem gazów i par regulować w ten sposób, ażeby ilość tych gazów i par była znaczna w stosunku do ilości alkoholu. Poza tym z produktów skroplonych odzyskuje

się aldehyd octowy i alkohol, który nie wszedł w reakcję, i wprowadza się je z powrotem na katalizator.

Należy zaznaczyć, że jeśli do reakcji stosuje się alkohol rozcieńczony, to ilość wytworzonego estru szybko się zmniejsza, a jednocześnie powstaje znaczna ilość kwasu octowego. Konieczne jest więc stosowanie alkoholu bezwodnego, aby otrzymać maksymalny współczynnik przemiany alkoholu na ester, a jednocześnie dużą wydajność estru.

Jako katalizatory można stosować wszelkie metale zredukowane, wykazujące działanie odwodorniające, pod warunkiem, że będą one powodowały możliwie słaby rozkład alkoholu na tlenek węgla, dwutlenek węgla i węglowodory.

Prawie zawsze korzystne jest dodawanie małej ilości tlenków — przyspieszaczy, spośród których najbardziej interesującymi są tlenki tytanu, toru i uranu.

Sposób niniejszy można stosować nie tylko do alkoholu zwykłego, lecz także do

innych pierwszorzędowych alkoholi alifatycznych, z których w ten sposób powstają odpowiednie estry o podwójnej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

Poniższy przykład w związku z rysunkiem, przedstawiającym tytułem przykładu schemat aparatu do wykonywania procesu według wynalazku niniejszego, wyjaśnia sposób stanowiący przedmiot wynalazku.

Przykład. Bezwodny alkohol etylowy wprowadza się z szybkością 100 kg/godz do wyparnika 10, połączonego z piecem 1, zawierającym jako katalizator zredukowaną miedź, umieszczoną na ziemi okrzemkowej i zawierającą jako przyspieszacz 10% tlenku uranu. Po ogrzaniu katalizatora do 220°C stwierdza się najpierw energiczne wywiązywanie się wodoru z wytwarzaniem czystego aldehydu octowego, który częściowo skrapla się w chłodnicy 2 jednocześnie z niezmiennym alkoholem, a cała ilość skroplin zbiera się w zbiorniku 3.

Jeśli w tej chwili gazy, wywiązujące się w miejscu 4, porwie się za pomocą przewietrznika 5 i wprowadzi z powrotem na katalizator jednocześnie z parami alkoholu, którego zasilanie pozostaje niezmiennym, to stwierdzi się, że ciecz, skroplona po przejściu przez piec katalityczny w zbiorniku 3, zawierają znaczną ilość octanu etylowego, podczas gdy jednocześnie % -owa ilość aldehydu octowego się zmniejsza. Aldehyd octowy można oddzielać za pomocą destylacji w kolumnie 6 i odprowadzać w sposób ciągły z powrotem przewodem 11 wraz ze świeżym alkoholem. Począwszy od tej chwili aparat osiąga bieg normalny.

Postępuje się w ten sposób, ażeby strumień gazu, bogatego w wodór i wprowadzanego ponownie na katalizator, był obfity. W celu wyjaśnienia można np. podać, że działanie przewietrznika reguluje się w ten sposób, ażeby szybkość przepływu gazów wynosiła 250 m<sup>3</sup>/godz, szybkość zaś doprowadzania alkoholu — 100 kg/godz.

Z aparatu w miejscu 7 przez zawór jakiegokolwiek typu uchodzi wodór w ilości, odpowiadającej ilości wytworzonego octanu etylowego. Przy wylocie z pieca katalitycznego w zbiorniku 3 skrapla się ciecz alkoholowa, wykazująca w przybliżeniu skład następujący:

|                              |         |
|------------------------------|---------|
| octanu etylu                 | 17%     |
| aldehydu octowego            | 1,5%    |
| kwasu octowego               | 0,15%   |
| butanolu i wyższych alkoholi | 0,7%    |
| wody                         | ślady   |
| alkoholu w przybliżeniu      | 80,0%   |
| różnych                      | reszta. |

Wydajność octanu etylowego w stosunku do alkoholu, który znikł podczas reakcji, wynosi 95%. U wierzchołka kolumny destylacyjnej 8 oddziela się octan etylu, zmieszany z drobnymi ilościami alkoholu i wody; mieszanina ta ma skład pośredni między trójskładnikową mieszaniną azeotropową, wrzącą w temperaturze 70,3°C, a dwuskładnikową mieszaniną azeotropową ester - alkohol, wrzącą w temperaturze 71,8°C. Z tego produktu surowego można odciągnąć znanymi metodami czysty bezwodny octan etylu. Alkohol niezmienny usuwa się w stanie pasteryzowanym z kolumny destylacyjnej 8 przewodem 9 i odprowadza z powrotem wraz z alkoholem świeżym do kadzi 13. Produkty ciężkie odciąga się w miejscu 12 u podstawy kolumny.

Wreszcie należy zaznaczyć, że w razie potrzeby można cały proces lub jego część prowadzić pod ciśnieniem różnym od atmosferycznego.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przemiany pierwszorzędowych alkoholi alifatycznych w estry o podwójnej liczbie atomów węgla w cząsteczce, a zwłaszcza alkoholu etylowego w octan

etylowy, znamienny tym, że alkohol przeznaczony do przemiany przepuszcza się ponad katalizatorem odwodorniającym, ogrzany do temperatury 200 — 260°C, i bogate w wodór produkty gazowe, wytworzone podczas reakcji, po mniej lub bardziej całkowitym skropleniu zawartych w nich par octanu etylowego, aldehydu octowego i alkoholu, kieruje się za pomocą jakiegokolwiek bądź urządzenia mechanicznego w sposób ciągły z powrotem do pieca katalitycznego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w rurze katalitycznej utrzymuje się przepływ produktów gazowych znaczny w stosunku do ilości doprowadzanego alkoholu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że stosuje się alkohole możliwie bezwodne, aby osiągnąć duże współczynniki przemiany alkoholi tych w estry przy każdym przejściu ponad katalizatorem i uniknąć wytwarzania kwasów tłuszczowych o tej samej liczbie atomów wę-

gla w cząsteczce, co i wytwarzany alkohol.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że odzyskuje się aldehyd octowy, wytworzony podczas reakcji, i wprowadza się go z powrotem do pieca odwodorniającego wraz ze świeżym alkoholem tak, ażeby osiągnąć prawie całkowitą przemianę użytego alkoholu na odpowiednie estry.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że się stosuje katalizatory odwodorniające w postaci zredukowanych metali z dodatkiem ewentualnie tlenków, zdolnych do zwiększania współczynnika przemiany alkoholu w ester przy każdorazowym przejściu ponad katalizatorem, najlepiej tlenków, tytanu, toru i uranu.

Usines de Melle  
(Société Anonyme).  
Henri Martin Guinot.  
Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.