

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18678.

Kl. 12 o, 11.

Naamlooze Vennootschap De Bataafsche Petroleum Maatschappij
(Haga, Niderlandy).

Sposób wytwarzania bezwodników kwasów organicznych.

Zgłoszono 1 sierpnia 1930 r.

Udzielono 26 czerwca 1933 r.

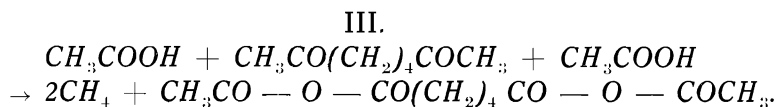
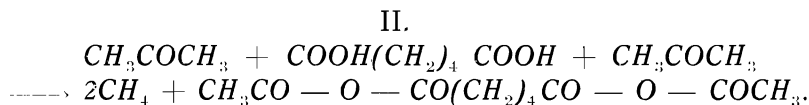
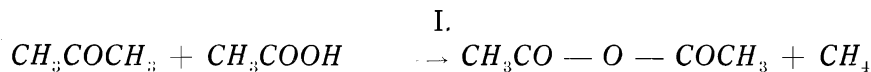
Pierwszeństwo: 9 sierpnia 1929 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy wytwarzania bezwodników kwasów organicznych z kwasów organicznych i ketonów przez poddanie mieszaniny kwasów organicznych i ketonów, lub ciał tworzących ketony, działaniu podwyższonych temperatur. Do tego celu można stosować wszelkiego rodzaju kwasy organiczne, jedno-, dwu- lub wielozasadowe, a także mieszaniny takich kwasów, jak

również ketony z więcej niż jedną grupą karbonylową (CO).

Przykładem ciała, tworzącego keton, może być alkohol izopropylowy, który po przejściu przez naczynia porcelanowe przy temperaturze 600°C ÷ 700°C daje aceton.

Następujące równania służyć mogą jako przykłady reakcyj w myśl wynalazku.



Reakcja według równania I nadaje się szczególnie do wytwarzania bezwodnika kwasu octowego z kwasu octowego i acetonu.

Reakcję według wynalazku można prowadzić przy ciśnieniu normalnym, podwyższonym lub zmniejszonym w obecności odpowiednich katalizatorów lub bez nich, np. w obecności miedzi, mosiądzu lub siarczanu glinu. Można np. wytwarzać bezwodniki kwasów, przepuszczając mieszaninę kwasu i ketonu przez ogrzewaną rurę z odpowiedniego materiału, w której znajdują się materiały wypełniające lub masy kontaktowe, względnie jedne i drugie. Materiały wypełniające, np. tłuczeń porcelanowy, ziemia krzemkowa, pumeks, służą do tego, aby osiągnąć żądany stan przepływu mieszaniny reakcyjnej w czasie reakcji, podczas gdy masy kontaktowe mają za zadanie oddziaływać na reakcję katalitycznie. Jednak masy kontaktowe mogą służyć równocześnie jako materiały wypełniające. Również mogą materiały wypełniające służyć jako nośniki mas kontaktowych.

W ogólności sposób według wynalazku wymaga krótkiego traktowania cieplnego i stosunkowo szybkiego ochładzania wpływających produktów. Ciśnienie stosuje się w celu zapobieżenia reakcjom ubocznym.

Przy stosowaniu płynnych ciał tworzących keton, np. alkoholu butylowego drugorzędnego, octanu metylowego, tlenku propylenu, wykonywa się sposób według wynalazku w ten sposób, iż takie ciało miesza się przede wszystkim z kwasem octowym, ewentualnie również z acetonem. Mieszaninę tę przepuszcza się następnie przez rurę reakcyjną, ogrzewaną do temperatury około 700°C . Jeżeli chodzi o ciała stałe, tworzące ketony, jak np. octan sodu lub wapnia, to rurę reakcyjną wypełnia się temi ciałami; można też te ciała stałe przeprowadzać przez urządzenie reakcyjne, np. przy pomocy ślimaka trans-

portowego. Najkorzystniejsza temperatura leży w granicach $650^{\circ} \div 700^{\circ}\text{C}$.

Przykład I. Mieszaninę z 1 części objętościowej kwasu octowego z 4 częściami objętościowymi acetonu przepuszcza się z szybkością około 5 do 7 cm^3 na minutę przy 700°C przez rurę porcelanową, wypełnioną tłuczniem porcelanowym. Z 360 cm^3 (304 g) wymienionej mieszaniny reakcyjnej otrzymuje się jako produkt reakcji 271 g płynu i 41,1 l (przy 25°C) gazu o wadze 34,7 g.

Gaz ten składa się w 66,2% z metanu, podczas gdy reszta tworzy mieszaninę kwasu węglowego, tlenku węgla, etylenu i wodoru.

Z płynnego produktu reakcji otrzymuje się przez frakcjonowanie przy temperaturze do 105°C 171 g płynu, który jest mieszaniną 157,2 g acetonu i 13,8 g kwasu octowego. Pozostałość z frakcjonowania w ilości 96 g stanowi mieszanina 62,6% bezwodnika octowego, 34,5% kwasu octowego i 2,8% acetonu. Wydajność bezwodnika wynosi zatem 48% wagowych teorji.

Przykład II. Mieszaninę z 3 części wagowych alkoholu izopropylowego i 1 części wagowej kwasu octowego przepuszcza się przez rurę mosiężną przy ciśnieniu atmosferycznym w temperaturze 600°C . Wypływające gazy chłodzi się; otrzymany płyn zawiera 4% bezwodnika octowego, podczas gdy reszta płynu składa się z acetonu i kwasu octowego, które znów mogą być użyte do wytwarzania bezwodnika octowego.

Przykład III. Mieszaninę 1 części wagowej kwasu octowego i 4 części wagowych alkoholu butylowego drugorzędnego przepuszcza się przy temperaturze 667°C z szybkością 3 g ($3,3\text{ cm}^3$) na minutę przez rurę kwarcową, w której znajdują się wióry wysokotopliwego mosiądzu. Ze 193 g mieszaniny uzyskuje się jako produkt reakcji 126 g płynu i 76,1 l (przy 25°C) gazu.

Płyn zawiera 10,2% bezwodnika octowego i 12,3% kwasu octowego. Gaz zawiera 21,5% mieszaniny metanu i etanu w stosunku 9 : 1, a następnie CO_2 , CO , H_2 i nie-nasycone węglowodory.

Przykład IV. Mieszaninę acetonu i kwasu masłowego w stosunku 4 moli acetonu i 1 mola kwasu masłowego przepuszcza się przez rurę miedzianą przy 635°C z szybkością przepływu 5 cm^3 na minutę. Otrzymany płynny produkt reakcyjny zawiera 39,5% mieszanego bezwodnika masłowo-octowego i nieznaczne ilości bezwodnika masłowego.

Przykład V. Mieszaninę z 1 części wagowej kwasu octowego i 4 części wagowych octanu metylowego przepuszcza się przez rurę taką, jak w przykładzie III, z szybkością $9,3\text{ g}$ lub $10,7\text{ cm}^3$ na minutę przy 700°C i przy ciśnieniu atmosferycznym. Jako produkt reakcji otrzymuje się z 418 g mieszaniny wyjściowej 376 g płynu i 33,8 l gazu. Płyn daje przy frakcjonowaniu 94 g frakcji wrzącej powyżej 70°C , zawierającej 17,2% bezwodnika octowego i 62,0% kwasu octowego. Gaz zawiera, poza wymienionymi w przykładzie III składnikami, jeszcze eter dwumetylowy i kwas węglowy w takich ilościach, że wnioskować z nich należy, iż z 2 cząsteczek octanu metylowego powstały 1 cząsteczka acetonu, 1 cząsteczka kwasu węglowego i 1 cząsteczka eteru dwumetylowego.

Znane jest wytwarzanie bezwodnika octowego przez wprowadzanie ketenu do płynnego kwasu octowego, w którym zostaje on absorbowany przy wydzielaniu ciepła i tworzeniu bezwodnika kwasu octowego. Keten reaguje z wodą, tworząc kwas octowy, co nie ma miejsca przy ketonach. Od tego znanego sposobu wyróżnia się sposób według wynalazku przez to jeszcze, iż ogrzewa się wspólnie mieszaninę kwasu i

ketonu. Znane jest również wytwarzanie bezwodników kwasowych przez reakcję acetonu z kwasem węglowym w nadmiarze i w obecności pary wodnej, gdzie poza bezwodnikiem kwasowym powstaje jeszcze kwas octowy. Od tego sposobu wyróżnia się sposób według wynalazku tem, że przeprowadza go się w nieobecności wody, względnie bez tworzenia się wody, przez co otrzymuje się produkty reakcji bezwodne, unikając powrotnego tworzenia się kwasu z bezwodnika kwasowego. Tworzenie się wody jest główną wadą sposobów, przy których bezwodniki kwasowe otrzymuje się drogą katalityczną przez odszczepienie wody z kwasów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania bezwodników kwasów organicznych z ketonów i kwasów organicznych, znamienny tem, że mieszaninę kwasów organicznych i ketonów ogrzewa się do temperatury najkorzystniej powyżej 600°C przy zwykłych, zwiększonych lub zmniejszonych ciśnieniach, w obecności lub nieobecności katalizatorów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że mieszaniny kwasów organicznych i ketonów przepuszcza się przez rurki wypełnione masami wypełniającymi lub kontaktowymi.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że w materiale wyjściowym zamiast ketonów stosuje się ciała, tworzące ketony w podwyższonej temperaturze przeróbki.

Naamlooze Vennootschap
De Bataafsche Petroleum
Maatschappij.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.