

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55848

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 11

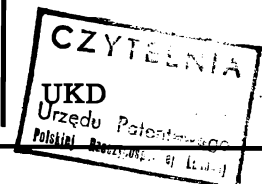
Zgłoszono: 18.III.1965 (P 107 980)

Pierwszeństwo: 06.IV.1964 Francja

MKP C 07 c

43/00

Opublikowano: 10.VIII.1968



Twórca wynalazku: inż. Jules Mercier

Właściciel patentu: Melle-Bezons, St Léger les Melle (Francja)

Ciągły sposób wytwarzania eterów lub estrów z alkoholi alifatycznych

1

Wynalazek dotyczy ciągłego sposobu wytwarzania eterów lub estrów z alkoholi alifatycznych o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia otrzymywanych produktów.

W zakres tego sposobu wchodzi przede wszystkim oddzielanie pochodnych alkoholi z mieszaniny poreakcyjnej. Oddzielanie to prowadzi się w znanej kolumnie destylacyjnej, podzielonej na dwie oddzielne części umieszczone jedna nad drugą. W dalszym ciągu opisu, część dolną kolumny, w której prowadzi się wydzielanie pochodnej funkcyjnej alkoholu określać się będzie jako kolumnę ekstrahującą, zaś górną, w której prowadzi się usuwanie wody, jako kolumnę odwadniającą (dehydratacyjną).

Zgodnie z wynalazkiem odprowadzoną z reaktora mieszaninę poreakcyjną otrzymaną w wyniku estryfikacji alkoholu kwasem organicznym lub nieorganicznym w obecności katalizatora stałego nierozpuszczalnego w mieszaninie reakcyjnej, najkorzystniej żywicy jonitowej lub ciekłego, nietłotnego, na przykład kwasu siarkowego, lub w wyniku eteryfikacji alkoholu w zakresie temperatur między 120 a 150° i zawierającą oprócz produktu reakcji część nieprzereagowanego alkoholu, wodę i ewentualnie kwas, wprowadza się w sposób ciągły do środkowej części kolumny destylacyjnej w pobliżu podstawy części odwadniającej. Pary znajdujące się u góry kolumny ekstrahującej zasilają podstawę kolumny odwadniającej, a

2

ciecz gromadzącą się u podstawy kolumny odwadniającej odprowadza się jako ciecz zasilającą do reaktora. Do górnej części kolumny ekstrahującej wprowadza się ciecz, której skład odpowiada składowi cieczy doprowadzanej do dolnej części kolumny odwadniającej lub odprowadzanej z dolnej części tej kolumny, przy czym u dołu tej kolumny odbiera się czysty ester lub eter. W kolumnie destylacyjnej zostaje usunięta z mieszaniny reakcyjnej część wody w postaci azeotropu.

W przypadku gdy proces otrzymywania estrów lub eterów prowadzi się w obecności katalizatora stałego, wówczas do kolumny ekstrahującej doprowadza się mieszaninę poreakcyjną bezpośrednio z reaktora, natomiast w przypadku stosowania katalizatora ciekłego kolumnę ekstrahującą zasila się cieczą odprowadzaną z dolnej części kolumny destylacyjnej.

Wodę u góry kolumny odwadniającej usuwa się przez wytworzenie w tej części kolumny heteroazeotropu zawierającego wodę, dekantację tego heteroazeotropu z górnej części kolumny i odprowadzenie wody ze strefy dekantacji.

Rozpuszczalność składników organicznych tego azeotropu w warstwie wodnej powinna być dostatecznie mała, tak że można nie brać pod uwagę strat powstających przy usuwaniu warstwy wodnej. Heteroazeotrop może się utworzyć z alkoholem i eterem albo estru i wody, jeżeli alkohol i eter

(albo ester) odpowiadają wspomnianemu warunkowi słabej rozpuszczalności w wodzie. W przeciwnym przypadku wprowadza się trzeci składnik azeotropujący do części odwadniającej praktycznie nierozpuszczalny w wodzie i tworzący heteroazeotrop zawierający wodę. Ten dodatkowo wprowadzony składnik powinien łatwo oddzielać się od alkoholu i od pochodnej funkcyjnej alkoholu. Można na przykład zastosować węglowodór.

Reasumując, sposób według wynalazku polega na tym, że reagent lub reagenty, alkohol i ewentualnie kwas, wprowadza się do ogrzewanego reaktora, zawierającego katalizator eteryfikacji lub estryfikacji, powstałą surową mieszaninę reakcyjną zawierającą eter lub ester, nieprzereagowany alkohol i wodę przeprowadza się z reaktora do części środkowej kolumny destylacyjnej podzielonej na dwie oddzielne kolumny korzystnie umieszczone jedna nad drugą i służące jedna do ekstrahowania eteru lub estru, a druga do odwadniania mieszaniny reakcyjnej, przy czym kolumna ekstrahująca ogrzewana jest u swej podstawy, zaś pary znajdujące się u góry tej kolumny odprowadza się do podstawy kolumny odwadniającej, a co najmniej część cieczy gromadzącej się u podstawy kolumny odwadniającej zawierającej nieprzereagowany alkohol odprowadza się jako ciecz zasilającą do reaktora, przy czym część strumienia tej cieczy (z dolnej części kolumny odwadniającej, której skład odpowiada cieczy doprowadzanej do tej kolumny bezpośrednio z reaktora), jeżeli reakcję w reaktorze prowadzi się wobec katalizatora ciekłego, wprowadza się do górnej części kolumny ekstrahującej eter lub ester, zaś eter lub ester odbiera się u dołu tej kolumny, w kolumnie odwadniającej natomiast wytwarza się heteroazeotrop zawierający wodę, który dekantuje się w górnej części tej kolumny i wodę odprowadza ze strefy dekantacji.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej schematy przedstawione na fig. 1 i fig. 2. Fig. 1 przedstawia schemat urządzenia z obiegiem reakcyjnym przy zastosowaniu katalizatora stałego, a fig. 2 przedstawia urządzenie z obiegiem reakcyjnym przewidzianym do zastosowania katalizatora ciekłego.

Według fig. 1 reakcję estryfikacji lub eteryfikacji prowadzi się w reaktorze 1, w którym umieszczony jest katalizator w postaci ciała stałego nierozpuszczalnego w mieszaninie reakcyjnej, najkorzystniej żywicy jonitowej. Alkohol wprowadza się w dowolnym punkcie przewodem 11 lub przewodem 2' do obiegu utworzonego przez reaktor 1, przewód 7, kolumnę odwadniającą 12, przewód 11, pompę 4 i przewód 5. Alkohol można na przykład wprowadzać przez przewód 2, umieszczony przed pompą tłoczącą 4.

Jeżeli alkohol zasilający jest rozcieńczony wodą, to jest wskazane wprowadzić go przez przewód 2' do kolumny 12, w której usuwa się wodę. W ten sposób odwodnienie alkoholu rozcieńczonego następuje za pośrednictwem strumienia pary z kolumny ekstrahującej 13 ogrzewanej u podstawy.

Drugi reagent konieczny dla przeprowadzenia reakcji estryfikacji wprowadza się do reaktora

przewodem 3 lub przez przewód 2' wraz z alkoholem, jeżeli alkohol jest rozcieńczony. Odwodniona zatężona mieszanina reagentów przepływa z kolumny 12 przewodem 9, następnie przez pompę 4 i przewodem 5 poprzez wymiennik ciepła 6 do reaktora 1.

Mieszaninę reakcyjną wychodzącą z reaktora przewodem 7, zwykle w stanie ciekłym, przekazuje się częściowo przez zawór 8 do podstawy kolumny odwadniającej i częściowo przewodem 9 przez zawór 10 do górnej części kolumny ekstrahującej 13. Pod wpływem ogrzewania kolumny ekstrahującej elementem grzejnym 14 umieszczonym w dolnej części tej kolumny następuje zatężenie estru lub eteru, który odprowadza się przewodem 15, umieszczonym nad elementem grzejnym.

Pary nieprzereagowanego alkoholu, wody i ewentualnie kwasu pochodzące z górnej części kolumny ekstrahującej 13 przechodzą przewodem 16 do podstawy kolumny odwadniającej 12, w której następuje oddzielenie całej zawartości wody (wody reakcyjnej i ewentualnie wody wprowadzonej wraz z rozcieńczonym alkoholem) w postaci heteroazeotrofu. Pary tego heteroazeotrofu odprowadza się u góry z kolumny 12 przez przewód 17 do skraplacza 18, po czym skropliny przesyła się przewodem 19 do odstoju 20. Warstwę zawierającą wodę odprowadza się przewodem 21. Jeżeli warstwa ta zawiera trochę rozpuszczonego alkoholu, można alkohol odzyskać przez obróbkę tej warstwy w klasycznej kolumnie ekstrahującej, nie przedstawionej na rysunku. Warstwę organiczną w odstoju 20 zawraca się do górnej części kolumny 12 przez przewód 22.

Oddzielenie warstwy wodnej można również przeprowadzić w odstoju 20' umieszczonym w górnej części kolumny 12. W tym przypadku wodę odprowadza się przewodem 21'. Można również stosować obydwa odstoje 20 i 20'. W tym przypadku wodę usuwa się przewodem 21', a przez przewód 23 usuwa się małe ilości lekkich zanieczyszczeń, które mogły powstać podczas reakcji, lub które znajdowały się już przed tym w odczynnikach zastosowanych do reakcji. W przypadku gdy zanieczyszczenia nagromadzą się w fazie wodnej i staje się to kłopotliwe, wówczas usuwa się tę fazę wodną przewodem 21. Poza tym przewód 21 nie ma zastosowania.

Urządzenie przedstawione na fig. 2 przewidziano do zastosowania w przypadku wytwarzania pochodnych alkanoli wobec katalizatora ciekłego, nie lotnego, na przykład kwasu siarkowego. Różnica tego urządzenia polega tylko na innym rozmieszczeniu obiegu reakcyjnego i właśnie tę część przedstawiono dla porównania z fig. 1. Prowadzenie procesu w tym urządzeniu jest kosztowniejsze niż w urządzeniu przedstawionym na fig. 1, ponieważ wymaga ono silniejszego ogrzewania zawartości reaktora w celu odprowadzenia mieszaniny porakcyjnej.

Reaktor 1 stanowi kadź, której zawartość utrzymuje się w temperaturze wrzenia, ogrzewaną elementem grzejnym 6'.

Produkty reakcji w postaci pary przeprowadza się z reaktora przewodem 7 do dolnej części kolumny odwadniającej 12. Z podstawy tej kolumny zasila się górę kolumny ekstrahującej 13 cieczą składającą się z alkoholu, eteru lub estru, wody i kwasu (w przypadku estryfikacji) przez przewód 9', odgałęziający się od przewodu 11, przy czym przepływ reguluje się za pomocą zaworu 10'. Nadmiar cieczy w przewodzie 11 powraca do reaktora 1 przez przewód 5.

W przypadku wytwarzania eteru o temperaturze wrzenia wyższej niż temperatura wrzenia alkoholu wyjściowego, na przykład eteru butylowego, reakcję prowadzi się korzystnie w urządzeniu przedstawionym na fig. 1, w obecności katalizatora stałego (żywicy jonitowej) umieszczonego w reaktorze skonstruowanym w postaci stożkowej według opisu patentowego francuskiego nr 1.169.924. Mieszanina reagentów umieszczona na katalizatorze zawiera 0,5–2% wody, 20–60% eteru i alkohol. Kontakt mieszaniny reagentów z katalizatorem trwa mniej niż 2 godziny.

Czas trwania tego kontaktu w godzinach określa się dzieląc objętość katalizatora przez objętość reagentów wprowadzonych w ciągu 1 godziny. Objętość katalizatora oznacza się przez zanurzenie go w wodzie, zaś objętość reagentów oznacza się w temperaturze 20°C. Zakres temperatur reakcji mieści się w granicach 120–160° i w zależności od kombinacji dobranych warunków stopień przemiany butanolu na eter butylowy wynosi 5–40% objętościowych.

Chociaż otrzymany eter jest produktem reakcji, to jego obecność w cieczy zasilającej reaktor jest pożądana w stosunkowo dużej ilości, tak aby u wylotu z reaktora stosunek $\frac{\text{tlenek butylu}}{\text{butanol} + \text{tlenek butylu}}$ był taki sam jak w dwuskładnikowej mieszaninie azeotropowej butanolu i eteru butylowego.

W ten sposób następne wydzielanie eteru można przeprowadzić przez zwykłe wyekstrahowanie produktów reakcji w kolumnie destylacyjnej.

Ciepło potrzebne do procesu w kolumnie ekstrahującej 13 wykorzystuje się wówczas w kolumnie odwadniającej 12, z jednej strony dla zawrócenia do tej kolumny nieprzereagowanego butanolu w mieszaninie z pożądaną ilością eteru (ilość tę reguluje się wpływając na stopień deflegmacji w kolumnie, zależny od jej ogrzewania), z drugiej strony, do spowodowania w górnej części kolumny 12 wytworzenia się hetero-azeotropu trójskładnikowego z wody, alkoholu i eteru, z którego usuwa się w całości wodę reakcyjną. Wodę tę, która może zawierać małe ilości alkoholu (2–3% w przypadku butanolu) — można poddać obróbce według klasycznych zasad destylacji w celu odzyskania z niej alkoholu.

W przypadku wytwarzania eteru, ogrzewanie kolumny destylacyjnej i stopień deflegmacji w niej reguluje się w taki sposób, aby ciecz odprowadzana od podstawy kolumny odwadniającej do reaktora zawierała taką ilość eteru, ażeby zawartość jego w mieszaninie ciekłej wprowadzanej do reaktora wynosiła 20–60% wagowych.

Na skutek powrotu do reaktora przewodem 11 alkoholu zmieszanego z dużą ilością eteru, stężenie eteru u wlotu do reaktora można utrzymać możliwie na najwyższym poziomie w granicach zgodnych z zachowaniem odpowiedniej szybkości przemiany, określonej wskaźnikiem zdolności produkcyjnej reaktora, wynoszącej 50–200 g eteru na godzinę na litr katalizatora, którego objętość oznaczono przez zanurzenie w wodzie (V_2 objętość cieczy zawierającej katalizator — V_1 objętość samej cieczy). Praktycznie stężenie eteru u wlotu do reaktora wynosi około 50%, chociaż teoretycznie nie ogranicza się do tej wartości.

W przypadku wytwarzania sposobami klasycznymi estru o temperaturze wrzenia wyższej niż temperatura wrzenia alkoholu macierzystego i kwasu, a mianowicie estrów destylujących powyżej 130° pod ciśnieniem atmosferycznym, wiadomo jest, że hetero-azeotropu woda — ester są tym bogatsze w wodę im wyższa jest istotna temperatura wrzenia estru. Trzeba więc coraz znacznie zwiększać deflegmację pary wodnej w celu oddzielenia estru w związku z czym zużycie ciepła staje się bardzo duże przy estrach o bardzo wysokiej temperaturze wrzenia. Zresztą zdarza się, że niektóre estry, jak na przykład octan metoksyetylu dają z wodą niejednorodną mieszaninę azeotropową. Należy wtedy rozpuścić mieszaninę przez dodanie ekstrakcyjnego środka pomocniczego w celu oddzielenia estru od wody, co stanowi dodatkową komplikację.

Sposób według wynalazku jak wyżej opisano rozwiązuje to zagadnienie. Stosując go do surowych mieszanin reakcyjnych używanych do wytwarzania estrów o wysokiej temperaturze wrzenia, zwłaszcza o temperaturze wrzenia w granicach 130°–270° i otrzymywanych z alkoholi i kwasów o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia estrów, można otrzymać jednocześnie i całkowicie oddzielnie: w górnej części kolumny odwadniającej 12 wodę w stanie czystym, to znaczy kompletnie pozbawioną innych składników mieszaniny reakcyjnej, natomiast u podstawy kolumny ekstrahującej 13 czysty ester nie zawierający wcale alkoholu, kwasu ani wody.

Alkohol i kwas przepompowuje się jednocześnie w całości do środkowej części kolumny odwadniającej skąd się je odsyła do estryfikatora (reaktor 1). A zatem reakcja przebiega w zespole składającym się z reaktora i kolumny destylacyjnej, z której odprowadza się stechiometryczne ilości estru i wody to znaczy wyłącznie produkty reakcji estryfikacji.

Wodę usuwa się w części górnej kolumny odwadniającej 12 przez dekantację hetero-azeotropów tworzących się z alkoholu i wody lub z estru i wody, lub z tych trzech związków razem, jeżeli składniki organiczne mieszaniny (alkohol i ester) są nierozpuszczalne w wodnej warstwie dekantowanej. Jeżeli alkohol i ester lub jeden z tych związków tworzą mieszaninę hetero-azeotropową o składnikach częściowo miesających się z wodą, to lepiej jest utworzyć pomocniczy hetero-azeotrop o temperaturze wrzenia niższej niż temperatura wrzenia alkoholu i estru lub tylko alkoholu lub

też tylko estru. Osiąga się to przez wprowadzenie trzeciego składnika do górnej części kolumny destylacyjnej, tak, jak wyjaśniono wyżej. Do tego celu można użyć węglowodoru, ale w pewnych szczególnych przypadkach można stosować jako składnik trzeci, uboczny produkt reakcji estryfikacji, na przykład ester lżejszy, który tworzy się wskutek reakcji małych ilości kwasu lub alkoholu, bardziej lotnych niż kwas i alkohol, z których tworzy się ester, będący głównym produktem. W tym przypadku, te związki pomocnicze mogą się bez przeszkód częściowo mieszać z wodą.

Jest rzeczą oczywistą, że dobór ciśnienia zastosowanego u góry kolumny destylacyjnej może zmieniać się w zależności od temperatury wrzenia wytworzonego estru pod danym ciśnieniem, od potrzeby łatwego skraplania się heteroazeotropu i w zależności od potencjału cieplnego pary jaką się dysponuje do ogrzewania kolumny. Ciśnienie to może zmieniać się od 40 do 760 mm Hg.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać estry z kwasów alifatycznych i alkoholi alifatycznych lub cyklicznych aczkolwiek można otrzymać tą metodą również estry kwasów nieorganicznych i alkoholi alifatycznych lub cyklicznych na przykład chlorki heksylu, heptylu, oktylu lub benzylu.

Otrzymany ester jest zawsze w stanie czystym i pozbawiony jest wszelkich śladowych pozostałości katalitycznych.

Przykład I. Wytwarzanie eteru butylowego.

Do reaktora 1 przedstawionego na fig. 1 wprowadza się przewodem 2225 kg na godzinę czystego butanolu, a przez przewód 11 2275 kg na godzinę odcieku z kolumny odwadniającej 12. Reakcja przebiega w temperaturze 145°C.

Po przemianie, w wyniku przejścia mieszaniny reakcyjnej przez reaktor zawierający 1650 litrów żywicy rodzaju polistyrenu sulfonowanego mieszanina reakcyjna znajdująca się w stanie równowagi w przewodzie 7 ma następujący skład:

butanolu	45,1% wagowych
eteru butylowego	53,0% wagowych
wody	1,9% wagowych

Przez przewód 9 wprowadza się do kolumny ekstrahującej 13, na wyższą półkę 1650 kg tej mieszaniny, a resztę wprowadza się przez zawór 8 do kolumny odwadniającej 12. W kolumnie 13 mieszanina rozdziela się, dając ostatecznie 196 kg eteru butylowego, który się odprowadza przewodem 15. U góry kolumny odprowadza się przewodem 21' około 47 kg wody zawierającej mniej niż 1 kg butanolu, jak również ślady eteru butylowego. Przez przewód 23 usuwa się produkty lekkie, co związane jest ze stratą maksimum 2 kg butanolu, który zbiera się skażony węglowodarami nienasyconymi i śladami zanieczyszczeń pochodzącymi z ubocznej reakcji typu aldehydowego.

Przykład II. Wytwarzanie octanu etoksyetylu. Stosuje się obieg reakcyjny przedstawiony na fig. 1 o przepływie 7000 litrów na godzinę, regulując go za pomocą zaworu 8, przy czym do

obiegu tego wprowadza się na godzinę następujące ilości reagentów:

135 kg etoksyetanolu przez przewód 2
i 90 kg kwasu octowego przez przewód 3.

W reaktorze typu stożkowego według opisu francuskiego numer 1.169.924 umieszcza się 2000 litrów żywicy jonitowej typu polistyrenu sulfonowanego w postaci zawiesiny w cieczy.

Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 135°, a jej skład w przewodzie 7 jest następujący:

octan etoksyetylu	50% wagowych
etoksyetanol	36,7% wagowych
-kwas octowy	12% wagowych
woda	1,3% wagowych

Do kolumny ekstrahującej 13 wprowadza się przewodem 9 mieszaninę reakcyjną w ilości 2200 kg na godzinę, a pozostałość doprowadza do kolumny odwadniającej przez przewód 8. Do górnej części kolumny odwadniającej 12 wprowadza się benzen (190 kg) w celu wytworzenia pomocniczego hetero-azeotropu.

Odprowadza się na 1 godzinę: przez przewód 15, 198 kg octanu etoksyetylu w stanie czystym, a przez przewód 21, 24 kg wody.

Strata octanu etoksyetylu w górnej części kolumny wynosi mniej niż 0,2% produkcji, a straty etoksyetanolu wynoszą mniej niż 0,3% alkoholu doprowadzanego.

Przykład III. Wytwarzanie octanu etoksyetylu (odmiana) Warunki robocze jak w przykładzie II.

Do urządzenia wprowadza się na godzinę:

przewodem 2: 130 kg etoksyetanolu
2 kg etanolu
1 kg butanolu

a przewodem 3: 190 kg kwasu octowego

Skład mieszaniny reakcyjnej nie różni się znacznie w stosunku do mieszaniny z przykładu II, tylko woda z reakcji (24 kg) zawiera 1,2 kg octanu etylu i 0,2 kg octanu butylu.

Przez przewód 23 usuwa się jednocześnie 2 kg octanu etylu i około 1,4 kg octanu butylu.

Te dwa lekkie estry stosuje się jako składniki dodatkowe (trzecie) tworzące hetero-azeotrop pomocniczy. Straty octanu etoksyetylu w górnej części kolumny odwadniającej wynoszą mniej niż 0,3% produkcji, a straty etoksyetanolu — mniej niż 0,3% alkoholu wprowadzanego.

Przykład IV. Wytwarzanie octanu oktylu w urządzeniu przedstawionym na fig. 2.

Do urządzenia wprowadza się na godzinę:

przez przewód 2 130 kg oktanolu
przez przewód 3 60 kg kwasu octowego

Reaktor 1 zawiera 1000 litrów mieszaniny reakcyjnej utrzymywanej w stanie wrzenia pod zmniejszonym ciśnieniem 50 mm Hg, stosowanym u góry kolumny destylacyjnej, przy czym skład tej mieszaniny jest następujący:

octanu oktylu	45% wagowych
oktanolu	35% wagowych
wody	0,5% wagowych
kwasu octowego	19% wagowych
kwasu siarkowego	0,5% wagowych

Pary mieszaniny poreakcyjnej odprowadza się z reaktora do kolumny odwadniającej 12 przez przewód 7.

U góry kolumny, azeotrop składający się z oktanolu i wody — składników praktycznie nie mieszających się ze sobą, umożliwia usuwanie wody przez przewód 21 w ilości 18 kg wody na godzinę.

U podstawy kolumny przez przewód 15 odprowadza się 172 kg octanu oktylu na godzinę. Odciek estru z kolumny odprowadzany przez przewód 15 stanowi 15 tą część estru wyparowanego za pomocą grzejnika 14.

Dla porównania z poprzednimi przykładami przepływ przez przewód 11 wynosi 5000 kg na godzinę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania eterów lub estrów z alkoholi alifatycznych o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia otrzymywanych produktów, **znamienny tym**, że alkohol lub alkohol i kwas — wprowadza się do ogrzewanego reaktora zawierającego stały lub ciekły katalizator eteryfikacji lub estryfikacji, po czym powstałą surową mieszaninę poreakcyjną zawierającą eter lub ester, nieprzereagowany alkohol i wodę odprowadza się z reaktora do kolumny destylacyjnej podzielonej na 2 oddzielne kolumny, ekstrahującą i odwadniającą, korzystnie umieszczone jedna nad drugą i z których w dolnej kolumnie ekstrahuje się eter lub ester a w górnej odwadnia mieszaninę poreakcyjną, przy czym mieszaninę poreakcyjną doprowadza się w pobliżu podstawy kolumny odwadniającej a ciecz gromadzącą się u podstawy tej kolumny odprowadza się przynajmniej częściowo jako ciecz zasila-
jąca do reaktora, zaś do górnej części kolumny ekstrahującej wprowadza się w przypadku otrzymywania pochodnych alkanoli wobec katalizatora stałego, część strumienia ciekłej mieszaniny poreakcyjnej odprowadzanej z reaktora, a w przypadku otrzymywania pochodnych alkanoli wobec katalizatora ciekłego ciecz z kolumny odwadniającej, której skład odpowiada składowi cieczy doprowadzanej do

tej ostatniej kolumny bezpośrednio z reaktora, przy czym produkt reakcji w postaci eteru lub estru odbiera się u dołu kolumny ekstrahującej, zaś mieszaninę par gromadzącą się u góry tej kolumny odprowadza w pobliżu podstawy do kolumny odwadniającej, w której po wytworzeniu heteroazeotropu zawierającego wodę, oddziela się wodę w górnej części tej kolumny na drodze dekantacji i odprowadza na zewnątrz układu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania estru stosuje się mieszaninę reakcyjną zawierającą alkohol i kwas o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia estru, przy czym nieprzereagowany alkohol i kwas gromadzące się w części dolnej kolumny odwadniającej odsyła się do reaktora.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania eteru reguluje się ogrzewanie kolumny destylacyjnej i stopień deflegmacji w niej w ten sposób, aby ciecz odprowadzana od podstawy kolumny odwadniającej do reaktora zawierała taką ilość eteru, ażeby zawartość jego w mieszaninie ciekłej wprowadzanej do reaktora wynosiła 20—80% wagowych.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że do górnej części kolumny destylującej wprowadza się trzeci składnik azeotropujący, nierozpuszczalny w wodzie i dający się łatwo oddzielić od alkoholu, który wspomaga wytworzenie się heteroazeotropu zawierającego wodę.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako trzeci składnik azeotropujący stosuje się węglowodór.
6. Sposób według zastrz. 2—4, **znamienny tym**, że w przypadku wytwarzania estrów jako trzeci składnik azeotropujący wprowadza się do górnej części kolumny destylacyjnej małe ilości kwasu i alkoholu bardziej lotnych niż kwas i alkohol, z których wytwarza się ester będący głównym produktem, które w wyniku reakcji tworzą ester lżejszy od estru stanowiącego główny produkt reakcji.

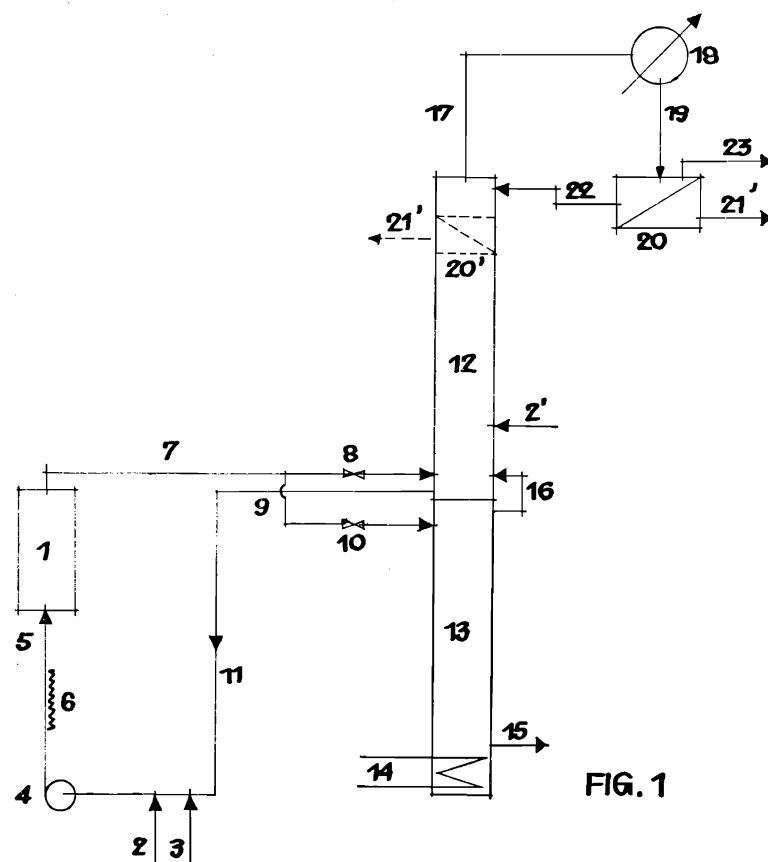


FIG. 1

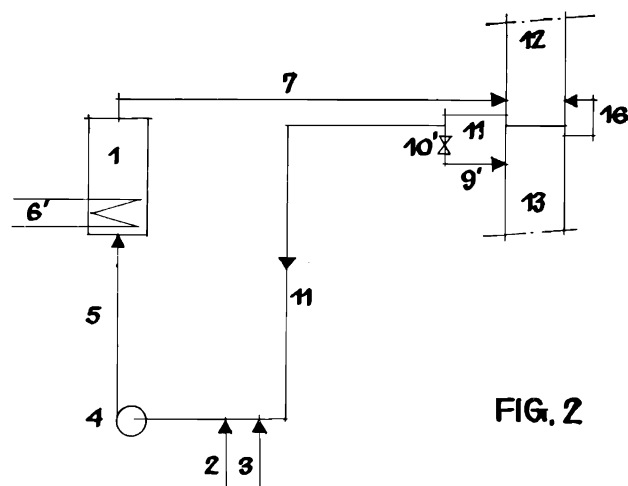


FIG. 2