

URZĄD PATENTOWY



LIOTEK

Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Polskiej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33435

Kl. 12 o, 11

Les Usines de Melle
(Melle, Deux-Sèvres, Francja)

Sposób wytwarzania kwasów alifatycznych

Zgłoszono 12 lutego 1941 r.

Udzielono 17 kwietnia 1948 r.

Pierwszeństwo: 23 marca 1940 r. (Francja)

Znany jest sposób utleniania aldehydu octowego, rozpuszczonego uprzednio w kwasie octowym, za pomocą prądu powietrza albo też za pomocą gazu obojętnego, zmieszanego z większą lub mniejszą ilością tlenu. Reakcję przyśpiesza się zwykle przez zastosowanie katalizatorów, np. soli manganu, kobaltu, miedzi i ceru.

Proces odbywa się przeważnie w sposób ciągły przy równoczesnym doprowadzaniu aldehydu i gazu zmieszanego z tlenem do naczynia reakcyjnego, przy czym naczynie to jest zaopatrzone w urządzenie mieszające, które umożliwia utworzenie delikatnej zawiesiny gazów w cieczy.

Uzyskane produkty utleniania aldehydu octowego oddziela się na ogół przez de-

stylację cieczy, która odpływa przez przewód z naczynia reakcyjnego.

Ten znany sposób posiada tę niedogodność, że pewna ilość katalizatora pozostaje poza obrębem przestrzeni, w której się odbywa reakcja i nie bierze w niej udziału, poza tym proces destylacji komplikuje się przez to, że w urządzeniu destylacyjnym gromadzą się domieszki produktów reakcji, które nagryzają części metalowe urządzenia, gdyż zawierają pewne nadtlutki.

Przedmiot wynalazku stanowi sposób wytwarzania kwasów alifatycznych, umożliwiający uniknięcie wymienionych niedogodności i zapewniający większą sprawność produkcji.

Polega on na tym, że kwas, wytworzony w naczyniu reakcyjnym zostaje z niego porwany prądem gazu płynącego od tego naczynia do chłodzonego silnie skraplacza. Natężenie prądu gazu reguluje się tak, aby ilość kwasu porwanego z naczynia reakcyjnego odpowiadała ściśle ilości kwasu wytworzonego w tym samym czasie. W ten sposób objętość cieczy w naczyniu reakcyjnym pozostaje stałą, a katalizator nie zostaje usunięty z naczynia, dzięki czemu uzyskuje się korzystniejszy przebieg reakcji, a zarazem ilość katalizatora raz wprowadzona może służyć przez czas nieograniczony.

W dalszym ciągu przebiegu produkcji, produkt skroplony zostaje rozdzielony na swoje części składowe i odwodniony drogą destylacji, przy czym można ewentualnie zastosować destylację azeotropową.

Wiadomo, że w czasie reakcji utleniania aldehydu octowego, rozpuszczonego w kwasie octowym, należy utrzymywać temperaturę $30^{\circ} - 60^{\circ} \text{C}$, gdyż powyżej tej temperatury ilość kwasu węglowego, wytwarzanego przez spalanie się aldehydu octowego, wzrasta bardzo szybko i sprawność produkcji spada. Otóż w tej temperaturze prąd powietrza, zawierającego ilość tlenu konieczną do utlenienia aldehydu octowego, nie jest w stanie porwać z sobą całkowitej ilości par wytworzonego kwasu octowego. Z tego powodu według wynalazku mieszanek gazową zubożoną w tlen, po uwolnieniu jej od produktów reakcji utleniania, przeprowadza się po raz drugi przez naczynie reakcyjne i w ten sposób osiąga się całkowite usunięcie kwasu octowego, utworzonego przez utlenienie aldehydu octowego w naczyniu reakcyjnym.

Sposób powyższy można zastosować również do aldehydów alifatycznych zawierających więcej niż dwa atomy węgla w cząsteczce.

Na rysunku uwidoczniono przykłady urządzenia do przeprowadzania sposobu

według wynalazku. Na fig. 1 przedstawiono schematycznie urządzenie do wytwarzania kwasu octowego, na fig. 2 zaś do wytwarzania kwasu propionowego.

Przykład I. Fabrykacja kwasu octowego.

Do naczynia reakcyjnego 1 (fig. 1), zaopatrzono w węzownicę 2, służącą zarówno do ogrzewania, jak i do chłodzenia, oraz w mieszałkę 3, umożliwiającą utworzenie delikatnej zawiesiny gazu w cieczy, wpuszcza się jedną tonnę kwasu octowego lodowatego, zawierającego 25 kg aldehydu octowego i 1 kg octanu manganu. Za pomocą węzownicy 2 podgrzewa się ciecz do temperatury 60°C i przez przewód 4 doprowadza się powietrze w ilości 270 m^3 na godzinę, a przez przewód 5 aldehyd octowy w ilości 150 kg na godzinę. Reakcja utleniania rozpoczyna się raptownie, tak że należy natychmiast rozpocząć chłodzenie przez przepuszczanie wody zimnej przez węzownicę 2 w celu utrzymania w naczyniu 1 temperatury około 50°C .

Gorące gazy, wypływające przez rurę 6 z naczynia reakcyjnego, zostają ochłodzone w skraplaczu 7, gdzie następuje skroplenie par. Gazy zubożone w tlen i oddzielone od cieczy w butli 10, zostają porwane przez wentylator 8 i skierowane przez rurę 9 z powrotem do naczynia 1. Ilość gazu wdmuchiwaną przez wentylator 8 do naczynia 1, uregulowana na 800 m^3 na godzinę, wystarcza do usunięcia całej ilości kwasu utworzonego wskutek reakcji w temperaturze 50°C .

Ciecz oddzielona od gazów w butli 10, składająca się z 97% kwasu octowego, 2% aldehydu octowego i 1% wody, odpływa rurą 11 w ilości 135 kg na godzinę.

Ciecz ta zostaje wprowadzona do części środkowej kolumny 12, u wierzchołka której znajduje się ujście przez rurę 14, naczynie 15 i rurę 17 dla aldehydu octowego, który wprowadza się z powrotem do na-

czynia reakcyjnego 1. U dołu kolumny 12 znajduje się rura wylotowa 13, przez którą kwas octowy mniej więcej 98% przepływa do drugiej kolumny 25, naładowanej raz na zawsze odpowiednią ilością środka odwadniającego, np. octanu etylu, gdzie kwas octowy zostaje odwodniony przez destylację azeotropową.

Mieszanina azeotropowa octanu etylu z wodą zostaje skroplona w naczyniu 26, po czym zostaje rozdzielona w naczyniu 28. W naczyniu tym woda zbiera się na dole, skąd można ją spuścić, podczas gdy warstwa górna, składająca się głównie z octanu etylu, odpływa w sposób ciągły rurą 27 do wierzchołka kolumny 25. U dołu kolumny 25 można ściągnąć kwas octowy bezwodny rurą 29.

Wydajność procesu utleniania wynosi 98,6%.

Rurą 24, połączoną z wylotem wentylatora 8, wypuszcza się część gazu zawierającego 5 — 6% tlenu. Gaz ten można uwolnić od zawartych w nim par aldehydu octowego i kwasu octowego przez zwykłe przepłukiwanie lub innym znanym sposobem.

Przykład II. Fabrykacja kwasu propionowego.

W naczyniu reakcyjnym 1 (fig. 2) umieszcza się jedną tonnę kwasu propionowego, zawierającą 50 kg aldehydu propionowego i 5 kg propionianu manganu.

Po rozgrzaniu mieszaniny do temperatury 75° C wprowadza się do naczynia 1 przewodem 5 aldehyd propionowy w ilości 125 kg na godzinę oraz przewodem 4 powietrze w ilości 200 m³ na godzinę.

Po rozpoczęciu się reakcji, temperaturę dolnej części naczynia utrzymuje się przez oziębianie na wysokości 60° C i usuwa się produkty reakcji prądem gazu doprowadzanego za pomocą wentylatora 8 w ilości 750 m³ na godzinę.

Produkty reakcji zostają odprowadzone wraz z gazem rurą 6 do skraplacza 7, gdzie zostają skroplone, przy czym stanowią one mieszaninę kwasu propionowego z aldehydem propionowym i pewną małą ilością wody. W dalszym ciągu doprowadza się je rurą 11 do kolumny 12, u dołu której odpływa rurą 13 kwas propionowy bezwodny.

U wierzchołka kolumny 12 mieści się rura wylotowa 14, którą mieszanina par aldehydu propionowego, wody i kwasu propionowego zostaje doprowadzona do naczynia 15, gdzie ulega skropleniu, przy czym część cieczy zostaje odprowadzona z powrotem do kolumny 12 rurą 16. Reszta cieczy odpływa rurą 17 do części środkowej kolumny 18, u dołu której odprowadza się kwas propionowy bezwodny rurą 19, podczas gdy u wierzchołka zostaje odprowadzona mieszanina par aldehydu propionowego i wody, którą skrapla się w naczyniu 21. Ciecz skroplona odpływa rurą 22, po czym po oddzieleniu wody dowolnym znanym sposobem, aldehyd propionowy zostaje odprowadzony z powrotem do naczynia reakcyjnego 1.

Wydajność procesu utleniania wynosi 98,7%.

W szczegółach fabrykacji można wprowadzić pewne zmiany, np. można przeprowadzać utlenianie pod ciśnieniem innym niż atmosferyczne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasów alifatycznych przez utlenianie odpowiednich aldehydów, znamieny tym, że produkty reakcji usuwa się bezpośrednio w sposób ciągły z naczynia reakcyjnego za pomocą strumienia gazu krążącego przepuszczanego przez ciecz reakcyjną.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że strumień gazu reguluje się w taki sposób, żeby ilość kwasu porwanego przez ten strumień z naczynia

reakcyjnego odpowiadała ilości kwasu wytworzonego w tym samym czasie, przez co objętość cieczy w naczyniu reakcyjnym pozostaje stała.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamien-ny tym, że strumień gazu, zawierający w sobie produkty reakcji, zostaje przepuszczony przez silnie chłodzony skraplacz, w którym produkty reakcji ulegają skropleniu, uwolniony zaś od nich

strumień gazu zostaje doprowadzony z powrotem do naczynia reakcyjnego.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamien-ny tym, że utlenianie przeprowadza się pod ciśnieniem różnym od atmosferycznego.

Les Usines de Melle
Zastępca: inż. Wacław Suchowiak
rzecznik patentowy

Fig. 1

