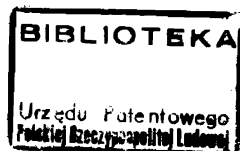




C O A c 47/08



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43603

Kl. 12 o, 7/02

VEB Chemische Werke Buna

Schkopau, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania acetaldehydu

Patent trwa od dnia 11 grudnia 1958 r.

Pierwszeństwo: 6 listopada 1958 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Znany jest sposób wytwarzania acetaldehydu przez rozszczepienie eterów winylowych niższych alkoholi. W przeprowadzaniu tego sposobu winylowanie musi być wykonywane pod ciśnieniem 14—16 atmosfer, ponieważ stosowany alkohol metylowy i otrzymywany eter metylowinylowy posiadają bardzo niską temperaturę wrzenia.

Stosowanie niskowrzących alkoholi w procesie winylowania powoduje, że wraz z powstającym eterem winylowym jest porywana większa część alkoholu.

Rozkład eteru winylowego jest również utrudniony wskutek obecności metanolu i konieczności rozdzielania mieszaniny alkoholowo-aldehydowej, tak że rozkład eteru winylowego i oddzielenie alkoholu od acetaldehydu musi być przeprowadzone w trzech różnych kolumnach destylacyjnych. Poza tym kwas siarkowy używany do rozkładu musi być zobojętniany w alkoholu, co powoduje dodatkowe zużycie alkaliów.

Stwierdzono, że można również winylować wyżej wrzące alkohole, a przede wszystkim al-

kohol dwuwodorotlenowe i przez rozkład produktów winylowania wytwarzać acetaldehyd.

Winylowanie glikolu można prowadzić w sposób ciągły, jeśli utworzy się łatwo wrząca mieszaninę z winylowania składającą się z acetalu glikolowego i eteru monowinylowego.

Stwierdzono, że podczas winylowania najpierw powstaje eter monowinylowy, który w obecności nadmiaru glikolu zostaje przekształcony w acetal.

Tworzenie się acetalu, wrzącego w temperaturze 82—84°C przyczynia się do tego, że mieszanina winylowania może być łatwo odpędzona z glikolanu w wieży reakcyjnej z nadmiarem acetyleny. Stosowanie wyżej wrzących alkoholi, jak alkohole dwuwodorotlenowe, ma tę zaletę, że glikol tylko z trudem może być odpędzony wraz z mieszaną z winylowania z wieży reakcyjnej.

Ażeby przetrzymać łatwo wrzącą mieszaninę, która opuszcza wieżę reakcyjną w temperaturze 85—90°C, proces winylowania przeprowadzi

się w zwykłych temperaturach reakcji 120—170°C.

Powstawanie łatwo wrzącej mieszaniny jest przede wszystkim wtedy korzystne, jeśli w wieży reakcyjnej utrzymuje się wysoki słup cieczy reakcyjnej.

Ponieważ ciśnienie przy wprowadzaniu acetyleny do roztworu reakcyjnego bardzo korzystnie wpływa na absorbcję przy przepuszczaniu acetyleny do dolnej części wieży reakcyjnej zostaje zaabsorbowane szczególnie dużo acetyleny i glikol winyluje się.

Wyjście z wieży w głowicy wieży reakcyjnej jest praktycznie bezciśnieniowe i powstały produkt winylowania łatwo usuwa się z cieczy reakcyjnej.

Tworzenie mieszaniny z acetalu glikolowego i eteru monowinylowego nie przeszkadza przy rozszczepianiu, ponieważ zarówno z acetalu glikolowego, jak również z winylowego w obecności znikomych ilości lotnych organicznych kwasów i wody, wytwarza się acetaldehyd.

Stosowanie lotnych organicznych kwasów ma tę zaletę, że do uruchomienia destylacji rozkładowej do kolumny musi być dodawany tylko kwas octowy. Przez odpowiednie prowadzenie destylacji można utrzymywać mniej więcej pośrodku kolumny warstwę płynnego kwasu octowego. Do tej warstwy kwasu octowego doprowadza się na bieżąco mieszaninę z winylowania, składającą się z octanu glikolu i eteru winylowego z niezbędną do rozszczepiania ilością wody.

Przez odpowiednie prowadzenie destylacji rozkładowej mieszaninę z winylowania można rozszczepić na glikol i acetaldehyd prawie bez dodawania kwasu octowego. Temperaturę w głowicy dobiera się w taki sposób, aby oddestylowała się tylko woda i nieznaczne ilości acetalu glikolowego, a następnie skraplała się w chłodnicy lutrynkowej, po czym zostaje zawrócona do kolumny. Utworzony acetaldehyd skrapla się całkowicie w drugiej chłodnicy.

Niżej przytoczone przykłady wyjaśniają wywniosków w oparciu o schemat produkcji winylowania glikolu i rozkład bezciśnieniowy mieszaniny z winylowania.

Przykład I. Do wieży reakcyjnej — 1 o wysokości 1,5 m, zawierającej 12 litrów glikolu, 16% ługu potasowego wprowadzono 700 litrów acetyleny na godzinę pod ciśnieniem wstępnym 0,1 atm.

W czasie przepuszczania acetyleny przez glikolan temperatura w wieży reakcyjnej 1 wynosiła 160—170°C. Ogrzewanie przeprowadzono

za pomocą elektrycznego płaszcza grzejnego. Na początku reakcji, powstająca podczas tworzenia się glikolanu wodę odprowadzono za pomocą strumienia acetyleny. Podczas wydzielania się wody nie występuje znaczniejsza absorbcja acetyleny. Część wpuszczonego acetyleny po usunięciu wody reaguje z glikolem.

Ażeby reakcję prowadzić w sposób ciągły, stale dodaje się do wieży reakcyjnej 1 glikol z bardzo małą ilością ługu potasowego, mniejszą od 1%.

Mieszaniną gazową z winylowania, uchodzącą w temperaturze 95°C z wieży reakcyjnej 1 skrapla się w chłodnicy 2 chłodzonej wodą. Resztę mieszaniny z winylowania oddziela się w drugiej chłodnicy 3 chłodzonej mocniej.

Nieprzereagowany acetylen przechodzi do obiegowej pompy acetylowej 4 i wtłaczany jest z powrotem do wieży 1. Kondensat zebrany z obu chłodnic bez międzyoperacyjnej obróbki wprowadza się pośrodku kolumny rozkładowej 5. Kolumna rozkładowa 5 pracuje bezciśnieniowo. Jednocześnie z mieszaniną z winylowania dodaje się parę wodną 9 i ślady rozcieńczonego kwasu octowego wprowadzanego w 10. Rozkład mieszaniny z winylowania przebiega w temperaturze około 100°C w strefie wodnej zawierającej kwas octowy.

Pochodzący z rozkładu bezwodny glikol zbiera się w zbiorniku 6. Temperatura u szczytu kolumny wynosi około 80—85°C; poprzez chłodnicę lutrynkową 7 skrapla się porwany acetal glikolu i woda zawraca z powrotem do chłodnicy. Utworzony acetaldehyd zostaje w drugiej chłodnicy 8 całkowicie skroplony i spływa dołem 11 chłodnicy 8. Temperatura przejściowa z chłodnicy 7 do chłodnicy 8 wynosi 25—30°C. Zależnie od chłodzenia odbieralnika kondensacyjnego można otrzymywać mniej lub więcej odwodniony acetaldehyd. W wymienionych warunkach uzyskano skropliny w ilości od 750 cm³ do 1000 cm³ na godzinę, których skład wynosił 60% acetalu glikolu i 40% eteru monowinylowego. Zależnie od warunków doświadczenia można było zwiększyć ilości skroplin w tej samej aparaturze do 1650 cm³ na godzinę i zmienić stosunek acetalu glikolu (65—80%) do eteru winylowego (35—20%).

Przykład II. Winylowanie glikolu pod ciśnieniem i bezciśnieniowy rozkład mieszaniny z winylowania.

Proces prowadzono pod ciśnieniem 0,5 i 1 atm. nadciśnienia. Po skropleniu mieszaniny z winylowania ciśnienie spuszczone i nie przereago-

wany acetylen wprowadzono do obiegu kołowego. Różnica w stosunku do prowadzenia procesu bez ciśnienia polegała na tym, że na skutek podwyższonego ciśnienia temperatura musiała być również podwyższona do 175°C, aby można było odprowadzić z mieszaniny poreakcyjnej łatwo wrzące produkty winylowania.

Przy prowadzeniu procesu pod ciśnieniem, została podwyższona przepustowość wieży reakcyjnej i wynosiła do 2000 cm³ mieszaniny z winylowania na godzinę.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania acetaldehydu przez działanie acetylenu na alkohole dwuwodoro-

tlenowe w obecności alkalicznych katalizatorów w temperaturze powyżej 100°C, znamienny tym, że utworzony acetal lub eter winylowy albo ich mieszaninę poddaje się rozkładowi w kolumnie destylacyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że czas destylowania za pomocą lotnych kwas mieszaninę z winylowania rozkłada się podśódów organicznych, np. kwasu octowego, i oddestylowuje się czysty acetaldehyd.

VEB Chemische Werke Buna

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

