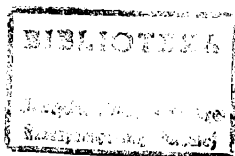


Warszawa, dnia 15 lutego 1952 r.

C07c 53/26



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34682

Kl. 12 o, 11

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

Ciągły sposób wytwarzania bezwodników kwasów alifatycznych niższego rzędu

Udzielono z mocą od dnia 23 sierpnia 1948 r.

Pierwszeństwo: 29 października 1947 r. (Francja)

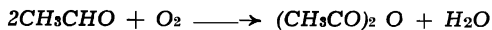
Wynalazek dotyczy ciągłego sposobu wytwarzania bezwodników kwasów alifatycznych niższego rzędu, posiadających 4 — 8 atomów węgla w cząsteczce, a zwłaszcza wytwarzania bezwodnika octowego.

Proponowano już wytwarzać bezwodniki kwasowe przez pirogenację odpowiadających im kwasów. Następnie proponowano wytwarzanie tych bezwodników przez bezpośrednie utlenianie odpowiednich aldehydów w środowisku ciekłym sposobem stosowanym na przykład przy syntezie kwasu octowego z aldehydu octowego.

Stwierdzono wtedy, że w określonych warunkach tworzy się bezwodnik, jako produkt pośredni utleniania aldehydu tlenem na kwas octowy poprzez kwas nadoctowy.

Podczas reakcji równocześnie z bezwodnikiem tworzy się woda w ilości równocząsteczkowej w

stosunku do bezwodnika, przy czym reakcja przebiega według następującego równania:



Wytwarzające się bezwodnik i woda mają tendencję łączenia się, zwłaszcza na gorąco, na kwas jako końcowy produkt reakcji, przy czym reakcja ta przebiega pod względem kinetycznym jak reakcja dwucząsteczkowa stopnia drugiego. Jeżeli przeprowadza się reakcję bez specjalnych środków ostrożności, to otrzymuje się bardzo małą wydajność bezwodników, wskutek prawie całkowitego łączenia się ich z wodą. Większość metod proponowanych do wytwarzania bezwodników z aldehydów ma na celu wytworzenie takich warunków, które umożliwiłyby zwiększenie wydajności reakcji. Proponowano również przeprowadzać sposobem nie ciągłym bardzo szybkie

najkorzystniej w 40° — 50°C. Reakcję utleniania można przeprowadzać pod ciśnieniem atmosferycznym lub nieco podwyższonym nie przekraczającym 2 — 3 kg/cm², ponieważ im wyższe jest ciśnienie, tym więcej wody unosi się z gazem.

Jako katalizatory stosuje się sole metali wielowartościowych (kobaltu, niklu, miedzi lub wanadu) i kwasów odpowiadających wytwarzanemu bezwodnikowi. Wspomniane sole można stosować bądź same, bądź w mieszaninach, przy czym stężenie ich w kąpieli reakcyjnej waha się w granicach 0,1% — 1%, korzystnie 0,2% — 0,4% wagowego. Jako gazu utleniającego używa się tlenu zmieszanego z dowolnym innym gazem nie reagującym ze związkami biorącymi udział w reakcji, a zwłaszcza powietrza bądź naturalnego, bądź powietrza, w którym zwiększono lub zmniejszono zawartość tlenu. Można jednak również do tlenu lub powietrza dodawać węglowodorów gazowych, bezwodnika kwasu węglowego lub innych gazów obojętnych, zwłaszcza jest rzeczą korzystną stosowanie części gazów ostudzonych po przejściu ich przez kapiel i skierowanie ich z powrotem do kąpieli w mieszaniu ze świeżym gazem utleniającym. W ten sposób zmniejsza się ilość gazu usuwanego do atmosfery, z którego należy odzyskiwać porwane pary, np. przez przepłukiwanie. Zwłaszcza z korzyścią stosuje się czysty tlen, przy czym miesza się go przed wprowadzeniem do kąpieli reakcyjnej z jakimkolwiek gazem obojętnym.

Po przejściu przez kapiel reakcyjną odzyskuje się mieszaninę gazową przez usunięcie z niej par zabranych, po czym doprowadza się ją z powrotem do kąpieli, tworząc w ten sposób obieg zamknięty, w którym nie ma płóćki gazu i do którego nie wprowadza się żadnego innego gazu oprócz tlenu.

Gazy i pary opuszczające kapiel poddaje się ostudzeniu, najkorzystniej do temperatury nie przekraczającej 10°C. Skropliny w ten sposób uzyskane zawierają wodę obok bezwodnika, którego hydroliza wobec niskiej temperatury skroplin prawie nie następuje. Mimo to pożądane jest odwodnienie skroplin w czasie możliwie szybkim, co uskutecznia się przez destylację w obecności środków azeotropowych wiążących wodę, np. octanu etylu. Wówczas pozostaje bezwodna mieszanina kwasu i bezwodnika, którą można rozdzielać na jej składniki przez zwykłą destylację.

Sposób według wynalazku można przeprowadzać w urządzeniu przedstawionym przykładowo i schematycznie na rysunku. Cylindryczny

zbiornik A, w którym przeprowadza się utlenianie i do którego doprowadza się z jednej strony aldehyd przewodem 1 zaopatrzonym w licznik cieczy 13, a z drugiej strony przewodem 2 powietrze świeże i powietrze o zmniejszonej zawartości tlenu, które już służyło do reakcji utleniającej. Za pomocą bełkotki B uzyskuje się dobre rozdzielanie gazów w cieczy, przy czym temperaturę kąpieli reguluje się studząc jej zawartość za pomocą węzownicy C, przez którą przepływa woda zimna.

Gazy nasycone parami tworzącymi się podczas reakcji odpływają przewodem 3 do skraplacza D. Część gazów ze skraplacza D odprowadza się przewodami 4 i 5 przez rekuperator E, w którym podlegają one oddzieleniu od aldehydu i kwasu, zawartych w gazach, np. przez przepłukiwanie wodą. Reszta gazów ze skraplacza D jest przeprowadzana przewodem 6 za pomocą wentylatora F do dna zbiornika A. Przewody 2 i 6 są zaopatrzone w liczniki gazu 14 i 15.

Wyciekająca przewodem 7 ze skraplacza D ciecz zimna zawiera bezwodnik, nieco kwasu, wodę i niewielką ilość aldehydu. Ciecz tę doprowadza się do kolumny G napełnionej octanem etylu, w której wydziela się wodę z mieszaniny bezwodnika i kwasu sposobem według patentu nr 24296. Aldehyd natomiast jest oddzielany w górnej części kolumny G i przewodem 8 powraca do zbiornika A. Woda odpływa przewodem 9. Ten sposób przeróbki zmniejsza hydrolizę do minimum, a praktycznie biorąc ulega hydrolizie tylko 5% bezwodnika zawartego w cieczy podlegającej destylacji. Bezwodna mieszanina kwasu i bezwodnika odpływa przewodem 10 u spodu kolumny G i podlega rozdzielaniu w kolumnie H na kwas i bezwodnik odpływające przewodami 11 i 12. Przy traktowaniu aldehydu octowego uzyskuje się wydajność czystego bezwodnika octowego wynoszącą 50% — 80%, a reszta utlenia się na kwas octowy.

Przykład I. Do zbiornika zaopatrzonego w urządzenie do rozpraszania gazu w cieczy, wprowadza się 240 l bezwodnika octowego, 60 l kwasu octowego i 900 g mieszaniny octanu miedzi i octanu kobaltu w równych częściach wagowych. Ciecz ogrzewa się do temperatury 50°C i wprowadza 50 kg ciekłego aldehydu octowego i 150 m³ świeżego powietrza na 1 godzinę. Po upływie krótkiego czasu rozpoczyna się reakcja utleniania, przy czym trzeba ciecz studzić tak, aby temperatura jej nie przekroczyła 50°C i utrzymała się na tej wysokości. Gazy uchodzące ze zbiornika są studzone do temperatury niższej niż 10°C, przy czym pary, którymi były nasyco-

ne, podlegają skropleniu. Część gazów ostudzonych ze skraplacza z powrotem doprowadza się do zbiornika utleniającego, mieszając ją z powietrzem świeżym, przy czym miesza się w ciągu 1 godziny 300 m³ gazu ze 150 m³ świeżego powietrza.

W tych warunkach objętość kąpieli pozostaje niezmienna, a skład jej jest następujący:

Bezwodnik octowy	78%
Kwas octowy	18,5%
Aldehyd octowy	2,2%
Woda	1,3%

Ciecz pobrana u wylotu skraplacza posiada skład następujący:

Bezwodnik octowy	47%
Kwas octowy	38,5%
Aldehyd octowy	7%
Woda	7,5%

Skład ten odpowiada wydajności bezwodnika octowego wynoszącej 59%.

Przykład II. Proces przeprowadza się sposobem opisanym w przykładzie I, lecz zwiększa się ilość gazu wprowadzanego z powrotem do kąpieli do 460 m³ na 1 godzinę. Zbiornik napełnia się 270 l bezwodnika, 30 l kwasu i 900 g katalizatora. W tych warunkach poziom kąpieli obniża się i trzeba w celu utrzymania niezmienną objętości kąpieli reakcyjnej dodawać do niej mieszaniny kwasu octowego oraz bezwodnika octowego w stosunku jakim znajdują się one w skroplinach.

Skład kąpieli ustala się po upływie pewnego czasu na zasadzie równowagi, jak następuje:

Bezwodnik	93,2%
Kwas	3,3%
Woda	1,1%
Aldehyd	2,4%

Ciecz skraplana opuszczająca skraplacz posiada skład następujący:

Bezwodnik	65,6%
Kwas	16,9%
Woda	11%
Aldehyd	6,5%

Wydajność bezwodnika wyliczona z tego składu wynosi 82%.

Przykład III. Do wyżej opisanego aparatu wprowadza się 240 l bezwodnika masłowego, 60 l kwasu masłowego i 900 g mieszaniny octanu srebra i kobaltu w równych częściach. Ogrzewa się do temperatury 70°C pod ciśnieniem atmosferycznym i w sposób ciągły doprowadza

85 kg aldehydu masłowego oraz 80 m³ powietrza. Po upływie bardzo krótkiego czasu zostaje zapoczątkowana reakcja utleniania. Dopuszcza się do podniesienia temperatury do 95°C i utrzymuje ją przez chłodzenie mieszaniny. Gazy, uchodzące ze zbiornika ochładza się do temperatury poniżej 10°C i skrapla się zawarte w nich pary. Część ochłodzonych gazów wychodzących z kondensatora doprowadza się z powrotem do mieszaniny reakcyjnej wraz z powietrzem w stosunku 370 m³ gazu na 80 m³ powietrza.

Stwierdzono, że w takich warunkach objętość kąpieli zmniejsza się i, aby utrzymać objętość stałą, doprowadza się do kąpieli pewną ilość czystego bezwodnika masłowego.

Po pewnym czasie kapiel osiąga następujący stan równowagi:

Bezwodnik masłowy	90%
Kwas masłowy	6,8%
Aldehyd masłowy	2%
Woda	1,2%

Badanie skroplonej cieczy po ochłodzeniu gazu pozwala obliczyć wydajność bezwodnika masłowego wynoszącą 70%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bezwodników kwasów alifatycznych o 4 — 8 atomach węgla w cząsteczce przez katalityczne utlenianie aldehydów w środowisku ciekłym, znamieny tym, że przez kapiel reakcyjną, ogrzaną do temperatury 30 — 100°C i zawierającą katalizator w postaci roztworu lub zawiesiny, kwas odpowiadający utlenianemu aldehydowi oraz co najmniej 50% wytwarzanego bezwodnika kwasu, przepuszcza się mieszaninę gazową zawierającą wolny tlen i jeden lub więcej gazów obojętnych, przy czym do kąpieli doprowadza się aldehyd podlegający utlenieniu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że kapiel reakcyjna zawiera 75% lub więcej bezwodnika.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że przepływ mieszaniny gazowej przechodzącej przez kapiel reguluje się tak, aby gaz unosił z kąpieli równocześnie całą ilość utworzonej wody i bezwodnika.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że podczas reakcji wprowadza się do kąpieli bezwodnik i (lub) kwas, w ilości odpowiadającej ilości bezwodnika i (lub) kwasu unoszonego przez gazy tak, aby objętość i skład kąpieli pozostawały, praktycznie biorąc, bez zmiany.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że całą ilość lub część gazów opuszczających kąpiel reakcyjną skierowuje się z powrotem do tej kąpieli po usunięciu z nich par, uniesionych przy przejściu przez kapiel reakcyjną, przy czym tworzy się zamknięty obieg gazów, do których doprowadza się tylko tlen w ilości potrzebnej do utleniania aldehydu.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że mieszaninę gazu i par po opuszczeniu kąpieli reakcyjnej ochładza się najkorzystniej do temperatury nie przekraczającej 10°C , ze skroplin usuwa się wodę, a pozostałość rozdziela na składniki.

Les Usines de Melle

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

