



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.05.75 (P. 180449)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1978

MKP C07c 69/14

Int. Cl.²
C07C 69/14

CZYTELNIK

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Kazimierz Terelak, Anna Pazgan, Maria Majchrzak,
Lucjan Dębiec, Zdzisław Maciejewski, Wojciech
Balcerowiak

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób osuszania octanu etylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób osuszania octanu etylu otrzymanego przez estryfikację kwasu octowego alkoholem etylowym.

Znane dotychczas sposoby osuszania octanu etylu polegają na usuwaniu zawartej w nim wody przez destylację heteroazeotropową względnie przez suszenie lub wysalanie stałymi solami tworzącymi z wodą hydraty, szczególnie stałym chlorkiem wapnia.

Metoda suszenia za pomocą chlorku wapnia jest korzystna przy suszeniu octanu etylu otrzymanego z kwasu octowego i alkoholu etylowego posiarzynowego. Alkohol ten zawiera jednak do 4% wagowych metanolu co powoduje, że w procesie estryfikacji powstaje octan metylu, który destyluje razem z octanem etylu utrudniając lub uniemożliwiając destylacyjne metody wydzielania wody.

W praktyce przemysłowej proces ten jest realizowany w ten sposób, że octan etylu zawierający 3,5—4,5% wagowych wody oraz do 5% wagowych octanu metylu osusza się przez dodanie porcji stałego chlorku wapnia po czym roztwór miesza się, a następnie rozwarstwia, oddziela warstwę roztworu chlorku wapnia i powtarza taką operację 5—6 razy, aż do spadku zawartości wody w octanie do 0,75—0,6% wagowych. Tak osuszony ester poddaje się destylacji frakcjonowanej w wyniku której usuwa się resztę wody w postaci azeotropu z octanem i zwraca do osuszania chlorkiem wapnia, a dalej destyluje suchy octan odpowiadają-

2

jący normowanym wymaganiom dla produktu handlowego.

Roztwór wodny z osuszania zawierający chlorek wapnia poddaje się regeneracji rozpuszczonego w nim octanu etylu i etanolu na kolumnie rektyfikacyjnej a następnie odprowadza do instalacji ściekowej. Tak realizowany proces ma wiele niedogodności, z których do najważniejszych należą: długi czas operacji suszenia, duża ilość zużywanego roztworu chlorku wapnia na jednostkę produktu, duży zrzut roztworu chlorku wapnia do instalacji ściekowej, który podnosi stężenie jonów chlorkowych i wapniowych w wodach ściekowych. Jest to jeden z głównych problemów uniemożliwiających intensyfikację produkcji według tej metody.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu osuszania octanu etylu przy użyciu zmniejszonej ilości stałego chlorku wapnia a tym samym zmniejszenie ilości kłopotliwych do zagospodarowania ścieków.

Istota wynalazku polega na osuszaniu octanu etylu przy użyciu roztworu wodnego chlorku wapnia o stężeniu 10—55% wagowych, korzystnie 20—40% wagowych, który wprowadza się do kondensatora kolumny estryfikacyjnej, w takiej ilości aby stosunek wagowy strumienia roztworu do strumienia oparów heteroazeotropu wynosił od 1:4 do 1:1, a następnie wykondensowaną i ochłodzoną mieszaninę rozdziela się w rozdzielaczu fazowym, z którego warstwę organiczną zawierającą 1,5 do 2,5% wagowych wody zwraca się na szczyt ko-

lumnym estryfikacyjnej w ilości niezbędnej do wyprowadzenia wody poreakcyjnej w postaci heteroazeotropu ester-woda.

Pozostała część którą stanowi produkt syntezy, kierowana jest do oczyszczania w znany sposób. Warstwa wodna z rozdzielacza fazowego stanowiąca roztwór chlorku wapnia rozcieńczony wodą reakcyjną jest kierowana do zateżniania przez oddestylowanie wody w sposób ciągły lub periodyczny, a zateżniony roztwór do stężenia chlorku wapnia 50–65% wagowych jest kierowany, po uprzednim ochłodzeniu i rozcieńczeniu do stężenia żadanego, do kondensatora, a oddestylowana w kolumnie destylacyjnej woda, bez octanu etylu w formie czystej jest kierowana do zagospodarowania lub instalacji ściekowej. W trakcie badań tego zagadnienia określano zależność stężenia wody w octanie etylu w obecności roztworu wodnego chlorku wapnia i stwierdzono, że maksymalny spadek stężenia wody w octanie etylu występuje w początkowym etapie suszenia dla roztworów chlorku wapnia gdzie zawartość wody jest większa niż w sześciowodnym hydracie, które w normalnych warunkach są ciekłe i można je zawrócić bezpośrednio do kondensatora oparów heteroazeotropu octan etylu-woda, bez obawy zatkania przewodów przez wykrystalizowany chlorek wapnia.

W kondensatorze po wykropleniu oparów następuje rozwarstwienie roztworu przy czym w obecności chlorku wapnia ustala się nowe stężenie wody zbliżone do równowagowego stężenia dla danego roztworu chlorku wapnia. Jest ono zawsze niższe niż stężenie wynikające z rozpuszczalności wody w octanie etylu, a jego spadek jest tym większy im wyższe jest stężenie roztworu chlorku wapnia dozowanego do kondensatora.

Dozowanie roztworu chlorku wapnia do kondensujących oparów ma korzystny wpływ na proces estryfikacji, gdyż dzięki wymieszaniu roztworu chlorku wapnia z kondensującym heteroazeotropem octan-etylu woda następuje prawie natychmiastowe rozwarstwienie się warst w rozdzielaczu fazowym bez tworzenia się emulsji. Pozwala to na stosowanie rozdzielaczy o małej objętości, oraz zapobiega wypadaniu wody w następnych aparatach.

Dodatek zimnego roztworu do kondensujących oparów powoduje zwiększenie wydajności kondensatora dzięki bezprzeponowemu chłodzeniu roztworem chlorku wapnia. Zmniejsza to zużycie wody chłodzącej.

W procesie estryfikacji na szczycie kolumny estryfikacyjnej zawracany jest rozwarstwiony octan etylu w celu wyprowadzenia wody poreakcyjnej ze środowiska reakcji. Obniżenie zawartości wody w mokrym octanie etylu powoduje zmniejszenie ilości wody zawracanej z orosieniem, a tym samym zmniejszeniu ulega ilość zawracanego orosienia. W wyniku tego proporcjonalnie zmniejsza się obciążenie kolumny oparami. O to zmniejszenie obciążenia wzrasta więc wydajność kolumny estryfikacyjnej w stosunku do procesu realizowanego bez osuszania roztworem chlorku wapnia.

Obecność roztworu chlorku wapnia dozowanego do kondensatora powoduje spadek stężenia wody w octanie do 1,0–2,5% wagowych, co wy-

maga jednak dalszego osuszania przez dodawanie porcjami stałego chlorku wapnia, jednak ilość tych osuszeń spada z 5–6 do 2–3, czyli ulega zmniejszeniu o 50–60% zużycie świeżego stałego chlorku wapnia. Skraca się także czas operacji suszenia, pozwalając na zwiększenie wydajności procesu.

Roztwór chlorku wapnia z rozdzielacza rozcieńczony wodą poreakcyjną jest poddawany zateżnianiu w drugiej kolumnie ze szczytu której odbiera się octan etylu, nasycający roztwór i czystą wodę, którą odprowadza się do ścieków. Zateżniony roztwór maksymalnie do stężenia 55% wagowych zawraca się do osuszania w kondensatorze i rozdzielacza.

Sposób osuszania octanu etylu metodą według wynalazku przedstawiony jest w przykładzie wykonania na rysunku i realizowany jest następująco: Do kuba kolumny gdzie przebiega proces estryfikacji dozowane są surowce tj. kwas octowy i alkohol etylowy. Ze szczytu kolumny 1 odprowadzany jest heteroazeotrop octan etylu-woda o zawartości wody około 8% wagowych i kierowany jest do kondensatora 2, do którego doprowadzany jest także roztwór chlorku wapnia o stężeniu 10–55% wagowych optymalnie 20–40% wagowych, przy czym stosunek ilości heteroazeotropu do ilości roztworu wynosi 4:1 do 1:1 optymalnie 3:1 do 2:1. W kondensatorze 2 następuje wykondensowanie oparów i wymieszanie roztworów oraz ich ochłodzenie do temperatury 25–30°C oraz ustalenie się stężenia wody w octanie etylu.

Dwufazowa mieszanina z kondensatora 2 spływa do rozdzielacza 3 gdzie następuje rozwarstwienie roztworu bez powstawania emulsji. Warstwa górna zawierająca octan etylu z zawartością wody 2,5–1,0% wagowych spływa do zbiornika stokażowego 4, z którego octan jest podawany jako orosienie w ilości niezbędnej do wyprowadzenia wody poreakcyjnej, a reszta jest odprowadzana jako produkt syntezy do końcowego osuszania. Warstwa dolna z rozdzielacza 3 stanowiąca roztwór wodny chlorku wapnia rozcieńczona wodą poreakcyjną wyprowadzana z heteroazeotropem, jest kierowana do kuba kolumny 6. Spadek stężenia roztworu w wyniku rozcieńczenia wynosi 2–6% wagowych.

W kubie kolumny 6 następuje odparowanie octanu nasycającego roztwór, oraz wody która po wykondensowaniu w kondensatorze jako czysta może być odprowadzana do instalacji ściekowej. Zateżniony roztwór chlorku wapnia maksymalnie do 55% wagowych jest kierowany do zbiornika stokażowego 5, a z niego po ochłodzeniu podawany do kondensatora 2.

Opisany wyżej sposób osuszania ilustrują następujące przykłady:

Przykład I. Do kuba kolumny 1 wprowadza się mieszaninę o składzie:

kwasy octowy	— 54,84% wagowych
alkohol etylowy	— 39,64% wagowych
alkohol metylowy	— 1,67% wagowych
woda	— 3,85% wagowych

która przereagowuje z wytworzeniem octanu etylu, octanu metylu i wody. Ze szczytu kolumny odprowadzane są opary do kondensatora o składzie:

octan etylu — 86,77% wagowych
 octan metylu — 4,36% wagowych
 alkohol etylowy — 0,33% wagowych
 woda — 8,54% wagowych

w ilości 500 g/h. Do kondensatora wprowadza się 5
 roztwór chlorku wapnia o stężeniu 20% wagowych
 w ilości 200 g/h co daje stosunek przepływu opa-
 rów do roztworu 2,5:1.

Mieszanina z kondensatora spływa do rozdzielacza
 gdzie następuje rozdział faz. Z rozdzielacza 10
 odpływa warstwa górna o składzie:

octan etylu — 92,89% wagowych
 octan metylu — 4,62% wagowych
 alkohol etylowy — 0,29% wagowych
 woda — 2,20% wagowych

Spadek stężenia wody w stosunku do stężenia 15
 wody w tej warstwie w procesie realizowanym bez
 dozowania roztworu chlorku wapnia wynosi 1,80%
 wagowych. Roztwór ten jest zawracany na szczyt
 kolumny jako oroszenie w ilości 245 g/h tj.
 o 130 g/h mniej niż w procesie realizowanym bez 20
 dozowania roztworu chlorku wapnia. Wyliczony

wania roztworu chlorku wapnia do kondensatora.

Następne przykłady odnoszą się do warunków
 estryfikacji jak w przykładzie I, zmieniając ilość
 dozowanego do kondensatora roztworu chlorku
 wapnia oraz jego stężenie.

Wyniki przedstawiono w załączonej tablicy I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób osuszania octanu etylu przy użyciu
 chlorku wapnia, znamienny tym, że do kondensa-
 tora kolumny estryfikacyjnej wprowadza się razem
 z oparami roztwór wodny chlorku wapnia o stę-
 żeniu 10–55% wagowych, korzystnie 20–40%
 wagowych, w takiej ilości aby stosunek wagowy
 strumienia roztworu do strumienia oparów hete-
 roazeotropu wynosił od 1:4 do 1:1, korzystnie 1:3
 do 1:2, a następnie wykondensowaną i ochłodzoną
 mieszaninę rozdziela się w rozdzielaczu fazowym,
 z którego warstwę organiczną zawierającą 1,5 do
 2,5% wagowych wody zawraca się na szczyt ko-
 lumnę estryfikacyjnej w ilości niezbędnej do wy-

Przykład nr	2	3	4	5	6	7
Stężenie dozowanego roztworu chlorku wapnia w % wagowych.	30	40	50	30	30	10
Stosunek ilości heteroazeotropu do ilości roztworu dozowanego do kondensatora	2,5:1	2,5:1	2,5:1	4,0:1	1:1	2,5:1
Stężenie wody w warstwie organicznej w rozdzielaczu nr 3 w % wagowych	1,8	1,5	1,0	2,0	1,6	2,6
Spadek stężenia wody w stosunku do próby bez dozowania roztworu chlorku wapnia w %	2,2	2,5	3,0	2,0	2,4	1,4
Stopień usunięcia wody w stosunku do próby bez dozowania roztworu chlorku wapnia w %	55	63	75	50	60	35
Wzrost wydajności kolumny estryfikacyjnej	39	44	51,5	36	42	20

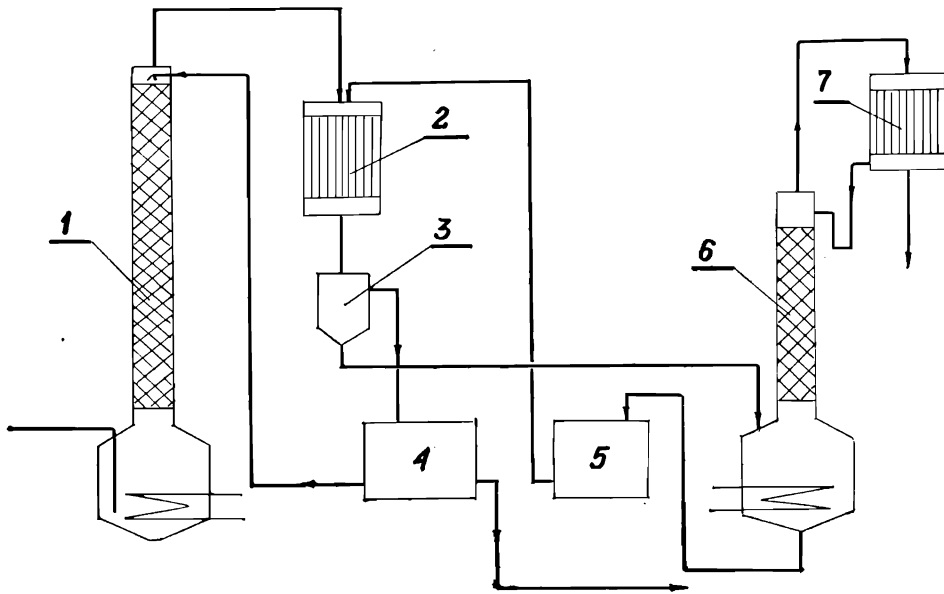
wzrost wydajności procesu estryfikacji wynosi 26%.

Warstwę wodną z rozdzielacza o składzie:

chlorek wapnia — 17,0% wagowych 55
 woda — 80,0% wagowych
 octan etylu — 3,0% wagowych

podaje się zateżaniu na kolumnie do stężenia 55%
 wagowych. Zateżony roztwór o temperaturze 137°C
 zbiera się w zbiorniku i po ochłodzeniu do tem-
 peratury 20°C i uregulowaniu stężenia roztworem
 rozcieńczonym, zawraca pompą do kondensatora.
 W opisanym przykładzie wydzielilo się 45,0% wo-
 dy w stosunku do octanu otrzymanego bez dozo- 65

prowadzenia wody poreakcyjnej w postaci hete-
 roazeotropu ester-woda, a resztę stanowi produkt
 syntezy który kierowany jest do oczyszczania
 w znany sposób, zaś warstwa wodna z rozdzielacza
 fazowego stanowiąca roztwór chlorku wapnia roz-
 cieńczony wodą reakcyjną jest kierowana do za-
 teżania przez oddestylowanie wody w sposób
 ciągły lub periodyczny, a zateżony roztwór do stę-
 żenia chlorku wapnia 50–65% wagowych jest kie-
 rowany po uprzednim ochłodzeniu i rozcieńczeniu
 do stężenia żadanego, do kondensatora a oddesty-
 lowana w kolumnie destylacyjnej woda po rege-
 neracji octanu etylu w formie czystej jest kierowana
 do zagospodarowania lub instalacji ściekowej.



LDA - Zakład 2, Typo - zam. 303/78 - 110 egz.

Cena zł 45.—