



Opublikowano dnia 20 maja 1955 r.

C07c 51/54



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 35652

Kl. 12 o, 11

Les Usines de Melle

Melle, Deux Sèvres, Francja

Ciągły sposób wytwarzania bezwodników alifatycznych

Udzielono patentu z mocą od dnia 31 maja 1950 r.

Pierwszeństwo: 15 lipca 1949 r. (Francja)

Wynalazek dotyczy ciągłego sposobu wytwarzania niższych bezwodników alifatycznych przez bezpośrednie utlenianie odpowiadających im aldehydów w środowisku ciekłej kąpeli, stanowiącej mieszaninę aldehydu, odpowiadającego mu kwasu, bezwodnika identycznego z bezwodnikiem wytwarzanym, substancji pomocniczej nazywanej rozcieńczalnikiem oraz katalizatorów w postaci soli, przy czym utlenianie przeprowadza się za pomocą powietrza lub gazu zawierającego tlen, wdmuchiwanym do kąpeli.

Celem wynalazku jest przekształcenie aldehydu na bezwodnik z dużą wydajnością tak, aby nie następowało przy tym w stopniu godnym uwagi wiązanie wody przez wytworzony bezwodnik i nie zachodziła potrzeba doprowadzania w sposób ciągły rozcieńczalnika lub bezwodnika do kąpeli utleniającej.

Według wynalazku stosuje się rozcieńczalniki wrzące w temperaturze wyższej niż 200° C, które

są chemicznie obojętne w temperaturach wytwarzania bezwodników, ciekłe w tych temperaturach, nie rozpuszczające wody i same w niej nierozpuszczalne, a mieszają się we wszelkich stosunkach z wytwarzanym bezwodnikiem oraz odpowiadającym mu kwasem, tworząc mieszaniny zdolne do rozpuszczenia soli katalitycznych w ilościach zwykle stosowanych.

Rozcieńczalniki te ułatwiają odparowywanie z kąpeli reakcyjnej wody, w miarę jej tworzenia się, przy przechodzeniu przez kąpiel strumienia gazu utleniającego, przy czym same nie utleniają się dzięki wysokiej temperaturze wrzenia.

Ilość rozcieńczalnika lub mieszaniny rozcieńczalników, odpowiadających wyżej podanym warunkom, wynosi najkorzystniej 75—90% całkowitej wagi kąpeli reakcyjnej.

Temperatura wrzenia rozpuszczalnika nie posiada górnej granicy pod warunkiem, aby rozcieńczalnik w temperaturze reakcji był ciekły,

a jego lepkość nie była zbyt duża, co utrudniałoby ściśle zetknięcie między cieczą a gazem.

Stwierdzono, że spośród substancji odpowiadających wyżej wymienionym warunkom zwłaszcza nadają się estry wytworzone z kwasu mineralnego, z kwasu karboksylowego alifatycznego lub aromatycznego, jedno- lub dwuzasadowego oraz z alkoholu, wieloalkoholu lub fenolu.

Reakcję utleniania przeprowadza się w temperaturach 40—100°C, zależnie od rodzaju wytwarzanego bezwodnika, np. w przypadku wytwarzania bezwodnika masłowego stosuje się wyższą temperaturę, niż w przypadku wytwarzania bezwodnika octowego.

Jako katalizatory stosuje się najkorzystniej sole metali, zwłaszcza sole metali wielowartościowych, np. kobaltu, niklu, miedzi lub wanadu, oraz kwasu odpowiadającego bezwodnikowi wytwarzanemu, przy czym sole te stosuje się pojedynczo lub w mieszaninie w ilościach 0,1—1%, najkorzystniej 0,2—0,4% w stosunku do wagi kąpeli.

Jako gaz utleniający stosuje się powietrze lub tlen zmieszany z gazem obojętnym. Według jednej z odmian wykonywania wynalazku część gazów po przejściu przez kąpiel i po oziębieniu ponownie wprowadza się do kąpeli po zmieszaniu ze świeżym gazem utleniającym.

Stwierdzono, że w gazach wprowadzanych do urządzenia utleniającego ciśnienie cząstkowe tlenu powinno być możliwie mniejsze niż 76 mm słupa rtęci, najkorzystniej zawarte między 23 mm a 60 mm Hg, co przy pracy pod ciśnieniem atmosferycznym odpowiada zawartości tlenu mniejszej niż 10%, najkorzystniej 3—8%. Unika się w ten sposób tworzenia się nadtlenu, np. kwasu nadoctowego, przez co zmniejsza się niebezpieczeństwo wybuchu. Poza tym osiąga się większe wydajności, gdyż przy powolniejszym utlenianiu tworzy się mniej produktów ubocznych, powstających w wyniku rozkładu nietrwałych nadtlenu lub bezpośredniego utleniania materiałów wyjściowych.

Stwierdzono również, że jest rzeczą korzystną utrzymywanie w kąpeli utleniającej stężenia aldehydu mniejszego niż 5%, jednakże nie mniejszego niż 0,3%. W praktyce stężenie aldehydu utrzymuje się w granicach 1—2% w stosunku do wagi kąpeli.

Gaz i pary uchodzące z kąpeli najkorzystniej oziębia się do temperatury nie przekraczającej 15°C, przy czym pozostający gaz zawraca się do urządzenia utleniającego. Ilość gazu w obie-

gu wynosi zwykle 1—3 m³ na jeden litr kąpeli, najkorzystniej 1,8—2,5 m³/l na godzinę.

Reakcję utleniania przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym, lecz można ją przeprowadzać także pod ciśnieniem wyższym lub niższym od ciśnienia atmosferycznego.

Do wykonywania sposobu według wynalazku stosuje się np. urządzenie przedstawione schematycznie na rysunku.

Do zbiornika cylindrycznego 1, zaopatrzonego w narząd do rozpraszania gazu w cieczy, np. w płytkę porowatą, wprowadza się przewodem 2 aldehyd przeznaczony do utleniania, np. etanal. Ciepło reakcji odprowadza się w dowolny sposób, np. za pomocą chłodnicy wewnętrznej 4, przez którą przeprowadza się w obiegu zamkniętym za pomocą pompy 3 część kąpeli utleniającej. Przewodem 26 wprowadza się do zbiornika 1 rozcieńczalnik i katalizatory.

Gazy utleniające dochodzą przewodem 13 i po oddaniu części tlenu, zużywającego się w reakcji utleniania, uchodzą przewodem 5, unosząc produkty reakcji, a więc bezwodnik, kwas i wodę, jak też część etanalu, który nie uległ utlenieniu. Gazy te przechodzą kolejno przez dwie chłodnice 6 i 7, chłodzone wodą i solanką. Większa część par ulega skropleniu i oddziela się od pozostałych gazów w rozdzielaczu 8. Oddzieloną cieć spuszcza się przewodem 9 i rozdziela na cztery składniki, np. w urządzeniu opisanym w patencie francuskim nr 778748, a nie przedstawionym na rysunku.

Po oddzieleniu cieczy gazy uchodzą z rozdzielacza 8 przewodem 10 i zostają podzielone na dwie części. Większa część przechodzi przewodem 11 do wentylatora 12, który kieruje ją przewodem 13 do zbiornika 1.

Drugą część, przeznaczoną do usunięcia w celu wyeliminowania azotu wprowadzanego razem z tlenem i zachowania właściwego stosunku tlenu w mieszaninie obiegowej, prowadzi się przewodem 14 do kolumny przemylającej 15, zraszanej w górnej części rozpuszczalnikiem identycznym z rozcieńczalnikiem użytym do napełniania zbiornika 1. Rozpuszczalnik ten wylapuje etanal, kwas i bezwodnik, które ewentualnie są jeszcze zawarte w gazach po skraplaniu, po czym gazy całkowicie uwolnione od par uchodzą do atmosfery przewodem 16. Ciecz przemylającą po wyjściu z kolumny kieruje się do wymiennika ciepła 18, następnie do ogrzewacza 19 i wreszcie do kolumny 20. U spodu tej kolumny 20 przewodem 21 wprowadza się świeże powietrze, przeznaczone do podtrzymywania stężenia tlenu w obie-

gowej mieszaninie gazowej. Powietrze to nasycy się produktami, które wyłapał rozpuszczalnik w kolumnie 15 i zostaje wprowadzone przewodem 22 do obiegu gazów utleniających, najkorzystniej do przewodu 11.

Rozcieńczalnik, uwolniony od produktów rozpuszczonych w kolumnie 15 wychodzi u dołu kolumny 20 przewodem 23 i za pomocą pompy 24 zostaje skierowany do wymiennika ciepła 18, w którym oddaje swoje ciepło rozpuszczalnikowi dopływającemu do kolumny 20. Następnie przechodzi przez oziębiacz 25, w którym zostaje ochłodzony do temperatury odpowiedniej do procesu przemysłu, i przewodem 17 przepływa do kolumny przemysłu 15.

Przykład I. Do zbiornika reakcyjnego wprowadza się

80 kg benzoesu butylu

16 kg bezwodnika octowego

4 kg kwasu octowego, w którym rozpuszczono 500 g octanu kobaltu, 100 g octanu miedzi i 50 g aldehydu octowego

Mieszaninę powyższą ogrzewa się do temperatury 55° C, po czym wprowadza się do niej strumień powietrza w ilości 25 m³/godz. Z chwilą rozpoczęcia reakcji utleniania, która powoduje wzrost temperatury kąpeli, należy ją chłodzić utrzymując temperaturę 55° C i wprowadzając aldehyd octowy w ilości 25 kg/godz. Oziębianie uskutecznia się gazem obiegowym ochłodzonym do temperatury 5° C, z którego oddziela się pary skroplone, w ilości 125m³/godz.

W stanie równowagi stężenie tlenu w gazie dochodzącym do kąpeli ustala się na 7%. Stężenie produktów zawartych w kąpeli ustala się takie jak w kąpeli wyjściowej. Ciecz skroplona, otrzymywana przez oziębianie gazów uchodzących ze zbiornika reakcyjnego, składa się wówczas z:

bezwodnika octowego	56%
kwasu	22,2%
wody	10%
aldehydu octowego	11,8%

Skład ten odpowiada wydajności przemiany na bezwodnik wynoszącej 75% w stosunku do aldehydu utlenionego. Aldehyd utleniony stanowi 84% aldehydu wziętego do reakcji.

Przykład II. Kąpiel reakcyjna po osiągnięciu równowagi składa się z

78 kg ftalanu metylu (dwuorto)
20 kg bezwodnika octowego
2 kg kwasu octowego

200 g octanu kobaltu

20 g octanu srebra

Temperatura kąpeli 55° C

Przepływ powietrza świeżego 20 m³/godz

Przepływ gazu w obiegu 145 m³/godz

Stężenie tlenu 8%

Ciecz skroplona w temperaturze +5° C zawiera

bezwodnika 57%

kwasu 20%

wody 10,2%

aldehydu octowego 12,8%

Wydajność bezwodnika 77%.

Przykład III. Kąpiel reakcyjna po osiągnięciu równowagi składa się z

84 kg ftalanu butylu (dwuorto)

18 kg bezwodnika octowego

2 kg kwasu octowego

1 kg aldehydu octowego

50 g octanu kobaltu

500 g octanu miedzi

Temperatura kąpeli 50° C

Przepływ powietrza świeżego 10 m³/godz

Przepływ gazu w obiegu 160 m³/godz

Stężenie tlenu 7,5%

Ciecz skroplona w temperaturze +5° C zawiera

bezwodnika 54,8%

kwasu 17,5%

wody 9,7%

aldehydu octowego 18%

Wydajność bezwodnika 78,6%

Przykład IV. Kąpiel reakcyjna po osiągnięciu równowagi składa się z

80 kg benzoesu allylu

17 kg bezwodnika octowego

4 kg kwasu octowego

1,5 kg aldehydu octowego

100 g octanu kobaltu

100 g octanu miedzi

20 g octanu srebra

Temperatura kąpeli 53° C

Przepływ powietrza świeżego 20 m³/godz

Przepływ gazu w obiegu 180 m³/godz

Stężenie tlenu 6%.

Ciecz skroplona w temperaturze +10° C zawiera

bezwodnika 64%

kwasu 16,2%

wody 11,5%

aldehydu octowego 8,3%

Wydajność bezwodnika 82,5%

Przemiana aldehydu octowego 89%.

Przykład V. Kąpiel reakcyjna po osiągnięciu równowagi składa się z

85 kg benzoesanu amylu
12 kg bezwodnika octowego
2 kg kwasu octowego
1 kg aldehydu octowego
100 g octanu kobaltu
200 g octanu miedzi

Temperatura kąpeli 54° C

Przepływ powietrza świeżego 15 m³/godz

Przepływ gazu w obiegu 235 m³/godz

Stężenie tlenu 5%

Wydajność bezwodnika 88%

Przemiana aldehydu 80%.

Przykład VI. Kąpiel reakcyjna po osiągnięciu równowagi składa się z

75 kg jablczanu dwubutyłowego
23 kg bezwodnika octowego
1 kg kwasu octowego
1 kg aldehydu octowego
100 g octanu kobaltu
50 g octanu miedzi

Temperatura kąpeli 52° C

Przepływ powietrza świeżego 50 m³/godz prze-
liczone na ciśnienie atmosferyczne

Ciśnienie 250 mm słupa rtęci

Wydajność bezwodnika 80%

Ciśnienie cząstkowe tlenu 53 mm słupa rtęci

Przemiana aldehydu 40%.

Przykład VII. Kąpiel reakcyjna po osiągnięciu równowagi składa się z

85 kg stearynianu butylu
13 kg bezwodnika octowego
1 kg kwasu octowego
1 kg aldehydu octowego
80 g octanu kobaltu
150 g octanu miedzi
20 g octanu srebra

Temperatura kąpeli 53° C

Ciśnienie 1 kg ponad ciśnienie atmosferyczne
Przepływ powietrza świeżego 20 m³/godz
przeliczone na ciśnienie atmosferyczne

Przepływ gazu w obiegu 240 m³/godz pod
ciśnieniem 1 kg

Stężenie tlenu 3%

Wydajność bezwodnika 79%

Przemiana aldehydu 95%.

Przykład VIII. Kąpiel reakcyjna po osiągnięciu równowagi składa się z

75 kg trójmaślanu gliceryny
22 kg bezwodnika octowego
1,5 kg kwasu octowego
1,5 kg aldehydu octowego
120 g octanu kobaltu
100 g octanu miedzi

Temperatura kąpeli 50° C

Przepływ powietrza świeżego 25 m³/godz

Przepływ gazu w obiegu 225 m³/godz

Stężenie tlenu 6%

Wydajność bezwodnika 85%.

Przykład IX. Kąpiel reakcyjna po osiągnięciu równowagi składa się z

80 kg fosforanu trójbutylowego
17 kg bezwodnika octowego
2 kg kwasu octowego
1 kg aldehydu octowego
50 g octanu srebra
100 g octanu niklu
100 g octanu miedzi

Temperatura kąpeli 55° C

Przepływ powietrza świeżego 20 m³/godz

Przepływ gazu w obiegu 240 m³/godz

Stężenie tlenu 4%

Wydajność bezwodnika 90%.

Przykład X. Kąpiel reakcyjna po osiągnięciu równowagi ma skład taki jak w przykładzie III z tym, że zamiast ftalanu butylu użyto mieszaniny równych części benzoesanu o-tolylu i boranu trójbutylowego.

Stężenie tlenu 9%

Wydajność bezwodnika 75%.

Przykłady XI i XII. Tak jak w przykładzie IV z tym, że zamiast benzoesanu allylu użyto benzoesanu czterohydrofurfurylu oraz octanu cytronelylu. Wyniki te same.

Przykłady XIII i XIV. Tak jak w przykładzie IX z tym, że zamiast fosforanu trójbutylowego użyto octanu etylofenolu oraz dwubromomalonianu dwuetyłowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania bezwodników alifatycznych przez bezpośrednie utlenianie odpowiadających im aldehydów za pomocą gazu zawierającego tlen, znamienny tym, że utle-

- nianie przeprowadza się w kąpeli, która posiada temperaturę 40—100° C i składa się z aldehydu, odpowiadającego mu kwasu, bezwodnika identycznego z bezwodnikiem wytwarzanym, katalizatorów w postaci soli oraz z rozcieńczalnika lub mieszaniny rozcieńczalników, przy czym rozcieńczalniki te stanowią 75—90% wagowych kąpeli reakcyjnej, posiadają temperaturę wrzenia wyższą niż 200° C, są chemicznie obojętne w temperaturach wytwarzania bezwodników, w temperaturach tych są ciekłe, nie rozpuszczają wody i same są w niej nierozpuszczalne, a rozpuszczają się we wszelkich stosunkach z wytwarzanym bezwodnikiem oraz odpowiadającym mu kwasem, tworząc mieszaniny zdolne do rozpuszczania soli katalitycznych w ilościach zwykle stosowanych.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozcieńczalniki stosuje się estry kwasów mineralnych lub organicznych karboksylowych, jedno- lub dwuzasadowych.
 3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że jako rozcieńczalniki stosuje się estry alkoholi, wieloalkoholi lub fenoli.
 4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że utlenianie przeprowadza się za pomocą gazu, w którym ciśnienie cząstkowe tlenu jest niższe, niż 76 mm słupa rtęci, najkorzystniej zawarte między 23 mm a 60 mm Hg, przy czym gaz ten najlepiej stosuje się w ilości 1—3 m³ na litr kąpeli na godzinę.
 5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że stężenie aldehydu w kąpeli utrzymuje się mniejsze niż 5%, lecz co najmniej równe 0,3% wagowych kąpeli.
 6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że gazy i pary, uchodzące z kąpeli zasilanej w sposób ciągły aldehydem, poddaje się oziębieniu do temperatury nie przekraczającej znacznie 15° C, po czym część gazu, pozostającego po skropleniu par, kieruje się bezpośrednio do kąpeli, a resztę gazu poddaje się przemylaniu rozpuszczalnikiem identycznym z rozcieńczalnikiem stosowanym w kąpeli utleniającej, a to w celu odzyskania etanalu, kwasu octowego i bezwodnika, zawartych ewentualnie w gazie.
 7. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że rozpuszczalnik prowadzi się w obiegu zamkniętym, który oprócz strefy przemylania zawiera strefę odzyskiwania, w której rozpuszczalnik uwalnia się za pomocą strumienia świeżego gazu kierowanego do kąpeli utleniającej od produktów rozpuszczonych w strefie przemylania.
 8. Sposób według zastrz. 6 i 7, znamieny tym, że proces przemylania uskutecznia się za pomocą zimnego rozpuszczalnika, a proces odzyskiwania — za pomocą gorącego rozpuszczalnika.

Les Usines de Melle

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych.

