



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 9409.

Kl. 12 o 7.

Holzverkohlungs-Industrie A. G.
(Konstancja, Niemcy).

Sposób użytkowania alkoholu etylowego.

Zgłoszono 7 stycznia 1928 r.

Udzielono 22 września 1928 r.

Pierwszeństwo: 4 listopada 1927 r. (Węgry).

Wynalazek dotyczy użytkowania alkoholu etylowego przez przeprowadzenie go w aldehyd octowy i dalsze produkty, szczególnie produkty utleniania i kondensacji aldehydu octowego.

Wiadomo, że alkohol etylowy w postaci pary prowadzony nad katalizatorami rozpada się na aldehyd octowy i wodór. Jednakże do otrzymywania aldehydu octowego i dalszych produktów reakcja ta nie nadaje się, ponieważ skutkiem stanu równowagi, zachodzącej między trzema substancjami: alkoholem etylowym, aldehydem octowym i wodorem, odwodnienie alkoholu etylowego nie może być całkowite. Dlatego też usiłowano tworzący się przy powyższej reakcji wodór spalać na wodę przy użyciu mieszaniny powietrza

z parami alkoholu, a utworzony aldehyd wyosabniać przez wymywanie wodą gazów reakcyjnych.

Sposób ten jednakże ma tę wadę, że otrzymany wodny roztwór aldehydu przeważnie nie nadaje się bezpośrednio do dalszego użytku, lecz wymaga uprzedniej obróbki, szczególnie destylacji, co powoduje użycie pary oraz stratę materiału przy przerabianiu go na bezwodny aldehyd octowy. Również przy dalszej bezpośrednio przeróbce bez pochłaniania aldehydu przez wodę, para wodna, utworzona przez utlenienie wodoru na substancji stykowej, wywiera wpływ szkodliwy. Okazało się np., że przez utlenienie surowej mieszaniny aldehydu octowego i wody otrzymuje się zaledwie 85% kwasu octowego. Dalej

zauważono również, że w zależności od warunków procesu pewne ilości niezmiennego alkoholu odchodzą razem z aldehydem octowym, skutkiem czego, np. przy dalszej przeróbce na kwas octowy, powstaje możliwość tworzenia się octanu etylowego. Oprócz tego pewne ilości alkoholu, np. 5% i więcej, pod wpływem substancji stykowej przetwarzają się na kwas octowy, dalsze ilości tego kwasu tworzą się przez działanie tlenu powietrza na świeżo utworzony aldehyd, przyczem kwas octowy otrzymuje się w postaci bardzo rozcieńczonej (około 1%), niezdatnej do użytku.

Zgodnie z wynalazkiem mieszaninę alkoholu etylowego z gazami, zawierającymi tlen, przeprowadza się katalitycznie w aldehyd octowy, następnie gazy reakcyjne, uchodzące z komory kontaktowej, zapomocą silnego oziębiania możliwie dokładnie uwalnia się od wody, poczem w celu wyciągnięcia aldehydu octowego traktuje się je bezwodniami lub zawierającymi mało wody rozpuszczalnikami. Skroplina wodna zawiera wtedy jednocześnie niezmienny alkohol oraz utworzony kwas octowy tak, iż przy dalszej przeróbce gazów otrzymuje się roztwór czystego aldehydu w użytym rozpuszczalniku organicznym. Utrzymaną oziębioną wodną skroplinę można z korzyścią użyć do jeszcze jednego przemycia gazów reakcyjnych, co pozwala uniknąć niedogodności skraplania cząstkowego, jak również pozwala praktycznie całkowicie usunąć z mieszaniny niezmienny alkohol etylowy. Stosunkowo niewielką ilość aldehydu octowego, przechodzącą przytem do skropliny wodnej można, np. zapomocą destylacji, otrzymać w postaci aldehydu bezwodnego.

W celu użytkowania odpadającego tu kwasu octowego skroplinę zawierającą alkohol, wodę i kwas octowy, przed przereobieniem jej na stężony alkohol, zadaje się np. niewielką ilością kwasu mineralnego.

Otrzymuje się wtedy kwas octowy prawie ilościowo przetworzony na octan etylowy, przechodzący przy destylacji jako przedgon przed alkoholem, który po odzyskaniu można stosować ponownie do wytwarzania nowych ilości aldehydu octowego.

Jako rozpuszczalniki stosuje się celowo takie substancje, które umożliwiają obróbkę, a nawet współdziałają przy obróbce aldehydu. Jeśli aldehyd octowy ma się np. przeprowadzić ostatecznie w produkty kondensacji, jak aldol, paraldehyd i t. p. związki, to jako rozpuszczalniki stosuje się żądane produkty końcowe, a więc np. aldol lub paraldehyd. Przy przeprowadzeniu aldehydu w kwas octowy, ten ostatni w postaci stężonej lub bezwodnej stosuje się jako rozpuszczalnik. Przy otrzymywaniu acetalu, jako rozpuszczalnik stosuje się odpowiedni alkohol, a więc przy otrzymywaniu np. acetalu dwuetylowego — alkohol etylowy, przyczem otrzymuje się roztwory aldehydu octowego, które po dodaniu niewielkiej ilości kwasu mineralnego po destylacji dają ilościowo żądany acetal.

Wynalazek niniejszy ma tę zaletę, że przy doskonałych wydajnościach aldehydu octowego również i dalsza jego przeróbka na produkty kondensacji i utlenienia przebiega z dobrą wydajnością i bez szkodliwych wpływów i niedogodności, wymienionych na wstępie. Dalsza zaleta wynalazku polega na tem, że jako materiał wyjściowy przy otrzymywaniu aldehydu octowego można stosować mocno rozwodniony alkohol, co pociąga za sobą dalszą korzyść, a mianowicie możliwość zastosowania katalizatorów, które przy przeróbce wysokoprocentowego alkoholu skutkiem zbyt silnej reakcji powodowały procesy uboczne, jak np. rozkład z wydzielaniem produktów gazowych.

Jako katalizatory należy tu wymienić srebro w postaci dokładnie rozdrobnionej,

np. na azbeście, pumeksie lub t. p. materiałach lub też srebro platynowane.

Przykład I. Mieszaninę pary alkoholu i powietrza (na 1 litr 90% alkoholu około 1 m³ powietrza) prowadzi się nad stykiem z siatki srebrnej. Po podgrzewaniu reakcja przebiega dalej kosztem własnego ciepła. 80 do 85% alkoholu wchodzi w reakcję. Gazy reakcyjne prowadzi się przez dwie włączone szeregowo chłodnice i oziębia stopniowo do około 15°C. Skroplinę po zupełnym oziębieniu wprowadza się do wieży płótkowej, włączonej za drugą chłodnicą, skutkiem czego pary alkoholu zostają praktycznie całkowicie wypłukane z gazów reakcyjnych. Na litr przerobionego alkoholu (90%) otrzymuje się skroplinę, zawierającą około 270 g wody, 120 g alkoholu, 30 g kwasu octowego i około 80 g aldehydu octowego (co odpowiada 15% ogólnej wydajności aldehydu). Tę skroplinę, deprowadzając najlepiej strumieniem ciągłym, przerabia się w małej kolumnie, z górnej części której praktycznie bez straty uchodzi aldehyd octowy w postaci bezwodnej i po oziębieniu może być zebrany. Odpływającą u dołu wodnistą ciecz po dodaniu 3% kwasu siarkowego przerabia się dalej w drugiej kolumnie. Z tej kolumny z wyżej podanych ilości otrzymuje się 150 g skroplin, zawierających 96 g alkoholu i 42 g octanu etylowego. Aldehyd pozostały w gazach reakcyjnych (na litr przerobionego alkoholu — 450 g aldehydu) wymywa się praktycznie całkowicie w wieży płótkowej albo w dwóch takich wieżach, umieszczonych jedna za drugą i zraszanych aldołem, przyczem w razie potrzeby można zastosować także chłodnicę.

Otrzymany stężony roztwór aldehydu octowego w aldolu można bez dalszych zabiegów znanymi sposobami przerobić na aldol, np. zapomocą substancyj alkalicznych. Przytem z jednej strony korzystnem jest, że reakcja przebiega umiarkowanie dzięki obecności aldolu, jako środka rozcieńcza-

jącego, zaś z drugiej strony zapewniony jest gładki przebieg kondensacji skutkiem nieobecności kwasu octowego, zawartego zwykle w aldehydzie octowym, stykającym się z powietrzem, w tym zaś przypadku obecność tego kwasu jest wyłączona, ponieważ aldehyd wypłukuje się z gazów, niezawierających zupełnie tlenu.

Przykład II. Mieszaninę pary, otrzymanej z 70% alkoholu z powietrzem prowadzi się ponad stykiem, wymienionym w przykładzie I, przyczem pomimo obecności pary wodnej po podgrzaniu reakcja przebiega dalej samorzutnie. W reakcję wchodzi 80% i więcej alkoholu. Uchodzące gazy, jak w przykładzie I, poddaje się oziębianiu i skraplaniu. Z litra przerobionego alkoholu otrzymuje się skroplinę złożoną z 500 g wody, 100 g alkoholu, 25 g kwasu octowego i około 130 g aldehydu (co odpowiada 30% całkowitej wydajności aldehydu). Przy dalszej przeróbce skroplin według przykładu I otrzymuje się 35 g octanu etylowego. Aldehyd pozostały w gazach reakcyjnych (310 g na litr przerobionego alkoholu) wymywa się ilościowo około 98% kwasem octowym w dwóch wieżach przemysłowych, zaopatrzonych w urządzenie oziębiające wewnętrzne, poczem roztwór w znany sposób, np. przez traktowanie gazami, zawierającymi tlen, przerabia się na kwas octowy. Pomimo użycia alkoholu ze znaczną zawartością wody i tworzenia dalszych znacznych jej ilości przy przerabianiu alkoholu na aldehyd, sposób niniejszy daje ostatecznie wysoko stężony kwas octowy.

Przez stałe usuwanie niezmiennego alkoholu nie zachodzi obniżenie wydajności skutkiem tworzenia się octanu etylowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób zużytkowania alkoholu etylowego, znamieny tem, że mieszaninę al-

kochołu etylowego z gazami, zawierającymi tlen, katalitycznie przeprowadza się w aldehyd octowy, zaś gazy reakcyjne uchodzące z komory kontaktowej uwalnia się od wody zapomocą silnego ochłodzenia, poczem w celu odzyskania aldehydu octowego traktuje się je bezwodnemi lub zawierającymi mało wody rozpuszczalnikami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że przerabia się alkohol etylowy zawierający wodę, przyczem gazy reakcyjne przed potraktowaniem ich rozpuszczalnikami utworzonego aldehydu octowego poddaje się odwodnieniu zapomocą silnego oziębienia.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamien-ny tem, że alkohol etylowy, zawierający wodę, przerabia się z zastosowaniem substancyj kontaktowych, które przy przeróbce absolutnego lub wysoko stężonego alkoholu powodują szkodliwe reakcje uboczne.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-

mienny zastosowaniem rozpuszczalników zapewniających dalszą bezpośrednią przeróbkę aldehydu octowego, a nawet współdziałających przy tej przeróbce.

5. Sposób według zastrz. 1 do 4, znamien-ny tem, że jako rozpuszczalnik stosuje się substancje, na które aldehyd ma być dalej przerobiony.

6. Sposób według zastrz. 1 do 5, znamien-ny tem, że skroplinę, otrzymaną przez chłodzenie gazów reakcyjnych, stosuje się do przemywania gazów reakcyjnych przed obróbką ich rozpuszczalnikami.

7. Sposób według zastrz. od 1 do 6, znamien-ny tem, że kwas octowy skroplony łącznie z wodą i niezmienionym alkoholem zużytkowuje się, przerabiając go na octan etylowy.

Holzverkohlungs -

Industrie A. G.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,

rzecznik patentowy.

