

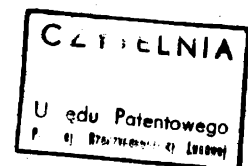
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

125 094



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.03.80 (P. 222483)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.09.81

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1985

Int. Cl.³

C07C 67/08

C07C 69/14

Twórcy wynalazku: Kazimierz Terelak, Ryszard Michalak, Włodzimierz Kotowski,
Zdzisław Szawłowski, Maria Majchrzak, Czesław Lato,
Wojciech Balcerowiak, Małgorzata Szybowska, Elżbieta Zaręba,
Tadeusz Wawrzyńczak

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle,
Zakłady Tworzyw Sztucznych „Boryszew-Erg”,
Sochaczew (Polska)

Sposób wytwarzania octanu etylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania octanu etylu przez estryfikację kwasu octowego spirytusem posiarczynowym zawierającym obok alkoholu etylowego alkohol metylowy, w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora, w kubicie kolumny rektyfikacyjnej, w warunkach całkowitego przereagowania alkoholu.

Estryfikacja kwasu octowego alkoholem etylowym jest procesem powszechnie znanym. Spośród wielu wariantów technologicznych na uwagę zasługuje proces opisany w opisie patentowym PRL nr 86972, polegający na wytwarzaniu octanu w kubicie kolumny rektyfikacyjnej i wyprowadzaniu go ze środowiska reakcji w formie heteroazeotropu z wodą, co osiąga się przez zastosowanie zawrotu części estru mokrego na środek kolumny. Metoda ta, jakkolwiek bardzo wydajna, wymaga stosowania surowego reżimu technologicznego i bardzo czystych surowców. Nie zdaje ona egzaminu w przypadku stosowania jako surowca spirytusu posiarczynowego, zawierającego alkohol metylowy, oraz kwas octowy zanieczyszczony aldehydami. Wytworzony drogą estryfikacji kwasu octowego alkoholem metylowym octan metylu powoduje wzrost stężenia wody w warstwie organicznej heteroazeotropu, a zatem i konieczność zwiększenia strumienia zwracanego estru, co prowadzi do zmniejszenia wydajności produkcyjnej octanu etylu. Ponadto, obecność octanu metylu w heteroazeotropie pogarsza warunki jego rozwarstwienia. Co więcej, ze względu na wahania zawartości metanolu w surowcu ilość wytworzonego octanu metylu zmienia się, a zatem zmieniają się także warunki rozwarstwienia heteroazeotropu. W konsekwencji zdarza się niecałkowite wyprowadzenie wody ze środowiska reakcji, a więc spadek szybkości procesu, a zatem i wydajności.

W skali przemysłowej drugim poważnym problemem jest kumulowanie się w kubicie kolumny zanieczyszczeń wprowadzanych z surowcami oraz produktów korozji, co powoduje wzrost temperatury w kubicie — estryfikatorze. Wzrost ten jest większy przy wyższych stężeniach nie wyprowadzonej wody, powodującej rozpuszczalność tych zanieczyszczeń.

W tych warunkach przy stałej rozdzielczości kolumny obserwuje się przechodzenie kwasu octowego do destylatu. Przy temperaturze w kubicie powyżej 120°C stężenie kwasu octowego w destylacie osiąga 0,5–1% wag., co obok strat surowca powoduje szereg trudności w następnych operacjach wydzielania octanu etylu.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu prowadzenia estryfikacji, aby przy zastosowaniu jako surowców spirytusu posiarczynowego o znacznych wahanach zawartości alkoholu metylowego oraz kwasu octowego zanieczyszczonego aldehydami i solami, możliwe było osiągnięcie stałej i wysokiej wydajności estru, zawierającego nie więcej niż 0,05% wag. kwasu octowego.

Istotą wynalazku jest zastosowanie, w sposobie wytwarzania octanu etylu drogą estryfikacji kwasu octowego spirytusem posiarczynowym zawierającym obok alkoholu etylowego alkohol metylowy, przy prowadzeniu estryfikacji w kubic kolumny rektyfikacyjnej w warunkach maksymalnego przereagowania alkoholu etylowego w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora, następujących warunków reakcji: w cieczy kubowej utrzymuje się stężenie: octanu etylu na poziomie 10–25% wag. korzystnie 15% wag. wody na poziomie 2–4% wag., kwasu siarkowego 0,2–1% wag. korzystnie 0,4–0,6% wag., przy czym wytworzone produkty reakcji zasilają kolumnę rektyfikacyjną, zroszoną mokrym octanem etylu w ilości stanowiącej 70% zawracanego strumienia warstwy organicznej heteroazeotropu, a pozostałe 30% tego strumienia kieruje się bezpośrednio do kuba kolumny, przy czym sumaryczna ilość zawracanego estru mokrego jest o 10–20%, korzystnie 15% większa od teoretycznie niezbędnej do wyprowadzenia wody w formie heteroazeotropu, a otrzymany po rozwarstwieniu octan etylu, stanowiący produkt główny, kieruje się do dalszych operacji oczyszczania, zaś warstwę wodną stanowiącą produkt uboczny kieruje się do regeneracji zawartego w niej estru, a nieprzereagowany kwas octowy odprowadza się w sposób ciągły lub periodyczny z kuba i po oddzieleniu od szlamu zawierającego głównie zanieczyszczenia wprowadzone z surowcami, zwraca ponownie do estryfikacji.

W procesie według wynalazku surowce o stosunku molowym kwasu octowego do sumy alkoholu etylowego i metylowego jak 1 : 0,98 do 1 : 1,05, optymalnie 1 : 1 do 1 : 1,02 oraz kwas siarkowy jako katalizator w takiej ilości, aby jego stężenie w kubic kolumny rektyfikacyjnej wynosiło 0,2–1% wag., optymalnie 0,4–0,6% wag. doprowadza się do kuba w sposób ciągły, z takim natężeniem przepływu, aby czas przebywania w kubic wynosił 8–12 godzin.

W kubic kolumny rektyfikacyjnej, w temperaturze wrzenia cieczy, wynoszącej 100–115°C następuje reakcja kwasu octowego z alkoholem etylowym i metylowym, a wytworzone produkty jako opary zasilają kolumnę rektyfikacyjną. Opary ze szczytu kolumny są kondensowane i ochładzane w kondensatorze do temperatury poniżej 35°C. Destylat rozwarstwiony jest w rozdzielaczu fazowym na warstwę organiczną i wodną. W celu wyprowadzenia ze środowiska reakcji całej wody poreakcyjnej stosuje się zawrót części warstwy organicznej, przy czym sumaryczna ilość zawracanego mokrego estru jest o 10–20%, optymalnie 15% większa od teoretycznej różnicy między stechiometrycznym składem mieszaniny poreakcyjnej a składem heteroazeotropu. Aby nie dopuścić do zakwaszenia destylatu i wzrostu temperatury w kubic 20–40%, optymalnie 30% zawracanego strumienia wprowadza się bezpośrednio do kuba. Resztę kieruje się na szczyt kolumny jako orosienie:

W tych warunkach w kubic kolumny rektyfikacyjnej ustala się następujący skład cieczy reakcyjnej:

kwas octowy	70–80% wag.
octan etylu	10–20% wag.
woda	2–4% wag.

Stężenie katalizatora wynosi 0,2–1%, optymalnie 0,4–0,6% wag.

Zanieczyszczenia wprowadzone z surowcami wypadają w formie szlamu.

Produkty reakcji, to jest mokry ester oraz wodę nasyconą estrem kieruje się do odpowiednich zbiorników, a następnie przerabia w dalszych operacjach oczyszczania i wydzielania. Szlam z kuba odprowadza się w sposób ciągły lub periodyczny i kieruje do filtracji. Filtrat zwraca się do kuba, a osad przekazuje się do likwidacji.

Metoda według wynalazku stanowi znaczny postęp w procesie wytwarzania octanu etylu drogą estryfikacji, gdyż: umożliwia obniżenie stężenia kwasu siarkowego stosowanego jako katalizator, co zapewnia zmniejszenie agresywności korozyjnej środowiska; pozwala na stosowanie surowców technicznych: spirytusu posiarczynowego i kwasu octowego o znacznej ilości zanieczyszczeń; zapewnia stabilizację parametrów procesu, zwłaszcza temperatury reakcji; pozwala na zmniejszenie wysokości kolumny i wzrost jej wydajności przez wyeliminowanie części wzmacniającej z dodatkowym orosieniem skondensowanym heteroazeotropem.

Przykład I. Do kuba wielkolaboratoryjnej kolumny rektyfikacyjnej o pojemności kuba 2 dm³ doprowadza się w sposób ciągły kwas octowy techniczny o składzie:

kwas octowy	– 98,00% wag.
woda	– 1,93% wag.
związki organiczne	– 0,07% wag.

w ilości 101 g/godz., oraz spirytus posiarczynowy o składzie:

alkohol etylowy	– 90,0% wag.
alkohol metylowy	– 4,0% wag.
woda	– 6,0% wag.

w ilości 79 g/godz. w kubie znajduje się 1,8 dm³ mieszaniny reakcyjnej o składzie:

kw. octowy	– 80,9% wag.
alkohol etylowy	– 0,3% wag.
octan etylu	– 15,0% wag.
woda	– 3,2% wag.
kw. siarkowy	– 0,6% wag.

Czas przebywania reagentów liczony jako stosunek objętości cieczy reakcyjnej do objętościowego natężenia przepływu sumy reagentów wynosi około 9,5 godz.

Opary z kuba zasilają kolumnę o średnicy 40 mm wypełnioną pierścieniami Raschiga o wymiarach 10 x 10 x 1,5 mm o całkowitej rozdzielczości 5 pól teoretycznych. Odebrane ze szczytu kolumny opary o składzie heteroazeotropu są kondensowane i ochładzane w szklanej chłodnicy, z której wpływają do rozdzielacza fazowego w którym następuje rozwarstwienie na dwie fazy:

górną – organiczną o składzie średnio:

octan etylu	– 90,2% wag.
octan metylu	– 4,9% wag.
kw. octowy	– 0,01–0,05% wag.
woda	– 4,6% wag.
etanol	– 0,3% wag.

i dolną – wodną o składzie średnio:

woda	– 93,2% wag.
octan etylu	– 5,5% wag.
octan metylu	– 0,6% wag.
etanol	– 0,7% wag.
kw. octowy	– 0,02–0,07% wag.

Dla heteroazeotropowego wyprowadzenia ze środowiska reakcji wody poreakcyjnej i wprowadzonej z surowcami i utrzymania stałego składu mieszaniny i temperatury wrzenia w kubie zawiera się do procesu 630 g/godz. warstwy organicznej z rozdzielacza to jest około 15% więcej niż to wynika z potrzeby wyprowadzenia wody poreakcyjnej i wprowadzonej z surowcami. Z tego 440 g/godz. podawane jest na szczyt kolumny jako oroszenie, a reszta to jest 190 g/godz. bezpośrednio do kuba. Po ustabilizowaniu się procesu temperatura reakcji w kubie wynosi 104–105°C a na szczycie kolumny 69,5°C.

Po 300 godz. pracy ilość szlamu w mieszaninie reakcyjnej wynosiła do 5%. Po odfiltrowaniu szlamu i uzupełnieniu kwasu siarkowego do 0,6% wag. mieszaninę zwracano ponownie do procesu. Odfiltrowany szlam zawierał około 45% związków organicznych o charakterze żywicy oraz około 55% soli składającej się głównie z chlorku i siarczanu żelazowego.

W opisanych warunkach uzyskano 99,0% wydajność octanu etylu w stosunku do wprowadzonego alkoholu etylowego przy jednoczesnym całkowitym przereagowaniu metanolu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania octanu etylu przez ciągłą estryfikację kwasu octowego spirytusem posiarzynowym, zawierającym obok alkoholu etylowego alkohol metylowy w kubie kolumny rektyfikacyjnej, w warunkach maksymalnego przereagowania alkoholu etylowego i w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że w cieczy kubowej utrzymuje się stężenie octanu etylu na poziomie 10–25% wag., wody 2–4% wag., kwasu siarkowego 0,2–1% wag., przy czym wytworzone produkty reakcji zasilają kolumnę rektyfikacyjną, zraszaną mokrym octanem etylu w ilości stanowiącej 70% zwracanego strumienia warstwy organicznej heteroazeotropu, a pozostałe 30% tego strumienia kieruje się bezpośrednio do kuba kolumny, przy czym sumaryczna ilość zwracanego estru mokrego jest o 10–20% większa od teoretycznie niezbędnej do wyprowadzenia wody w formie heteroazeotropu, a otrzymany po rozwarstwieniu octan etylu kieruje się do dalszych operacji oczyszczania, zaś warstwę wodną kieruje się do regeneracji zawartego w niej estru, a nieprzereagowany kwas octowy odprowadza się w sposób ciągły lub periodyczny z kuba kolumny i po oddzieleniu od szlamu, zwraca się ponownie do estryfikacji.