



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.XII.1960 (P 95 352)

Pierwszeństwo: 22.XII.1959 Francja

Opublikowano: 20.X.1964

Kl. 12 o, 11

MKP C 07 c

53/12

UKD

Właściciel patentu: Les Usines de Melle, Melle (Francja).

Sposób ciągły wytwarzania bezwodnika kwasu octowego

1

Wiadomo, że można utleniać acetaldehyd w celu przekształcenia go w kwas octowy i bezwodnik kwasu octowego przez wdmuchiwanie acetaldehydu i gazu zawierającego tlen do mieszaniny, składającej się zasadniczo z kwasu octowego i bezwodnika octowego, zawierającej jako katalizator rozpuszczone octany metali, w szczególności octan kobaltu i (lub) octan miedzi.

Prąd gazu utleniającego porywa kwas octowy, bezwodnik octowy i wodę, wytworzone podczas reakcji i gazy te poddaje się oziębieniu w celu skondensowania produktów reakcji. W celu otrzymania zadowalającej wydajności bezwodnika octowego, konieczne jest oziębienie gazów do temperatury nie przekraczającej 10°C przed odesłaniem do reaktora, po usunięciu frakcji gazowej produktów reakcji i zastąpieniu jej przez świeży gaz utleniający. Jeżeli nie dysponuje się wodą oziębiającą do temperatury dostatecznie niskiej, trzeba przeprowadzić ciecz wychodzącą z kondensatora chłodzonego wodą zwykłą do kondensatora z solanką, żeby osiągnąć oziębienie cieczy do temperatury około 10°C lub niżej.

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągły wytwarzania bezwodnika octowego bez stosowania dodatkowych frygorii w celu uzupełniającego oziębiania.

Wynalazek polega na wprowadzeniu do obiegu gazu po opuszczeniu reaktora, a przed usunięciem reszty nie skroplonych gazów etanal w stanie

2

ciekłym, który paruje pobierając ciepło ze strumienia gazu. To parowanie obniża temperaturę gazów i wywołuje kondensację bezwodnika kwasu octowego, kwasu octowego i wody, które jeszcze znajdują się w stanie pary w gazie.

Korzystnie jest doprowadzić ciekły etanal w stanie rozproszenia lub spowodować jego rozproszenie w strumieniu gazu. W tym celu można wprowadzić go w stanie rozproszonym do komory przez którą przechodzi strumień gazu i (albo) komora powinna być zaopatrzona w odpowiednie przeszkody, powiększające rozdrobnienie ciekłego etanal.

Można również doprowadzać ciekły etanal do wierzchołka wieży, ewentualnie zawierającej wypełnienie, przez którą przechodzi skierowany od dołu do góry strumień gazu.

Komorę, w której gaz wchodzi w zetknięcie z ciekłym etanalem i obciąża się jego parami, nazywa się „saturatorem”.

Przechodzący z reaktora strumień gazów można poddawać częściowemu oziębieniu, przed wprowadzeniem ciekłego etanal.

Można wreszcie wprowadzać do strumienia gazów tylko część etanal, resztę zaś w postaci ciekłej bezpośrednio dostarczać do reaktora.

Korzystne przeprowadzenie sposobu według wynalazku wyjaśnia rysunek, przedstawiający schematycznie proces otrzymywania bezwodnika octowego.

Kąpiel reakcyjna znajduje się w reaktorze 1, który u dołu jest zaopatrzony w urządzenie 1a do rozdzielania gazu utleniającego, np. płytę porowatą. Zawierający pary etanolu gaz utleniający wprowadza się przewodem 3. Wychodzące z reaktora gazy przechodzą do kondensatora chłodzonego wodą 6, skąd nie skroplone gazy wychodzą przewodem 6b, i przechodzą do kolumny 7 wypełnionej pierścieniami Raschig'a (saturator). Do głowicy kolumny 7 doprowadzany jest przewodem 2 ciekły etanal. Skropliny, spływające ze spodu kolumny 7 przewodem 7a i z kondensatora 6 przewodem 6a, łączą się ze sobą w przewodzie 7b, który doprowadza produkty reakcji zmieszane z pewną ilością etanolu do urządzenia destylacyjnego. Nie skroplone gazy wychodzące z kolumny 7 przewodem 8 są obciążone parami etanolu. Część gazu usuwa się przewodem 9, a zawarty w tym gazie etanal odzyskuje się w znany sposób przez przemycanie i destylację. Świeże powietrze doprowadza się przewodem 10 i całość gazu utleniającego wprowadza się za pomocą pompy 11 do reaktora 1, w którym etanal zawarty w gazie utleniającym rozpuszcza się w mieszaninie reakcyjnej i utlenia się w fazie ciekłej w obecności octanów metali, stosowanych jako katalizatory.

Można również w saturatorze odparować tylko część etanolu, resztę zaś wprowadzić bezpośrednio w postaci ciekłej do reaktora. W ten sposób można dowolnie regulować temperaturę w saturatorze.

Sposób według wynalazku można też korzystnie stosować w przypadku, gdy wychodzącą z reaktora mieszaninę gazu i pary częściowo się skrapla w deflegmatorze, a kondensat zawraca do mieszaniny reakcyjnej w celu utrzymania jej objętości na stałym poziomie.

Zakres wynalazku obejmuje różne warianty wytwarzania bezwodnika octowego, polegające na możliwościach stosowania tylko kondensatora 6 i saturatora 7 tak jak to przedstawione jest schematycznie na rysunku, zastosowania dodatkowo deflegmatora lub tylko deflegmatora i saturatora 7 z pominięciem kondensatora 6. Można również gazy wychodzące z reaktora doprowadzać bezpośrednio do saturatora 7.

Przeprowadzono szereg badań, w których stosowano jako katalizatory utleniania octan kobaltu i octan miedzi.

Całkowita ilość doprowadzanego gazu wynosiła 4,25 m³/godzinę/litr mieszaniny reakcyjnej. Świeże powietrze doprowadzano w ilości 0,5 m³/godzinę/litr mieszaniny reakcyjnej, a aldehyd w ilości około 600 g/godzinę/litr mieszaniny reakcyjnej. Temperatura utleniania wynosiła 55°C. Otrzymano następujące wyniki: Przy stosowaniu zwykłego kondensatora oziębianego wodą, umieszczonego w obiegu cyrkulującego gazu temperatura kondensatu przy wyjściu z kondensatora wynosiła 25°C. Wydajność bezwodnika kwasu octowego, obliczona na przereagowany etanal, wynosiła 60%.

Gdy umieszczono kondensator solankowy za kondensatorem wodnym temperatura kondensatu przy wyjściu z kondensatora wodnego wynosiła 25°C. Temperatura kondensatu przy wyjściu z kondensatora solankowego 10°C.

Wydajność bezwodnika kwasu octowego, obliczona na przereagowany etanal wynosiła 79%.

Zużycie energii chłodniczej wyniosło 275 frygorii (odpowiadających odprowadzeniu 275 kcal) na kg bezwodnika kwasu octowego dla tej dołatkowej kondensacji.

Zastępując kondensator solankowy saturatorem otrzymano temperaturę kondensatu przy wyjściu z kondensatora wodnego 25°C, temperaturę przy wyjściu z saturatora 8°C. Wydajność bezwodnika kwasu octowego, obliczona na przereagowany etanal wynosiła 79,8%.

Energia chłodnicza jest zbędna.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania bezwodnika kwasu octowego przez utlenienie etanolu za pomocą powietrza w reaktorze zawierającym ciekłą mieszaninę składającą się głównie z kwasu octowego i bezwodnika kwasu octowego oraz zawierającą katalizator i następnie przez odprowadzenie produktów reakcji w postaci pary porywanej przez gaz utleniający i odzyskiwanie ciepła zawartego w produktach reakcji opuszczających reaktor znamienny tym, że ciekły etanal w stanie rozproszonym wprowadza się do opuszczającego reaktor strumienia gazu stanowiącego mieszaninę gazu utleniającego, produktów reakcji i wody w postaci pary, przed usunięciem pozostałych w nim nie wykropionych produktów lub poddaje rozproszeniu w strumieniu gazu w saturatorze, po czym etanal, który w wyniku zetknięcia z gazem przeszedł w stan pary kosztem pobranego z gazu ciepła wraz z gazem utleniającym uzupełnionym świeżym gazem zawraca się do reaktora, a uzyskany skutek obniżenia się temperatury kondensat zawierający bezwodnik kwasu octowego, kwas octowy i wodę skierowuje do urządzenia destylacyjnego celem wyosobnienia bezwodnika kwasu octowego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że etanal wprowadza się do komory, zaopatrzonej w przeszkody, ułatwiające jego rozproszenie.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że strumień gazu poddaje się częściowemu ochłodzeniu w urządzeniu kondensującym umieszczonym przed saturatorem, przed jego wprowadzeniem w zetknięcie z ciekłym etanalem.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że do strumienia gazu wprowadza się tylko część ciekłego etanolu, resztę zaś etanolu wprowadza bezpośrednio do reaktora.

