

30 maja 1932 r.

C07c 53/08

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15912.

Kl. 12 o 12.

Wilhelm Strecker
(Mannheim, Niemcy).

Sposób ciągłego wytwarzania kwasu octowego z aldehydu octowego.

Zgłoszono 22 stycznia 1930 r.

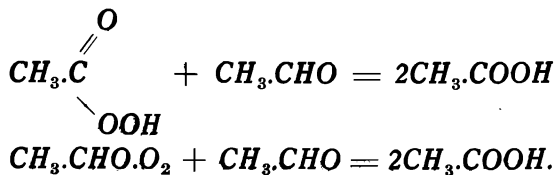
Udzielono 14 marca 1932 r.

Pierwszeństwo: 27 lutego 1929 r. (Niemcy).

Wiadomo, że przy utlenianiu aldehydu octowego tlenem powstają nietrwałe produkty pośrednie (nadkwas), które mogą spowodować wybuch. Celem usunięcia związanych z tem trudności proponowano dodawanie katalizatorów, np. soli manganu, powodujących rozkład nadkwasu. Proponowano też rozkładanie nadkwasu przy pomocy gorąca w temperaturze około 100°C. Skutkiem rozkładu nadkwasu jest odpowiednia strata materiału wyjściowego, gdyż nadkwas rozkłada się, wydzielając tlenek węgla, kwas węglowy oraz małe ilości metanu. Ponadto sposoby te mają jeszcze i tę wadę, że ilość ciepła, wywiązującego się w czasie reakcji, która i tak wymaga obszernych urządzeń chłodniczych, wzrasta jeszcze bardziej.

Według niniejszego wynalazku bezpieczny sposób ciągłego otrzymywania kwasu octowego z aldehydu octowego polega na tem, że stężenie tworzącego się nadkwasu utrzymuje się, przez odpowiedni obieg surowego kwasu octowego, na niskim poziomie, np. poniżej 0,2%, i że nadkwas w tej postaci poddawany jest na dużej powierzchni działaniu gazowego aldehydu octowego.

* Reakcja nadkwasu z aldehydem octowym przebiega według następujących równań



Powyższa przemiana wcale nie pociąga za sobą strat aldehydu; również i tlen nie zostaje tu zużyty na reakcje uboczne, powodujące znaczne wydzielanie się ciepła.

Przez zwiększenie stosunku ilości kwasu, obiegającego w ciągu jednostki czasu, do ilości, powstającej w tym samym czasie z aldehydu, można dowolnie obniżyć (do nieszkodliwej wartości) stężenie nadkwasu, np. do 0,2% i niżej. Ilość nadkwasu zmniejsza się jeszcze bardziej przez to, że rozcieńczony roztwór nadkwasu reaguje z gazowym aldehydem na dużej powierzchni, najkorzystniej przy stosunkowo niskich temperaturach, np. pomiędzy 20° i 50°C. W tych warunkach reakcja przebiega, jak stwierdzono, prawie wyłącznie według opisanych powyżej równań. Przemianę nadkwasu na kwas octowy można prowadzić, np., w wieżach odpowiednio wypełnionych, zaopatrzonych w urządzenia chłodzące. Przy odpowiednim wyregulowaniu temperatury reakcji udaje się łatwo usunąć nadkwas przez działanie aldehydu aż do najmniejszej, nieszkodliwej już ilości, np. paru setnych procentu, przy jednoczesnem powstawaniu kwasu octowego, tak, iż ostatecznie otrzymuje się praktycznie wolny od nadkwasu surowy kwas, który może być użyty w innych częściach aparatury. Stwierdzono, że rozkład nadkwasu można przeprowadzić w opisany sposób, gdy pary aldehydu zmieszane są jeszcze z gazami, zawierającymi tlen, przyczem ubocznie mogą powstawać nowe ilości nadkwasu. W każdym razie gazy nie powinny zawierać zbyt wiele tlenu. Nie powinien on, np., przekraczać 10% mieszaniny gazów, zawierających aldehyd.

Przy wykonywaniu wynalazku można surowce, mianowicie ciekły aldehyd octowy oraz tlen albo zawierające tlen gazy, np. powietrze, wprowadzać do kotła, zaopatrzonego w dobrze działające mieszadło i urządzenie chłodnicze i połączonego z jedną lub paroma wieżami, które są wy-

pełnione odpowiednim materiałem, np. pierścieniami Raschiga, i również zaopatrzone są w urządzenia chłodnicze. Temperaturę kotła należy utrzymywać w temp. 60° — 70°C. Surowy kwas, wypływający bez przerwy z kotła, zostaje ochłodzony w chłodnicy, np. do 15°C, i przepompowany na wieżę, podczas gdy mieszanina par, uchodząca z kotła i zawierająca niezmienny aldehyd, umiarkowane ilości tlenu i bardzo małe ilości kwasu węglowego, wchodzi do wież od dołu, skutkiem czego surowy kwas styka się na dużej powierzchni z zawierającą aldehyd mieszaniną par. Temperaturę wież utrzymuje się pomiędzy 20° i 40°C. Temperatury np. 40° — 50°C mogą występować tylko w dolnej części wieży, gdyż inaczej mogłaby nastąpić zbyt żywa reakcja niezmiennego aldehydu z obecnym jeszcze tlenem, skutkiem czego ciecz, uchodząca z wież, zawierałaby więcej nadkwasu, niż to jest wskazane. Ciecz uchodząca z wież, składająca się z surowego kwasu, który zawiera już zaledwie parę setnych procentu nadkwasu, wraca do kotła z miesadłem, gdzie służy ona do obniżenia zawartości nadkwasu w samym kotle.

Wynalazek daje między innemi tę korzyść, że temperaturę reakcji w kotle utrzymuje się stosunkowo nisko, o ile tylko mieszadło zapewnia dostateczne wymieszanie materiałów wyjściowych. W innych sposobach utleniania aldehydu octowego czystym tlenem, jako środkiem utleniającym, naogół wymagane są temperatury 70° — 100°C, natomiast w niniejszym wynalazku, nawet w przypadku użycia mieszanin tlenu z azotem, jak np. powietrza, a więc przy mniej dogodnych warunkach, dobrą i zupełnie wystarczającą jest temperatura kotła 60° — 70°C.

Przy takich niskich temperaturach uboczne reakcje, powodujące straty i działające szkodliwie skutkiem wywiązywania się ciepła, występują w stosunkowo bar-

dzo małym stopniu. Coprawda, niskie temperatury sprzyjają powstawaniu nadkwasu. W niniejszym przypadku utworzony nadkwas dzięki silnemu rozcieńczeniu i niskim temperaturom zostaje w znacznej mierze przemieniony przez dopływający aldehyd na kwas octowy, podczas gdy rozkład przez ogrzanie występuje już zupełnie na dalszym planie.

Przy użyciu paru opisanych wież, służących do przemiany nadkwasu, połączenie ich z aparaturą może być wykonane w dowolny sposób. Okazało się korzystnym kolejne łączenie dwóch wież dla gazów uchodzących z kotła; natomiast surowy kwas, przepływający przez te wieże, należy skierowywać zpowrotem bezpośrednio do kotła. W ten sposób druga wieża działa już częściowo jako płóczka, która część niezmiennego aldehydu, zawartego w gazach reakcyjnych, nawraca do kotła. Aparaturę uzupełnia jeszcze płóczka, względnie trzecia wieża, w której odzyskuje się niezmiennony aldehyd z gazów reakcyjnych, najlepiej przez zraszanie tej wieży kwasem octowym, wymywającym lepiej niż woda i bardziej nadającym się do odzyskania aldehydu octowego drogą destylacji.

Proponowano już przeprowadzanie utleniania aldehydu octowego w wieżach reakcyjnych, ewentualnie po uprzednim zwilżeniu materiału, wypełniającego wieże, kwasem octowym. Ten sposób pracy nie może jednak zapewnić korzyści, wynikających z niniejszego wynalazku. Jeśli przepływ większych ilości kwasu octowego ma pozostać ten sam, wówczas rozcieńczanie nadkwasu do granicy bezpieczeństwa jest niemożliwe.

Proponowano też stosowanie wież z takim wypełnieniem, aby pozostawiało tylko małą przestrzeń dla przepływu gazów. Sposób ten jest wprost niebezpieczny, gdyż przy wąskich przelotach, nawet przy małych wahaniach ciśnienia, następuje na-

gromadzenie materiału, utrudniające przepływ kwasu lub przejściowo zatrzymujące go całkowicie, skutkiem czego może nastąpić miejscowy wzrost stężenia nadkwasu. Silny przepływ kwasu przez wieże, według wynalazku, posiada jeszcze i tę zaletę, że regulowanie temperatury reakcji, mające wielkie znaczenie dla dobrej przemiany nadkwasu, odbywa się tu równomierniej i pewniej.

Przykład I. Naczynie, w którym odbywa się reakcja, zaopatrzone jest w nasady wpustowe dla aldehydu octowego i powietrza lub tlenu, jak również w urządzenie chłodzące i urządzenie do mieszania. W ciągu godziny doprowadza się w sposób ciągły 45 kg aldehydu i 100 m³ powietrza. Temperatura wewnątrz naczynia reakcyjnego wynosi 65°C. Uchodzące pary gazu i aldehydu zostają doprowadzone do dwóch wież, połączonych szeregowo i wypełnionych pierścieniami Raschiga; każdą z nich zrasza się 250 kg otrzymanego surowego kwasu octowego na godzinę. Skoro zawarty w nim nadkwas wszedł w temperaturze pokojowej w reakcję z wznoszącymi się parami aldehydowymi, kwas octowy spływa do naczynia, służącego do utleniania, w stanie prawie zupełnie wolnym od nadkwasu. Kwas, odpływający z naczynia przy utlenianiu, zawiera 0,15% nadkwasu, który powstał przy utlenianiu. Z gazów odlotowych wypłókuje się niezmiennony aldehyd. Wydajność wynosi 96% teoretycznej. Utlenianie można dowolnie przedłużać, a przebiega ono zupełnie równomiernie i w sposób ciągły.

Przykład II, przedstawiony schematycznie na rysunku. W naczyniu reakcyjnym A powietrze utlenia aldehyd na kwas octowy. Pełne linje odtwarzają krążenie płynnego kwasu, kropkowane oznaczają drogę gazu, kreskowane zaś — drogę aldehydu. Z naczynia reakcyjnego A gazy przechodzą kolejno do wież I, II, III, IV, w których zostają uwolnione od niezmie-

nionego aldehydu. Dalej umieszczona jest płóćka, w której kwas octowy zostaje wypłukany z gazów. Kwas octowy odbywa krążenie przez naczynie reakcyjne A, naczynie zapasowe 1 i wieże I i II. Część, odpowiadająca nowoutworzonemu kwasowi octowemu, przechodzi z naczynia zapasowego 1 do naczynia zapasowego 3, a stąd do kolumny V, w której zostaje uwolniona od aldehydu. Aldehyd doprowadza się zpowrotem do naczynia reakcyjnego A, podczas gdy wolny od niego kwas octowy odpływa do naczynia zapasowego 5. Stąd odpowiednią część odciąga się jako produkt końcowy; druga część dostaje się do naczynia zapasowego 2, a stąd do wież III — IV. Zawarty w tych wieżach kwas octowy, zawierający aldehyd octowy, prowadzi się przez naczynie zapasowe 4 zpowrotem do naczynia 3, a stąd w celu predestylowania do kolumny V.

Do naczynia reakcyjnego, utrzymywanego przy 65°C, doprowadza się aldehyd octowy w ilości 45 kg na godzinę i 100 m³ na godzinę powietrza. 80 kg surowego kwasu octowego zużywa się na godzinę do zraszania pierwszej wieży, a 270 kg do zasilania drugiej wieży. Dalszych 300 kg na godzinę prowadzi się przez aparat destylacyjny, uwalnia tam od rozpuszczonego aldehydu octowego, odzyskiwanego w postaci stężonej, a następnie używa do zraszania dalszych dwóch wież wolnym od aldehydu kwasem octowym w ilości 150 kg na godzinę na każdą.

Gazy i pary, opuszczające naczynie służące do utleniania, przechodzą po kolei przez cztery wieże; kwas octowy, odpływający z dwóch pierwszych wież, prowadzi się zpowrotem do naczynia do utleniania. Kwas octowy, prowadzony przez dwie dalsze wieże, uwalnia się w kolumnie destylacyjnej w sposób ciągły od aldehydu octowego, a z otrzymanego w ten sposób czystego kwasu octowego oddziela się odpowiednią część jako produkt końcowy.

Gaz, uchodzący z ostatniej wieży, wolny jest od par aldehydu octowego. W wieży VI wymywa się gazy odlotowe, uchodzące z wieży czwartej, wodnistymi cieczami, np. wodą, celem uzyskania zpowrotem zawartego w nich kwasu octowego. Kwas octowy, odpływający z naczynia służącego do utleniania, zawiera 0,1% nadkwasu. Wydajność wynosi 97% teoretycznej. Utlenianie można przedłużać również dowolnie długo, a ma ono zupełnie równomierny i ciągły przebieg.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób ciągłego wytwarzania kwasu octowego przez utlenianie aldehydu octowego tlenem lub zawierającą tlen mieszaniną gazów, znamienny tem, że surowy kwas octowy, otrzymany w naczyniu mieszalnym w temperaturze poniżej 100°C, najkorzystniej poniżej 70°C, poddaje się, po ochłodzeniu do temperatury umiarkowanej, wraz z uchodzącą z mieszalnicy mieszaniną gazów, zawierającą aldehyd octowy, przemianie na zasadzie przeciwprądu na dużej powierzchni zetknięcia, np. w wieżach reakcyjnych, wypełnionych odpowiednim materiałem wypełniającym, a następnie prowadzi w obiegu kołowym w ilości, pozostającej w takim stosunku do ilości kwasu powstającego przez utlenienie w jednostkę czasu, by stężenie nadkwasu w surowym kwasie octowym zostało obniżone do stężenia nieprzekraczającego 0,2%.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że w przestrzeniach reakcyjnych, połączonych z mieszalnicą, utrzymuje się temperaturę poniżej 50°C, najkorzystniej od 20° do 40°C.

Wilhelm Strecker.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

