

25 lutego 1932 r. 2

CO7c 69/02

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 15314.

Kl. 12 o 19.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.  
(Monachjum, Niemcy).

### Sposób wytwarzania estrów alkoholu winylowego.

Zgłoszono 11 lutego 1928 r.

Udzielono 23 grudnia 1931 r.

Pierwszeństwo: 12 lutego 1927 r. dla zastrz. 1—3 i 5—6 (Niemcy).

Znanem jest, że otrzymuje się estry alkoholu winylowego równocześnie z estrami glikolów etylidenowych, jeżeli przeprowadza się ponad rozgrzanymi katalizatorami acetylen, zmieszany z parą kwasu organicznego, posiadającego grupę *COOH*.

Sposób poniższy umożliwia wytwarzanie alkoholu winylowego jako jedyne go produktu reakcji acetylenu i kwasu karbonowego.

Osiąga się przez to nie tylko silne osłabienie niepożądanych reakcji pobocznych, lecz również podnosi wartość działania katalizatora i przedłużenie okresu trwania tego czynnika. Sposób polega na tem, że mie-

szaninę acetylenu i kwasu karbonowego w postaci pary przeprowadza się z wielką szybkością przez odpowiednio dobrany ogrzany katalizator.

Najodpowiedniejsza szybkość zależy od wielkości przestrzeni reakcyjnej, od wielkości i powierzchni substancji stykowej, od stosunku składników reakcji i od innych podobnych warunków. Ważnem jest jednak przy tym sposobie przepędzanie składników reakcji wzdłuż powierzchni stykowych z taką szybkością, by w jednostce czasu została przeprowadzona wzdłuż danej powierzchni stykowej większa ilość składników reakcji, niż powierzchnia ta może wy-

mieniać przy najkorzystniejszych warunkach.

Przy tym sposobie składniki reakcji wymieniają się wprawdzie tylko częściowo, wydajność na godzinę masy kontaktowej podnosi się jednak do takiego stopnia, że zaleta ta przewyższa zmniejszenie stężenia produktu reakcji. Świadome zrzeczenie się zupełnej wymiany składników reakcji powoduje zmniejszenie ilości wytworzonych estrów glikolu etylidenowego, lecz z drugiej strony w stopniu niespodziewanym podnosi wydajność estrów alkoholu winylowego.

Niezmienioną część składników reakcji przeprowadza się najkorzystniej, po wydzieleniu ich z produktów reakcji, w obiegu kołowym zpowrotem do przestrzeni reakcyjnej. Obieg ten nadaje się nie tylko dla acetyleny, lecz okazało się również korzystnym wydzielenie z reakcji przez częściowe stężenie niezmienionego kwasu karbonowego i doprowadzanie go ponownie do procesu.

Acetylen i parę kwasu karbonowego można przeprowadzać przez przestrzeń reakcyjną w stosunku stechiometrycznym, chociaż działanie składników reakcji w stosunku niestechiometrycznym posiada niektóre zalety. Korzystne działanie wywiera stosowanie nadmiaru acetyleny, a nadmiar kwasu karbonowego przedłuża okres trwania katalizatora.

Szybkie przepędzanie składników reakcji wzdłuż katalizatorów nie tylko umożliwia jak największą wydajność katalizatora, lecz także zapobiega reakcjom pobocznym, jak tworzeniu się acetonu, niepożądanym zmianom produktów reakcji, wywołanym przejściem ich w ester etylidenowy, jak też substancji kontaktowej, np. żywiczeniu jej, zakopceniu.

Przechodzące masy pary rozdzielają oprócz tego równomiernie temperaturę i wyrównują miejscowe przegrzanie i nagromadzenie ciepła.

Umożliwia to stosowanie do reakcji temperatur do 300°C i wyżej, bez szkodliwego działania na skuteczność katalizatora; również nie powstają reakcje rozkładu acetyleny i kwasu octowego lub też reakcje poboczne.

Stosowanie wysokich temperatur reakcji wpływa na skuteczność szybkiego przepędzania składników.

Próby wykazały, że przebieg wytwarzania estru winylowego daje się przeprowadzić w sposób szczególnie prosty, jeżeli podgrzać mieszaninę acetyleny i pary kwasu karbonowego przed wejściem do przestrzeni reakcyjnej, najkorzystniej do temperatury reakcji lub nawet nieco wyżej. Ilość ciepła, którą należy doprowadzić do przestrzeni katalizatora po tem podgrzaniu, jest, w zależności od wielkości aparatu reakcyjnego, względnie mała, lub też ciepło to jest zupełnie zbędne. Oprócz oszczędności na ciepłe osiąga się przez to szczególnie równomierny przebieg reakcji chemicznej, a niezależnie od tego zapobiega się szkodliwym przegrzaniem katalizatora, jakoteż osiąga się szczególnie równomierne ogrzewanie i przepływ.

Jako substancje stykowe nadają się rozmaite sole metali, które nasycone są porowate podłoża. Szczególną skuteczność posiadają sole cynku, kadmu i rtęci, a mianowicie sole cynku i kadmu estryfikowanego kwasu organicznego. Jako podłoża, nasycone katalitycznie działającą solą, nadają się ciała silnie pochłaniające, np. żel krzemowy, węgiel drzewny, węgiel aktywny i podobne substancje.

Korzystne temperatury dla reakcji znajdują się między 180° a 300°C. Temperatury te zależą jednak od rodzaju stosowanego kwasu karbonowego, od szybkości przepływu pary i gazu, jak również od natury i czasu trwania katalizatora. W ogólności jest reguła, że można stosować o tyle wyższe temperatury reakcji, a więc ulepszać tę reakcję w wyższym stopniu, o ile szybciej

przeprowadza się składniki według katalizatora. Temperatury podane w przykładach nie ograniczają więc wynalazku.

Do kwasów, nadających się do omawianej reakcji, należą kwas octowy, kwas chloro-octowy, kwas propionowy, kwas mśłowy.

Przykład I. Przeprowadza się 4—5 m<sup>3</sup> acetyleny na godzinę przez wyparkę, w której ulatnia się równocześnie na godzinę około 5 kg kwasu octowego. Mieszaninę przepływającą najpierw przez przegrzewacz, w którym ogrzewa się ona do temperatury 220° do 250°C, doprowadza się do przestrzeni reakcyjnej o zawartości 7 l, napełnionej całkowicie substancją kontaktową, np. 7 l węgla aktywnego, nasyconego około 1 kg octanu cynkowego. Temperatura przestrzeni reakcyjnej wynosi 210° do 250°C, a przy dobrej izolacji ta mała aparatura wymaga tylko jeszcze słabego ogrzania celem utrzymania temperatury reakcji. Z przestrzeni reakcyjnej wypływa mieszanina, składająca się z 13—16% octanu winylowego, podczas gdy reszta zawartości jest niezmiennym kwasem octowym. Mieszaninę tę przeprowadza się przez chłodnicę celem skroplenia. Nadmiar acetyleny, oddzielony od kondensatu, doprowadza się pompą cyrkulacyjną do urządzenia, z którego ulatnia się kwas octowy w taki sposób, że płynie on w obiegu kołowym. Równocześnie dopływa do systemu obiegowego ilość świeżego acetyleny, odpowiadająca jego zużyciu, podczas gdy kwas octowy w miarę ulatniania się doprowadza się do wyparki.

Octan winylowy otrzymuje się przez frakcjonowaną destylację z produktu reakcji, zawierającego obok kwasu octowego i octanu winylowego małe ilości aldehydu octowego i dwuocyanu etylidenowego. W ten sposób otrzymuje się 0.5 — 0.7 kg octanu winylowego na godzinę. Kwas octowy, pozostający przy destylacji i zawierający małe ilości wytworzonego dwuocyanu ety-

lidenowego, doprowadza się zpowrotem do procesu. Osiąga się przez to znaczne korzyści, gdyż nieznaczna zawartość dwuocyanu etylidenowego zapobiega ponownemu wytwarzaniu się tego produktu tak, że przy każdorazowym zastosowaniu tej pozostałości kwasu octowego praktycznie zostaje wytworzony tylko octan winylowy. Przebieg ten można przeprowadzać miesiącami z niezmienną się skutecznością.

Jeżeli jednak przeprowadzać przez tę samą aparaturę na godzinę tylko 0.1 kg kwasu octowego i 40 — 50 l acetyleny, osiąga się wprawdzie prawie zupełną przemianę, wydajność jednak wyniesie zaledwie 0.1 kg octanu winylowego na godzinę. Oprócz tego skuteczność katalizatora osłabia się znacznie prędzej.

Przesyłanie małych ilości par jest również niekorzystne ze względów techniczno-ciepłnych. Wobec tego sposób według wynalazku można łatwo przeprowadzać w dowolnie wielkich aparatach, gdyż doprowadzanie ciepła, potrzebnego dla reakcji, osiąga się w stopniu idealnym wielkimi ilościami podgrzanych składników reakcji. Bez zachowania tych warunków trudności, powstające z powodu niebezpieczeństwa przegrzania i z powodu trudnego do przeprowadzenia równomiernego ogrzania przestrzeni kontaktowej, zwiększają się w miarę powiększania aparatury.

Przykład II. W przestrzeni reakcyjnej, zawierającej 30 l aktywnego węgla, nasyconego około 2 kg octanu cynkowego, odbywa się proces, opisany w przykładzie I. Przepuszcza się na godzinę około 16 kg pary kwasu octowego i 15 — 20 m<sup>3</sup> acetyleny. Produkt reakcji zawiera 12 — 16% octanu winylowego, a na godzinę otrzymana ilość tego materiału wynosi 2,1—2,5 kg.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania estrów alkoholu winylowego z mieszaniny acetyleny i

par kwasu karbonowego, znamienny tem, że mieszaninę przeprowadza się tak szybko ponad rozgrzaniami odpowiednio dobranymi katalizatorami, by tylko część składników mogła wejść w reakcję.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że mieszanina reakcyjna zawiera na jednostkę objętościową pary kwasu karbonowego więcej niż jedną jednostkę objętościową acetylenu.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że do reakcji doprowadza się zpowrotem nadmiar acetylenu, jak również niezwiązany kwas karbonowy, oddzielony od wytworzonego estru winylowego, wraz z zawartością estru etylidenowego.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że mieszaninę acetylenu i pa-

ry kwasu karbonowego podgrzewa się przed wejściem do przestrzeni katalitycznej, najkorzystniej w taki sposób, by ogrzewanie samej przestrzeni reakcyjnej miało miejsce tylko w nieznacznym stopniu, lub też nie było wogóle potrzebne.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że stosuje się jako katalizator sól cynku lub kadmu, zwłaszcza octan cynku lub kadmu, a jako podłoże dla katalizatora ciało, posiadające zdolność pochłaniania, jak np. żel krzemowy, aktywny węgiel.

Consortium für  
elektrochemische Industrie

G. m. b. H.

Zastępca: Inż. H. Sokal,  
rzecznik patentowy.