

PATENTE DE INVENCION

Br.14.935/48.

188471

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1° JUN 1948

188471

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de fabricación de anhídrido acético".

=====

SOLICITANTES:

COURTAULDS LIMITED, domiciliados en
16, St.Martin's-le-Grand, LONDRES,
Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a la fabricación de anhídrido acético por descomposición térmica del ácido acético.

- Es conocida la preparación del anhídrido acético calentando vapor de ácido acético a temperaturas elevadas, corrientemente de 400 a 800° C., en presencia de catalizadores adecuados de deshidratación. Cuando la calefacción se lleva a cabo en tubos de reacción contruidos de reacciones resistentes al calor y que contienen níquel, se presenta un grave problema por el depósito de carbón sobre las paredes del tubo de reacción. En algunos casos, este depósito puede ser tan grande que el tubo se obstruye. Por esta razón, ha sido práctica comercial emplear tubos contruidos de aceros aleados exentos de níquel, pero estos
- 5.
 - 10.



1^o JUL 6

15. aceros son de trabajo difícil y tienden a transformarse en quebradizos por la exposición a elevadas temperaturas durante periodos prolongados.

20. La memoria de la solicitud de patente inglesa nº 305.147 describe un procedimiento para la preparación de anhídridos de ácidos alifáticos haciendo pasar un ácido alifático en vapor (especialmente ácido acético en vapor) a través de una zona de reacción calentada y construida o revestida con uno o más metales "reducibles" o aleaciones que contengan dichos metales y, para evitar dificultades derivadas de la formación de productos de descomposición tales como el carbón, hacer pasar una corriente de hidrógeno u otro gas reductor a través de la zona de reacción durante la operación de caldeo y/o durante el paso del vapor de ácido alifático.

30. El objeto de este invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para obtener anhídrido acético en vasijas de reacción construidas con aleaciones que contengan níquel.

35. De acuerdo con este invento, en un procedimiento para la obtención de anhídrido acético, por la deshidratación térmica de vapor de ácido acético, en presencia de un catalizador en una vasija de reacción construida con una aleación que contenga níquel, en el ácido acético líquido o en vapor se incluye por lo menos un compuesto que contenga azufre y que sea líquido o gaseoso a temperaturas ordinarias, esto es, alrededor de 20° C. con objeto de mantener en grado despreciable el depósito de carbón sobre las paredes de la vasija de reacción, durante la deshidratación térmica.

45. El compuesto portador de azufre preferido, es el bisulfuro de carbono; son ejemplos de otros compuestos

1884 71 JUN



que pueden utilizarse, el ácido sulfhídrico, el mercaptán etílico, el ácido tioglicólico y el isocianato alifílico; pero, por razones económicas se prefiere el bisulfuro de carbono. Se admite que los compuestos portadores de azufre son eficaces por proporcionar vapor de azufre o ácido sulfhídrico en las condiciones en que se produce la deshidratación térmica del ácido acético.

50.

La cantidad preferida de compuesto portador de azufre que se emplea, es la que proporciona alrededor de 0,01 a 0,1% de azufre, calculado con respecto al peso del ácido acético.

55.

El bisulfuro de carbono u otro compuesto portador de azufre, se disuelve con preferencia en el ácido acético a temperaturas ordinarias en la vasija de alimentación desde la que el ácido acético se hace pasar a la vasija de deshidratación; pero si se desea puede inyectarse en el ácido acético mientras este pasa de la vasija de suministro a la de deshidratación.

60.

El procedimiento a que este invento se refiere resulta especialmente útil cuando se emplea en combinación con el descrito en las memorias de las solicitudes de patente inglesas números 435.219 y 441.956, de acuerdo con las cuales la descomposición térmica del ácido acético en ceteno se realiza en presencia de sustancias volátiles que contengan fósforo, tales como fosfatos alquilicos, y a los vapores que abandonan la zona de reacción se les añade una pequeña cantidad de un compuesto volátil a base de nitrógeno, y el ceteno, después de la separación del agua y del ácido inalterado, se absorbe en ácido acético glacial para formar anhídrido acético.

70.

75.

188471° JUN



En el dibujo adjunto se representa esquemáticamente una forma de aparato adecuado para la aplicación práctica del procedimiento a que este invento se refiere. El ácido acético en el que, con preferencia, se disuelve el compuesto portador de azufre, se almacena en un depósito de alimentación 1 provisto de un tubo de ventilación 2. Desde el depósito 1, el ácido, a través de un contador de volumen 3, se hace pasar a un calentador previo 4, a la vez que se inyecta un catalizador adecuado, tal como un compuesto volátil que contenga fósforo, en el ácido a través de un tubo 5. La mezcla ácido-catalizador se hace pasar luego a través de un serpentín de reacción 6 construido con una aleación que contenga níquel y resista al calor, calentado en un horno 7. Desde el serpentín de reacción, los vapores destilados o desprendidos se hacen pasar a un condensador 8 a la vez que se inyecta en ellos, por un tubo 9, amoníaco u otro compuesto volátil que contenga nitrógeno. El condensado pasa a continuación a un separador 10 del que los gases, que contienen el ceteno se extraen por un tubo 11, para la absorción en ácido acético, y el condensado líquido se retira por un tubo 12.

El procedimiento a que este invento se refiere se aclara por los ejemplos siguientes en los que los porcentajes son en peso. En dichos ejemplos se empleó un aparato prácticamente igual al que acaba de describirse con referencia al dibujo.

EJEMPLO 1. Se construyó un tubo de reacción, con un acero inoxidable que contenía 23% de cromo, 16% de níquel, 0,6% de silicio, 0,8% de manganeso, 0,6% de titanio y 0,12% de carbono. El tubo tenía una longitud de 16,75 m. y un diámetro interior de 19,05 mm. y se dispuso



188471°

JUN 5

en forma de serpentín 6.

110. El serpentín de reacción 6 se calentó a una temperatura de 800° C., aproximadamente, y el calentador previo 4, a 500° C. Desde el depósito 1 se hizo pasar vapor de ácido acético que contenía 0,1% de bisulfuro de carbono, calculado con respecto al peso del ácido acético, mezclado con 0,293% de fosfato trietilico introducido por el
115. tubo 5, y la mezcla se hizo pasar primero a través del calentador previo 4 y luego a través del serpentín 6, a razón de 5,63 kgs. de mezcla por hora. Los vapores abandonaban el serpentín 6 a una temperatura de 737° C. y en este punto se inyectaba en dichos vapores, por el tubo
120. 9, 0,3% de amoníaco calculado con respecto al peso del ácido alimentado. Los vapores se hacían pasar luego a través del condensador 8 y del separador 10 para eliminar el agua y el ácido acético inalterado, extrayéndose el ceteno por el tubo 11 y absorbiéndose en ácido acético
125. glacial, como se describe en la memoria de la solicitud de patente inglesa nº 435.219 para formar anhídrido acético. Después de trabajar 43 horas, se comprobó que en las paredes del tubo de reacción se había depositado muy poco carbón, y el porcentaje de ácido acético convertido en ceteno fué
130. el 63%.

Un ensayo análogo realizado sin adición de bisulfuro de carbono al ácido alimentado, hubo de interrumpirse al cabo de 23 horas con objeto de limpiar el tubo de reacción del carbón depositado, y en este caso el porcentaje de

135. ácido acético convertido en ceteno fué el 43%.

Se realizó un ensayo similar empleando 0,01% de bisulfuro de carbono, en lugar del 0,1% usado en el Ejemplo 1. También en este caso el depósito de carbón resultó despreciable.



140. EJEMPLO 2.- Se construyó un tubo de reacción análogo al empleado en el Ejemplo 1, con un acero inoxidable que contenía 17,36% de cromo, 8% de níquel, 0,64% de silicio, 0,32% de manganeso, 0,68% de tungsteno, 0,56% de titanio y 0,14% de carbono.

145. El serpentín de reacción 6 se calentó a unos 800° C. y el calentador previo 4, a 500° C. El ácido acético en vapor, con un contenido de 0,1% de bisulfuro de carbono calculado con respecto al peso del ácido acético, se mezcló con 0,287% de fosfato trietilico y se hizo pasar

150. a través del calentador previo 4 y del serpentín 6 a razón de 5,85 kgs. de mezcla por hora, como se ha descrito en el Ejemplo 1. Los vapores abandonaban el tubo a una temperatura de 730° C. y en este punto se inyectaba en dichos vapores por el tubo 9, 0,3% de amoniaco. Los

155. vapores se condensaron y separaron como se describe en el Ejemplo 1. Después de un trabajo de 34 horas se comprobó que en las paredes de los tubos se había depositado muy poco carbón, y el porcentaje de ácido acético transformado en ceteno, fué de 75%.

160. Un ensayo análogo realizado sin adición de sulfuro de carbono al ácido alimentado, hubo de interrumpirse al cabo de 21 horas con objeto de retirar el depósito de carbón del tubo y, en este caso, el porcentaje de ácido acético transformado en ceteno fué de 49%.

165.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente

170.

7
MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL 7

188471 JUN



- presentada en Inglaterra con fecha 2 de junio de 1948, bajo el nº 14.935, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor
175. y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita patente de invención, por 20 años en España: "Procedimiento de fabricación de anhídrido acético"; caracterizándose por lo siguiente:
180. 1º.= Procedimiento de fabricación de anhídrido acético, por deshidratación térmica de vapores de ácido acético en presencia de un catalizador, en una vasija de reacción construida con una aleación que contenga níquel, caracterizado porque al ácido acético, antes de su deshidratación térmica, se le incorpora por lo menos un
185. compuesto que contenga azufre y que sea fluido alrededor de los 20º C., a fin de mantener a un grado despreciable el depósito de carbón sobre las paredes de la vasija de reacción durante la deshidratación térmica.
190. 2º.= Procedimiento de fabricación de anhídrido acético, caracterizado por comprender las fases de mezclar el ácido acético con, por lo menos, un compuesto que contenga azufre y sea fluido alrededor de 20º C., y también con un catalizador de deshidratación que contenga un compuesto
195. volátil portador de fósforo; de hacer pasar la mezcla así formada a través de una vasija de reacción construida de una aleación que contenga níquel, con objeto de deshidratar el ácido acético para formar ceteno, a la vez que se mantiene en un nivel despreciable el depósito de carbón sobre las paredes de la vasija; de añadir un compuesto
200. volátil a base de nitrógeno, a los vapores que abandonan la vasija; de separar el ceteno del agua y del ácido acético inalterado, y de absorber dicho ceteno en ácido acético glacial para formar anhídrido acético.



205. 3º.= Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque el compuesto portador de azufre es el bisulfuro de carbono.

210. 4º.= Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª, 2ª o 3ª, caracterizado porque la cantidad empleada de compuesto portador de azufre es la que proporciona alrededor de 0,01 a 0,1% de azufre, calculada con respecto al peso del ácido acético.

215. 5º.= Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto portador de azufre se disuelve en el ácido acético líquido.

6º.= Procedimiento, según lo especificado en las reivindicación 1ª, caracterizado por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

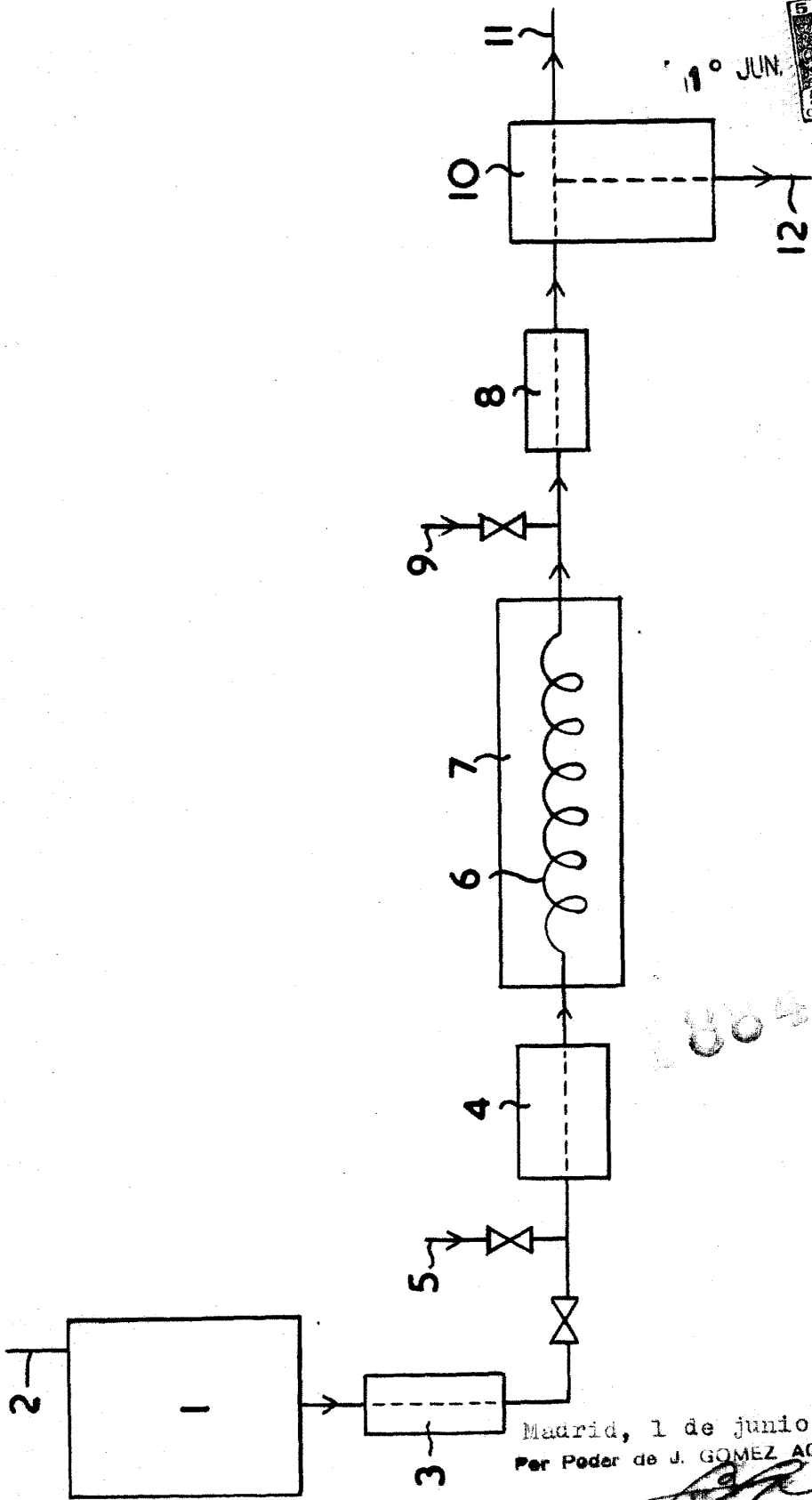
220. 7º.= Procedimiento de fabricación de anhídrido acético; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

225. Esta memoria consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 1º de junio de 1949.

COURTAULDS LIMITED.

Per Poder de J. GOMEZ ACEBO



1º JUN.



Madrid, 1 de junio 1949.
 Per Poder de J. GOMEZ AGEBO

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'J. Gomez Agebo', located below the typed name.