

293 142

PATENTE DE INVENCION

Cas 210: HB-65/213.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de anhídrido acético".

Solicitante:

LES USINES DE MELLE,
entidad francesa, residente en
Saint-Léger-Lès-Melle, Deux-Sèvres,
Francia.

Ya se conoce, en particular por la patente española nº 185.743, obtener el anhídrido acético por oxidación directa del acetaldehído, introduciéndolo por una parte, aire o una mezcla gaseosa que contenga oxígeno y, por otra parte, acetal-

5.

293142

-2-



- dehído en un baño de reacción constituido esencialmente por una mezcla de ácido y de anhídrido acético que contenga un catalizador y mantenido a una temperatura de alrededor de 30 a 60°, siendo el caudal de gas suficiente para garantizar el arrastre del agua y del anhídrido a medida que se vá formando. Se opera en un reactor, provisto de un dispositivo que permite un contacto íntimo entre gas y líquido. Se vuelve al baño, por una parte, todos o parte de los gases después de haberles desprovisto de los vapores arrastrados y, por otra parte, para asegurar la constancia del volumen y la composición del baño, una parte del anhídrido obtenido.
- 5.
- 10.
15. En la ejecución de dicho procedimiento, se comprueba la formación, junto con los productos principales de la reacción (anhídrido y ácido acético), de cierta cantidad de productos de punto de ebullición más elevado que el del anhídrido.
20. Debido a su reducida tensión de vapor, estos productos pesados se van acumulando poco a poco en el baño de reacción hasta que se obtiene un equilibrio. A partir de este momento, son arrastrados a medida que se van formando por los gases de circulación y se les vuelve a hallar con los productos principales de la reacción, en el líquido condensado a partir de estos gases.
- 25.
30. Este fenómeno es aun más sensible si se utiliza la variante conocida (patente española

293142



-3-

- nº 263.182 de 13 de Diciembre 1.960) que consiste en someter la mezcla de gas y de vapores que salen del baño a una condensación parcial en un desflemador de caudal de agua regulable y a devolver al
5. baño la cantidad de líquido necesaria para mantener el nivel constante.

- En la práctica industrial, aplicando esta variante, se comprueba que después de algunas semanas de funcionamiento, el líquido condensado a partir de los gases en circulación contienen alrededor de 1% de productos más pesados que el anhídrido acético, mientras que el baño de oxidación le contiene en el orden de 15 a 20%. Está entonces en una fase de equilibrio que permanece sensiblemente
10. constante durante varios miles de horas.
- 15.

- Los productos más pesados que el anhídrido contenidos en el líquido condensado se recogen en el curso del tratamiento de este líquido destinado a separar el agua, el ácido acético puro y el anhídrido acético puro. Se les halla en la base de la columna de rectificación del anhídrido. Una destilación fraccionada de estos productos pesados permite clasificarlos por orden de punto de ebullición creciente:
- 20.

25. en una fracción de diacetato de etilideno (alrededor de 40%):

- una fracción que hierve entre 80 y 115-120º a 30 mm de mercurio que representa el 30 a 40 % constituida por un líquido móvil, de olor
- 30.

293142



-4-

agradable (d 20/20 = 1,06 a 1,08
viscosidad a 20^o C \approx 2,5 centis-
tokes),

por último una fracción residual muy
densa, coloreada y viscosa.

5.

Ahora bien, la sociedad solicitante

ha descubierto, y esta es una particularidad de la
presente invención, que si se devuelve todo o parte

10.

de estos productos pesados en el baño de oxida-
ción en cantidad tal que la proporción de productos
más pesados que el anhídrido acético contenido en
dicho baño se ponga al 45% por lo menos, la proporción
de anhídrido obtenido con relación al ácido acéti-
co se encuentra aumentada, aun cuando todas las

15.

otras condiciones que influyen sobre esta propor-
ción (caudal de soplado por volumen de baño, tempera-
tura, proporción y naturaleza del catalizador, pro-
porción en aldehído del baño y de los gases, pro-
porción en oxígeno de los gases de circulación,
etc...) permanezcan las mismas.

20.

Por otra parte la producción, en un
tiempo dado, de un volumen determinado de baño,
no se encuentra afectada, o lo es en cantidad muy
reducida, por la presencia de una gran proporción
de estos productos pesados.

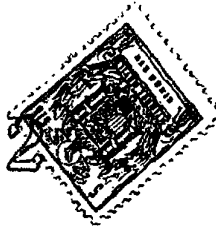
25.

Es conveniente no enviar al baño de
oxidación más que la fracción hirviendo de 80 a
120^o a 30 mm o la mezcla de esta fracción con todo
o parte de la fracción de diacetato de etilideno.

30.

En todo caso, resulta más conveniente excluir la

293142



-5-

- fracción que tenga un punto de ebullición superior a 120° a 30 mm, que tendría el inconveniente de aumentar demasiado la viscosidad del baño de oxidación, lo cual conduciría a una disminución de los cambios de fases entre gas y líquido.
- 5.
- El comportamiento particular de estos productos secundarios es notable. Se ha podido observar que la disolución de las sales de cobalto y de cobre utilizadas como catalizadores era más fácil en las mezclas anhídrido-ácido que contenía estos productos pesados que en las mezclas anhídrido-ácido solas o que contenían uno de los disolventes anteriormente preconizados (por ejemplo el ftalato de metilo).
- 10.
15. Sin que se pretenda limitar a esta explicación, esta mayor facilidad de disolución puede ser la causa principal del comportamiento diferente del baño. Además, se puede utilizar esta propiedad particular para disolver y mantener en el baño una mayor proporción en catalizador (más especialmente en acetato de cobre), lo cual favorece la obtención de una mayor proporción de anhídrido con relación al ácido.
- 20.
- Otra ventaja de este retorno de productos pesados al baño, es un aumento en el rendimiento químico de la reacción. En efecto, cuando no se practica, la cantidad de productos eliminados es de alrededor de 1%, como se ha dicho anteriormente. Enviando el conjunto de los productos hirviendo por debajo de 120° a 30 mm, se comprueba
- 25.
- 30.

293142



-6-

que, en equilibrio, solo los residuos viscosos, que representan alrededor de 0,2% de la producción de anhídrido y de ácido acético, son eliminados por la base de la columna de rectificación.

5. EJEMPLO 1 :

(A) A título de referencia, se recordará en este caso, el ejemplo 1 de la solicitud de patente española nº 263.182 antes mencionada:

10. El baño reaccional está contenido en un recipiente que tiene en la base, un dispositivo de distribución de los gases (por ejemplo, una placa perforada),. Se introduce en el baño, por una parte, el etanol líquido y, por otra parte, el gas oxigenado. Los gases y vapores que salen del reactor pasan a un desflemador donde se regula la cantidad de agua de enfriamiento de tal modo que el líquido condensador devuelto al baño de reacción sea en cantidad conveniente para mantener constante el volumen del baño.

20. A la salida del desflemador, la mezcla de gas y de vapores pasa a un sistema de condensadores en el que los productos de la reacción se condensan para ser dirigidos hacia el aparato de destilación donde son deshidratados y después separados.

25. El gas oxigenado, desprovisto de los productos de la reacción y que sale de los condensadores es enviado de nuevo al baño de reacción por medio de un ventilador, después de haber sufrido una extracción y recibido una adición de aire fres-

30.

293142

-7-



co.

Las condiciones de funcionamiento son las siguientes:

- | | | |
|-----|--|---------------------------|
| | -Volumen del baño de reacción | 2000 litros |
| 5. | -Alimentación en acetaldehído | 1180 kg/hora |
| | -Soplado total por el ventilador | 8500 m ³ /hora |
| | -Alimentación de aire fresco | 1000 m ³ /hora |
| | -Temperatura del baño de reacción | 55° |
| | -Temperatura de los fluidos a la salida | |
| 10. | del desfleador | 39° |
| | -Temperatura de los fluidos a la salida de los condensadores | 10° |
| | -Líquido devuelto al baño procedente del desfleador | 620 kg/hora |
| 15. | -Productos de reacción que salen de los condensadores y son dirigidos hacia el aparato destilatorio: | |
| | -anhídrido acético | 445 kg/hora |
| | -ácido acético | 149 kg/hora |
| 20. | -agua | 81,5 kg/hora |
| | -etanol | 200 kg/hora |

Operando en estas condiciones se obtiene un rendimiento en anhídrido acético (aldehído transformado en anhídrido con relación al aldehído transformado en ácido + anhídrido) de 77,9 %. La producción por litro de baño y por día es de 8,1 kg contados en ácido acético.

Se comprueba además, después de una marcha de varias centenas de horas, una producción de 6 kg/hora de productos pesados y el análisis del

293142



-8-

baño demuestra entonces que contiene alrededor de 200 g/litro de estos mismos productos pesados.

Si se destilan los productos pesados arrastrados por la corriente gaseosa después de haberlos separado del ácido y del anhídrido, se obtienen por hora:

- 5. - 2.500 kg de diacetato de etilideno,
- 2.450 kg de fracción de PE 80-120^o a 30 mm de HG,
- 10. - 1,050 kg de residuo (PE 120^o a 30 mm de HG).

(B) Se opera exactamente en las mismas condiciones que anteriormente pero, según la presente invención, se introduce por hora en el baño, 7 kg de fracción a PE 80-120^o a 30mm HG. Al cabo de 300 horas alrededor, habiéndose obtenido el equilibrio, se comprueba:

- la presencia de 54 % de productos pesados en el baño,
- 20. una productividad de 7,7 kg por litro de baño y por día (contado en ácido), un rendimiento en anhídrido (aldehído transformado en anhídrido con relación al aldehído transformado en ácido + anhídrido) de 82,5 %.
- 25. y una producción horaria de productos pesados aislados del ácido y del anhídrido de 10,870 kg, de los cuales:
 - 2,820 kg/h de diacetato de etilideno,
 - 30. - 7,200 kg/h de fracción a PE 80-120

293142



-9-

- a 30 mm Hg,
- 0,850 kg/h de residuos (PE 120^o a 30 mm Hg).

La fracción hirviendo a 80-120^o a

- 5. 30 mm Hg, cuya masa se conserva prácticamente, puede pues enviarse continuamente al reactor.

EJEMPLO 2

A la vez que se conservan las mismas condiciones de marcha del oxidador, se introducen por hora en el baño :

- 10. - 5,5 kg de la fracción diacetato de etilideno,
- 5,5 kg de la fracción hirviendo a 80-120^o a 30 mm HG.

Al cabo de 200 horas de marcha alrededor, se comprueba :

- 15. la presencia del 58 % de productos pesados en el baño,
- una productividad del baño de 7,55 kg/l/día,
- un rendimiento en anhídrido (aldehído transformado en anhídrido con relación al aldehído transformado en ácido + anhídrido) de 81,5 %.

- 20. una producción horaria de productos pesados aislados del ácido y del anhídrido de 1 2,350 kg, de los cuales :

- 5.200 kg/h de diacetato de etilideno,
- 25. - 6.500 kg/h de fracción de PE 80-120^o a 30 mm Hg,
- 1,100 kg/h de fracción (PE 120^o a 30 mm Hg).

- 30. Las dos primeras fracciones, cuyas masas se conservan, prácticamente, pueden pues ser

293142



-10-

reenviadas continuamente al reactor.

Solo los residuos, eliminados en continuo, representan alrededor de 0,2 % del ácido + anhídrido fabricados.

5.

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 alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 5 de noviembre de 1.962, nº 914.346 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor 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 PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDO ACETICO"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª - Procedimiento para la obtención de anhídrido acético, por oxidación del acetaldéhid
15. do en un baño de oxidación, en presencia de sales catalizadoras, con arrastre de los productos de la reacción por la corriente de gases oxigenados, caracterizado por el hecho de que se vuelve a enviar al
20. baño, por lo menos una parte de los productos pesados recogidos en el curso de la destilación de los productos de la reacción o ciertas fracciones solamente de estos productos pesados separados por des-
- 25.
- 30.

293142



-11-

tilación, de tal modo que el baño de oxidación contenga en equilibrio de 45 a 70 % de productos pesados.

5. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se envía de nuevo solamente al baño una parte de la fracción 80-120ª de los productos pesados destilados a 30 mm de presión.

10. 3ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se envía nuevamente al baño toda la fracción 80-120ª de los productos destilados a 30 mm de presión.

15. 4ª - Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se envía de nuevo al baño, además de la fracción 80-120ª, una parte de la fracción más ligera (<80ª) de los productos pesados destilados a 30 mm de presión.

20. 5ª - Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se envía de nuevo al baño además de la fracción 80-120ª, la fracción más ligera (<80ª) de los productos pesados destilados a 30 mm de presión.

25. 6ª - Procedimiento para la obtención de anhídrido acético, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 NOV. 1963

LES USINES DE MELLE,

A. GOMEZ ACEBO Y MODER
S.A.