



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210 237

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 04 05 80

(21) PV 3091-80

(51) Int. Cl. ³ C 07 C 53/08
C 07 C 69/15

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 30 08 82

(75)
Autor vynálezu SIKORAI ŠTEFAN ing., WARADZIN WALTER ing. CSc., VOLEK IMRICH ing. CSc.,
KOHÚTOVÁ EVA ing. a JURÁŠEK FRANTIŠEK ing., ŠAĽA

(54) Spôsob čistenia kyseliny octovej

Vynález sa týka spôsobu čistenia kyseliny octovej, ktorá sa používa pri výrobe vinylacetátu od prímiesí organických látok hlavne krotonaldehydu.

Pri výrobe vinylacetátu je potrebné regenerovať nezreagovaný podiel kyseliny octovej od prímiesí organických látok, ktoré vznikajú ako produkty vedľajších reakcií. V praxi používaná jednostupňová rektifikácia nie je vždy účinná a nezabezpečuje požadovanú čistotu regenerátu, ktorý je nevyhnutné použiť späť do procesu.

Predmetom vynálezu je spôsob čistenia kyseliny octovej od prímiesí organických látok hlavne krotonaldehydu, ktorého podstata spočíva v extraktívnej destilácii znečistenej kyseliny, pričom ako extrahovadlo je použitá voda, čím sa dosiahne oddelenie krotonaldehydu a ostatných nečistôt v koncentrovanom stave vo forme organickej fázy prostej kyseliny octovej, ktorá je priamym odpadom, alebo môže byť použitá na izoláciu krotonaldehydu pre ďalšie využitie. Opätovným použitím takto vyčistenej kyseliny v syntéze sa predĺži doba

pracovného cyklu katalyzátora a predĺži sa doba odstavenia prác zariadenia za účelom čistenia predohrievačov syntéznej zmesi.

Vynález sa týka spôsobu čistenia kyseliny octovej, ktorá sa používa pri výrobe vinylacetátu, od prímiesí organických látok hlavne krotonaldehydu.

Pri výrobe vinylacetátu je nevyhnutné regenerovať nezreagovaný podiel kyseliny octovej, ktorá sa potom spolu s čerstvou kyselinou vedie znova na vstup do syntézneho reaktora. Po predchádzajúcej separácii monoméru od nezreagovanej kyseliny vstupuje na regeneráciu kyselina octová s prímiesou organických zlúčenín napríklad acetaldehyd, acetón, metylacetát, vinylacetát, krotonaldehyd a mnohé ďalšie. Najjednoduchším spôsobom sa v technickej praxi táto kyselina regeneruje rektifikáciou na ďalšej kolóne, čím sa však nedosiahne požadované oddelenie nečistôt, z ktorých hlavne krotonaldehyd spôsobuje tvorbu nánosov jednak vo výmenníkoch tepla, ktoré je potrebné čistiť pri prerušení výroby a jednak na samotnom katalyzátore, kde dochádza k zaneseniu poréznej štruktúry, čo výrazne skráti dobu jeho využitia. V súčasnosti sú známe viaceré spôsoby odstraňovania týchto nečistôt pred regeneráciou samotnej kyseliny, ktoré sú založené na odrektifikovaní frakcie kyseliny octovej obohatenej o spomínané nečistoty, ktoré predstavujú priamy odpad, poprípade vyžadujú ďalšie energeticky veľmi náročné delenie rektifikáciou. Odstraňovanie nečistôt chemickou cestou je možné orientovať len na zhodne reagujúce látky, navyše sa do procesu zanášajú ďalšie suroviny a odpady i separačné operácie.

Uvedené nedostatky odstraňuje podľa vynálezu spôsob čistenia kyseliny octovej použitej pri výrobe vinylacetátu od prímiesí organických látok, hlavne krotonaldehydu, ktorého podstata spočíva v tom, že kyselina octová získaná zo surového produktu výroby vinylacetátu po oddelení monoméru sa podrobí extraktívnej destilácii, pričom ako extrahovadlo je použitá voda a takto očistená kyselina sa potom spracuje ďalšou rektifikáciou známym spôsobom. Podstatu predloženého vynálezu tvorí zistená skutočnosť, že pri rektifikácii kyseliny octovej, ktorá je znečistená krotonaldehydom, acetaldehydom, vinylacetátom, metylacetátom a ďalšími organickými látkami, s použitím vody ako extrahovadla sa kondenzáciou pár z hlavnej kolóny získa dvojfázový produkt, pričom spodná vrstva je tvorená v podstate vodou s obsahom 0,5 až 5 % hmot. uvádzaných nečistôt a použije sa znova do procesu. Naproti tomu horná organická fáza sa skladá v prevažnej miere z krotonaldehydu v koncentráciách 20 až 75 % hmot., acetaldehydu, acetónu, metylacetátu, vinylacetátu a ďalších, pritom obsah kyseliny octovej je v tejto frakcii veľmi nízky, pod 1 % hmot. Toto umožňuje veľmi efektívne oddeľovanie nežiadúcich prímiesí. Ďalej bolo zistené, že uvádzaný účinok sa dosiahne bez ohľadu na spôsob pridávania vody. Táto sa môže pridávať priamo do prúdu nastrekovanej kyseliny octovej na rektifikačnú kolónu, prípadne ako parný nástrek na teplotne príslušný destilačný stupeň, či na hlavu kolóny ako spätný tok. Účinok vynálezu spočíva v získavaní regenerovanej kyseliny octovej o vysokej čistote, v dôsledku čoho sa zníži tvorba nežiadúcich usadenín na zariadení syntézy vinylacetátu a samotnom katalyzátore, čím sa predĺži pracovný cyklus jednotlivých násad katalyzátora a tak sa zvýši skutočná dosahovaná výrobná kapacita zariadenia pri zníženej spotrebnej norme katalyzátora. Spôsob podľa vynálezu

bližšie popisujú nasledovné príklady uskutočnenia.

Príklad 1

Do varáka destilačnej kolóny opatrenom teplomerom predložíme $0,001 \text{ m}^3$ kyseliny octovej, ktorá obsahuje 0,33 % hmot. vody, 98,86 % hmot. kyseliny octovej, 0,81 % hmot. krotonaldehydu a stopové množstvá nečistôt ako sú acetaldehyd, metylacetát, acetón, vinylacetát a ďalšie. Hlava náplňovej kolóny s deliacou schopnosťou odpovedajúcou 20-tim destilačným stupňom, je opatrená teplomerom, kondenzátorom a deličkou fáz, ktorá umožňuje regulovať množstvo spätného toku vodnej fázy a odber hornej organickej vrstvy do zásobníka.

Do deličky fáz sa predloží $0,00002 \text{ m}^3$ vody a násada varáku sa vyhreje k teplote varu. Súčasne s počiatkom kondenzácie pár v kondenzátore sa začne pridávať na hlavu kolóny voda v rovnakom množstve v akom odchádza vo forme pár do kondenzátora, udržiavaním rovnakej hladiny vodnej fázy v deličke. V priebehu rektifikácie sa oddeľuje v deličke organická fáza, ktorá sa odoberá do zásobníka. V priebehu pokusu teplotný režim rektifikácie bol nasledovný. Teplota vo varáku 116 až 117 °C, teplota na hlave kolóny 92 až 100 °C. Rektifikáciou sa získalo 20 ml organickej fázy, kde bola kvantitatívne stanovená voda 0,92 % hmot., krotonaldehyd 37,6 % hmot., kyselina octová 0,32 % hmot. a zvyšok tvorili ďalšie organické látky ako je acetaldehyd, acetón, metylacetát, vinylacetát a ďalších 11 látok dokázaných kvalitatívne. Získaná kyselina octová obsahovala 0,082 % hmot. krotonaldehydu.

Príklad 2

Násada v množstve a zložení ako v príklade 1 sa vyhriala k teplote varu v aparátúre zhodnej s príkladom 1 s tým, že do varáku je zabudovaný prívod vodnej pary. Po dosiahnutí teploty varáku 116 °C sa začne s dávkovaním vodnej pary. Celkove sa pridalo 100 g pary a bolo získané 14 ml organickej vrstvy, ktorá obsahovala 15,36 % hmot. vody, 0,78 % hmot. metanolu, 17,25 % hmot. acetaldehydu, 1,91 % hmot. acetónu, 0,38 % hmot. metylacetátu, 57,5 % hmot. krotonaldehydu, stopy kyseliny octovej a zvyšok ďalšie 4 látky identifikované kvalitatívne. V získanej kyseline bolo stanovené 0,09 % hmot. krotonaldehydu.

Využitie vynálezu sa neobmedzuje len na čistenie kyseliny octovej. Podstatu vynálezu je možné využiť na oddelenie krotonaldehydovej frakcie v koncentrovanom stave aj pri jeho izolácii z odpadných vôd u výroby, kde sa vyskytuje ako vedľajší produkt, napríklad pri výrobe syntetickej kyseliny octovej destiláciou s vodnou parou.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob čistenia kyseliny octovej použitej pri výrobe vinylacetátu od prímiesí organických látok, hlavne krotonaldehydu, vyznačený tým, že kyselina octová získavaná zo surového produktu výroby vinylacetátu po oddelení monoméru sa podrobí extraktívnej destilácii, pričom ako extrahovadlo je použitá voda a takto očistená kyselina sa potom spracuje ďalšou rektifikáciou.