

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 947

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12o, 19/03

Zgłoszono: 20.XI.1967 (P 123 654)

Pierwszeństwo: 23.XI.1966 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 69/14

Opublikowano: 15.III.1974

Współtwórcy wynalazku: Kurt Sennewald, Wilhelm Vogt, Heinz Erpenbach, Hermann
Glaser, Günter Roscher, Wilhelm Riemenschneider
Właściciel patentu: Knapsack Aktiengesellschaft, Knapsack (Niemiecka
Republika Federalna)

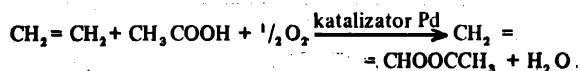
Sposób wytwarzania octanu winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania octanu winylu.

Znana metoda otrzymywania octanu winylu polega na reakcji w fazie gazowej etylenu, kwasu octowego i cząsteczkowego tlenu lub powietrza w temperaturze 120°C–250°C, korzystnie 150°C–220°C, pod ciśnieniem 1–10 atm, w obecności katalizatorów, zawierających metaliczny pallad, metaliczne złoto i octany metali alkalicznych i/lub metali ziem alkalicznych osadzonych na nośniku. Jako nośniki stosuje się na przykład kwas krzemowy (SiO₂), ziemię okrzemkową, tlenek glinu, krzemian glinowy, fosforan glinowy, pumeks, azbest, węglík krzemu lub węgiel aktywny.

Reakcję tworzenia się octanu winylu można sumarycznie przedstawić za pomocą równania:

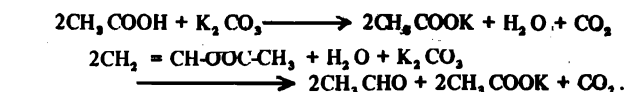


Konwersja etylenu wynosi 7%–14%. Etylen reaguje z wytworzeniem głównie octanu winylu, jedynie 7–13% przereagowanego etylenu, co odpowiada około 1% użytego etylenu, ulega utlenieniu do dwutlenku węgla.

Z gazu poreakcyjnego opuszczającego reaktor usuwa się składniki dające się za pomocą oziębiania skondensować składniki, takie jak wytworzony octan winylu, nieprzereagowany kwas octowy i woda. Kondensat przerabia się w znany sposób za pomocą destylacji. Przeróbka za pomocą destylacji jest szczególnie prosta, ponieważ poza wymienionym dwutlenkiem węgla i nieznaczną ilością aldehydu octowego powstaje jako jedyny produkt octan winylu.

2

Gaz reszkowy z reakcji, zawierający nieprzereagowany etylen, tlen i dwutlenek węgla, można było dotychczas dopiero po usunięciu dwutlenku węgla i dodaniu świeżego etylenu, tlenu i kwasu octowego w stanie pary doprowadzić ponownie do reaktora jako gaz obiegowy. Wziawszy pod uwagę, że wskutek utlenienia około 1% doprowadzonego etylenu, w gazie obiegowym wytworzyłoby się szybko wysokie stężenie dwutlenku węgla oraz uwzględniając obawy, że wysoka zawartość dwutlenku węgla w gazie obiegowym mogłaby zatruć bardzo aktywny katalizator, na przykład katalizator, zawierający złoto, nie można było zrezygnować z kosztownego zupełnego usunięcia dwutlenku węgla z reszkowego gazu reakcyjnego. Usuwanie dwutlenku węgla z gazu reszkowego można przeprowadzić w znany sposób w płuczce, zawierającej węglan potasowy, zgodnie z równaniem $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_3$. Jednak gaz reszkowy, pochodzący ze stadium kondensacji zawiera, odpowiednio do ciśnienia cząstkowego odpowiednie ilości kwasu octowego i octanu winylu, które reagują z roztworem węglanu potasowego następująco:



Włączenie dodatkowo specjalnej płuczki, celem odzyskania reszkowych ilości kwasu octowego i octanu winylu z reaktury nie ma miejsca, ponieważ oznaczałoby to dodatkowe koszty aparaturowe, co obniżyłoby ekonomiczność całego procesu.

Według belgijskiego opisu patentowego nr 638489 proces otrzymywania octanu winylu prowadzi się stosując mieszaninę wyjściową zawierającą również substancję rozcieńczającą, na przykład azot, dwutlenek węgla lub powietrze.

Według belgijskiego opisu patentowego nr 661465 w procesie wytwarzania octanu winylu stosuje się etylen czysty lub w mieszaninie z gazami obojętnymi takimi jak azot, etan lub tlenki węgla. W opisie tym jednak brak jakichkolwiek danych ilościowych lub przykładów, dotyczących obecności dwutlenku węgla w wyjściowej mieszaninie gazów. Ponadto nie jest to proces ciągły, w którym zwłaszcza CO_2 wchodziłby w skład gazu obiegowego. Ponieważ stosowane katalizatory zawierają wprawdzie pallad, lecz nie zawierają ani złota metalicznego ani też octanu metalu alkalicznego i z tego powodu są znacznie mniej aktywne, ewentualne zatrucie gazem obcym, takim jak dwutlenek węgla nie odgrywa w praktyce istotnej roli.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wysoka zawartość CO_2 w gazie obiegowym nie hamuje szybkości reakcji powstawania octanu winylu i nie prowadzi do żadnych reakcji ubocznych lub uszkodzenia katalizatora. Przy zachowaniu wysokiej zawartości CO_2 w gazie obiegowym można natomiast osiągnąć znaczne oszczędności.

Tak więc zamiast usuwania dwutlenku węgla z całego gazu resztkowego tylko nieznaczną część jego strumienia, przy utrzymaniu stałej zawartości CO_2 w gazie obiegowym, oczyszcza się w płuczce z węglanem potasowym. Ten zabieg powoduje przez zmniejszenie ilości resztkowego gazu reakcyjnego wpływającego do płuczki z węglanem potasowym możliwość stosowania mniejszego urządzenia i oszczędności energetyczne, przy czym jednocześnie wzrastają wydajności, ponieważ mniejsze ilości kwasu octowego i octanu winylu przechodzą do płuczki z węglanem potasowym w której zostają zaabsorbowane i ulegają rozkładowi.

Według korzystnej postaci wynalazku można przy wysokim stężeniu CO_2 w gazie obiegowym zrezygnować w zupełności z urządzenia do usuwania CO_2 , ponieważ w tym przypadku powstająca w stadium kondensacji pod ciśnieniem 3–20 atm ilość kondensatu jest w stanie rozpuścić nowo powstający dwutlenek węgla i w ten sposób usunąć go z gazu reakcyjnego. Ewentualnie można po rozprężeniu do 1 atm uchodzącą z kondensatu surową mieszaninę gazów rozdzielić na dwutlenek węgla i etylen, celem odzyskania etylenu, rozpuszczonego w kondensacie. Potrzebne do tego celu urządzenie rozdzielcze jest ekonomiczne, ponieważ stężenie CO_2 w uchodzącym gazie resztkowym w wyniku większej zdolności rozpuszczającej kondensatu dla dwutlenku węgla niż dla etylenu, jest wyższe niż w gazie reakcyjnym, stępującym do stopnia kondensacyjnego.

Przedmiotem wynalazku jest więc sposób wytwarzania octanu winylu przez reakcję w fazie gazowej etylenu, kwasu octowego i cząsteczkowego tlenu w temperaturze 120°C – 250°C , korzystnie w temperaturze 150°C – 200°C , pod ciśnieniem 1–10 atm w obecności katalizatora zawierającego metaliczny pallad, metaliczne złoto i octany metali alkalicznych i/lub metali ziem alkalicznych, osadzone na nośniku. Wytworzony octan winylu, wodę i nieprzereagowane pary kwasu octowego wykrapla się pod ciśnieniem 1–20 atm z gazu reakcyjnego i w znany sposób rozdziela, a gaz resztkowy, zawierający głównie jeszcze nieprzereagowany etylen, nieprzereagowany tlen oraz dwutlenek węgla razem z doprowadzonym świeżym etylenem, tlenem i kwasem octowym w stanie pary, zawraca się w sposób ciągły do strefy reakcji jako gaz obiegowy, po czym dopuszcza się do wzrostu zawartości powstającego w wyniku reakcji ubocznych, CO_2 w gazie

obiegowym do 10–60% objętościowych i wyżej podane stężenie CO_2 utrzymuje się na stałym poziomie, przez usuwanie w sposób ciągły z gazu reakcyjnego i/lub resztkowego gazu reakcyjnego powstającego nadmiaru CO_2 . Przeprowadza się to w ten sposób, że przy określonej ilości dwutlenku węgla w gazie obiegowym wynoszącej ponad 20–60% objętościowych nadmiar CO_2 , przewyższający tę wartość usuwa się z gazu reakcyjnego przez skondensowanie octanu winylu, wody i nieprzereagowanych par kwasu octowego jak również rozpuszczonego w nich dwutlenku węgla, w temperaturach od -30° do $+30^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem 3–20 atm.

Z drugiej strony można również przy zawartości dwutlenku węgla w gazie obiegowym, wynoszącej ponad 10–60% objętościowych usunąć nadmiar CO_2 , przekraczający tę wartość przez wprowadzenie części strumienia gazu resztkowego, zawierającego dwutlenek węgla do płuczki węglanowej, na przykład do wodnego roztworu węglanu potasowego i ponownie złączyć tę, pozbawioną dwutlenku węgla część strumienia gazu resztkowego z zawierającą dwutlenek węgla, częścią gazu resztkowego lub z gazem obiegowym. Do płuczki węglanowej wprowadza się korzystnie 1–50% objętościowych gazu resztkowego zawierającego dwutlenek węgla jako składnik strumienia gazu.

Katalizator na nośniku stosowany w wyżej omawianym procesie może, na przykład zawierać 0,1–6,0% wagowych, korzystnie 0,5–2,0% wagowych palladu 0,1–10% wagowych, korzystnie 0,1–2% wagowych złota i 0,5–20% wagowych octanów metali alkalicznych i/lub metali ziem alkalicznych.

Poziom zawartość CO_2 , który osiąga się w gazie obiegowym w zakresie 10–60% objętościowych i następnie utrzymuje na stałym poziomie, w zasadzie jest dowolny, jednakże korzystne jest utrzymywanie wysokiej zawartości CO_2 , aby niezbędne było wymywanie niewielkiej ilości CO_2 . Przy zawartości CO_2 powyżej 60% objętościowych nie można już jednak pracować ekonomicznie, ponieważ ciśnienie cząstkowe uczestniczących w reakcji substancji staje się za niskie w mieszaninie reakcyjnej, co pociąga za sobą spadek szybkości reakcji, a co za tym idzie również spadek wydajności katalizatora.

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek.

Przykład 1. (Przykład porównawczy procesu prowadzonego periodycznie). 1 litr nośnika z kwasu krzemowego w postaci kulek o średnicy 4 mm miesza się i dokładnie nasycza wodnym roztworem, zawierającym 4 g Pd jako PdCl_2 i 1,5 g Au jako $\text{H}(\text{AuCl}_4)$. Następnie suszy się, mieszając, celem uzyskania równomiernego rozmieszczenia soli metali szlachetnych na nośniku i następnie wprowadza powoli suchą już masę do 4%–5% roztworu wodzanu hydrazyny w temperaturze 40°C . Po zakończeniu reakcji związków metali szlachetnych zlewa się ciecz z nad osadu, przemywa dokładnie wodą destylowaną i wprowadza wilgotny jeszcze katalizator do 11% roztworu octanów potasowego i sodowego (stosunek molowy $\text{CH}_3\text{COOK} : \text{CH}_3\text{COONa} = 1 : 1$). Po zdekantowaniu nadmiaru roztworu octanów metali alkalicznych katalizator suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60°C .

Tak wytworzony katalizator, zawierający 0,71% wagowych Pd, 0,27% wagowych Au, 1,5% wagowych Na w postaci CH_3COONa i 3% wagowych K jako CH_3COOK , umieszcza się w rurze ze stali chromoniklowej 18/8, o średnicy wewnętrznej 25 mm, w której znajduje się rura rdzeniowa z tego samego materiału o średnicy zewnętrznej 14 mm, w której umieszcza się termopary dla pomiaru temperatury i katalizator utrzymuje się za pomocą ogrzewania rury

w temperaturze 170°C. Przez umieszczoną pionowo rurę przeprowadza się pod ciśnieniem 6 atm 800 NI na godzinę mieszaniny gazowej, złożonej z 22% par CH_3COOH , 6% tlenu i 72% etylenu, w przepływie prostym bez zwracania nieprzereagowanego etylenu.

Z gazu poreakcyjnego, opuszczającego rurę reakcyjną wkrapla się przez oziębianie do temperatury 20°C pod ciśnieniem 6 atm i następnie w temperaturze -70°C składniki dające się skondensować i określa następnie analitycznie ich zawartość. Na godzinę wytwarza się 125–130 g octanu winylu, co odpowiada wydajności katalizatora 125–130 g octanu winylu na litr katalizatora na godzinę. Gaz resztkowy składa się, po wkropleniu kwasu octowego i octanu winylu z etylenu, tlenu i 1,2% CO_2 . Wydajność octanu winylu wynosi 90%, w przeliczeniu na 7,85% konwersji etylenu.

Po pracy w ciągu 30 dni nie zauważono spadku wydajności procesu.

Przykład II. (Przykład z zawartością 2% objętościowych CO_2 w gazie obiegowym).

Przez 1 l katalizatora, opisanego w przykładzie I, przepuszcza się na godzinę 0,80 Nm³ gazowej mieszaniny reakcyjnej o takim samym składzie pod ciśnieniem 6 atm i w temperaturze 170°C. Gaz reakcyjny, wychodzący z reaktora poddaje się kondensacji pod ciśnieniem 6 atm i w temperaturze -12°C i otrzymany z niego resztkowy gaz reakcyjny przeprowadza się przez płuczkę z węglanem potasowym. Płuczka z węglanem potasowym pracuje w ten sposób, w temperaturze 70°C, że gaz obiegowy po dodaniu świeżego etylenu, tlenu i par kwasu octowego zawiera jeszcze około 2% CO_2 . Przy wydajności katalizatora takiej, jak w przykładzie I, nie stwierdza się po okresie pracy 40-dniowym żadnego uszkodzenia katalizatora, które mogłoby nastąpić w wyniku zawartości CO_2 w gazie obiegowym wyższej 0,2% przed reaktorem i o 3,2% po stadium kondensacji. Pomimo oziębienia gazu reakcyjnego do temperatury -12°C pod ciśnieniem 6 atm traci się w płuczce z węglanem potasowym na godzinę 7 g octanu winylu i 1 g kwasu octowego w wyniku zmydlenia lub zobojętnienia. W przeliczeniu na związany lub wolny kwas octowy odpowiada to ogólnej stracie 6,5% przereagowanego kwasu octowego.

Przykład III. (Z 10% objętościowymi CO_2 w gazie obiegowym).

W warunkach, opisanych w przykładzie II gaz obiegowy krąży tak długo, bez włączenia do obiegu płuczki z węglanem potasowym, aż do ustalenia się przed reaktorem 10% zawartości CO_2 . Za reaktorem gaz reakcyjny zawiera około 11–11,5% objętościowych CO_2 . Część strumienia 12,2% = 70 NI/godz/ resztkowego gazu reakcyjnego przemiywa się po stadium kondensacji w temperaturze około 70°C do zupełnego prawie usunięcia dwutlenku węgla i następnie zwraca do obiegu. Przeliczone na związany lub wolny kwas octowy, straty octanu winylu i kwasu octowego wynoszą teraz jedynie 0,85% przereagowanego kwasu octowego.

Po 35 dniach pracy nie stwierdzono spadku wydajności katalizatora, przy zawartości CO_2 w gazie obiegowym wynoszącej 10% objętościowo. Wydajność wynosiła średnio 125 g octanu winylu (litr katalizatora na godzinę).

Przykład IV. (Z 20% objętościowymi CO_2 w gazie obiegowym).

Proces prowadzi się w warunkach, opisanych w przykładach II i III, przy czym jednak zawartość CO_2 w gazie obiegowym utrzymywała się na poziomie 20% i otrzymuje się takie same jak w wyżej wymienionych przykładach wydajności, przy czym nie ulegają one zmianie przy prowadzeniu procesu przez 116 dni. Do płuczki z węglanem potasowym

wprowadza się część strumienia, w ilości około 35 NI resztkowego gazu reakcyjnego, co odpowiada około 6,5% całkowitej ilości resztkowego gazu reakcyjnego. Straty octanu winylu i kwasu octowego w płuczce z węglanem potasowym, przeliczone na kwas octowy wynoszą 0,2–0,5% przereagowanego kwasu octowego.

Przykład V. (Z 30% objętościowymi CO_2 w gazie obiegowym).

Proces prowadzi się w warunkach opisanych w przykładzie II, przy czym gaz obiegowy krąży bez podłączenia płuczki z węglanem potasowym, aż do ustalenia się przed reaktorem 30% objętościowo zawartości CO_2 . Za reaktorem gaz reakcyjny zawiera 31–32% objętościowych CO_2 . W tych warunkach przy ciśnieniu roboczym 6 atm w wytworzonym kondensacie surowego octanu winylu za każdym przebiegiem 50% wytworzonego CO_2 ulega absorpcji.

Celem zaś całkowitego usunięcia wytworzonego CO_2 i utrzymania zawartości CO_2 na poziomie 30% objętościowych w gazie obiegowym, po stadium kondensacji wprowadza się do płuczki z węglanem potasowym w temperaturze około 70°C jedynie część strumienia resztkowego gazu reakcyjnego, odpowiadającą około 12 NI, który po prawie całkowitym uwolnieniu od CO_2 następnie zwraca się do obiegu. Występujące straty octanu winylu i kwasu octowego w płuczce z węglanem potasowym wynoszą około 0,1–0,2% przereagowanego kwasu octowego i praktycznie są bez znaczenia.

Po 2 miesiącach pracy nie stwierdza się zmniejszenia wydajności katalizatora spowodowanej zawartością 30% objętościowych CO_2 w gazie obiegowym. Rząd wielkości wydajności wynosi 120–130 g octanu winylu (1 katalizatora na godzinę).

Przez podniesienie ciśnienia stadium kondensacji do 11 atm w kondensacie surowego octanu winylu rozpuszcza się całkowicie dwutlenek węgla, wytwarzany za każdym przebiegiem. W związku z tym w tych warunkach zawartość CO_2 w gazie obiegowym nie przekracza 30% objętościowych. W tym przypadku płuczka z węglanem potasowym jest niepotrzebna.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania octanu winylu przez reakcję w fazie gazowej etylenu, kwasu octowego i cząsteczkowego tlenu w temperaturze 120°C–250°C, korzystnie 150°C–200°C i pod ciśnieniem 1–10 atm w obecności katalizatora, zawierającego metaliczny pallad, metaliczne złoto i octany metali alkalicznych i/lub metali ziem alkalicznych osadzone na nośniku, znamienny tym, że z gazu poreakcyjnego wkrapla się pod ciśnieniem 1–20 atm wytworzony octan winylu, wodę i nieprzereagowane pary kwasu octowego i wykroplone składniki rozdziela się w znany sposób, a resztkowy gaz poreakcyjny, zawierający głównie nieprzereagowany etylen, nieprzereagowany tlen oraz dwutlenek węgla razem z doprowadzonym świeżym etylenem, tlenem i kwasem octowym w stanie pary, zwraca się w sposób ciągły do strefy reakcji, jako gaz obiegowy, po czym dopuszcza się do wzrostu zawartości CO_2 w gazie obiegowym do 10–60% objętościowych i wyżej podane stężenie CO_2 utrzymuje się na stałym poziomie przez usuwanie w sposób ciągły z gazu reakcyjnego i/lub resztkowego gazu reakcyjnego powstającego nadmiaru CO_2 .

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że nadmiar zawartości dwutlenku węgla w gazie obiegowym w stosunku do pożądanego wartości wynoszącej 20–60% objętościowych

usuwa się przez kondensację octanu winylu, wody i przereagowanych par kwasu octowego, oraz rozpuszczonego w nich dwutlenku węgla, w temperaturze od -30°C do $+30^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem 3–20 atm.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że nadmiar dwutlenku węgla w gazie obiegowym usuwa się, przez wprowadzenie części resztkowego gazu reakcyjnego, zawierającego dwutlenek węgla, do płuczki z węglanem, na

przykład z wodnym roztworem węglanu potasowego i tę część strumienia gazu, uwolnioną od dwutlenku węgla ponownie łączy z zawierającą dwutlenek węgla częścią resztkowego gazu reakcyjnego lub z gazem obiegowym.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że do płuczki węglanowej wprowadza się jako część strumienia 1–50% objętościowych resztkowego gazu reakcyjnego, zawierającego dwutlenek węgla.