



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

214 010

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 04 04 80

(21) PV 2340 - 80

(51) Int. Cl. C 07 C 67/035
// C 07 C 69/01
// C 07 C 21/06

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 01 06 84

(75)

Autor vynálezu ONDRUŠ IMRICH ing.CSc., PRIEVIDZA,
MACHO VENDELÍN ing.DrSc., NOVÁKY,
KORDÍK JOZEF, PRIEVIDZA,
WARADZIN WALTER ing.CSc., ŠALÁ

(54) Spôsob výroby vinylových zlúčenín

Vynález rieši otázku zvýšenia výroby vinylových zlúčenín z acetylénu pôsobením chlorovodíka alebo nižších alifatických monokarboxylových kyselín, prídavkom inertného plynu najmä dusíka bez podstatnejších požiadaviek na úpravu doterajších typov technologických zariadení. Pozitívne najmä na životnosť katalyzátora pôsobí aj prítomnosť vymedzeného množstva kyslíka.

Vynález sa týka spôsobu výroby vinylových zlúčenín z acetylénu a chlorovodíka alebo alifatickej nižšej kyseliny heterogénnou katalýzou za prítomnosti inertného plynu pri zvýšenom tlaku a konverzii kyseliny viac ako 50 %-nej.

Doterajší spôsob výroby vinylových zlúčenín je založený na tom, že acetylén ako základná surovina je uvádzaná do reakcie v značnom mólovom prebytku /3 až 8/ za účelom tepelného zvládnutia danej adičnej reakcie. Zvýšeným obsahom acetylénu sa dosahujú vyššie lineárne rýchlosti v katalytickom lôžku reaktora, čo má za následok, že reakčná zóna sa rozšíri, čo dostatočne umožňuje chladiacemu médiu odvádzať viac reakčného tepla a tým zabezpečiť rovnomerný chod reaktora. Avšak uvedený pozitívny účinok zvýšeného množstva acetylénu hlavne z hľadiska odvodu tepla pôsobí však aj negatívne. Vyplýva to zrejme zo skutočnosti, že acetylén je súčasne aj známy katalytický jed, ktorý prakticky deaktivuje katalyzátor. Tým skracuje životnosť katalyzátora, či produkčnú dobu katalyzátora, následkom čoho výroba žiadaného produktu vinylových zlúčenín, na jednotku katalyzátora je pomerne nízka. Tak pri výrobe vinylových zlúčenín z acetylénu a organickej kyseliny, najmä však pri výrobe vinylacetátu z acetylénu a kyseliny octovej sa uskutočňuje reakcia pri nízkej konverzii kyseliny octovej zvyčajne 50 až 55 %. Pri takomto spôsobe vedenia syntézy, sa však asi 50 % kyseliny octovej musí regenerovať. To znamená zvýšené požiadavky na energiu potrebnú hlavne na regeneráciu kyseliny octovej tak, aby sa dostala znova do procesu. Zároveň však pri zvýšenom obsahu kyseliny octovej v surovom produkte je nutné dodržiavať určitú minimálne prípustnú teplotu kondenzácie, vzhľadom na pomerne vysoký bod tuhnutia získaného surového produktu.

Navyše, vzhľadom na prítomný prebytok acetylénu, z bezpečnostných dôvodov je potrebné syntézu vinylových zlúčenín, napr. vinylacetátu, ktorá sa robí s prebytkom acetylénu (3 až 8 mólovým), uskutočňovať pri tlaku pod 0,05 MPa.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob výroby vinylových zlúčenín podľa tohto vynálezu z acetylénu pôsobením chlorovodíka alebo alifatickej nižšej monokarboxylovej kyseliny heterogénnou katalýzou pri teplote 130 až 240 °C tak, že na acetylén za prítomnosti inertného plynu, s výhodou dusíka, v prítomnosti katalyzátora sa pôsobí chlorovodíkom alebo alifatickou monokarboxylovou kyselinou s 2 až 3 atómami uhlíka pri pretlaku 0,02 až 0,3 MPa a pri priestorovej rýchlosti zmesi 200 až 1000 h⁻¹, s výhodou 250 až 600 h⁻¹, pričom vzájomný mólový pomer acetylénu k inertnému plynu a ku kyseline alebo chlorovodíku je 1 : 1 až 7 : 0,8 až 1,2 a po dosiahnutí konverzie kyseliny 45 až 100 % hmot., s výhodou 70 až 98 % hmot., sa z reakčnej zmesi ochladením oddelí vzniknutá vinylová zlúčenina a neskondenzované zložky aspoň sčasti recirkulujú.

Reakcia sa vedie tak, že prakticky všetok acetylén zreaguje na požadovaný produkt, pričom sa dosahuje vysokej konverzie kyseliny, či halogenovodíka vzhľadom na to, že reakčná zmes obsahuje okrem acetylénu aj väčšie množstvo inertu, možno reakciu viesť pri zvýšenom tlaku i nad 0,03 MPa, čím sa zvýši reakčná rýchlosť reakcie a na danú jednotku reakčného priestoru možno vyrobiť viac produktu ako v prípade, keď je značný prebytok acetylénu pri výrobe vinylových zlúčenín.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je hlavne zvýšená životnosť katalyzátora, zvýšená výrobnosť zariadenia a ďalej skutočnosť, že pri zvýšenej konverzii kyseliny nie je potrebná

regenerácia asi 50 % použitej kyseliny. To se zvlášť prejaví pri procese výroby vinylacetátu, v ktorom se dosahujú zlepšené výsledky aj pri kondenzácii surového produktu, pretože surový produkt možno chladiť na oveľa nižšiu teplotu ako v dosiaľ používaných postupoch.

V neposlednom rade spôsob výroby podľa tohto vynálezu poskytuje možnosť zvýšiť produkciu stávajúcich výrobných vinylových zlúčenín, bez podstatnejších úprav strojného a aparátúrneho zariadenia. Ďalšie výhody spôsobu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do trubkového reaktora, ktorý obsahuje 100 cm^3 heterogénneho katalyzátora syntézy vinylchloridu - HgCl_2 na aktívnom uhlí, sa privádza $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ acetylénu, $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ dusíka a $10,5 \text{ dm}^3/\text{h}$ chlorovodíka a v hraniciach teplôt 140 až 160°C sa produkuje o 17,3 % viac vinylchloridu ako za inak podobných reakčných podmienok a prítokoch acetylénu a chlorovodíka bez prídavku inertu - dusíka.

Príklad 2

Do trubkového reaktora, v ktorom je 200 cm^3 katalyzátora syntézy vinylacetátu - octan zinočnatý na aktívnom uhlí sa privádza 0,5 mol acetylénu, 0,502 mol konc. kyseliny octovej a 2 mol dusíka a v rozmedzí teplôt 160 až 180°C sa vyrobí pri konverzii kyseliny octovej 98 % o 1,5krát viac vinylacetátu, ako pri inak podobných reakčných podmienkach bez inertu a pri konverzii kyseliny octovej 50 %. Podobné výsledky sa dosahujú i za použitia oxidu uhlíčitého ako inertu.

Príklad 3

Za podmienok podobných ako v príklade 2, teda s dusíkom ako inertom, sa vyrobí v hraniciach teplôt 160 až 180°C avšak pri konverzii kyseliny octovej len 50 %, sa i tak vyrobí o 12,4 % viac vinylacetátu ako za ostatných rovnakých reakčných podmienok, ale bez použitia inertu.

Príklad 4

Za podobných podmienok ako v príklade 3, avšak navyše za prídavku 0,02 mol kyslíka do reakčnej zmesi plynov sa vyrobí o 1,2 % viac vinylacetátu ako v príklade 3.

P r e d m e t v ý n á l e z u

1. Spôsob výroby vinylových zlúčenín z acetylénu pôsobením chlorovodíka alebo alifatickej nižšej monokarboxylovej kyseliny heterogénnou katalýzou pri teplote 130 až 240°C , vyznačujúci sa tým, že na acetylén za prítomnosti inertného plynu, s výhodou dusíka, v prítomnosti katalyzátora sa pôsobí chlorovodíkom alebo alifatickou nižšou monokarboxylovou kyselinou s 2 až 3 atómami uhlíka pri pretlaku $0,02$ až $0,3 \text{ MPa}$ a pri priestorovej rýchlosti zmesi 200 až 1000 h^{-1} , s výhodou 250 až 600 h^{-1} , pričom vzájomný mólový pomer acetylénu k inertnému plynu a ku kyseline alebo k chlorovodíku je $1 : 1$ až $7 : 0,8$ až $1,2$ a po dosiahnutí konverzie kyseliny 45 až 100 % hmot., s výhodou 70 až 98 % hmot., sa z reakčnej zmesi ochladením oddelí vzniknutá vinylová zlúčenina a neskondenzované zložky aspoň sčasti recirkulujú.

2. Spôsob podľa bodu 1., vyznačujúci sa tým, že množstvo kyslíka v inertnom plyne je pod dolnou medzou výbušnosti.