

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

240479
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 53/08

(22) Prihlášené 20 07 84
(21) (PV 5583-84)

(40) Zverejnené 16 07 85

(45) Vydané 15 08 87

(75)
Autor vynálezu

SIKORAI ŠTEFAN ing.; WARDZIN WALTER ing. CSc.;
ŠPAČEK FRANTIŠEK ing., GALANTA; STIERANKA JÁN ing.,
BÁRTA JOZEF, ŠALA

(54) Spôsob výroby kyseliny octovej oxidáciou acetaldehydu

1

2

Riešenie sa týka spôsobu výroby čistej kyseliny octovej oxidáciou acetaldehydu kyslíkom v prítomnosti katalyzátora na báze mangánatých solí pri teplotách 60 až 70 °C v priemyselnom meradle.

Podstata riešenia spočíva v použití katalyzátora, ktorý je zmesou 2 až 4 % hmotnostných octanu mangánatého, 1,2 až 2,5 % hmotnostných octanu sodného alebo draselného a 20 až 35 % hmotnostných vody v množstve 0,01 až 0,05 hmotnostných dielov katalyzátora na 1 hmotnostný diel acetaldehydu vstupujúceho na oxidáciu.

Riešenie je možné s úspechom využívať pri priemyselnej výrobe kyseliny octovej z acetaldehydu.

Vynález sa týka spôsobu výroby kyseliny octovej oxidáciou acetaldehydu kyslíkom v prítomnosti katalyzátora na báze mangánatých solí pri teplotách 60 až 75 °C v priemyselnom meradle.

Ako katalyzátor sa pri priemyselnej výrobe kyseliny octovej oxidáciou acetaldehydu kyslíkom obvykle používa roztok manganistanu draselného v koncentrovanej kyseline octovej. Týmto spôsobom sa získava vlastne roztok octanu mangánatého v obmedzenej koncentrácii (do 2,2 % hmotnostného), vzhľadom na jeho nízku rozpustnosť v kyseline octovej.

Ďalej katalytický roztok obsahuje octan draselný, rozpustený manganistanu draselný a značné množstvo nerozpustného podielu tvoreného hlavne burelom, závisle od množstva redukujúcich látok v použitej kyseline.

Koncentrácia aktívnej zložky katalyzátora, ktorou je octan mangánatý, je teda vždy nižšia než zodpovedá navážke vsadeného manganistanu. Použitie tohoto katalyzátora je sprevádzané pravidelným zanášaním celého výrobného zariadenia úsadami, čo má za následok zníženie výmeny tepla v procese, zhoršovania kvality získanej kyseliny octovej, čo si periodicky vyžaduje demontáž zariadenia a náročné čistenie. Obmedzené sú aj možnosti zvyšovania aktivity katalyzátora, a tým aj kvalita oxidačného procesu a zloženia surového produktu, takže proces spravidla umožňuje výrobu technickej kyseliny.

Neboli zriedkavosťou ani prípady kolísania kvality vyrábanej kyseliny, ktorá už vizuálne nevyhovovala požiadavkám a bola sfarbená prítomnosťou nežiadúcich nečistôt, čo značne obmedzuje jej použitie. Na výrobu vyšších stupňov akosti je v súčasnosti potrebné uskutočňovať ďalšie náročné technologické operácie.

V neposlednom rade je potrebné uviesť, že samotné použitie manganistanu draselného, okrem uvedených nedostatkov, značne zvyšuje rizikovosť technologického procesu.

Uvedené nedostatky odstraňuje podľa vynálezu spôsob výroby kyseliny octovej oxidáciou acetaldehydu kyslíkom v prítomnosti katalyzátora na báze mangánatých solí pri teplotách 60 až 75 °C, ktorého podstata spočíva v tom, že ako katalyzátor sa použije zmes obsahujúca 2 až 4 % hmotnostné octanu mangánatého, 1,2 až 2,5 % hmotnostné octanu sodného alebo draselného a 20 až 35 % hmotnostných vody.

Dávkované množstvo katalyzátora je 0,01 až 0,05 hmotnostných dielov katalyzátora na 1 hmotnostný diel acetaldehydu vstupujúceho na oxidáciu. Najvhodnejšími surovinami pre prípravu katalyzátora sú uhličitany mangánatý a draselný či sodný, ale vhodné sú i hydroxidy alkalických kovov, čo však nevylučuje použitie iných dostupných surovín ako zdrojov octanov dvojmocného mangánu a octanov sodného i draselného.

Je pochopiteľné, že k príprave katalytického roztoku sa hodí aj vodou zriedovaná kyselina octová, ktorá sa v procese vyskytuje vo vedľajších technologických prúdoch.

Podstata vynálezu vychádza z výsledkov meraní, v ktorých sa potvrdilo dominantné postavenie dvojmocného katiónu mangánu ako základnej zložky katalyzátora a priaznivé účinky jednomocných katiónov alkalických kovov. Tieto poznatky bolo potom možné aktívne využiť v technologickom procese za účelom výroby kyseliny octovej vyššej čistoty.

Spôsob podľa vynálezu umožňuje regulovať obsah octanu mangánatého v katalyzátore a tým aj jeho aktivitu. Potvrdilo sa, že prítomnosť vyššej koncentrácie katiónov alkalických kovov sa potlačili dehydratačné reakcie, v dôsledku čoho významne poklesol obsah acetanhydridu v technologických prúdoch.

Blokádou dehydratačných i ďalších následných a vedľajších reakcií týmito katiónmi sa znižuje aj tvorba nežiadúcich zlúčenín s násobnými chemickými väzbami v procese oxidácie a separácie. V dôsledku toho významne poklesne obsah týchto látok ako nežiadúcich nečistôt v produkte ako bude uvedené v príkladoch.

Priaznivý katalytický účinok katiónov alkalických kovov sa prejavuje aj v časti periodickej destilácie varákových zvyškov, kde urýchľuje hydrolýzu nahromadeného acetanhydridu. Prítomnosť týchto katiónov je možné vhodne využiť pri znižovaní obsahu kyseliny mravčej ako nežiadúcej nečistoty v produkte, vhodnou úpravou destilácie čistej kyseliny, napríklad prídavkom kyseliny s obsahom octanu nad nástrekovú etáž.

Takýmto spôsobom sa kyselina mravčia ako 14,3krát silnejšia kyselina v zrovnaní s kyselinou octovou bude prednostne viazať s katiónom a zhromažďovať vo varákovkej kvapaline.

Výhody navrhovaného spôsobu výroby spočívajú predovšetkým v dosahovaní vyššieho stupňa čistoty vyrábanej kyseliny octovej bez nárokov na úpravu jestvujúceho výrobného zariadenia, či potreby následnej technologickéj operácie. Vyšší účinok sa prejavuje taktiež v podstatnom obmedzení zanášania výrobného zariadenia a zvýšení spoľahlivosti procesu.

Spôsob podľa vynálezu je bližšie popísaný na nasledujúcich príkladoch.

Príklad 1

Oxidácia acetaldehydu sa uskutočňovala v prevádzkovom merítku pri použití katalyzátora, ktorý sa pripravoval rozpustením 50 kg uhličitany manganatého v 1310 kg kyseliny octovej zriedenej 650 kg vody, zahriatim na 60 °C za neustáleho miešania. Hotový katalyzátor obsahoval 3,76 % hmotnostne octanu mangánatého a 32,7 % vody.

Dávkované množstvo katalyzátora sa pohybovalo v rozmedzí od 0,015 do 0,03 hmotnostných dielov na 1 hmotnostný diel nastrekaného acetaldehydu. V celom priebehu roka medzi dvoma odstavkami sa produkovala kyselina octová vyhovujúcej kvality, nasledovného zloženia:

obsah kyseliny octovej	99,47 až 99,60 percent hmot.
redukujúce látky (manganistanová skúška)	0 až 9 minút
kyselina mravčia	0,019 až 0,027 percent hmot.
manganistanové číslo	87 až 140 mg KMnO_4/l .

Výrobné zariadenie bolo čisté na kov bez nánosov. Obsah acetanhydridu vo varákovkej kvapaline rektifikácie sa pohyboval v rozmedzí 5 až 8 % hmotnostných.

Príklad 2

Výroba sa uskutočňovala za podmienok ako v príklade 1, len katalyzátor obsahoval navyše 16 kg rozpusteného hydroxidu sodného a mal nasledovné zloženie, 3,72 % hmotnostných octanu mangánatého a 1,6 % hmotnostných octanu sodného. Produkovaná kyselina octová mala nasledovnú kvalitu:

obsah kyseliny octovej	99,58 až 99,74 percent hmot.
kyselina mravčia	0,11 až 0,43 percent hmot.
redukujúce látky	60 až 180 minút
manganistanové číslo	23 až 54 mg KMnO_4/l .

pričom obsah acetanhydridu vo varákovkej kvapaline, ktorá sa spracováva v periodickej operácii poklesol na max. 1,5 % hmotnostných.

Príklad 3

Podmienky výroby boli zhodné ako v príklade 2, len namiesto hydroxidu sodného sa k príprave katalyzátora použilo 3,7 % hmotnostných octanu mangánatého, 1,73 % hmotnostných octanu draselného a 30,1 % hmotnostných vody a dávalo sa 0,02 až 0,045 hmotnostných dielov katalyzátora na 1 hmotnostný diel nastrekaného acetaldehydu. Kvalita vyrábanej kyseliny bola nasledovná:

obsah kyseliny octovej	99,58 až 99,78 percent hmot.
kyselina mravčia	0,036 až 0,098 percent hmot.

redukujúce látky 60 až 240 minút

manganistanové číslo do 30 mg KMnO_4/l .

Príklad 4

V laboratórnom merítku sa vykonala rektifikácia kyseliny octovej, ktorá obsahovala 0,51 % hmotnostných kyseliny mravčej na kolóne s 20-timi teoretickými stupňami. Získaný prvý podiel destilátu obsahoval 1,32 % hmotnostných kyseliny mravčej. Následne bola vykonaná paralelná rektifikácia s tým rozdielom, že násada okrem kyseliny octovej a rovnakého množstva kyseliny mravčej obsahovala ešte 0,74 % hmotnostného octanu draselného. Získaný rovnaký podiel destilátu mal koncentráciu kyseliny mravčej 0,32 % hmotnostného.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby kyseliny octovej oxidáciou acetaldehydu kyslíkom v prítomnosti katalyzátora na báze mangánatých solí pri teplotách 60 až 75 °C, vyznačený tým, že ako katalyzátor sa použije zmes obsahujúca 2 až 4 % hmotnostné octanu mangánatého,

1,2 až 2,5 % hmotnostné octanu sodného a/alebo draselného a 20 až 25 % hmotnostných vody v množstve 0,01 až 0,05 hmotnostných dielov katalyzátora na 1 hmotnostný diel acetaldehydu vstupujúceho na oxidáciu.