



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

233235

(11) (B1)

(22) Prihlásené 22 08 83
(21) (PV 6101-83)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 69/15
(C 07 C 69/15,
67/38)

(40) Zverejnené 17 07 84

(45) Vydané 17 04 87

(75)
Autor vynálezu

ONDRUŠ IMRICH ing. CSc., PRIEVIDZA, MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc.,
NOVÁKY, KORDÍK JOZEF, PRIEVIDZA

(54) Spôsob odparovania kyseliny octovej s koncentráciou vinylacetátu
0,1 až 5% hmot

Vynález rieši odparovanie kyseliny octovej s nízkou koncentráciou vinylacetátu, pričom sa zvlášť hodí pre proces syntézy vinylacetátu adíciou kyseliny octovej na acetylén alebo štiepením etylidéndiacetátu. Na zamedzenie zhoršenia prestupu tepla alebo na zamedzenie časti technologického zariadenia sa ku kyseline octovej s obsahom vinylacetátu pridáva aspoň jeden antioxidant a/alebo inhibítor voľnoradikálových reakcií v množstve $1 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ % hmot. a pary sa odvádzajú pri lineárnej rýchlosti 8 až 16 m.s^{-1} . Ako zvlášť vhodné antioxidanty sú uvedené niektoré destilačné zvyšky, medziprodukty, napr. z výroby fenolu.

Vynález sa týka spôsobu odparovania kyseliny octovej s nízkou koncentráciou vinylacetátu pri definovaných podmienkach pre kvapalnú a parnú fázu.

Odparovanie kyseliny octovej v priemyselnom rozsahu spravidla nie je spojené, okrem silných korózných účinkov, so žiadnymi technologickými ťažkosťami. Ukázalo sa však, že odparovanie kyseliny octovej pri výrobe vinylacetátu neprebíha v zhode s predpokladaným priebehom, keď postupom času dochádza k zanášaniu prestupových plôch tepla, k zanášaniam prepojovacích potrubí a v mnohých prípadoch dochádza k zhoršeniu technologickej účinnosti aj predohrievačov. Tieto negatívne účinky môžu postupom času vyvolávať až havarijnú situáciu.

Odparovanie kyseliny octovej pri výrobe vinylacetátu katalyzovanou adíciou kyseliny octovej na acetylén, prípadne termickým i katalytickým rozkladom etylidéndiacetátu sa uskutočňuje pri regenerácii kyseliny octovej, ako aj pri odparovaní kyseliny octovej pre syntézu zmes, kde sa používa jednak regenerovaná kyselina octová a čerstvá kyselina octová.

Pri obidvoch týchto operáciách je prítomný v kyseline octovej okrem prípadných iných prímiesí hlavne monomerný vinylacetát, avšak v nízkej koncentrácii a navyše bez zrejmych činiteľov, ktoré by mohli spôsobovať jeho polymerizáciu. Ukázalo sa však, že pri prevádzkovaní dochádza k jeho čiastočnej polymerizácii, ako aj tvorbe iných ťažko definovateľných látok, pričom zhoršenie účinnosti zariadenia úplne neodstraňujú obvykle technické opatrenia, ako je kontinuálne alebo diskontinuálne odpušťanie kvapalnej fázy, čím by sa malo zabrániť zvyšovaniu koncentrácií týchto nežiadúcich produktov vo varáku.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob odparovania kyseliny octovej s koncentráciou vinylacetátu 0,1 až 5 % hmot. pri procese výroby vinylacetátu katalyzovanou adíciou kyseliny octovej na acetylén a/alebo štiepením etylidéndiacetátu, jeho stabilizáciou v kvapalnej fáze alebo aj v parnej fáze uskutočňuje tak, že uvedený roztok kyseliny octovej sa stabilizuje aspoň jedným antioxidantom a/alebo aspoň jedným inhibítorom voľnoradikálových reakcií v množstve $1 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ % hmot., počítané na celkové množstvo zmesi, a časť kvapalnej fázy sa odpušťa, s výhodou diskontinuálne, pričom vznikajúce pary sa mimo teleso odparovávka odvádzajú pri lineárnej rýchlosti 8 až 16 m.s⁻¹.

Hlavnou výhodou spôsobu podľa vynálezu je zabezpečenie dlhodobého rovnomerného a efektívneho chodu odparovača kyseliny octovej s pozitívnym dopadom na celú technologickú časť pred reaktorom pri minimálnych materiálových nákladoch, ako aj odstránenie namáhavej práce s čistením príslušných častí technologického zariadenia. Realizácia postupu podľa vynálezu zabezpečuje i značnú úsporu na energii pri odparovaní kyseliny octovej a vyšší fond pracovného času.

Prídavok stabilizačného činidla, ktorým je aspoň jeden antioxidant alebo inhibítor voľnoradikálových reakcií, má v postupe komplexný účinok, keď jednak viaže rozpustený kyslík, nezabraňuje len tvorbe hydroperoxidov a polymérov, ale potláča i tvorbu ďalších látok a ich negatívny vplyv.

Na stabilizáciu podľa tohto vynálezu je možné použiť jednak technicky i komerčne dostupné antioxidanty, ako 2,6-di-terc.-butyl-p-krezol, N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamín, difenylamín, kumylfenol ap., jednak vedľajšie produkty z výroby antioxidantov, najmä destilačné zvyšky z výroby N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu, 2,6-di-terc.-butyl-p-krezolu, destilačné zvyšky z výroby fenolu, tzv. fenolové smoly, medziprodukty výroby antioxidantov, z výroby alkylfenolov ap.

K inhibítorom voľnoradikálových reakcií podľa tohto vynálezu patria jednak typické inhibítory polymerizačných reakcií, ako sú dvojmočné fenoly, hlavne hydrochinon, alkoxyfenoly, aromatické i alifatické nitrozlučéniny a dinitrozlučéniny, ďalej hydroxylamín a jeho deriváty, fenotiazín, síra a jej zlúčeniny.

Použitie väčšiny z týchto látok okrem technického účinku je výhodné aj z hľadiska ekonomického.

Zabezpečeniu požadovanej lineárnej rýchlosti prúdenia pár rovnako nepredstavuje zvýšenie investičných nárokov a je ľahko vypočítateľné s použitím bežných chemických výpočtov medzi odparovaným množstvom kyseliny octovej a svetlosťou potrúbia.

Niektoré možnosti aplikácie vynálezu ukazujú ďalej uvedené príklady prevedenia.

Pr í k l a d 1

Do trojhrdľej sklenenej varnej banky obsahu 0,5 l sa privádza kontinuálne 30 g/h čistej kyseliny octovej a 30 g/h regenerovanej kyseliny octovej z výroby vinylacetátu, ktorá obsahuje 0,24 % hmot. vinylacetátu, ako aj $1,2 \cdot 10^{-2}$ % hmot. pyrokatechinu po jeho pridaní ako inhibítora voľnoradikálových reakcií. Po 120 hodinách kontinuálneho odparovania pri konštantnej hladine v odparovacej banke sa zvýši odparok v obsahu banky o 47,2 % hmot. Pri porovnávacom pokuse bez prídania inhibítora sa odparok zvýši za rovnakú dobu pri rovnakých prietokoch kyseliny octovej o 132,7 % hmot.

Pr í k l a d 2

V rovnakej aparátúre ako v príklade 1 sa kontinuálne nastrekovalo 30 g/h čistej kyseliny octovej a 30 g/h regenerovanej kyseliny octovej s obsahom 0,57 % hmot. vinylacetátu a $1,1 \cdot 10^{-2}$ % hmot. p-metoxifenolu ako inhibítora voľnoradikálových reakcií. Po 120 hodinách kontinuálneho odparovania sa zvýši odparok v obsahu banky o 37,2 % hmot. Pri porovnávacom pokuse za rovnakých podmienok, ale bez inhibítora sa zvýši odparok o 154,7 % hmot.

Pr í k l a d 3

V rovnakej aparátúre ako v príklade 1 a rovnakých podmienok ako v príklade 2 iba miesto p-metoxifenolu boli použité zvyšky z výroby antioxidantu N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu (antioxidant CD) obsahujúce 4 % hmot. p-aminodifenylamínu, 8 mg.kg⁻¹ paládia, v koncentrácii $8 \cdot 10^{-3}$ % hmot. Po 120 hodinách kontinuálneho odparovania sa zvýši odparok o 30,6 % hmot. Porovnávací pokus ako v príklade 2 má zvýšenie odparku o 154,7 % hmot.

Pr í k l a d 4

Postupuje sa podobne ako v príklade 3, ale okrem $5 \cdot 10^{-3}$ % hmot. zvyškov z výroby N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu (antioxidantu CD) sa pridalo ešte $5 \cdot 10^{-3}$ % hmot. tzv. fenolových smol z destilácie fenolu vyrábaného tzv. kumenovým procesom. Fenolové smoly majú toto zloženie (% hmot.): alfa-metylstyren = 0,2; acetofenón = 21,6; fenol = 4,6; kumylfenol = 22,8; dimetylfenylkarbinol = 11,5, pričom zvyšok do 100 % tvoria prevažne diméry alfa-metylstyrenu a fenyl-trimetylindén.

Po 120 hodinách kontinuálneho odparovania sa zvýšil odparok 21,2 %, zatiaľ čo porovnávací pokus ako v príklade 2 mal zvýšenie odparku o 154,7 % hmot.

P r í k l a d 5

Postupuje sa podobne ako v príklade 3, len sa použili zvyšky z výroby antioxidantu CD pozmeneného zloženia. Ide o tzv. smoly z destilácie ADFA, obsahujúce 47 % hmot. p-amino-difenylamínu, 3,5 % hmot. hydroxidu sodného, pričom zvyšok do 100 % tvoria zmesi vyššie molekulárnych polyamínoszlúčenín a polyamínonitrozozlúčenín. Po 120 hodinách kontinuálneho odparovania sa zvýšil odparok o 24 %, zatiaľ čo v porovnávavom pokuse (príklad 2) má zvýšenie odparku 154,7 %.

P r í k l a d 6

Do trojhrdlej sklenenej banky o obsahu 1 liter sa kontinuálne privádza pripravený roztok vinylacetátu v regenerovanej kyseline octovej s koncentráciou vinylacetátu 4,5 % hmot. Zmes sa stabilizuje prídavkom $2,6 \cdot 10^{-2}$ % hmot. butoxyfenolu. Odvádzané pary majú lineárnu rýchlosť 11,5 až 14,3 m.s⁻¹. Z kvapalnej fázy vo varnej banke sa kontinuálne odoberajú priemerne 2 % hmot. (interval kolísania 1,7 až 2,2 % hmot.) z množstva privádzaného pripraveného roztoku.

P R E D M E T V Y N Á Ľ E Z U

1. Spôsob odparovania kyseliny octovej s koncentráciou vinylacetátu 0,1 až 5 % hmot. pri procese výroby vinylacetátu katalyzovanou adíciou kyseliny octovej na acetylén a/alebo štiepením etylidéndiacetátu, jeho stabilizáciou v kvapalnej fáze alebo aj v parnej fáze, vyznačujúci sa tým, že uvedený roztok kyseliny octovej sa stabilizuje aspoň jedným antioxidantom a/alebo aspoň jedným inhibítorom voľnoradikálových reakcií v množstve $1 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ % hmot., počítané na celkové množstvo zmesi, a časť kvapalnej fázy sa odpúšťa, s výhodou diskontinuítne, pričom vznikajúce pary sa mimo teleso odparovávka odvádzajú pri lineárnej rýchlosti 8 až 16 m.s⁻¹.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa ako antioxidanty použijú 2,6-di-terc.butyl-p-krezol, 2,4-di-terc.butylfenol, kumylfenol, difenylamín, N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamín, s výhodou destilačné zvyšky z výroby antioxidantov a/alebo medzi-produkty z výroby N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu a destilačné zvyšky z výroby fenolu.

3. Spôsob podľa bodu 1 a prípadne 2, vyznačujúci sa tým, že sa ako inhibítory voľnoradikálových reakcií použijú alkoxyfenoly s počtom uhlíkov 1 až 4 a alkoxykupine, dvojmocné fenoly, nitrozoamíny, hydroxylamíny a ich deriváty, síra a jej zlúčeniny.