



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254048
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 69/14

[22] Prihlášené 08 05 86
[21] (PV 3380-86.B)

[40] Zverejnené 16 04 87

[45] Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

VANKO MILAN ing. CSc., KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA,
ANTALÍK JÁN, KOKAVA nad Rimavicou

(54) **Spôsob kontinuálnej výroby butylacetátu a zariadenie na uskutočňovanie tohto spôsobu**

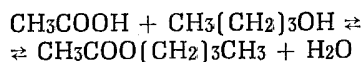
1

2

Riešenia sa týka spôsobu a zariadenia na výrobu butylacetátu esterifikáciou butylalkoholu kyselinou octovou v kyslom prostredí a rieši otázku výhodnejšieho oddeľovania butylacetátu z reakčného prostredia kontinuálnou rektifikáciou. Pri tomto postupe z reakčného prostredia, obsahujúceho 1 až 8 % hmot. butanolu a neustále doplňovaného prívodom čerstvých surovín a prívodom vody na vytvorenie azeotropu, sa kontinuálnou rektifikáciou získa parná fáza o teplote 89 až 92 °C, z ktorej sa prvou kondenzáciou oddelí 10 až 65 % z celkového množstva parnej fázy, ktorá v kvapalnom stave recirkuluje ako reflux a zvyšok parnej fázy sa úplne skvapalní a odvádza na ďalšiu separáciu butylacetátu, pričom tlakový spád rektifikácie sa udržiava v rozmedzí 1,5 až 3,5 m. Rektifikačná kolóna pozostáva z klobúčikovných etáží, vzdialených od seba 37 až 45 cm a vybavených prepádavými priehradkami o výške 55 až 105 mm.

Vynález sa týka spôsobu a zariadenia na kontinuálnu výrobu butylacetátu esterifikáciou butylalkoholu kyselinou octovou v kyslom prostredí a rieši otázku výhodnejšieho oddeľovania butylacetátu z reakčného prostredia kontinuálnou rektifikáciou.

Esterifikácia butylalkoholu kyselinou octovou na butylacetát prebieha podľa rovnice:



Esterifikácia prebieha dobre v kyslom prostredí a za zvýšenej teploty pri súčasnom odstraňovaní reakčných produktov z reakčného prostredia. Kinetika reakcie za prítomnosti kyseliny sírovej ako katalyzátora je podrobne spracovaná v časopise *Ind. Eng. Chem.* **37**, 969 (1945). Spôsoby výroby sú popísané v encyklopédiach: „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie“, III. vyd., 6, 799 (1955) a „Encyclopedia of Chemical Processing and Design“, 5, New York-Basel (1977). Spôsob kontinuálnej výroby za prítomnosti kyseliny sírovej ako katalyzátora a použitia inhibítorov korózie je popísaný v čs. AO 229 760 (1984).

Esterifikácia sa uskutočňuje pri teplote v rozmedzí 100 až 110 °C v esterifikačnom kotli vykurovanom parou, ktorý je súčasne varákom rektifikačnej kolóny, slúžacej na oddelenie vznikajúcich produktov, t. j. butylacetátu i reakčnej vody z reakčného prostredia. Postup je taký, že do esterifikačného kotla sa najprv predložia butylalkohol a kyselina octová v požadovanom pomere, pridá sa katalyzátor, prípadne s ďalšími prísadami, ako sú napr. látky s protikoroziívnymi účinkami a pridá sa aj voda, aby sa vytvorilo reakčné prostredie, vhodné aj pre esterifikačnú reakciu i pre súčasné oddeľovanie azeotropu butylacetát–voda z reakčnej zmesi.

Po vyhriatí takto pripravenej reakčnej zmesi na reakčnú teplotu sa začne pridávať priamo do esterifikačného kotla zmes kyseliny octovej a butylalkoholu v množstve odpovedajúcom rýchlosti tvorby butylacetátu a jeho oddeľovanie z reakčnej zmesi rektifikáciou. Okrem surovín sa trvale pridáva i voda buď periodicky alebo kontinuálne, prípadne kontinuálne spolu so surovinami. Voda sa trvale pridáva preto, lebo reakčnej vody z esterifikačnej reakcie je menej, ako sa pri rektifikácii odťahuje z esterifikačného kotla binárnym azeotropom butylacetát–voda alebo ternárnym azeotropom butylacetát–butylalkohol–voda. Problém je stanoviť potrebné množstvo prídavnej vody, lebo výrobný proces nie je vždy dostatočne stabilný a značne sa rozchádzajú aj údaje o zložení azeotropov.

Pary, odchádzajúce z hlavy rektifikačnej kolóny pozostávajú teda z butylacetátu, butylalkoholu, vody a obsahujú aj malé množstvo kyseliny octovej, ktorej by malo byť čo najmenej, lebo sa už nedá bežnou rekti-

fikáciou oddeliť. Časť týchto pár zkondenzuje najprv v deflegmátore, z ktorého sa kvapalným kondenzát vracia späť ako reflux rektifikačnej kolóny. Niektoré výrobné spôsoby používajú ako reflux len organickú fázu.

Zostávajúca časť pár zkondenzuje úplne v ďalšom kondenzátore, z ktorého ochladený kondenzát prechádza cez rozdeľovač fáz, kde sa rozdelí na vodnú a organickú vrstvu. Z vodnej vrstvy sa časť odoberá ako recykel do esterifikačného kotla a organická fáza sa odvádza na ďalšie spracovanie do separačnej časti výrobného procesu, kde sa perie, neutralizuje a suší. Konečný produkt sa potom získava rektifikáciou.

Hlavnou nevýhodou doterajších spôsobov výroby je pomerne nákladná prevádzka už v prvom technologickom uzle, t. j. pri esterifikácii spojenej s rektifikačným oddelením vznikajúceho produktu z reakčného prostredia. Aby bol obsah kyseliny octovej v destiláte čo najnižší, musí sa pracovať s vysokým refluxným pomerom aj na účinnej kolóne s celkovým počtom 25 až 30 etáží (*Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, 1, str. ..., rok vyd. 1977).

Ďalšou nevýhodou je málo stabilná prevádzka tohto uzla, lebo aj napriek automatickej regulácii hlavných technologických parametrov dochádza k častým zmenám v zložení reakčnej zmesi v esterifikačnom kotli a v zložení destilátu. Obvykle to rieši operátor periodickým pridávaním vody, niekedy aj butylalkoholu, aby obsah jednotlivých zložiek sa udržiaval v požadovanom rozmedzí. Pri tomto spôsobe sa obsah kyseliny octovej pohybuje v rozmedzí 50 až 55 %, butylalkoholu, (0 až 6 % a vody okolo 10 %. Pri týchto podmienkach je však pomerne vysoký obsah butylalkoholu aj v destiláte, čo pôsobí nepriaznivo na ďalší separačný proces, hlavne pri výrobe koncentrovaného produktu.

Ukázalo sa však, že jestvujú vhodnejšie podmienky esterifikácie a rektifikácie ako dosiaľ používané, pri ktorých sa dosahuje stabilnejšia prevádzka a ekonomickejšia výroba.

Pri tomto novom spôsobe kontinuálnej výroby butylacetátu esterifikáciou butylalkoholu kyselinou sírovou za prítomnosti kyslého katalyzátora a za podmienok kontinuálneho oddeľovania vznikajúceho butylacetátu z reakčného prostredia rektifikáciou sa postupuje tak, že z reakčného prostredia, obsahujúceho 1 až 8 % hm. butylalkoholu, s výhodou 1 až 3 % hm. butylalkoholu, neustále dopĺňovaného prívodom čerstvých surovín o molárnom pomere kyseliny octovej : butylalkoholu 0,97 až 1,03 s výhodou $1,00 \pm 0,01$ a prívodom vody na vytvorenie azeotropu, sa kontinuálnou rektifikáciou získava parná fáza o teplote 89 až 91 °C, z ktorej sa prvou kondenzáciou oddelí 10 až 65 %-ná časť, s výhodou 20 až 35 %-ná

časť z celkového množstva parnej fázy, ktorá sa v kvapalnom stave vracia späť ako reflux a zostávajúca časť parnej fázy sa úplne zkvapalní a odvádza na ďalšiu separáciu, pričom množstvo z kondenzovaných pár pre reflux sa reguluje tak, že sa udržiava na konštantnej hodnote teplota chladiacej vody na jej výstupe z prvej kondenzácie pri konštantnom množstve pár, udržiavanom reguláciou tlakového spádu rektifikácie v rozmedzí 1,5 až 3,5 m, s výhodou v rozmedzí 2,2 až 2,7 m.

Spôsob kontinuálnej výroby podľa tohto vynálezu sa uskutočňuje v rektifikačnej kolóne pozostávajúcej z klobúčikovných etáží, vzdialených od seba 37 až 45 cm a vybavených prepádovými priehradkami o výške 55 až 105 mm.

Týmto spôsobom sa získava destilát s vysokým obsahom butylacetátu a s veľmi malým obsahom kyseliny octovej. Takto sa vytvárajú priaznivé podmienky pre výrobu koncentrovaného butylacetátu a znižujú sa straty kyseliny octovej, ktorá sa už z destilátu nedá ináč odstrániť, len neutralizáciou. Ďalšou dôležitou výhodou je prevádzka rektifikačnej kolóny pri veľmi malom refluxnom pomere, zvýšením účinnosti separačných etáží, čo znižuje spotrebu pary a chladiacej vody v tomto výrobnom uzle. Prevádzka esterifikácie a rektifikácie je pri tomto spôsobe prevádzky stabilná, pravdepodobne v dôsledku využitia samoregulačných vlastností tejto veľmi zložitej sústavy so vzájomným ovplyvňovaním rýchlosti rektifikácie a rýchlosti esterifikácie. Z toho vyplýva, že pri novom spôsobe sú nájdené také technologické podmienky, pri ktorých aj napriek vysokej citlivosti procesu je na minimum eliminovaný nepriaznivý vplyv rôznych porúch na priebeh procesu a pri ktorých sa podstatne zredukovali možnosti astatického priebehu koncentračných zmien jednak v esterifikačnom kotli a jednak v organickej fáze destilátu, pravdepodobne zvýšením stability teploty prvej kondenzácie a zvýšením zádrže v rektifikačnom zariadení.

Ďalej sú uvedené niektoré príklady, ktoré ilustrujú možnosti aplikácie tohto nového spôsobu výroby butylacetátu na modifikovanom rektifikačnom zariadení.

Príklad 1

Esterifikácia sa uskutočňuje v aparátúre, schematicky znázornenej na obrázku. Aparatúra pozostáva z esterifikačného kotla 1, rektifikačnej kolóny 2, deflegmátora 3, kondenzátora 4 a dekantéra 5, ako hlavných aparátov tohto výrobného uzla. Aparáty sú opatrené prívodmi energií a prepojovacími potrubiami. Pomocné zariadenia ako aj meracie a regulačné obvody a armatúry nie sú na schéme zakreslené.

Esterifikácia sa uskutočňuje v esterifikačnom kotli 1 pri teplote 106 °C za prítom-

nosti kyseliny sírovej ako katalyzátora. Spotrebovaná kyselina sírová sa dopĺňa periodicke potrubím 21 tak, aby jej obsah neklesol pod 0,5 % hm., počítané na obsah esterifikačného kotla. Kyselina octová, butylalkohol a voda sa privádzajú kontinuálne prívodným potrubím 7. Esterifikačný kotol je vykurovaný parným hadom 9 v spodnej časti kotla. Parný priestor esterifikačného kotla 1 je prepojený potrubím 8 s rektifikačnou kolónou 2, vystrojenou etážami klobúčkového typu. Kvapalina zo spodu rektifikačnej kolóny 2 sa vracia do esterifikačného kotla spätným potrubím 10. Rektifikačná kolóna pozostáva z 21 klobúčkových etáží 21 vzdialených od seba 39 cm. Každá etáž je vybavená prepádovou priehradkou 22 o výške 10 cm. Pary odchádzajúce z hlavy rektifikačnej kolóny 2 prepojovacím potrubím 11 vchádzajú najprv do deflegmátora 3, kde dochádza k prvej kondenzácii. Deflegmátor 3 je opatrený prívodom chladiacej vody 13 a automatickou reguláciou výstupnej teploty (na schéme na obr. 1 nie je zakreslené). Kvapalný kondenzát sa refluxným potrubím 13 vracia späť do rektifikačnej kolóny 2 ako reflux. Teplota kondenzácie sa udržiava na hodnote 80 °C v rozmedzí $\pm 0,5$ °C. Pri tomto spôsobe regulácie skondenzuje 35 % parnej fázy, odchádzajúcej z hlavy rektifikačnej kolóny 2. Neskondenzované pary odchádzajú z deflegmátora 3 potrubím neskondenzovaných pár 14 do kondenzátora 4, taktiež opatreného prívodom chladiacej vody 15, v ktorom dochádza k totálnej kondenzácii a k ochladeniu vytvorenej kvapalnej fázy, ktorá so potrubím kondenzátu 16 odvádza do dekantéra 5. V tomto zariadení sa kvapalná organická fáza oddeľí od ťažšej spodnej vodnej vrstvy. Organická fáza pozostáva z butylacetátu, butanolu, rozpustenej vody a malého množstva kyseliny octovej. Obsah kyseliny octovej indikuje nesprávny chod procesu a mal by byť čo najnižší, lebo kyselina octová sa z tohto prúdu už nedá efektívnym spôsobom regenerovať. Organická vrstva je odvádzaná potrubím organickej fázy 17 na spracovanie do separačnej časti výroby. Podľa jej zloženia budeme posudzovať účinnosť nového spôsobu v tomto výrobnom uzle.

Voda z dekantéra 5 recykluje odvodným potrubím 18, napojeným na prírodné potrubie surovín 19, čím sa redukuje straty organickej fázy a prípadne aj straty preniknutej kyseliny octovej do destilátu pri zhoršených podmienkach rektifikácie.

V tomto prípade sa postupovalo tak, že pri konštantnom prívode surovín a konštantnom tlakovom spáde v rektifikačnej kolóne 2 sa udržiavala teplota kondenzácie v deflegmátore na hodnote $80 \pm 0,5$ °C automatickou reguláciou teploty vystupujúcej chladiacej vody z deflegmátora. Pri tomto spôsobe sa privádzali suroviny v molárnom pomere kyseliny octovej : butylalkoholu = 0,99.

Zloženie v esterifikačnom kotli sa stabilizovalo na nasledujúcich hodnotách: kyselina octová 45 až 50 % hm., butylalkohol 4 až 6 % hm., voda 15 až 17 % hm., butylacetát 30 až 35 % hm.

Zloženie destilátu v tomto pokuse bolo stabilné, s časom sa prakticky nemenilo. Organická fáza obsahovala 1,6 % hm. vody, priemerne 8 % hm. butylalkoholu, 89 až 90 % hm. butylacetátu a len stopové množstvo kyseliny octovej.

Obsah esterifikačného kotla sa periodic-ky čistí a predtým sa vyprázdňuje cez vyprázdňovacie potrubie 6.

Príklad 2

Technologický postup a podmienky sú ako v príklade 1, až na zmenu v molárnom pomere kyseliny octovej : butylalkoholu, ktorý v tomto príklade bol 1,01. Po ustálení chodu sa dosiahlo nasledujúce zloženie v esterifikačnom kotli: kyselina octová 42 až 48 % hm., butylalkoholu 2 až 3 % hm., voda 9 až 13 % hm., butylacetát 40 až 45 % hm.

Aj v tomto pokuse bola rektifikácia ustálená, zloženia destilátu sa v priebehu dlhotrvajúceho pokusu prakticky nemenilo. Organická fáza obsahovala 90 až 94 % hm. butylacetátu, 4 až 6 % hm. butylalkoholu a 0,1 až 0,3 % hm. kyseliny octovej, teda znateľne vyšší ako v príklade 1.

Príklad 3

Technologické podmienky a postup sú rovnaké ako v príklade 2, až na zmenu teploty kondenzácie v deflegmátore, ktorá sa v tomto príklade udržiavala na hodnote

91,5 °C $\pm$ 0,5 °C automatickou reguláciou teploty vystupujúcej chladiacej vody z deflegmátora. Zkondenzovaný podiel predstavuje 25 % z celkového množstva pár, odchádzajúcich z hlavy rektifikačnej kolóny 2. Prevádzka esterifikácie a rektifikácie bola pomerne ustálená, ale obsah kyseliny octovej v organickej fáze destilátu trvale kolísal v rozmedzí 0,3 až 1,2 % hm.

Príklad 4

Technologický postup a technologické podmienky sú rovnaké ako v príklade 1. Rozdiel je v rektifikačnej kolóne, ktorá v tomto príklade pozostáva z 28 klobúčikových etáží 21, vzdialených od seba 30 cm. Všetky etáže sú vybavené prepádovými priehradkami 22 o výške 50 mm.

Prevádzka rektifikácie bola pomerne dobre ustálená, ale organická fáza destilátu obsahovala pri priemernom obsahu butylacetátu 89 % hm. väčšie množstvo kyseliny octovej, priemerne až 1,9 % hm.

Príklad 5

Technologický postup a podmienky sú rovnaké ako v príklade 1, až na to, že sa použil molárny pomer kyseliny octovej : butanolu = 1,04.

Je to porovnávaci pokus, pri ktorom prevádzka esterifikácie a rektifikácie je nestabilná, čo sa prejavuje neustálou zmenou zloženia obsahu esterifikačného kotla. Obsah butylacetátu v organickej fáze destilátu je v rozmedzí 90 až 92 % hm., obsah kyseliny octovej je viac ako 3 % hm.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob kontinuálnej výroby butylacetátu esterifikáciou butylalkoholu kyselinou octovou za prítomnosti kyslého katalyzátora a za podmienok kontinuálneho oddeľovania vznikajúceho butylacetátu z reakčného prostredia pomocou rektifikácie, vyznačujúci sa tým, že z reakčného prostredia, obsahujúceho 1 až 8 % hmot. butylalkoholu, s výhodou 1 až 3 % hmot. butylalkoholu, neustále dopĺňovaného prívodom čerstvých surovín o molárnom pomere kyseliny octovej : butylalkoholu 0,97 až 1,03 s výhodou 1,00 $\pm$ 0,01 a prívodom vody na vytvorenie azeotropu, sa kontinuálnou rektifikáciou získava parná fáza o teplote 89 až 92 °C, z ktorej sa prvou kondenzáciou oddelí 10 až 65 %-ná časť, s výhodou 20 až 35 %-ná

časť z celkového množstva parnej fázy, ktorá sa v kvapalnom stave vracia späť ako reflux a zostávajúca časť parnej fázy sa úplne skvapalní a odvádza na ďalšiu separáciu butylacetátu, pričom množstvo skondenzovaných pár pre reflux sa reguluje tak, že sa udržiava na konštantnej hodnote teploty chladiacej vody na jej výstupe z prvej kondenzácie pri konštantnom množstve pár, udržiavanom reguláciou tlakového spádu rektifikácie v rozmedzí 1,5 až 3,5 m.

2. Zariadenie na uskutočňovanie spôsobu podľa bodu 1, vyznačujúce sa tým, že rektifikačná kolóna pozostáva z klobúčikových etáží, vzdialených od seba 37 až 45 cm a vybavených prepádovými priehradkami o výške 55 až 105 mm.

