



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210743

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 26 09 80
(21) (PV 6506-80)

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 15 08 83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 53/08
C 07 C 69/15

(75)

Autor vynálezu

KUPEC PAVOL ing., KOUDELKA LADISLAV ing. CSc.,
PAJTIHOVÁ LIBUŠA ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob čistenia nezreagovanej kyseliny octovej pri výrobe vinylacetátu

Vynález sa týka spôsobu čistenia nezreagovanej kyseliny octovej pri výrobe vinylacetátu oxidáciou kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom za katalýzy zlúčenín Se, Mn, Co, Tl pri teplotách 50 až 120 °C, v tlakových aparatúrach aj nad 120 °C. Nečistoty obsiahnuté v súčasnej dobe v nezreagovanej kyseline octovej znižujú aktivitu a životnosť katalyzátora pri výrobe vinylacetátu. Kyselina octová vyčistená spôsobom podľa tohto vynálezu tieto prímеси neobsahuje, a preto sa zvyšuje životnosť katalyzátora.

Vynález rieši technicky jednoduchým spôsobom čistenie nezreagovanej kyseliny octovej pri výrobe vinylacetátu.

Nezreagovaná kyselina octová obsahuje do 1 % hmot. aldehydické zlúčeniny, ktoré za podmienok reakcie vzniku vinylacetátu reagujú kondenzačne na živičnaté produkty, ktoré znižujú povrch katalyzátora a tým jeho životnosť. Preto je potrebné nezreagovanú kyselinu octovú zbaviť nežiaducich aldehydických prímiesí a až potom vracať späť do reakcie.

Podľa USA patentového spisu č. 3 290 363 sa aldehydy odstraňujú z reakčnej zmesi pri výrobe vinylacetátu reakciou s alifatickými alebo aromatickými aminmi a kyselinou šťavelovou. Podľa ZSSR patentového spisu č. 256 754 sa krotónaldehyd odstraňuje z nezreagovanej kyseliny octovej pri výrobe vinylacetátu varom kyseliny octovej s 0,5 až 3 % hmot. močoviny a následnou destiláciou. Podľa Mkrtčjana /Promyšlenost Armeniji 1977, N^o3, str. 38/ sa aldehydy z kyseliny octovej oddeľujú dvojkolónovou rektifikáciou nezreagovanej kyseliny octovej. Na hlavne prvej kolóny sa odoberajú nižšie vrúce frakcie /vinylacetát, krotónaldehyd, voda/ a na hlavne druhej kolóny sa získava čistá regenerovaná kyselina octová.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob čistenia nezreagovanej kyseliny octovej pri výrobe vinylacetátu uskutočňuje tak, že k reakčnej zmesi, s výhodou po oddelení nižšievrúcich podielov a podstatnej časti vinylacetátu, sa pridá katalyzátor, s výhodou rozpustený v kyseline octovej, pozostávajúci zo zlúčenín selénu alebo kobaltu alebo mangánu alebo tália a reakčná zmes sa oxiduje kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom, s výhodou vzduchom, pričom reakčná doba je 0,2 až 3 h pri reakčnej teplote 50 až 120 °C, a ďalej sa spracuje známym spôsobom, napr. rektifikačnou regeneráciou kyseliny octovej.

Oxidácia sa môže viesť diskontinuálne aj kontinuálne. Teplota oxidácie môže byť 50 až 120 °C, v tlakovej aparatúre za zvýšeného tlaku aj nad 120 °C. Zdržná doba v reaktore závisí od teploty, pohybuje sa od 0,2 do 3 hodín. Ako katalyzátor sa môžu použiť zlúčeniny selénu, mangánu, kobaltu, tália, s výhodou rozpustené v kyseline octovej. Na oxidáciu sa môže použiť kyslík alebo kyslík obsahujúci plyn, s výhodou vzduch, v objemovom pomere 30 až 100 l vzduchu na 1 l reakčnej zmesi.

Výhody spôsobu čistenia nezreagovanej kyseliny octovej podľa tohto vynálezu spočívajú v nižšej energetickej náročnosti čistenia, jednoduchšej manipulácii a vo vyššej čistote takto získanej regenerovanej kyseliny octovej.

Postup práce je zrejmy z nasledujúcich príkladov.

P r í k l a d 1

Do trojhrdlej banky sa nasadí 500 g nezreagovanej kyseliny octovej s obsahom krotónaldehydu 0,32 % hmot., v ktorej sa rozpustí 5 g naftenátu kobaltnatého s obsahom kobaltu 10 % hmot. Banka sa zahrieva v elektrickom hniezde na 115 °C a súčasne sa do banky zavádza vzduch v množstve 2 l/min. Reakčná nádoba je vybavená spätným chladičom na zníženie úletu kyseliny octovej. Po 240 minútach je konverzia krotónaldehydu 80,5 %.

P r í k l a d 2

Aparatúra aj postup sú rovnaké ako v príklade 1. Na oxidáciu sa použije nezreagovaná kyselina octová s obsahom 0,61 % hmot. krotónaldehydu. Ako katalyzátor sa použije 0,2 % hmot. zmesi octanu mangánatého a manganistanu draselného v hmotovom pomere 6,6:1. Oxiduje sa vzduchom v množstve 1 l/min pri teplote 110 °C. Konverzia krotónaldehydu po 125 minútach je 100 %.

P r í k l a d 3

Oxiduje sa v stojatom sklenenom oplášťovanom reaktore bez zostavy. Na hlavu reaktora sa privádza kontinuálne reakčná zmes s obsahom 0,2 % hmot. zmesi octanu mangánatého a manganistanu draselného v hmotovom pomere 6,6:1. Kyslík sa privádza do reaktora zdola rýchlosťou 1,2 l/h. Oxidovaná reakčná zmes opúšťa reaktor pod vstupom vzduchu. Plášť sa temperuje na 100 °C, zdržná doba reakčnej zmesi v reaktore je 56 minút. Surovina obsahuje krotónaldehyd v množstve 0,34 % hmot. Po oxidácii je v nezreagovanej kyseline octovej 0,027 hmot. krotónaldehydu, čo odpovedá konverzii krotónaldehydu 92 %.

P r í k l a d 4

Reakcia prebieha v oplášťovanom stojatom sklenenom reaktore s objemom 500 ml, do ktorého sa privádza zdola vzduch a zvrchu reakčná zmes. Oxidovaný roztok sa odoberá na päte reaktora. Vo vnútri reaktora sú dierkované etáže s voľným prierezom 15 % prierezu reaktora. Vzdialenosť etáží je 40 mm.

Plášť reaktora sa temperuje na 90 °C, reakčná zmes s obsahom krotónaldehydu 0,9 % hmot. s rozpusteným katalyzátorom 0,2 % hmot. zmesi octanu mangánatého s manganistanom draselným v hmotovom pomere 6,6:1 sa privádza na vrchnú etáž rýchlosťou 500 ml/h. Zospodu reaktora stúpa vzduch s teplotou 70 °C v množstve 60 l/h. Z reaktora sa odoberá oxidovaná reakčná zmes s obsahom 0,18 % hmot. krotónaldehydu. Reakčná doba je 60 min. a konverzia krotónaldehydu je 94 %.

P r í k l a d 5

Pracuje sa v tej istej aparátúre ako v príklade 4. Ako katalyzátor sa použije octan kobaltnatý v koncentrácii 0,7 % hmot. Teplota plášťa reaktora je 100 °C, zdržná doba 178 minút. Na oxidáciu sa použije kyslík v množstve 8 l/h. Konverzia krotónaldehydu je 68 %.

P r í k l a d 6

Oxiduje sa v aparátúre ako v príklade 4. V surovine sa rozpustí 0,3 % hmot. SeO_2 . Plášť reaktora sa temperuje na 80 °C, prietok vzduchu je 1 l/min. Zdržná doba reakčnej zmesi v reaktore je 50 minút. Konverzia krotónaldehydu je 74 %.

P r í k l a d 7

Reakčná zmes sa spracováva v aparátúre ako v príklade 4. V nezreagovanej kyseline octovej sa rozpustí 0,7 % hmot. Ti_2O_3 . Tento roztok sa vedie do reaktora temperovaného na 100 °C, do ktorého sa vháňa vzduch 80 °C teplý rýchlosťou 1 l/min. Zdržná doba reakčnej zmesi v reaktore je 90 minút. Konverzia krotónaldehydu na výstupe je 85 %.

P r í k l a d 8

Postupuje sa ako v príklade 4. Ako katalyzátor sa použije 0,2 % hmot. zmesi manganistanu draselného a octanu mangánatého v hmotovom pomere 1:1. Reakčná teplota je 60 °C, reakčný čas je 120 minút, prietok vzduchu 1 l/min., teplota vzduchu 70 °C. Na oxidáciu sa použije surovina s obsahom krotónaldehydu 0,4 % hmot. Oxidovaný roztok obsahuje 0,08 % hmot. krotónaldehydu, čo je konverzia krotónaldehydu 80 %.

P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

1. Spôsob čistenia nezreagovanej kyseliny octovej pri výrobe vinylacetátu, vyznačujúci sa tým, že k reakčnej zmesi, s výhodou po oddelení nižšievrúcich podielov a podstatnej časti vinylacetátu, sa pridá katalyzátor, s výhodou rozpustený v kyseline octovej, pozostávajúci zo zlúčenín selénu alebo mangánu alebo kobaltu alebo tália, a reakčná zmes sa oxiduje kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom, s výhodou vzduchom, pričom reakčná doba je 0,2 až 3 h pri reakčnej teplote 50 až 120 °C, a ďalej sa spracuje známym spôsobom, napr. rektifikáciou kyseliny octovej.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako katalyzátor sa použije zmes octanu mangánatého a manganistanu draselného v hmot. pomere 1:1 až 10:1.