



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205 724

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlásené 21 02 79
(21) PV 1139-79

(51) Int. Cl. ³ C 07 C 69/15

(40) Zverejnené 29 08 80
(45) Vydané 01 09 83

(75)

Autor vynálezu SIKORAI ŠTEFAN ing., ŠTIFNER ŠTEFAN ing., WARADZIN WALTER ing. CSc. a JURÁŠEK FRANTIŠEK ing., ŠAĽA

(54) Spôsob výroby vinylacetátu

1

Vynález sa týka spôsobu výroby vinylacetátu z acetylénu a kyseliny octovej, v prítomnosti zinočnatého katalyzátora na aktívnom uhlí ako nosiči, parofáznym spôsobom a rieši technicky zdôvodnený režim priemyselnej syntézy.

Vo všeobecnosti možno celý výrobný cyklus syntézy vinylacetátu rozdeliť v zásade do troch fáz. V prvom rade je to počiatočná, nábehová fáza, ktorou sa zahajuje výroba s čerstvým katalyzátorom a slúži na postupné dosiahnutie predpísaných technologických a výrobných parametrov. Hmotové zatažovanie reaktora syntéznou zmesou musí totiž prebiehať postupne a plynule, inak nie je možné zabezpečiť odvod reakčného tepla. Konštantný obsah produktu vo vystupujúcej zmesi sa dosahuje reguláciou a postupným nárastom teploty na katalytickom lôžku. Dosiahnutím predpísaného hmotového zaťaženia a ustálením režimu táto fáza končí a voľne prechádza do druhej, produkčnej fázy, kde sa zabezpečuje podstatná časť výroby príslušného pracovného cyklu násady katalyzátora. Hmotové zaťaženie reaktora, ako aj molárny pomer reagujúcich zložiek, zostáva až do ukončenia cyklu nezmenený, čo je charakteristické pre všetky doteraz známe spôsoby a potrebná koncentrácia vinylacetátu v surovom produkte sa zabezpečuje postupným zvyšovaním teploty na katalytickom lôžku. Nárast teploty v tejto fáze sa vyznačuje konštantným časovým gradientom až do doby, (približne po troch štvrtinách doby pracovného cyklu), keď už na zabezpečenie stálej koncentrácie vinylacetátu v surovom produkte nepostačuje a teplotu je potrebné zvyšovať rýchlejšie. Pra-

205 724

covný cyklus tak prechádza do konečnej tretej fázy, ktorá je charakterizovaná neustále sa zvyšujúcim časovým gradientom teploty katalyzátora a po dosiahnutí teploty 215 až 220 °C sa syntéza ukončí.

Z hľadiska skutočne používaných hodnôt molárneho pomeru surovín na syntézu sa jednotlivé technológie líšia a používa sa jeho pomerne široký rozsah, závisle od druhu katalyzátora, surovín, konštrukcie reaktora a celého výrobného zariadenia. Optimálna hodnota sa ustáli na základe empirických údajov a skúseností pre príslušné výrobné zariadenie. Na základe údajov z literatúry možno tvrdiť, že u katalyzátorov na báze kysličníkov sa používajú nižšie molárne pomery ako u katalyzátorov s octanom zinočnatým. No ani v rámci jedného druhu katalyzátora nie sú názory na veľkosť molárneho pomeru jednotné a závislé od horeuvedených skutočností sú doporučované v rozsahu 3 až 10 v prospech acetylénu. Z uvedeného je zrejmé, že tieto spôsoby nezohľadňujú zmeny aktivity katalyzátora v závislosti na čase, ani možnosti, ktoré dáva výsledný vzťah pre kinetiku tejto syntézy. Je nepochybné, že tieto spôsoby využívajú kvalitu nasadeného katalyzátora len pasívne a iba jednostranne, zvyšovaním reakčnej teploty, zabraňujú postupnému znižovaniu koncentrácie vinylacetátu v surovom produkte.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob výroby vinylacetátu z acetylénu a kyseliny octovej pri molárnom pomere acetylénu ku kyseline octovej v rozmedzí 5 až 5,5 vzťahene na čisté zložky, za prítomnosti zinočnatého katalyzátora na aktívnom uhlí ako nosiči, pri teplotách v rozmedzí 150 až 200 °C parofázny spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstatou je také uskutočnenie, pri ktorom v ustálenej syntéze jednotlivého pracovného cyklu násady katalyzátora sa po dosiahnutí zápornej smernice časovej závislosti aktivity katalyzátora postupne zníži hmotnosť dávkovanej kyseliny octovej o 5 až 20 % hmotnostných pôvodne dávkovaného množstva kyseliny, pričom dávkované množstvo acetylénu zostáva konštantné. U jednotlivých násad katalyzátorov, ktorých aktivita má zápornú smernicu v celom pracovnom cykle sa dávkuje znížené množstvo kyseliny octovej závisle od aktivity, už od začiatku výrobného cyklu. K týmto záverom sa dospelo vyhodnotením výsledkov merania kinetiky syntézy vinylacetátu a aktivity katalyzátora v priebehu celého cyklu priemyselnej syntézy vinylacetátu. Potvrdilo sa, že rýchlosť reakcie tvorby vinylacetátu je popísaná rovnicou

$$r = k \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot p_1^a \cdot p_2^b$$

kde je r - rýchlosť reakcie v (kmól/kg kat. sec)

k - rýchlostná konštanta (k mól/kg sec p)

E - aktivačná energia syntézy reakcie v (kJ/mól)

R - plynová konštanta (kJ/mól K)

T - absolútna teplota v /°K/

p_1 - parciálny tlak acetylénu v (MPa)

p_2 - parciálny tlak kyseliny octovej v (MPa)

pričom exponenty a, b predstavujú poriadok reakcie vzhľadom k príslušným reagujúcim zložkám a v súlade s literárnymi údajmi môžu nadobudnúť hodnoty $a = 1$ až $1,65$, $b = 0$ až $0,65$,

pričom autormi namerané hodnoty s použitím katalyzátora vyrobeného podľa Čsl AO 163 570 sú pre $a = 1,86$ a $b = -0,079$. Ďalej bol zistený poriadok reakcie vzhľadom na vznikajúci vinylacetát, kde hodnota exponenta parciálneho tlaku tejto zložky má výslednú hodnotu 0,027. Ďalej sa zistilo, že zmena aktivity v priebehu výrobného cyklu má nasledovný charakteristický priebeh. Počas prvej nábehovej fázy vzrastá a maximum dosahuje až na konci prvej štvrtiny celkovej doby pracovného cyklu. Potom začne rovnomerne klesať a gradient tohoto poklesu je konštantný až do konca troch štvrtín celkovej doby pracovného cyklu. Od tejto doby pokles aktivity nadobudne exponenciálny priebeh, časove zhodný s tretou konečnou fázou. Predpokladaný spôsob vhodne využíva a zohľadňuje jednak kinetickú rovnicu syntézy vinylacetátu, tak aj časovú zmenu aktivity. Zabezpečovanie predpísanej hodinovej výroby produktu pri konštantnom molárnom pomere reagujúcich zložiek iba postupným zvyšovaním teploty na katalytickom lôžku, je totiž oddôvodnené len v rámci doby, keď vlastná aktivita katalyzátora stúpa. Ďalší priebeh syntézy je nevyhnutné riadiť v zmysle kinetickej rovnice, podľa ktorej je rýchlosť tvorby vinylacetátu za jednotkový čas, z praktického hľadiska, iba funkciou parciálneho tlaku acetylénu v reagujúcej zmesi. Vhodnosť takéhoto zásahu priaznivo ovplyvňuje aj skutočnosť, že parciálny tlak produktu rýchlosť reakcie jeho tvorby prakticky nezníži. V dôsledku nižšieho obsahu nastrekovanej kyseliny octovej sa zvýši parciálny tlak acetylénu v zmesi a rýchlosť reakcie v danom čase pri tej istej teplote vzrastie. Tak isto sa predĺži zdržná doba zmesi pri prechode katalytickou zónou, čím sa zvýši množstvo vznikajúceho produktu. To znamená, že v priebehu hlavnej produkčnej fázy, až po ukončenie syntézy, sa zabezpečí rovnaká produkcia vinylacetátu pri nižšom gradiente vzostupu teploty katalytického lôžka, v dôsledku čoho sa predĺži životnosť katalyzátora a celková dĺžka pracovného cyklu a dôjde k zníženiu množstva surového vinylacetátu ako medziproduktu, ktorý je potrebné ďalej náročne spracovávať.

Výhody navrhovaného spôsobu spočívajú predovšetkým v predĺžení celkovej doby produktívneho cyklu násady katalyzátora, čo sa prejaví znížením jeho normovanej spotreby. Výsledkom uplatnenia spôsobu podľa vynálezu je ďalej podstatné zlepšenie kvality vyrábaného vinylacetátu, pretože sa zníži nielen obsah vznikajúcich vedľajších produktov samotnej syntézy, ale aj množstvo vstupujúcich nečistôt vratnou regenerovanou kyselinou octovou. Okrem toho, takéto celkové zníženie obsahu nečistôt vo vstupujúcej syntéznej zmesi vedie k zásadnému predĺženiu životnosti katalyzátora a spolu s jeho nižšou teplotou prispieva k predĺženiu celkovej doby pracovného cyklu. Pretože sa zníži množstvo nastrekovanej kyseliny octovej, pri zachovaní objemov vyrábaného produktu, dochádza k podstatnému zlepšeniu pomerov na separácii a to na všetkých rektifikačných stupňoch. V dôsledku uvedeného sa tak isto znížia energetické príkony, pretože sa zníži spotrebované množstvo pary potrebnej na odparovanie kyseliny octovej, rektifikácie produktu a regenerovanej kyseliny. Energetický príjem je evidentný aj v spotrebe chladu v časti kondenzácie pár syntéznej zmesi, pričom sa zvýši aj jej účinnosť, ale aj z poklesu dopravovaných množstiev jednotlivých technologických prúdov. Realizácia predkladaného spôsobu je jednoduchá a nevyžaduje žiadne úpravy výrobného zariadenia ani systém merania, regulácie a jej uskutočnenie nevyžaduje potrebu ďalších investičných ani prevádzkových nákladov. Navrhovaný spôsob je bezpečný,

205 724

pretože i pri zohľadnení nových technických poznatkov a závislostí nevybočuje z hraníc dovolených a overených zásad pre manipuláciu s predmetnými látkami, výsledkom čoho je optimálny, technicky oddôvodnený technologický predpis výroby vinylacetátu.

Príklad konkrétneho uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu, ktorý neobmedzuje jeho využitie, ale objasňuje jeho podstatu pre jednotlivý trúbkový reaktor je nasledovný. Po uplynutí 500 hodín trvalého chodu priemyselnej syntézy vinylacetátu, na katalyzátore ktorý dosahuje v dlhodobom sledovaní priemernú dĺžku pracovného cyklu 1 100 najviac 1 400 hodín, pri maximálnom hmotovom zatažení, čo predstavuje 1 300 Nm³/hod acetylénu a 600 kg/hod kyseliny octovej, sa upraví molárny pomer týchto reagujúcich zložiek z pôvodného 5,4 na hodnotu 5,9 postupným znižovaním množstva vstupujúcej kyseliny octovej na 550 kg/hod. Maximálna rýchlosť tohoto znižovania je 10 kg kyseliny za 6 hodín chodu, to znamená, že uvedená zmena molárneho pomeru sa uskutoční v priebehu 30 hodín. Následkom uvedenej úpravy technologického režimu narastie koncentrácia vinylacetátu v surovom produkte na hodnotu 63 až 65 % hmotnostných. Vzhľadom na to, že celková rýchlosť reakcie vzrastie, je potrebné obmedziť doterajšiu rýchlosť narastania teploty katalytického lôžka a jeho teplota sa udržiava v priebehu celej úpravy, teda najmenej 30 hodín, na konštantnej hodnote, ktorá sa dosiahla do začiatku tohoto technologického zásahu. Celková doba výrobného cyklu v zrovnateľných podmienkach dosahuje 1 500 a viac hodín chodu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby vinylacetátu z acetylénu a kyseliny octovej pri molárnom pomere acetylénu ku kyseline octovej v rozmedzí 5 až 5,5 vzťahene na čisté zložky, za prítomnosti zinočnatého katalyzátora na aktívnom uhlí ako nosiči, pri teplotách v rozmedzí 150 až 200 °C parofáznym spôsobom, vyznačujúci sa tým, že v ustálenej syntéze jednotlivého pracovného cyklu násady katalyzátora sa po dosiahnutí zápornej smernice časovej závislosti aktivity katalyzátora postupne zníži hmotnosť dávkovanej kyseliny octovej o 5 až 20 % hmotnostných pôvodne dávkovaného množstva kyseliny, pričom dávkované množstvo acetylénu zostáva konštantné.
2. Spôsob výroby vinylacetátu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že u jednotlivých násad katalyzátorov, ktorých aktivita má zápornú smernicu v celom pracovnom cykle sa dávkuje znížené množstvo kyseliny octovej, závisle od aktivity, už od začiatku výrobného cyklu.