



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198231
(11) (B2)

(51) Int. CL.³
C 07 C 69/15

(22) Přihlášeno 11 03 77

(21) (PV 1657-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 13 03 76
(P 26 10 624.1)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 05 83

(72)

Autor vynálezu

ROSCHER GÜNTER dr., KELKHEIM/Ts.
a SCHMITZ HEINZ dr., FRANKFURT/M. (NSR)

(73)

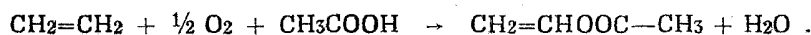
Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

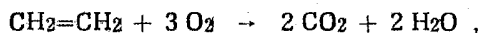
(54) Způsob částečného oddělování vody ze směsi plynů, která se vytváří při přípravě vinylacetátu

1

Způsob přípravy vinylacetátu reakcí ethylenu s kyselinou octovou a kyslíkem na pevné vrstvě katalyzátorů v plynné fázi je již znám. K reakci dochází obecně za tlaku 1 až $25 \cdot 10^5$ Pa a za teplot 100 až 250 °C. Tech-



Jelikož se však jeden díl reagujícího ethylenu spaluje na kysličník uhličitý a vodu podle rovnice:



vytváří se na mol vinylacetátu více než jeden mol vody; obecně představuje vytvořené množství vody hmotnostně asi čtvrtinu množství vyrobeného vinylacetátu.

Při technických způsobech se horká směs plynů, opouštějící reaktor na přípravu vinylacetátu a sestávající z nezreagovaného ethylenu, z nezreagovaného kyslíku a z nezreagované kyseliny octové, z vinylacetátu, z vody, z kysličníku uhličitého, jakož také z inertních plynů, jako je například dusík a argon, obecně několikastupňově chladí, přičemž se kondenzovatelné podíly zkapalní. Tak se získá kapalná směs, která obsahuje hmotnostně obecně asi 55 až 75 % kyseliny octové, 5 až 12 % vody a 15 až 35 %

2

nicky používané katalyzátory mají různé složení, v každém případě však obsahují paládium nebo soli paládia.

Na základě stechiometrie se na mol vinylacetátu vytváří již jeden mol vody:

vinylacetátu, jakož také malá množství jiných složek, jako je ethylacetát, ethylidendiacetát nebo acetaldehyd. Nezkondenzované složky se v oběhu zavádějí zpět do reaktoru.

Kapalná směs se může destilačně různým způsobem zpracovávat na čistý vinylacetát a na kyselinu octovou, která se vrací zpátky do reakce. Je známa řada destilačních způsobů.

Například se může v první destilační koloně oddestilovávat směs vinylacetátu a vody přes hlavu kolony. Zbytek v této první koloně, sestávající v podstatě z kyseliny octové, se vrací zpět do reakce. Destilát sestává ze dvou fází. Organická fáze, sestávající z vinylacetátu nasyceného vodou a z jiných lehkých vroucích podílů, se destiluje ve druhé koloně, přičemž se voda a lehké vroucí podíly získají jako destilát. Zbytek ve druhé koloně, obsahující suchý vinylacetát, vysokovroucí podíly a polymery, se dělí ve

třetí koloně na čistý vinylacetát, který se získá jako destilát a vysokovroucí podíly, jakož také polymery se odvádějí ze dna kolony.

Jiný známý destilační způsob pracuje toliko se dvěma kolonami. V první destilační koloně se jako destilát oddělují nízko vroucí podíly kromě vinylacetátu. Z mezidna, které je v koloně, se odtahuje zpětný tok z kolony a vede se rozdělovačem fází. Tam se oddělí voda a organická fáze se pod mezidnem opět zavádí do kolony. Na dně této první kolony se odtahuje suchá, nízkovroucích podílů prostá směs vinylacetátu, kyseliny octové a vysokovroucích podílů. Tato kolona pracuje za zvýšeného tlaku, aby se zvýšil obsah vody v proudě odtahovaném z mezidna, to znamená, aby se snížila spotřeba energie kolony. Ve druhé koloně se zbytek z první kolony, sestávající z vinylacetátu, z kyseliny octové a z vysokovroucích podílů, dělí na čistý vinylacetát, který se odvádí jako destilát, a na zbytek, který sestává v podstatě z kyseliny octové a který se vrací zpět do reakce.

Při posouzení celkové spotřeby energie těchto známých destilačních postupů je zřejmé, že asi 60 až 80 % energie potřebné pro celkovou destilaci se spotřebovává pro oddělování vody.

Tento vynález se týká způsobu, při kterém se podstatně snižuje spotřeba energie pro odstranění vody ze surové vinylacetátové směsi, při kterém se část vody odděluje novým způsobem před započítáním známého způsobu zpracování směsi.

Způsob částečného oddělování vody ze směsi plynů, které vznikají při přípravě vinylacetátu reakcí ethylenu s kyselinou octovou a kyslíkem na katalyzátorech v plynné fázi a které obsahují jakožto hlavní podíly kyselinu octovou, vinylacetát, vodu, kyslík uhlíčitý a ethylen, je vyznačen tím, že se z reakční zóny vystupující směs plynů, popřípadě po předběžném postupném ochlazení, zavádí do destilační kolony, plynná směs opouštějící hlavu kolony se chladí na teplotu -20 až $+50^{\circ}\text{C}$, z vytvořeného kondenzátu, dělicího se na dvě fáze, se odtáhne vodná fáze a organická fáze se zcela nebo částečně zavádí zpět do kolony, přičemž se ze dna kolony odtahuje směs sestávající v podstatě z vinylacetátu, kyseliny octové a vody.

Směs odtahovaná na dně kolony, sestávající z vinylacetátu, kyseliny octové a vody, má podstatně nižší obsah vody než směs získaná výše popsány známými způsoby, totiž 2 až 6 hmotnostních % místo 5 až 12 hmotnostních %. Použití „předodvodňovací kolony“ podle vynálezu tedy umožňuje oddělit bez přívodu energie více než polovinu vody vznikající při výrobě vinylacetátu.

Získaná směs vinylacetátu, kyseliny octové a vody se může zpracovávat o sobě známými způsoby. Vhodné jsou například oba popsané destilační způsoby.

Reakční zónu opouštějící směs plynů se s výhodou před zavedením do předodvodňovací kolony chladí protiproudou výměnou tepla chladnějším cirkulujícím proudem plynů zaváděným zpět do odparky kyseliny octové. Přitom dosažená teplota závisí na výstupní teplotě z reaktoru a je mezi touto teplotou a mezi nižší teplotou zmíněného cirkulujícího proudu plynů.

Byly obavy, aby při způsobu podle vynálezu nedocházelo za podmínek v předodvodňovací koloně k vytváření ethylidendiacetátu, k vytváření polymerů z vinylacetátu a ke zmýdelňování vinylacetátu ve vysoké míře. S překvapením se však zmíněné vedlejší produkty vytvářejí toliko ve stopovém množství.

Následující výhodný způsob provedení je objasněn na připojeném obr.

Cirkulující plyn, sestávající z ethylenu, kyslíku a kyslíčnicku uhlíčitého se vede potrubím 1 do odparky kyseliny octové 2 vytvořené jako probublávací sloupec, ve kterém se do proudu plynu potrubím 3 zavádí kyselina octová. Směs plynů opouštějící odparku 2 kyseliny octové se zavádí potrubím 4 vyhřívaným párou do reaktoru 5. Reaktor sestává z reakční trubky o délce 5,60 m a o vnitřním průměru 32 mm, která je obklopena pláštěm. Reakční teplo se odvádí vřelou vodou v tomto plášti. Reakční trubka je vyplněna katalytickým materiálem. Směs plynů, opouštějící reaktor 5, sestávající v podstatě z ethylenu, z kyseliny octové, z vinylacetátu, z vody, z kyslíčnicku uhlíčitého, z kyslíku a z inertních plynů, jako je dusík a argon, se zavádí potrubím 6 do předodvodňovací kolony 7. Předodvodňovací kolona 7 je dlouhá 2,5 m a má průměr 50 mm. Je vyplněna výplní ze svinuté VA-drátěné sítě (takzvaná Goodloe-výplň). Z kolony 7 vystupující směs plynů se vede potrubím 8 do výměníku tepla 9, kde se uvádí do protiproudé tepelné výměny se zpětným tokem, který se přivádí potrubím 16 a potrubím 10 se vede zpět do kolony 7. Směs plynů se přes výměník tepla 9 zavádí potrubím 11 do vodou chlazeného kondenzátoru 12, ve kterém se chladí na teplotu 20 až 25°C . Přitom zkapalněné podíly se vedou potrubím 13 do nádoby 14, kde se shromažďují. Určitou hladinu ve sběrné nádrži 14 překračující podíl kapaliny se prostřednictvím čerpadla 15, potrubím 16, výměníkem tepla 9 a potrubím 10 čerpá zpět do předodvodňovací kolony 7. Po určité době se ve sběrné nádrži 14 rozdělí kondenzát na dvě fáze 17 a 18; od této chvíle se vodná fáze 17 odvádí ze systému potrubím 19 a pouze organická fáze 18 se potrubím 16 přes tepelný výměník 9 a potrubím 10 čerpá zpět do předodvodňovací kolony 7. Ze zásobníkové nádoby 20 se čpadlem 21 a potrubím 22 čerpá do sběrné nádrže 14 roztok stabilizátoru. Kapalina na dně předodvodňovací kolony 7, která sestává z vinylacetátu, kyseliny octové a vody, se odtahu-

je potrubím 23. Směs plynů opouštějící kondenzátor 12 potrubím 24 se zbavuje nezkondenzovaných vinylacetátových podílů v práci kolony 26, do které se potrubím 25 zavádí kyselina octová; zbytek kolony 26 se potrubím 27 zavádí do nádrže 28, kde se spojuje na „surový vinylacetát“ se zbytkem z předodvodňovací kolony 7 zaváděným potrubím 23. Zbytkový plyn, opouštějící práci kolonu 26 potrubím 29, sestávající z ethylenu, z nezreagovaného kyslíku a z kysličníku uhličitého vytvořeného jakožto meziprodukt, se zavádí zpět do reaktoru 5 pomocí cirkulátoru 30 potrubím 1 a odparkou 2 kyseliny octové. K udržení stacionárních podmínek se dílčí proud cirkulujícího plynu k odstranění inertních podílů odvádí jakožto odpadní plyn potrubím 31. Potrubím 32 se přivádí čerstvý ethylen a potrubím 33 se přivádí čerstvý kyslík.

Popsaného uspořádání je použito v následujícím příkladu (díly a procenta jsou míněny hmotnostně, pokud není jinak uvedeno).

Příklad

Do reaktoru 5 se vnesou 4,4 l známého katalyzátoru pro vinylacetát, který obsahuje 2,3 procenta paládia, 2 % draslíku, 1,9 % kadmia ve formě acetátů na nosiči na bázi kyseliny křemičité (kuličky o průměru 6 mm). Do odparky 2 kyseliny octové se zavádí 12 Nm³/hod směsi, která obsahuje objemově asi 69 % ethylenu, 24 % kysličníku uhličitého a 7 % kyslíku. Do odparky 2 kyseliny octové se zavádí tolik kyseliny octové aby se odpařilo kyseliny octové 4,83 kg/hod. Plyn, zaváděný do reaktoru, se v potrubí 4 přehřívá na teplotu 155 °C. Na vstupu do reaktoru se nastavuje přetlak 0,8 MPa, výstupní teplota z reaktoru se přes tlak na chlazení horkou vodou v plášti reaktoru nastavuje na 160 °C. Teplota plynu, opouštějícího reaktor, na vstupu do předodvodňovací kolony 7 je 130 °C z důsledku vyzáření

tepla v potrubí 6. Hlavou předodvodňovací kolony 7 odváděná plynná směs se v kondenzátoru 12 chladí na 25 °C. V nádobě 14 se shromáždí 9 kg/hod organické fáze 18, která se za použití čerpadla 15 a výměníku tepla 9 zavádí zpět do předodvodňovací kolony 7. Z nádoby 14 se odvádí 350 g/hod vody, která obsahuje hmotnostně 3 % vinylacetátu, 0,1 % kyseliny octové a 0,05 % acetaldehydu.

Na dně předodvodňovací kolony 7, ve které se v hlavě nastavuje teplota 80 °C a na dně 90 °C, se získá 5 kg/hod směsi tohoto složení: 60 hmotnostních % kyseliny octové, 6 hmotnostních % vody, 33,8 hmotnostních % vinylacetátu, 0,05 hmotnostních procent ethylidendiacetátu, 0,1 hmotnostních % acetaldehydu a 0,05 hmotnostních % ostatních výševroucích podílů a polymerů. Ke stabilizaci se do nádoby 14 čerpá 15 ml/hod. roztoku obsahujícího 2,5 hmotnostních % p-benzochinonu ve vinylacetátu.

Zbytkový plyn z kondenzátoru 12 se zavádí do práci kolony 26. Do hlavy práci kolony 26 se čerpá 2,9 kg/hod. kyseliny octové. Na dně práci kolony 26 se vytváří 3,8 kg/hod. směsi tohoto složení: 76,2 hmotnostních % kyseliny octové, 1,4 hmotnostních % vody, 22,4 hmotnostních % vinylacetátu, 0,02 hmotnostních % acetaldehydu.

Odtok ze dna předodvodňovací kolony 7 se svádí dohromady s odtokem ze dna práci kolony 26 a získaný surový vinylacetát se zavádí do známých systémů zpracování. Plyn, opouštějící práci kolonu 26 se cirkulátorem 30 zavádí zpět do odparky 2 kyseliny octové. Při reakci spotřebovaný ethylen a kyslík se nahrazují zaváděním čerstvého ethylenu a čerstvého kyslíku do cirkulujícího plynu. Kysličník uhličitý, vznikající při reakci jakožto vedlejší produkt, se z oběhu odvádí jakožto odpadní plyn, přičemž se množství odebíraného plynu upravuje tak, aby se v obíhající plynu udržela koncentrace 24 objemových % kysličníku uhličitého.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob částečného oddělování vody ze směsi plynů, která se vytváří při přípravě vinylacetátu reakcí ethylenu s kyselinou octovou a kyslíkem na katalyzátorech v plynné fázi, a která obsahuje jako hlavní složky kyselinu octovou, vinylacetát, vodu, kysličník uhličitý a ethylen, vyznačený tím, že se z reakční zóny vystupující směs plynů zavádí do destilační kolony, plynná směs, opouštějící hlavu kolony, se chladí na teplotu -20 až +50 °C, z vytvořeného kondenzátu, dělího se na dvě fáze, se odtáhne vod-

ní fáze a organická fáze se zcela nebo částečně zavádí zpět do destilační kolony, přičemž se jako destilační zbytek odvádí směs sestávající z vinylacetátu, z kyseliny octové a z vody.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se plynná směs z reakční zóny před zaváděním do destilační kolony ochlazuje protiproudou výměnou tepla s cirkulujícím plynem zaváděným zpět do zóny odpařování kyseliny octové.

