

SYNTÉZA VINYLACETÁTU V PLYNEJ FÁZE (II) OPTIMÁLNA OBJEMOVÁ RÝCHLOSŤ, ČASOVO-OBJEMOVÉ VÝŤAŽKY A ŽIVOTNOSŤ KATALYZÁTORA

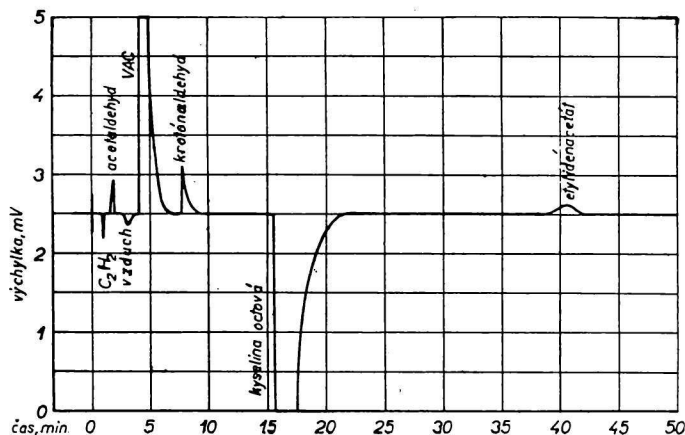
J. JANDA, A. VANKO

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

V tejto druhej a poslednej časti podávame výsledky pokusných prác týkajúcich sa otázok, ktoré určujú ostatné optimálne reakčné pomery syntézy. Problém zahrnuje okrem meraní závislosti konverzie a časovo-objemových výťažkov vinylacetátu od objemovej rýchlosti aj výsledky skúmania faktorov životnosti katalyzátora a faktorov súvisiacich s tvorbou najdôležitejších vedľajších reakčných produktov.

Experimentálna časť

Opis pokusného laboratórneho zariadenia, analytickej kontroly reakcie, ako aj spôsob prípravy katalyzátora a špecifikáciu druhov aktívneho uhlia použitých ako nosiče katalytickej soli sme uviedli v predchádzajúcej práci [1]. 50 % Zn-acetátový katalyzátor použitý v tejto sérii pokusov, sme pripravili samostatne v jednej šarži. Pre doplnenie údajov považujeme za potrebné zdôrazniť, že výmenou metylfenylsilikonového oleja za dioktyladipát slúžiaci ako zakotvená fáza v chromatografickej kolóne sa nám podarilo v reakčnej zmesi kvantitatívne stanoviť i vodu, krotónaldehyd a etylidénacetát (obr. 1), takže sme mohli presnú niektoré závery o tvorbe vedľajších reakčných produktov.



Obr. 1. Chromatografické spektrum vzorkovej zmesi surového vinylacetátu.

Reakčné podmienky: 140—150 lit. C₂H₂/hod./lit. katalyzátora, molárny pomer C₂H₂ : AcOH = 7,4—7,6, teplota 190 °C, katalyzátor: aktívne uhlie Bensorbon S impregnované 50 váh. % octanu zinočnatého.

Podmienky analýzy: kolóna: $l = 2200$ mm, $\varnothing 7$ mm, nosič: kremelina Světlofiltr 0,3—0,4 mm, zakotvená fáza: 7 % dioktyladipátu, $p = 360$ mm Hg, nosný plyn dusík (68 ml/min.), teplota kolóny 89,7 °C, žeravenie detekčného systému: 190 mA.

Zloženie reakčnej zmesi: 0,1 % C₂H₂, 1,20 % AcH, 0,20 % voda (na obr. je omylom uvedené vzduch), 61,5 % VAC, 0,9 % KrH, 35,6 % AcOH, 0,5 % EDAC.

Všetky údaje o prietoku plynov a pár sa vzťahujú na štandardné podmienky (0 °C, 760 mm Hg). Objemová rýchlosť je s prietokom acetylénu v tomto vzájomnom vzťahu:

$$\text{objemová rýchlosť (o. r.)} = \frac{(V_{\text{C}_2\text{H}_2} + V_{\text{AcOH}})}{V_k} \text{ hod.}^{-1},$$

kde $V_{\text{C}_2\text{H}_2}$ a V_{AcOH} je množstvo acetylénu, resp. pár kyseliny octovej (lit./hod.) a V_k predstavuje objem katalyzátora (lit.). Objem pár kyseliny octovej sme prepočítali z váhy kvapaliny za predpokladu, že sa táto chová ideálne, t. j. že v parách existuje len ako monomér a 1 mól látky zaujíma objem 22,4 lit.

Hodnotu kontaktného času možno vypočítať z objemovej rýchlosti:

$$\text{kontaktný čas (k. č.)} = \frac{3600}{\text{o. r.}} \text{ sek.}$$

Termín časovo-objemové výťažky predstavuje množstvo daného produktu, ktoré sa získa z jedného litra katalyzátora za jednu hodinu. Ich rozmer teda je:

$$\frac{\text{g produktu}}{\text{hod.} \times \text{lit. katalyzátora}}$$

Výsledky a diskusia

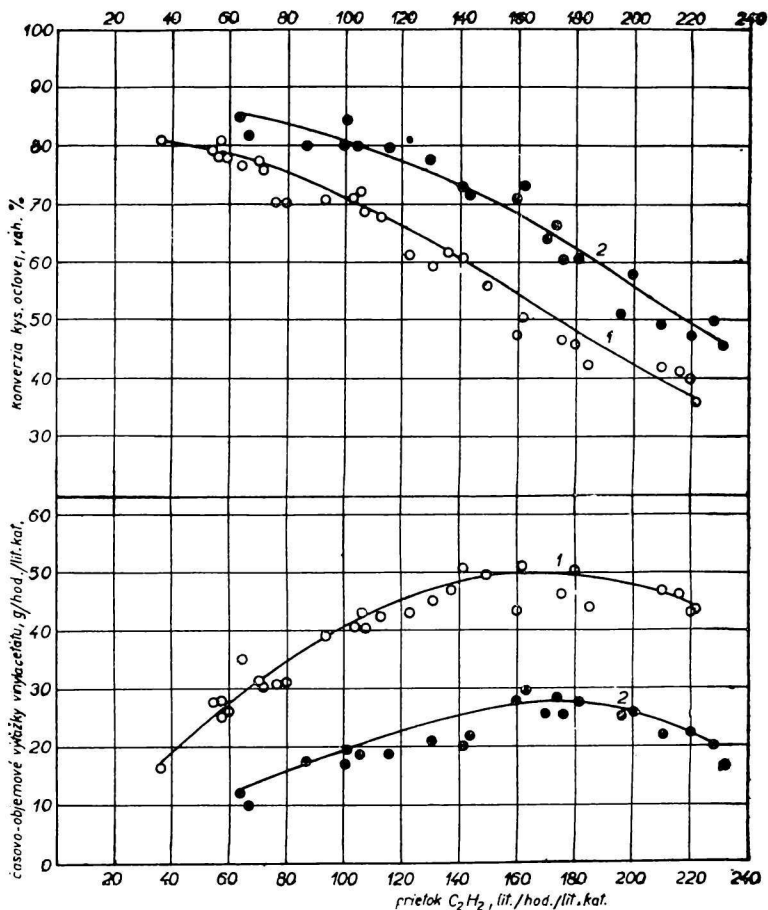
1. Závislosť konverzie a časovo-objemových výťažkov od objemovej rýchlosti

Výsledky merania vplyvu množstva surovín, ktoré za časovú jednotku prešli cez jednotkový objem katalyzátora, na konverziu a časovo-objemové výťažky vinylacetátu sú zachytené na obr. 2. Pokusy sme uskutočnili pri 190 ± 1 °C so syntéznou zmesou o dvoch okrajových koncentráciách (molárny pomer acetylénu ku kyseline octovej = 6 a 16 — 18). Ako katalyzátor sme pri týchto pokusoch použili aktívne uhlie Bensorbon S impregnované približne 50 váh. % octanu zinočnatého (80 g ZnO + 123 g ľadovej kyseliny octovej na 1 lit. aktívneho uhlia).

Ako vidieť z priebehu kriviek horného diagramu, konverzia v meranej oblasti prietokov so stúpajúcou objemovou rýchlosťou trvale klesá. Naproti tomu časovo-objemové výťažky vinylacetátu (dolný diagram) so stúpajúcim prietokom najprv stúpajú a po dosiahnutí určitého maxima začnú klesať. Najvyššie časovo-objemové výťažky VAC sa dosiahnu pri prietoku acetylénu asi 165 lit./hod./lit. katalyzátora, pričom v prípade použitia syntézne zmesi o molárnom pomere $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{AcOH}$ 6 : 1 ich hodnota dosiahne asi 50 g VAC/hod./lit. katalyzátora a so syntéznou zmesou o molárnom pomere 16 — 18 : 1 približne 25 g VAC/hod./lit. katalyzátora. Odpovedajúca hodnota konverzie v prvom prípade je asi 54 %, kým v druhom prípade, pri väčšom nadbytku acetylénu, asi 68 %.

Pri inak rovnakých reakčných podmienkach menia sa teda časovo-objemové výťažky a konverzia nielen s objemovou rýchlosťou, ale aj s molárnym po-

merom reaktantov. Vzhľadom na to, že v určitej oblasti objemovej rýchlosti, ktorá odpovedá prietoku acetylénu asi od 135 do 205 lit./hod./lit. katalyzátora, zostávajú časovo-objemové výťažky VAC prakticky konštantné, pričom



Obr. 2. Vplyv objemovej rýchlosti na konverziu a časovo-objemové výťažky.

1 — molárny pomer C_2H_2 : AcOH = 6; 2 — molárny pomer C_2H_2 : AcOH = 16—18.

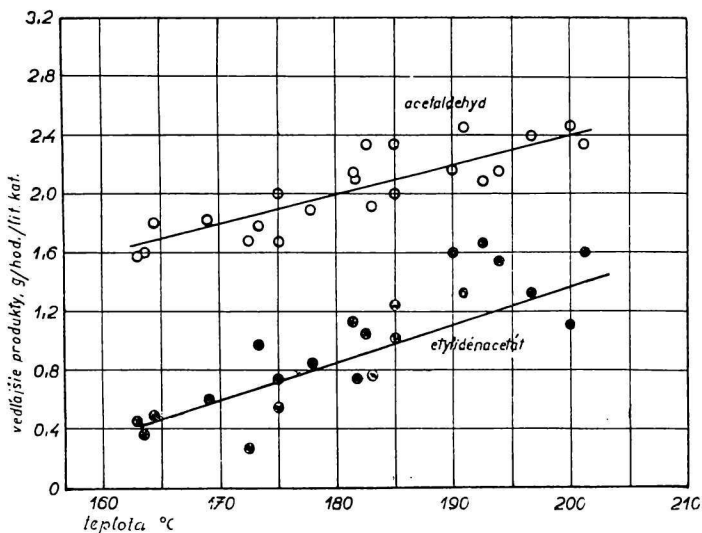
50 % octanu zinočnatého na aktívnom uhlí Bensorbon S, teplota 190 ± 1 °C.

konverzia s narastaním objemovej rýchlosti poklesne o niekoľko percent (pri molárnom pomere acetylénu ku kyseline octovej 6 : 1 z pôvodných asi 60 % na takmer 40 % a pri molárnom pomere 16 — 18 : 1 z približne 72 % asi na 55 %), možno uzatvárať, že aplikácia nižších objemových rýchlostí bude pre prax ekonomicky výhodnejšia. V tom prípade klesnú totiž jednak náklady na izoláciu reakčného produktu, jednak náklady spojené s recirku-

láciou reaktantov, predovšetkým nezreagovanej kyseliny octovej. Pretože konečné rozhodnutie o optimálnych prietokových pomeroch je viazané aj na iné faktory, z ktorých je v danom prípade najdôležitejšia otázka tvorby vedľajších produktov a životnosť katalyzátora vo vzťahu k objemovej rýchlosti, vrátíme sa k tomuto problému na inom mieste.

2. Vedľajšie reakčné produkty

V surovom reakčnom produkte získanom na zinočnatom katalyzátore sa okrem vinylacetátu, nezreagovanej kyseliny octovej a rozpusteného acetylénu vyskytuje najmä acetaldehyd, etylidénacetát, krotónaldehyd a určité množstvo vody (pozri obr. 1). Dokázala sa aj prítomnosť nepatrného množstva anhydridu kyseliny octovej, ďalej metylvinylketón [2] a vinylpropionát [3]. Za podmienok prevádzkovej syntézy vinylacetátu nepresahuje síce celkové množstvo vedľajších produktov 2—3 % z váhy vinylacetátu, avšak ich prítomnosť v monomérnom produkte, predovšetkým prítomnosť acetaldehydu a krotónaldehydu, znižuje jeho polymerizačnú aktivitu [4].

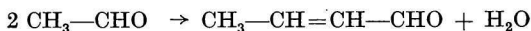


Obr. 3. Vplyv reakčnej teploty na tvorbu acetaldehydu a etylidénacetátu.

Podmienky pokusu: katalyzátor: 50 % octanu zinočnatého na aktívnom uhlí Dezorex FB, molárny pomer $C_2H_2 : AcOH = 6$, prietok acetylénu: 155—165 lit./hod./lit. katalyzátora.

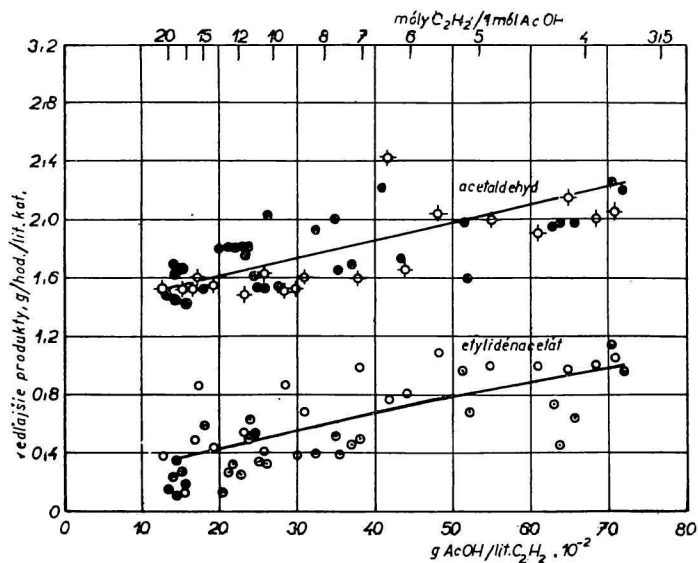
V našej práci sme venovali priamu pozornosť len podmienkam tvorby acetaldehydu a etylidénacetátu. Toto zúženie programu záviselo od možností súvislej analytickej kontroly vzoriek reakčnej zmesi. S otázkou podmienok tvorby krotónaldehydu sme sa vyporiadali nepriamo tým spôsobom, že sme

niekoľkými osobitne upravenými pokusmi potvrdili vznik tohto produktu z acetaldehydu podľa všeobecne známej reakcie:



Výťažky tejto reakcie stúpajú so stúpajúcou teplotou.

Vplyv reakčnej teploty a koncentrácie kyseliny octovej v zmesi prichádzajúcej na katalyzátor na tvorbu acetaldehydu a etylidénacetátu je zrejmý z obr. 3 a 4. So stúpajúcou teplotou a rastúcou koncentráciou kyseliny octovej stúpa množstvo obidvoch produktov.



Obr. 4. Vplyv molárneho pomeru (koncentrácie pár kyseliny octovej v syntéznej zmesi) na tvorbu acetaldehydu a etylidénacetátu.

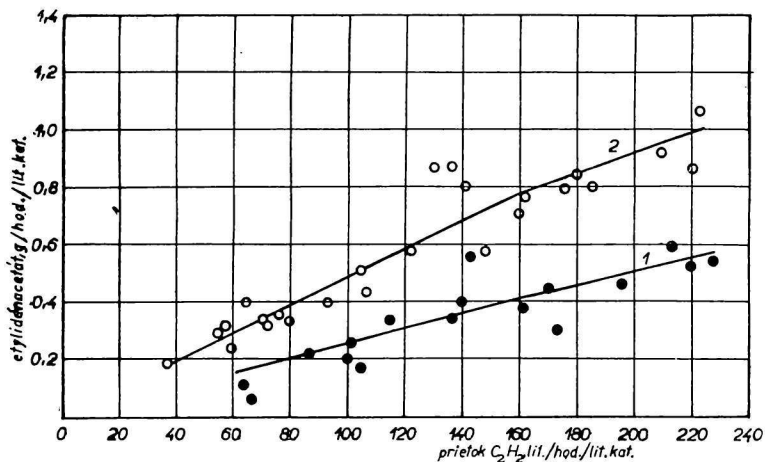
Podmienky: katalyzátor: octan zinočnatý na aktívnom uhlí Bensorbon S, reakčná teplota: 190 ± 1 °C, prietok acetylénu: ca 160 lit./hod./lit. katalyzátora.

- ○ 12,5—25 % katalyzátor,
- ☆ ○ 37,5—50 % katalyzátor.

Na základe podrobného rozboru látkovej bilancie vody prichádzajúcej na reakciu ako vlhkosť surovín a bilancie vznikajúceho acetaldehydu pokúsili sme sa stanoviť prípadný podiel deštrukcie etylidénacetátu ($\text{CH}_3\text{—CH}(\text{OOCCH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{—CHO} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) na celkovej tvorbe acetaldehydu. Rozbor ukázal, že ak predpokladáme aspoň 80 % premenu vody na acetaldehyd, tento produkt vzniká len priamou syntézou z vody a acetylénu. Stúpajúcu tvorbu acetaldehydu so stúpajúcou koncentráciou kyseliny octovej v syntéznej zmesi

odôvodňuje súčasne rastúce množstvo vody prichádzajúcej do systému (použitá kyselina octová obsahovala 0,30—0,33 % vody a acetylén 5—7 mg/lit.).

Množstvo vzniknutého etylidénacetátu závisí jednak od reakčnej teploty a molárneho pomeru acetylénu ku kyseline octovej, jednak od objemovej rýchlosti (obr. 5). Pokiaľ ide o chemizmus tvorby etylidénacetátu, donedávna

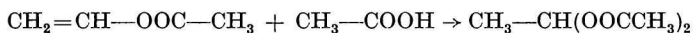


Obr. 5. Tvorba etylidénacetátu ako funkcia molárneho pomeru a prietoku syntéznej zmesi.

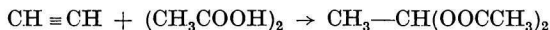
Podmienky pokusu: katalyzátor: 50 % octanu zinočnatého na aktívnom uhlí Bensorbon S, reakčná teplota: 190 ± 1 °C.

1 — molárny pomer $C_2H_2 : AcOH = 16-18$; 2 — molárny pomer $C_2H_2 : AcOH = 6$.

sa všeobecne predpokladalo, že k vzniku tejto zlúčeniny vedie sekundárna reakcia vinylacetátu s kyselinou octovou:



R. M. Flid a A. V. Čirikovová [5] na podklade termodynamických úvah a vlastných experimentov prichádzajú však k záveru, že etylidénacetát nevzniká podľa tejto reakcie, ale priamou syntézou z acetylénu a diméru kyseliny octovej:



Tento predpoklad nevyklučuje ani nami zistená závislosť zvýšenej tvorby etylidénacetátu so stúpajúcou teplotou (pozri obr. 3), a to jednak preto, že teoretický asociačný koeficient kyseliny octovej v parách, vypočítaný z hustoty pár, je i pri teplotách okolo 200 °C pomerne vysoký ($\alpha \doteq 1,6$), jednak z toho dôvodu, že rýchlosť reakcií so stúpajúcou teplotou rastie. Priaznivou kombináciou týchto dvoch faktorov môže ľahko dôjsť k situácii, pri ktorej zhoršujúci vplyv poklesu koncentrácie diméru kyseliny octovej v reakčnom

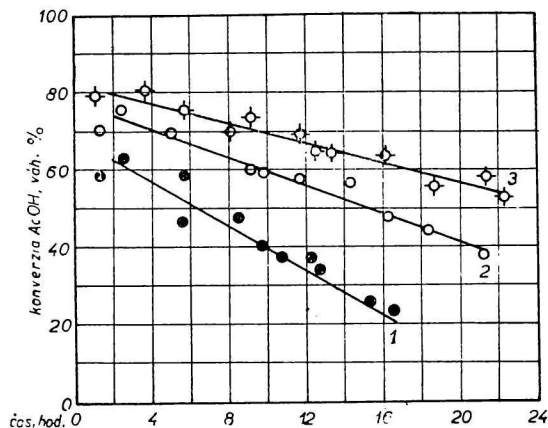
systéme so stúpajúcou teplotou je nielen kompenzovaný, ale aj prevýšený vzrastom reakčnej rýchlosti, takže nakoniec množstvo etylidénacetátu s teplotou vzrastá.

Z výsledkov na obr. 4 možno ešte vyvodzovať, že vplyv koncentrácie katalyzátora na tvorbu sledovaných vedľajších produktov je prakticky zanedbateľný.

3. Dlhodobé pokusy

Cieľom dlhodobých pokusov bolo stanoviť vplyv molárneho pomeru, objemovej rýchlosti a druhu aktívneho uhlia na dobu činnosti, tzv. životnosť katalyzátora. Merania sme uskutočňovali v malej pokusnej aparatúre s reaktorom (sklená rúrka o priemere 10 mm a dĺžke 50 cm), v ktorom bolo umiestnené 25 ml katalyzátora o koncentrácii 50 % octanu zinočnatého na váhu aktívneho uhlia. Reaktor bol vložený do plechového valca plneného šamotovým pieskom, vyhrievaným elektrickým odporovým drôtom cez padáčkový regulátor na 195—200 °C. Syntézu zmes sme pripravovali prebublávaním odmeraného množstva acetylénu cez temperovanú kyselinu octovú. Keďže za kritérium životnosti sme prijali časovú zmenu konverzie, pokusy sme vyhodnocovali na základe analýzy kvapalného kondenzátu reakčnej zmesi, ktorý sme získali jej ochladením asi na —35 °C.

Dosiahnuté výsledky sú graficky znázornené na obr. 6—9. Na obr. 6 je zachytený časový pokles konverzie vo funkcii molárneho pomeru (C_2H_2 :

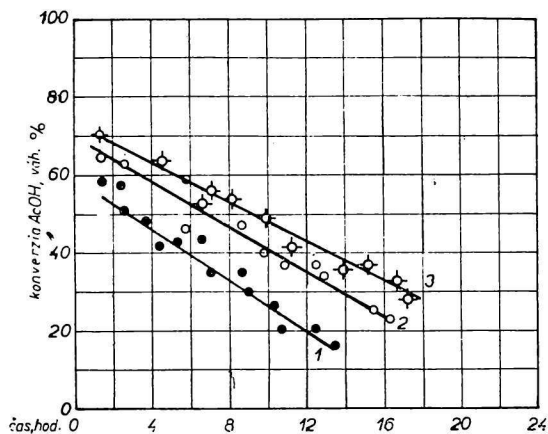


Obr. 6. Vplyv molárneho pomeru na životnosť katalyzátora pripraveného s aktívnym uhlím Bensorbon S.

1 — molárny pomer C_2H_2 : AcOH = 4; 2 — molárny pomer C_2H_2 : AcOH = 6; 3 — molárny pomer C_2H_2 : AcOH = 10.

Príetok acetylénu: 120 lit./hod./lit. katalyzátora

: AcOH = 4, 6 a 10), zatiaľ čo výsledky na obr. 7 a 8 predstavujú jednak vplyv objemovej rýchlosti (100—250 hod.⁻¹), jednak vplyv druhu aktívneho uhlia (Bensorbon S a Dezorex FB) na životnosť katalyzátora. Na obr. 9 je porovnaná životnosť katalyzátorov pripravených s obidvoma druhmi aktívneho uhlia. Z takto zistených výsledkov možno vyvodit tieto závery:

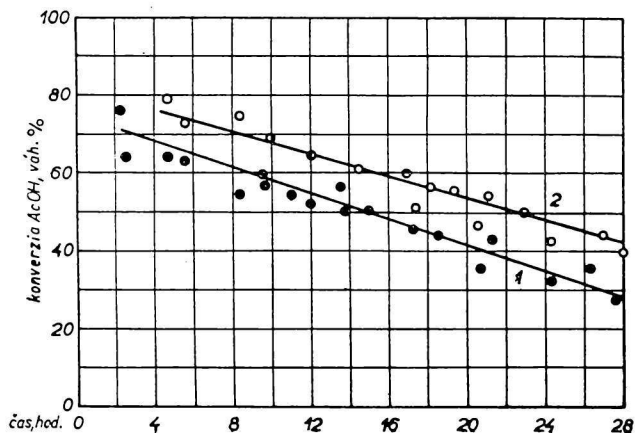


Obr. 7. Zmena životnosti katalyzátora s objemovou rýchlosťou.

Molárny pomer $C_2H_2 : AcOH = 4$.

1 — objemová rýchlosť = 250 hod.⁻¹; 2 — objemová rýchlosť = 150 hod.⁻¹; 3 — objemová rýchlosť = 100 hod.⁻¹.

Nosič katalyzátora: aktívne uhlie Bensorbon S.



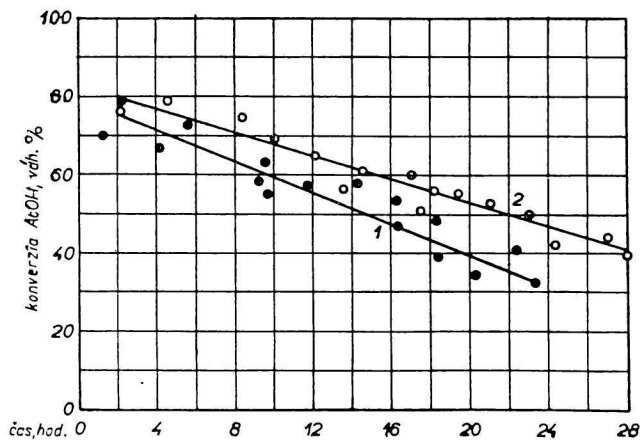
Obr. 8. Vplyv objemovej rýchlosti na životnosť katalyzátora pripraveného s aktívnym uhlím Dezorex FB.

1 — objemová rýchlosť = 233 hod.⁻¹; 2 — objemová rýchlosť = 140 hod.⁻¹.

Molárny pomer $C_2H_2 : AcOH = 6$.

1. Životnosť katalyzátora stúpa so stúpajúcim nadbytkom acetylénu v syntéznej zmesi a klesá s rastúcou objemovou rýchlosťou.

2. Katalyzátor pripravený s aktívnym uhlím Dezorex FB je nielen aktívnejší, ale vykazuje aj dlhšiu životnosť než katalyzátor pripravený s aktívnym uhlím Bensorbon S.



Obr. 9. Porovnanie životnosti katalyzátora pripraveného s aktívnym uhlím Bensorbon S (1) a Dezorex FB (2). Objemová rýchlosť = 140 hod.⁻¹.

Je pochopiteľné, že takto zistené závislosti majú len kvalitatívny význam a nedajú sa použiť napr. pre samostatný výber optimálnych reakčných pomerov, prípadne na určenie spotreby katalyzátora pre výrobu určitého množstva vinylacetátu. Pretože spotreba katalyzátora v prevádzkovom meradle závisí nielen od technologického vedenia procesu, ale v značnej miere aj od konštrukcie reakčného systému (od možnosti odvodu reakčného tepla, distribúcie reaktantov cez jednotlivé trubice reakčného telesa a pod.), správny obraz o tomto faktore môže dať len viacročná prax v konkrétnom výrobnom zariadení, prípadne samostatný výskum dynamických faktorov na modelovej jednotke.

Pokiaľ ide o optimálne reakčné pomery, pokúsili sme sa ich určiť vzájomnou kombináciou jednotlivých vzťahov zistených pre katalyzátor pripravený s aktívnym uhlím Bensorbon S. Keďže v predchádzajúcej práci [1] ako najvhodnejšiu reakčnú teplotu označili sme 190 °C a najvhodnejšiu koncentráciu katalyzátora 50 váh. %, použili sme na výber optimálnych reakčných pomerov len výsledky získané pri týchto podmienkach.

Vzhľadom na to, že všetky údaje, ktoré sú nevyhnutné v takomto prípade, sme experimentálne priamo neurčili, pri stanovení chýbajúcich hodnôt sme sa uchýlili ku grafickej interpolácii, prípadne extrapolácii experimentálnych vý-

sledkov. Takto získané pomocné hodnoty uvádzame v tab. 1 v zátvorkách. Termín „životnosť katalyzátora“ predstavuje v danom prípade relatívnu hodnotu času (v hodinách), za ktorý klesne počiatočná konverzia (meraná po 2 hod. trvania pokusu) na 4/5 pôvodnej hodnoty. Pomernou veličinou je aj „relatívna výrobnosť“ vyjadrená v g VAC/lit. katalyzátora, ktorú sme dostali súčinom hodnoty časovo-objemových výťažkov a životnosti katalyzátora. Takto zistené výsledky pre niektoré typické hodnoty molárneho pomeru a objemovej rýchlosti sú zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1
Výber najvhodnejších reakčných podmienok

Molárny pomer acetylénu ku kyseline octovej	4 : 1				6 : 1				10 : 1			
	80	120	160	200	80	120	160	200	80	120	160	200
C ₂ H ₂ , lit./hod./lit. katalyzátora	80	120	160	200	80	120	160	200	80	120	160	200
Objemová rýchlosť, hod. ⁻¹	100,2	150,2	200,3	250,4	93,3	140	186,6	233,3	88,2	132,3	176,4	220,5
Kontaktný čas, sek.	35,9	24,0	18,0	14,4	38,6	25,7	19,3	15,4	40,8	27,2	20,4	16,4
Konverzia, váh. % VAC	63	52	40,5	(30)	75,5	67,0	54,5	43,0	(81,5)	76,0	61,0	50,0
Časovo-objemové výťažky VAC, g/hod./lit. katalyzátora	(45)	(51,5)	40	(28)	35	45,5	50	47	(24)	(33)	(36)	(37)
Acetaldehyd, g/hod./lit. katalyzátora	—	—	2,2	—	—	—	1,9	—	—	—	1,7	—
Etylidénacetát, g/hod./lit. katalyzátora	—	—	1,0	—	0,4	0,6	0,8	0,9	—	—	0,5	—
Životnosť katalyzátora, hod.	7,5	6,5	—	5	(12)	10,5	(8)	7	—	14	—	(9)
Relatívna výrobnosť g VAC/lit. katalyzátora	338	335	—	140	420	478	400	329	—	462	—	333

Poznámka: V tabuľke uvedené skutočne dosiahnuté hodnoty časovo-objemových výťažkov nesúhlasia s teoretickými výťažkami vypočítanými z konverzie. Príčinou je jednak tvorba vedľajších produktov, jednak mechanické straty pri pokusoch.

Z výsledkov tab. 1 možno urobiť tieto závery:

1. Konverzia per pass klesá pri danej teplote jednak so stúpajúcou objemovou rýchlosťou, jednak s rastúcim obsahom kyseliny octovej v syntéznejskej zmesi. Naproti tomu časovo-objemové výťažky vinylacetátu sa menia so zmenou obidvoch predchádzajúcich parametrov v tom zmysle, že pri nízkom molárnom pomere (4 : 1) sú maximálne pri objemovej rýchlosti asi 150 hod.⁻¹, pri molárnom pomere 6 : 1 dosahujú najvyššiu hodnotu pri objemovej rýchlosti okolo 186 hod.⁻¹ a pri molárnom pomere 10 : 1 sú najvyššie pri objemovej rýchlosti asi 220 hod.⁻¹.

2. Množstvo etylidénacetátu a acetaldehydu ako typických predstaviteľov

vedľajších produktov sa zvyšuje jednak s klesajúcim molárnym pomerom, jednak s rastúcou objemovou rýchlosťou.

3. Životnosť katalyzátora sa pri danej koncentrácii a reakčnej teplote predlžuje o to viac, čím menšia je objemová rýchlosť a čím väčší je nadbytok acetylénu v syntéznei zmesi.

Aby sme mohli určiť najvhodnejšie prietokové pomery syntézy, musíme vziať do úvahy predovšetkým zásadu maximálnej výrobnosti vinylacetátu na danom množstve katalyzátora. Pretože túto veličinu v našom prípade reprezentuje „relatívna výrobnosť“ (uvedený termín zahrnuje okrem hodnoty časovo-objemových výťažkov aj odpovedajúcu životnosť katalyzátora), ukazuje sa, že optimálne prietokové pomery odpovedajú približne prietoku 120 lit. C_2H_2 /hod./lit. katalyzátora a najvhodnejší molárny pomer acetylénu ku kyseline octovej je asi 6:1. Pri týchto podmienkach je totiž relatívna výrobnosť maximálna.

Pri praktickej syntéze nemá byť teda cieľom dosiahnuť najvyššie jednorázové časovo-objemové výťažky (molárny pomer 4:1, objemová rýchlosť 100—150 hod.⁻¹), pretože v takom prípade nielenže klesá životnosť katalyzátora, ale stúpa aj tvorba nežiadúcich vedľajších produktov. Skôr je účelnejšie pracovať so syntéznou zmesou o vyššom obsahu acetylénu (nad 6:1, ale menej než 10:1) a pri objemových rýchlostiach oniečo vyšších, než sú hodnoty odpovedajúce prietoku acetylénu 120 lit./hod./lit. katalyzátora. Pri syntéze za takýchto podmienok stúpa totiž konverzia (čo je výhodné z ekonomického hľadiska separácie reakčnej zmesi), klesá tvorba vedľajších produktov a predlžuje sa životnosť katalyzátora, zatiaľ čo výrobnosť vinylacetátu z objemovej jednotky katalyzátora klesá len nepatrnou mierou.

Ďakujeme V. Hanusovi a G. Šmotlákovi za pomoc pri experimentálnych prácach a J. Slažanskému za zhotovenie sklenených častí pokusnej aparatúry. Vedeniu Výskumného ústavu acetylénovej chémie a TO-MCHP ďakujeme za povolenie uverejniť tieto výsledky.

Súhrn

V práci sa opisujú výsledky meraní vplyvu niektorých reakčných faktorov na konverziu, časovo-objemové výťažky, tvorbu vedľajších produktov a životnosť katalyzátora pri syntéze vinylacetátu z acetylénu a kyseliny octovej na tuhom zinočnatom katalyzátore.

Záverom sa zistili tieto optimálne podmienky syntézy:

1. Katalyzátor: 50 váh. % octanu zinočnatého na aktívnom uhlí Dezorex FB o špecifickom povrchu (BET) 600—800 m²/g.
2. Optimálna reakčná teplota: 190 °C.
3. Molárny pomer acetylénu ku kyseline octovej 6—8:1.
4. Optimálny prietok acetylénu: 120—140 lit./hod./lit. katalyzátora.

5. Časovo-objemové výtazky odpovedajúce týmto podmienkam sa pohybujú okolo 55 g vinylacetátu/hod./lit. katalyzátora.

Zábeh syntézy na čerstvom katalyzátore vyžaduje na začiatku nielen nižšiu reakčnú teplotu a nižšie zaťaženie na katalyzátore, ale aj väčší nadbytok acetylénu v syntéznej zmesi (molárny pomer 8—10 : 1). S postupujúcim vyčerpávaním katalyzátora má sa jednak zvyšovať reakčná teplota, jednak sa má upravovať molárny pomer až na hodnoty blízke pomeru 4 : 1.

СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА В ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗЕ (II) ОПТИМАЛЬНАЯ ОБЪЕМНАЯ СКОРОСТЬ, ВРЕМЕННО-ОБЪЕМНЫЕ ВЫХОДЫ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ СЛУЖБЫ КАТАЛИЗАТОРА

Я. ЯНДА, А. ВАНКО

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

Выводы

В работе описаны результаты измерений влияния некоторых реакционных факторов на конверсию, временно-объемные выходы, творение побочных продуктов и продолжительность службы катализатора при синтезе винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты на твердом цинковом катализаторе.

В результате этих работ найдены следующие оптимальные условия синтеза:

1. Катализатор: 50 весовых % ацетата цинка на активном угле Дезорекс FB, обладающем специфической поверхностью (ВЕТ) 600—800 м²/г.
2. Оптимальная реакционная температура: 190 °C.
3. Молярное отношение ацетилена к уксусной кислоте 6—8 : 1.
4. Оптимальный проток ацетилена: 120—140 л/час/л катализатора.
5. Временно-объемные выходы соответствующие этим условиям колеблются около 55 г винилацетата/час/лкатализатора.

Синтез на свежем катализаторе требует в начале не только низшую реакционную температуру и низшую нагрузку на катализаторе, но и большой избыток ацетилена в реакционной среде (молярное отношение 8—10 : 1). С последовательным истощением катализатора должна повышаться реакционная температура и регулировать молярное отношение до величины близкой отношению 4 : 1.

Поступило в редакцию 21. 4. 1958 г.

SYNTHESE VON VINYLACETAT IN DER GASPHASE (II) OPTIMALE VOLUMGESCHWINDIGKEIT, ZEIT-VOLUMMÄSSIGE AUSBEUTEN UND LEBENSDAUER DES KATALYSATORS

J. JANDA, A. VANKO

Forschungsinstitut für Acetylenchemie in Nováky

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit beschreiben die Autoren die Ergebnisse der Messungen des Einflusses einiger Reaktionsfaktoren auf die Konversion, die zeit-volummässigen Ausbeuten, die Bildung von Nebenprodukten und die Lebensdauer des Katalysators bei der Synthese von Vinylacetat aus Acetylen und Essigsäure auf festem Zinkacetat-katalysator.

Nach Abschluss dieser Arbeit wurden folgende optimale Bedingungen der Synthese aufgestellt:

1. Katalysator: 50 Gew.-% Zinkacetat auf Aktivkohle Desorex FB, welche eine spezifische Oberfläche (BET) von 600—800 m²/g aufweist.
2. Optimale Reaktionstemperatur: 190 °C.
3. Molares Verhältnis des Acetylen zur Essigsäure 6—8 : 1.
4. Optimaler Durchfluss des Acetylen: 120—140 lit./Std./lit. Katalysator.
5. Die zeit-volummässigen Ausbeuten, welche diesen Bedingungen entsprechen, bewegen sich um 55 g Vinylacetat/Std./lit. Katalysator.

Das Anlaufen der Synthese auf frischem Katalysator erfordert anfangs nicht nur eine niedrigere Reaktionstemperatur und eine niedrigere Belastung am Katalysator, sondern auch einen grösseren Überschuss von Acetylen im Synthesegemisch (ein molares Verhältnis von 8—10 : 1). Mit fortschreitender Erschöpfung des Katalysators soll einerseits die Reaktionstemperatur erhöht werden, andererseits muss das molare Verhältnis bis auf einen Wert nahe dem Verhältnis 4 : 1 reguliert werden.

In die Redaktion eingelangt den 21. 4. 1958

LITERATÚRA

1. Janda J., Chem. zvesti 11, 478 (1957). — 2. Ušakov S. N., Fajňštejn J. M., Ind. Eng. Chem. 26, 561 (1934). — 3. Lubomilov V. I. a spol., Ž. prikl. chim. 24, 1219 (1951). — 4. Gregor F., Macho V., Chem. průmysl 7/32, 505 (1957). — 5. Flid R. M., Čirikova A. V., Ž. obšč. chim. 27, 1256 (1957).

Došlo do redakcie 21. 4. 1958