



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38050 (13) A

(51) 6 B01J23/92, B01J23/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ЦИНКАЦЕТАТНОГО КАТАЛІЗАТОРА СИНТЕЗУ
ВІНІЛАЦЕТАТУ

(21) 2000052914

(22) 23.05.2000

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Волохов Іван Васильович, Федоров Олександр Миколайович, Роменський Олександр Володимирович, Попик Іван Васильович, Шатохін Віталій Федорович, Вакуленко Анатолій Леонідович, Давиденко Володимир Федорович, Новіков Анатолій Йосипович, Попов Микола Семенович, Рябініна Людмила Іванівна, Мостова Олена Миколаївна, Нікітіна Вікторія В'ячеславівна

(73) Товариство з обмеженою відповідальністю Науково-виробнича компанія "АЛВІГО-КС" (ТОВ "НВК АЛВІГО-КС")

(57) 1. Спосіб регенерації відпрацьованого цинкацетатного каталізатора синтезу вінілацетату, що включає його термообробку і обробку оцтовою кислотою, який **відрізняється** тим, що на початку відпрацьований каталізатор обробляють 4-6% оцтовою кислотою, потім термообробляють до температури 300-310°C, після чого донасичують розчином цинкацетату і знову термообробляють.
2. Спосіб по п. 1, який **відрізняється** тим, що донасичення здійснюють в ультразвуковому полі.

Запропонований винахід відноситься до області хімії, зокрема до регенерації каталізаторів відпрацьованих у процесі одержання вінілацетату.

Відомий спосіб регенерації відпрацьованого каталізатора синтезу вінілацетату, що втратив свою активність в результаті винесення ацетату цинку і блокування поверхні каталізатора полімерами ацетилену і вінілацетату, утвореними в процесі синтезу вінілацетату.

Регенерацію каталізатора здійснюють наступним чином: відпрацьований каталізатор поміщають в кварцову трубку і обробляють водяною парою, що містить 5% аміаку, при температурі 600°C протягом 4 годин. Далі через каталізатор пропускають повітря, потім каталізатор охолоджують до 85-90°C і просочують розчином цинкацетату до необхідної концентрації, сушать і охолоджують до температури 20°C [1].

Недоліком відомого способу є зниження міцності каталізатора, пов'язане з руйнуванням "текстури" носія в процесі високотемпературної обробки каталізатора.

Найбільш близьким по технічній суті і досягнутому результату є спосіб регенерації відпрацьованого цинкацетатного каталізатора синтезу вінілацетату, що включає його термообробку і обробку оцтовою кислотою.

Відпрацьований каталізатор спочатку обробляють перегрітою парою з температурою 400-900°C, а потім обробляють оцтовою кислотою.

Обробка перегрітою водяною парою з температурою 400-900°C приводить до розблокування

поверхні каталізатора від полімерів ацетилену і вінілацетату і розкладу ацетату цинку до окису цинку.

Наступна обробка оцтовою кислотою забезпечує переведення цинку з його неактивної форми, у вигляді окису цинку, в активну форму - у вигляді ацетату цинку.

Недоліком відомого способу є зниження міцності каталізатора.

Це обумовлено тим, що в умовах високотемпературної обробки каталізатора водяною парою, одночасно з розблокуванням поверхні каталізатора від полімерів ацетилену і вінілацетату відбувається розклад ацетату цинку до оксиду цинку і руйнування "текстури" носія. І, хоч при дальшій обробці каталізатора оцтовою кислотою, в результаті хімічної реакції знову утворюється ацетат цинку і, отже, практично повністю відновлюється активність каталізатора, але проте "текстура" носія і міцність каталізатора не відновлюється, що робить практично неможливою повторну регенерацію каталізатора.

В основу запропонованого винаходу поставлено завдання створення способу регенерації відпрацьованого цинкацетатного каталізатора синтезу вінілацетату, в якому, шляхом зміни послідовності операцій, умов їх проведення і введення додаткової операції, забезпечується можливість розблокування поверхні каталізатора від полімерів ацетилену і вінілацетату з одночасним запобіганням розкладу ацетату цинку і руйнування "текстури" носія.

(13) A

(11) 38050

(19) UA

Це завдання вирішується тим, що у відомому способі регенерації відпрацьованого цинкацетатного каталізатора синтезу вінілацетату, що включає його термообробку і обробку оцтовою кислотою, на початку відпрацьований каталізатор обробляють 4-6% оцтовою кислотою, потім термообробляють до температури 300-310°C, після чого донасичують розчином цинкацетату і знову термообробляють.

Завдання вирішується також тим, що донасичення здійснюють в ультразвуковому полі. Заявниками встановлено, що зміна порядку і умов виконання операцій, а саме здійснення спочатку хімічної дії оцтовою кислотою на поверхню каталізатора, а потім дії температури більш низької, ніж у прототипі, запобігає руйнуванню текстури носія і розкладу ацетату цинку з одночасним забезпеченням розблокування поверхні каталізатора від полімерів, в результаті чого відкривається доступ до ацетату цинку, раніш недоступного через блокування поверхні каталізатора полімерами.

Заявниками експериментально встановлено, що:

- після обробки каталізатора оцтовою кислотою з подальшою термообробкою до температури 300°C відбувається розкриття пор каталізатора так як кількість ацетату цинку в доступній для аналізу і синтезу вінілацетату формі після такої обробки збільшується більше ніж у 2 рази, в порівнянні з кількістю ацетату цинку, одержаного в результаті аналізу відпрацьованого каталізатора;

- запобігається розклад ацетату цинку в оксид цинку;
- практично повністю відновлюється питома поверхня каталізатора;
- зберігається "текстура" носія, гранулометричний склад і, отже, міцність каталізатора.

Наступна операція донасичення каталізатора розчином ацетату цинку в поєднанні з термообробкою при температурі до 300-310°C збільшує вміст ацетату цинку в регеноерованому каталізаторі до необхідного, активність і питома поверхня повністю відбудовується, а міцність каталізатора зберігається практично нарівні свіжеприготовленого каталізатора.

Пошук, проведений по матеріалах науково-технічної та патентної літератури, показав, що запропонований винахід володіє новизною, так як заявлена сукупність ознак є новою.

Запропонований винахід має винахідницький рівень, так як заявлені відмінні ознаки хоч і відомі самі по собі, але в такій сукупності і з таким результатом, з яким вони виступають в сукупності ознак запропонованого винаходу, заявником невідомі ні в аналогах, ні в інших джерелах науково-технічної та патентної інформації.

Запропонований винахід регенерації відпрацьованого цинкацетатного каталізатора синтезу вінілацетату включає:

- обробку відпрацьованого каталізатора розчином оцтової кислоти;
- термообробку каталізатора до 300-310°C;
- донасичування каталізатора розчином цинкацетату в ультразвуковому полі або без нього.

Для обробки використовують 4-6% оцтову кислоту.

Обробку відпрацьованого каталізатора здійснюють в ванні з кошиком, які використовують для промивання і просочування каталізатора. Ванна з'єднана з ємностями розчинів оцтової кислоти і цинкацетату.

Запропонований спосіб пояснюється такими прикладами.

Для проведення регенерації заявниками вибраний відпрацьований цинкацетатний каталізатор синтезу вінілацетату марки "МАУС", що втратив свою активність через часткове винесення цинкацетату і блокування поверхні каталізатора полімерами.

Дані, що характеризують склад, поверхню, насипну вагу, міцність і активність відпрацьованого і регеноерованого каталізатора наведені в таблиці.

Приклад 1. Відпрацьований цинкацетатний каталізатор синтезу вінілацетату завантажують в кошики і поміщують у ванну, заповнену 5% оцтовою кислотою. Обертаючи кошик протягом 30 хвилин, проводять промивання каталізатора оцтовою кислотою.

Промивальний розчин зливають з ванни, а каталізатор вивантажують з кошика і термообробляють до температури 300°C у сушарні.

Далі каталізатор охолоджують, знову завантажують в кошик і насичують 25% розчином цинкацетату в ванні, попередньо заповненій розчином цинкацетату.

Каталізатор вивантажують і знову термообробляють до температури 300°C протягом 5 годин.

Регеноерований каталізатор досліджують на активність згідно ТУ 6-11-0209955-90.

Метод полягає у визначенні активності каталізатора шляхом синтезу вінілацетату при визначених умовах: витрата ацетилену - 54 дм³/г, оцтової кислоти 20 см³/г. Паровогозова суміш ацетилену і оцтової кислоти пропускається через стаціонарний шар каталізатора при температурі 170±3°C і 200±3°C.

Регеноерований готовий каталізатор відповідає вимогам ТУ 6-11-0209955-90.

Приклад 2. Проведена регенерація описаного вище відпрацьованого цинкацетатного каталізатора по технології, описаній в прикладі 1 з тією різницею, що насичування каталізатора цинкацетатом здійснюють в ультразвуковому полі протягом 15-25 хвилин при частоті 16 кГц.

ТАБЛИЦЯ

Назва	Відпрацьований каталізатор						Каталізатор промитий 4-6% CH_3COOH і термооброблений						Каталізатор допросочений цинкацетатним розчином і термооброблений							
	ZnA с, %	Нас. вага, г/дм ³	Пі- тома по- вер- хня, м ² /л	Гранулометрич- ний склад, %			ZnAc, %	Нас. вага, г/дм ³	Пі- тома по- вер- хня, м ² /л	Гранулометрич- ний склад, %			ZnAc, %	Нас. вага, г/дм ³	Пі- тома по- вер- хня, м ² /л	Гранулометрич- ний склад, %			Початкова актив- ність, г/л	
				>0, 5 мм	5- 2,8 мм	<2 мм				>0, 5 мм	5- 2,8 мм	<2 мм				>0, 5 мм	5- 2,8 мм	<2 мм		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Регенерація каталізатора без УЗ-обробки	7,0	725	22,6	11,63	87,55	0,3	15,2	622	540	12,5	86,3	1,2	24	680	549	12,05	86,43	1,5	30	150
Регенерація каталізатора з УЗ-обробкою	7,0	725	22,6	11,63	87,55	0,3	17,6	580	640	12	86,5	1,5	31	595	593	11,5	86,2	1,8	35	180

Регенований каталізатор відповідає вимогам ТУ-6-11-0209955-90. Результати випробування приведені в таблиці.

Із таблиці видно, що:

- після обробки каталізатора оцтовою кислотою в сполученні з термообробкою до температури 300°C кількість ацетату цинку збільшується більш чим в 2 рази в порівнянні з кількістю ацетату цинку, одержаному в результаті аналізу відпрацьованого каталізатора (графи 1, 7 відповідно);

- практично повністю зберігається міцність каталізатора (графи 4-6, 10-12, 16-18 відповідно);
- відновлюється насипна вага (гр. 2-14), питома поверхня (гр. 15), початкова активність каталізатора.

Джерела інформації, прийняті до уваги при експертизі:

1. СССР а. с. № 709161 В01J23/06.
2. США патент № 27151140/55.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60х84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
