

## SYNTÉZA VINYLACETÁTU V PLYNNEJ FÁZE (I) REAKČNÁ KINETIKA A OPTIMÁLNE REAKČNÉ POMERY

JÁN JANDA

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

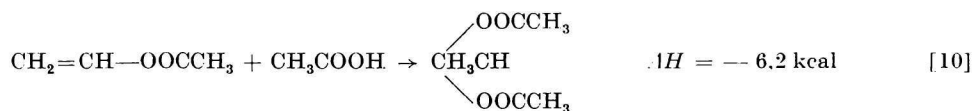
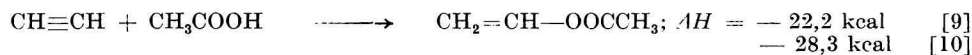
Na vinylacetát a jeho polymerizačné schopnosti prvý upozornil nemecký chemik F. Klatte r. 1912 [1]. Objavil ho vtedy ako vedľajší produkt pri výrobe etylidédiacetátu z kyseliny octovej a acetylénu za katalytického účinku kvapalného síranu ortuťnatého. Určitou úpravou procesu sa dosiahlo, že obsah vinylacetátu v reakčnej zmesi prevýšil prítomnosť etylidénacetátu [2].

Syntéza vinylacetátu na tuhom katalyzátore podľa Klatteho myšlienky bola v priemyselnom rozsahu zavedená až r. 1929 u A. Wackera v Burg-hausene [3].

Prednosťou syntézy v plynnej fáze pred procesom v kvapalnej fáze sú predovšetkým vysoké výťažky vinylacetátu na východiskové produkty, dlhšia životnosť katalyzátora a vyššia celková efektívnosť.

Výrobný proces v plynnej fáze pozostáva vo vedení zmesi pár kyseliny octovej s niekoľko násobným nadbytkom acetylénu cez reakčnú pec plnenú tuhým katalyzátorom vyhriatym na 170—220 °C. Prietokové pomery sa riadia podmienkou, aby pri jednom prechode syntéznej zmesi cez katalyzátor zreagovalo 40—80 % kyseliny octovej [3, 4, 5, 6]. Z reakčnej zmesi opúšťajúcej reaktor sa kvapalné produkty oddelia alebo nízkoteplotnou kondenzáciou, alebo absorpciou a oddelený acetylén sa vracia späť na reakciu. Ako katalyzátor pre syntézu v technologickom meradle slúžia výlučne zinočnaté soli, a to predovšetkým octan, menej chlorid zinočnatý, ktoré sa nanesú na aktívne uhlie [3, 5, 7, 8].

Pretože hlavná reakcia, ako aj termodynamicky najviac favorizovaná vedľajšia reakcia



sú silne exotermické, pri realizácii procesu vo väčšom rozsahu sa kladie dôraz na konštrukciu reakčného systému a na niektoré zásady v technologickom režime. Najčastejšie sa pracuje v trubicovom reaktore s pevne uloženým katalyzátorom. Odvod reakčného tepla sa napomáha nadbytkom acetylénu v syntéznej zmesi a vhodnou voľbou prietokových pomerov.

Publikovaných prác, týkajúcich sa optimálnych podmienok vedenia syntézy, je doteraz veľmi málo a i tie si v určení a výbere jednotlivých najvhodnejších

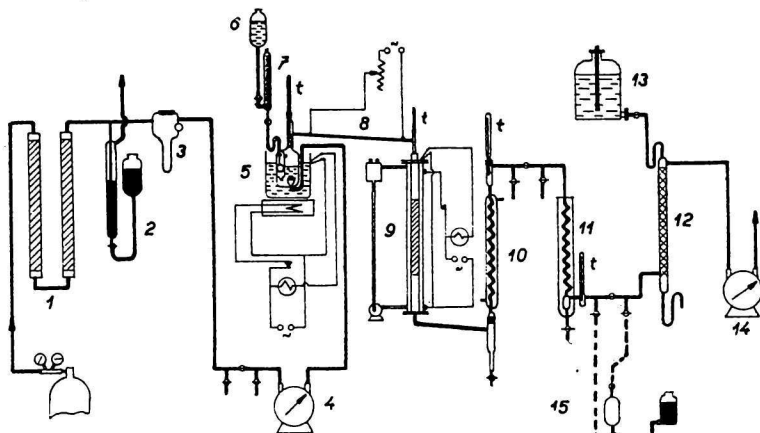
parametrov vzájomne odporujú [3, 4, 5, 7, 8]. V snahe hlbšie poznať detaily tejto syntézy pristúpili sme i v našom ústave k podrobnejšiemu štúdiu reakcie. V tejto práci podávame výsledky kinetických meraní a výsledky týkajúce sa vzťahu medzi optimálnym molárnym pomerom reaktantov, najvhodnejšou koncentráciou katalyzátora a časovo objemovými výťažkami vinylacetátu.

Ako nosič katalytickej soli sa pri tom použili dva druhy domáceho uhlia, a to Bensorbon S a Dezorex FB-5.

## Experimentálna časť

### 1. Pokusná aparatúra

Schéma použitého zariadenia je na obr. 1. Aparatúra pozostáva zo zariadenia na prípravu syntéznej zmesi, z reakčného systému a zo zariadenia na kondenzáciu kvapalných zložiek z reakčnej zmesi.



Obr. 1. Schéma pokusnej aparatúry.

1. čistiace veže, 2. ortuťový manostat, 3. clonkový prietokomer, 4. plynové hodiny,
5. sýtiace zariadenie, 6. zásobník AcOH, 7. dózovač AcOH, 8. elektrický prehrievač,
9. reaktor, 10. vodný kondenzátor, 11. nízko-teplotný kondenzátor, 12. práca veža,
13. zásobník 5 % sodného líhu, 14. plynové hodiny, 15. vzorkovač pre plynú zmes.

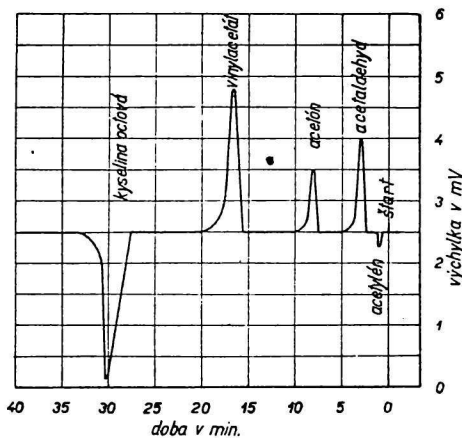
Acetylén prichádzajúci z tlakovej bomby sa čistil aktívnym uhlím, chrómsírovou zmesou nanosenou na kremelinu a tuhým hydroxydom draselným. Po odmeraní najprv pomocou laboratórneho prietokomeru a potom úhrne plynovými hodinami sa priviedol do sýtiča s kyselinou octovou. Teplota kyseliny octovej v sýtiči sa na konštantnej hodnote udržiavala glykolovým termostatom a hladina kyseliny octovej sa automaticky dopĺňovala plaváčikovým regulátorom. Zmes acetylénu s parami kyseliny octovej odchádzala hlavou sýtiacej kolónky do elektrického prehrievača (kde sa predhriala na 90—120 °C) a vstupovala do hornej časti reaktora. Zmena v molárnom pomere  $C_2H_2$  : AcOH sa dosahovala zmenou teploty zmesi odchádzajúcej zo sýtiča.

Reaktor bol zhotovený z dvoch centricky uložených železných trubíc, z ktorých vnútorná mala priemer 26 mm, vonkajšia 55 mm. Navzájom boli spojené železnými

prírubami. Na stene vonkajšej trubice bol navinutý odporový drôt, pomocou ktorého bola vyhrievaná kvapalina (diglykol) cirkulujúca v medziplášti. Ohrievanie sa kontrolovalo padáčikovým regulátorom s čidlom vloženým do kvapaliny. Hodnota reakčnej teploty na katalyzátore (350 ml) uloženom vo vnútornej trubici sa pomocou piatich termočlánkov (umiestených v pozdĺžnom smere v strede náložky katalyzátora) zaznamenávala zapisovacím milivoltmetrom.

Reakčná zmes opúšťa reaktor otvorom v spodnej časti vstupovala najprv do vodného a potom do nízkoteplotného kondenzátora (metanol + tuhý  $\text{CO}_2$ ). Teplota v nízkoteplotnom kondenzátore sa udržiavala na takej hodnote, aby plyny odchádzajúce z kondenzátora boli ochladené na  $0-5^\circ\text{C}$ . Nadbytočný acetylén sa po praní zriedeným vodným lúhom sodným a po odmeraní plynovými hodinami odpúšťal do atmosféry. V čase brania vzorky kvapalného kondenzátu sa však vzorkoval i acetylén pre analýzu obsahu unášačných zložiek.

Analýzu reakčnej zmesi na obsah acetaldehydu, acetónu, vinylacetátu, kyseliny octovej a acetylénu sme uskutočňovali metódou založenou na plynokvapalinovej chromatografii, ktorú v našom laboratóriu zaviedol A. Vanko. Detaily tejto novej techniky prinesieme v samostatnej práci. Etylidénacetát spolu s ostatnými stopovými nečistotami sme určovali z váhového rozdielu. Chromatografické spektrum uvedenej zmesi, získané pri  $60^\circ\text{C}$  na kolóne dlhej 200 cm a plnenej kremelinou impregnovanou 30 váh. % metylfenylsilikónového oleja a za použitia dusíka ako nosného plynu, je znázornené na obr. 2. Jednotlivé zložky sme detegovali pomocou tepelnej vodivosti a registrovali kompenzačným zapisovacím potenciometrom typu EPP-09.



Obr. 2. Chromatografické spektrum reakčnej zmesi.

## 2. Suroviny a príprava katalyzátora

Priemerný obsah nečistôt v používanom acetyléne bol nasledujúci:

- 0,2—0,3 % vodíka,
- 1,0—4,0 % vzduchu,  $\text{CO}_2$  a nižších uhlovodíkov,
- 5,0—7,0 mg vody/l plynu.

Použitá ladvová kyselina octová (Lachema, n. p.) obsahovala 0,30—0,33 váh. % vody a bola bez acetaldehydu.

Katalyzátor bol pripravovaný impregnáciou aktívneho uhlia vodným roztokom octanu zinočtaného. Podrobnejšia špecifikácia dvoch použitých druhov aktívneho uhlia je uvedená v tab. 1.

Tabuľka 1  
Špecifikácia aktívneho uhlia (veľkosť zrna 3—5 × 5—11 mm)

Druh	Sypná váha g/l	Špeci- fický povrch m <sup>2</sup> /g (BET)	Chemická analýza, váh. %*			
			popol	Fe	Al	Zn
Bensorbon S Hrušovské chem. závody, n. p., Ostrava-Hrušov	425	1110	5,52	stopy	—	—
Dezorex FB-5 Chemolak, n. p., Horné Orešany	450	857	8,13	0,24	0,12	0,04

\* Analýzy urobila V. Kapišinská z nášho ústavu.

Postup impregnácie ukáže príklad prípravy 50 %-ného katalyzátora:

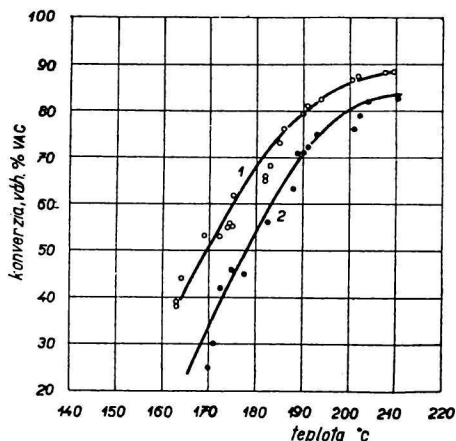
80 g jemne mletého kyslíčnika zinočtaného sa za tepla rozpustí v zmesi 123 g ladvovej kyseliny octovej a 250 ml destilovanej vody. Po miernom povarení a vyjasnení roztoku pridá sa doň za stáleho miešania 1 liter aktívneho uhlia. Takto pripravený katalyzátor sa suší najmenej 48 hod. v sušiarňi pri 60—70 °C (ku koncu sa teplota zvýši na 110 °C). Potom sa tesne pred použitím niekoľko hodín dosuší priamo v reaktore v prúde dusíka pri 150—170 °C.

## Výsledky a diskusia

### 1. Konštanta reakčnej rýchlosti a optimálna reakčná teplota

Na obr. 3 je uvedená závislosť konverzie od reakčnej teploty pri dvoch katalyzátoroch pripravených impregnáciou aktívneho uhlia Bensorbon S a Dezorex FB-5 s rovnakým množstvom octanu zinočtaného (80 g ZnO a 123 g kyseliny octovej). Krivky boli stanovené pri konštantnej objemovej rýchlosti (176,5 l/hod./l katalyzátora) a pri rovnakom molárnom pomere C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : AcOH (10 : 1). Pri vyšetrovaní reakčnej kinetiky syntézy vinylacetátu sa ukázalo, že rýchlosť reakcie závisí nielen od počiatočnej koncentrácie acetylénu, ale aj od koncentrácie kyseliny octovej.

Ak počiatočnú koncentráciu kyseliny octovej označíme  $a_0$ , počiatočnú koncentráciu acetylénu  $b_0$  a priebežnú koncentráciu vinylacetátu v reakčnej



Obr. 3. Závislosť konverzie od reakčnej teploty.

1. katalyzátor s aktívnym uhlím Dezorex FB-5, 2. katalyzátor s aktívnym uhlím Bensorbon S.

plynnej zmesi  $\alpha$ . zo základnej stechiometrickej rovnice vyplýva, že koncentrácia jednotlivých zložiek odchádzajúcich z katalytického priestoru v čase  $\tau$  je:

$$c_{\text{AcOH}} = a_0 - \alpha; \quad c_{\text{C}_2\text{H}_2} = b_0 - \alpha; \quad c_{\text{VAC}} = \alpha$$

Kinetická rovnica syntézy vinylacetátu potom dostáva základný tvar

$$-\frac{d c_{\text{AcOH}}}{d \tau} = -\frac{d c_{\text{C}_2\text{H}_2}}{d \tau} = \frac{d c_{\text{VAC}}}{d \tau} = k \cdot c_{\text{AcOH}} \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_2}$$

Riešenie tejto rovnice s ohľadom na podmienky heterogénnej katalýzy dáva konečnú kinetickú rovnicu v tvare

$$k = 2,778 \cdot 10^{-4} = -\frac{V_0}{\sigma \cdot l} \left[ (2 a_0 - 100)^{-1} \cdot \ln \left( \frac{100}{a_0} - 1 \right) \cdot \left( \frac{a_0 - \alpha}{b_0 - \alpha} \right) \right]$$

alebo po prevedení na dekadické logaritmy

$$k = 6,397 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{V_0}{\sigma \cdot l} \left[ (2 a_0 - 100)^{-1} \cdot \log \left( \frac{100}{a_0} - 1 \right) \cdot \left( \frac{a_0 - \alpha}{b_0 - \alpha} \right) \right],$$

kde  $V_0$  = prietok syntéznej zmesi pri štandardných podmienkach (cm<sup>3</sup>/hod.),

$\sigma$  = prierez katalytickej trubice v cm<sup>2</sup>,

$l$  = dĺžka vrstvy katalyzátora v cm,

$a_0$  = koncentrácia kyseliny octovej v syntéznej zmesi (v mol. %),

$a_0 - \alpha$  = koncentrácia kyseliny octovej v reakčnej zmesi (v mol. %),

$b_0 - \alpha$  = koncentrácia acetylénu v reakčnej zmesi (mol. %).

Za predpokladu, že všetky zložky sa pri reakčných podmienkach chovajú ideálne, možno potrebnú úpravu experimentálnych výsledkov z obr. 3 uskutočniť jednoduchým prepočtom. Výsledky takejto úpravy spolu s vypočítanými hodnotami konštanty reakčnej rýchlosti sú uvedené v tab. 2. Výraz

Tabuľka 2

Teplota °C	Konverzia, váh. % VAC	Zloženie reakčnej zmesi, mol. %			$k$ $\frac{l}{s \cdot \text{mol. \%}}$
		VAC	AcOH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
50 váh. % octanu zinočnatého na uhlie Bensorbon S					
165	23,2	2,22	7,35	90,43	1,416 · 10 <sup>-3</sup>
170	34,5	3,33	6,32	90,35	2,320 · 10 <sup>-3</sup>
175	44,5	4,34	5,41	90,25	3,240 · 10 <sup>-3</sup>
180	53,0	5,20	4,65	90,15	4,148 · 10 <sup>-3</sup>
185	62,5	6,19	3,73	90,08	5,349 · 10 <sup>-3</sup>
190	70,0	6,97	3,03	90,00	6,723 · 10 <sup>-3</sup>
195	76,5	7,70	2,38	89,92	8,175 · 10 <sup>-3</sup>
200	80,0	8,10	2,02	89,88	9,162 · 10 <sup>-3</sup>
205	82,3	8,33	1,80	89,87	9,858 · 10 <sup>-3</sup>
210	83,5	8,42	1,72	89,86	10,132 · 10 <sup>-3</sup>
50 váh. % octanu zinočnatého na uhlie Dezorex FB-5					
165	42,0	4,09	5,65	90,36	2,986 · 10 <sup>-3</sup>
170	51,0	5,00	4,82	90,18	3,932 · 10 <sup>-3</sup>
175	60,0	5,94	3,96	90,10	5,114 · 10 <sup>-3</sup>
180	68,0	6,77	3,21	90,02	6,376 · 10 <sup>-3</sup>
185	75,0	7,52	2,53	89,95	7,808 · 10 <sup>-3</sup>
190	79,5	8,02	2,08	89,90	8,987 · 10 <sup>-3</sup>
195	83,6	8,46	1,68	89,86	1,0273 · 10 <sup>-2</sup>
200	86,0	8,72	1,44	89,84	1,1463 · 10 <sup>-2</sup>
205	87,5	8,87	1,30	89,83	1,1820 · 10 <sup>-2</sup>

$V_0/\sigma \cdot l$  mal vo všetkých prípadoch rovnakú hodnotu 176,5 hod.<sup>-1</sup> Syntézná zmes obsahovala 90,7 % acetylénu a 9,3 % kyseliny octovej.

Na obr. 4 je vynesená závislosť logaritmu konštanty reakčnej rýchlosti oproti prevrátenej hodnote reakčnej teploty. Ako z výsledkov vidieť, táto funkcia nie je v celom rozsahu meranej teploty lineárna, ale pri oboch katalyzáto-

roch má charakteristický zlom. Lineárnosť funkcie, ako je známe, vyplýva z Arrheniovej kinetickej rovnice

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

ktorá v logaritmovanej forme dostáva vyššie použitý lineárny funkcionálny tvar

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Na základe údajov na obr. 4 boli metódou najmenších štvorcov vypočítané jednak odpovedajúce hodnoty aktivačnej energie  $E$ , jednak akčnej konštanty  $A$ . Pretože závislosť  $\log k : \frac{1}{T}$  sa v obidvoch prípadoch lomí v okolí 190 °C,



Obr. 4. Vzťah medzi logaritmom konštanty reakčnej rýchlosti a prevrátenou hodnotou reakčnej teploty.

1. katalyzátor s uhlím Dezorex FB-5, 2. katalyzátor s uhlím Bensorbon S.

boli aktivačné energie i akčné konštanty vypočítané pre dve teplotné oblasti, a to pre oblasť od 165 °C do 190 °C a 190—210 °C. Získané výsledky uvádzame v tab. 3.

Z rozdielnych hodnôt aktivačných energií reakcie na študovaných katalyzátoroch vyplýva, že katalyzátor pripravený s aktívnym uhlím Dezorex FB-5 je aktívnejší než katalyzátor s uhlím Bensorbon S. Teplotu asi 190 °C, pri ktorej bol zaznamenaný zlom v lineárnosti Arrheniovej funkcie, možno označiť ako optimálnu reakčnú teplotu syntézy vinylacetátu. Po túto teplotnú medzu prebieha totiž reakcia pomerne pomaly a pre aktiváciu molekúl sa vyžaduje relatívne veľké množstvo energie. Táto skutočnosť sa v praxi prejaví

predovšetkým v tom, že reakcia sa už voči pomerne malým zmenám reakčnej teploty stáva veľmi citlivá. Preto pri požiadavke rovnomerného chodu reakcie sa vyžaduje, aby tepelný režim syntézy čo najviac spĺňal podmienky izotermičnosti. Do tohto pojmu treba zahrnúť nielen vlastnú citlivú teplotnú reguláciu (v medziach  $\pm 1$  °C), ale aj reguláciu dávkovania surovín a konštantného pomeru zložiek v syntéznej zmesi. Na druhej strane v dôsledku potreby relatívne menšej aktivačnej energie prebieha reakcia nad 190 °C síce väčšou rýchlosťou, pričom vplyv teplotných zmien je vyrovnanejší, avšak v tejto oblasti sa zároveň naskytá väčšia príležitosť k priebehu nežiadúcich vedľajších reakcií.

Tabuľka 3

Katalyzátor s aktívnym uhlím	Teplotná oblasť, °C	Aktivačná energia, $E$ , cal/mól	Akčná konštanta $A$
Bensorbon S	165—190	20 400	$2,80 \cdot 10^7$
	190—210	7 000	$1,57 \cdot 10^4$
Dezorex FB-5	165—190	17 500	$1,79 \cdot 10^6$
	190—210	6 500	$1,17 \cdot 10^4$

Teplotnú závislosť konštanty reakčnej rýchlosti pre obidva katalyzátory a obidve oblasti reakčných teplôt možno znázorniť týmito rovnicami:

Katalyzátor s aktívnym uhlím	Teplotná oblasť °C	$k = f(T)$ , $\frac{1}{\text{s} \cdot \text{mol} \cdot \%}$
Bensorbon S	165—190	$k = 2,80 \cdot 10^7 \cdot e^{-10274/T}$
	190—210	$k = 15,7 \cdot e^{-3514/T}$
Dezorex FB-5	165—190	$k = 1,79 \cdot 10^6 \cdot e^{-8811/T}$
	190—210	$k = 11,7 \cdot e^{-3285/T}$

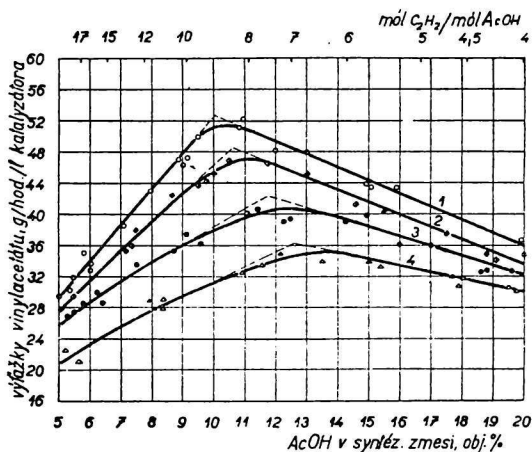
## 2. Vzťah medzi výťažkami vinylacetátu a molárnym pomerom $C_2H_2 : AcOH$ , resp. koncentráciou katalyzátora

Vplyv molárneho pomeru a koncentrácie katalyzátora na výťažky vinylacetátu sa študoval pri konštantnej reakčnej teplote ( $190 \pm 1$  °C) a konštant-



nom prietoku acetylénu (160 l/hod./l katalyzátora). Získané výsledky (obr. 5) svedčia o týchto skutočnostiach:

1. Optimálny molárny pomer pre dosiahnutie maximálnych výťažkov stúpa s klesajúcou koncentráciou katalytickej soli na nosiči. Inými slovami, čím vyššia je koncentrácia katalyzátora alebo čím vyššia je jeho aktivita, tým väčší nadbytok acetylénu voči kyseline octovej v syntéznej zmesi je potrebný, aby sa dosiahli najvyššie časovo-objemové výťažky vinylacetátu.



Obr. 5. Zmena časovo-objemových výťažkov vinylacetátu s molárnym pomerom, resp. koncentráciou katalyzátora.

1. 80 g ZnO + 123 g AcOH na 1 liter uhlia Bensorbon S, 2. 60 g ZnO + 92 g AcOH na 1 liter uhlia Bensorbon S, 3. 40 g ZnO + 61 g AcOH na 1 liter uhlia Bensorbon S, 4. 20 g ZnO + 30,5 g AcOH na 1 liter uhlia Bensorbon S.

2. Po dosiahnutie optimálneho molárneho pomeru stúpajú výťažky vinylacetátu prakticky priamo úmerne so stúpajúcou koncentráciou acetylénu v syntéznej zmesi. Z toho zároveň vyplýva, že optimálny molárny pomer reaktantov pre dosiahnutie maximálnych výťažkov klesá alebo so stúpajúcou objemovou rýchlosťou, alebo skracovaním kontaktného času.

3. Konverzia na akokoľvek koncentrovanom katalyzátore so znižujúcim sa molárnym pomerom trvale klesá.

4. So zvyšujúcou sa koncentráciou katalyzátora asi od 25 do 50 váh. % octanu zinočnatého časovo-objemové výťažky vinylacetátu prakticky priamo úmerne stúpajú. Keďže príprava vyššie koncentrovaných katalyzátorov vo väčšom rozsahu naráža na určité ťažkosti, neboli vykonané merania s katalyzátormi o vyššej koncentrácii.

Ako vidieť z výsledkov, aktivita katalyzátora závisí jednak od povahy použitého aktívneho uhlia ako nosiča, jednak od množstva nanesej soli alebo jej katalyticky účinnej časti. Preto možno výsledky na obr. 5 použiť pre posúdenie techniky vyčerpávania katalyzátora v dlhodobom procese. Čerstvý vysokoaktívny katalyzátor vyžaduje, aby sa na ňom pracovalo nielen s menšími objemovými rýchlosťami, ale aj so syntézou zmesou o vyššom molárnom pomere  $C_2H_2 : AcOH$ . S postupujúcim vyčerpávaním katalyzátora alebo klesaním jeho aktivity má sa použiť syntéza zmes, v ktorej molárny pomer postupne nadobúda menšie hodnoty.

### Сúhrn

V práci je opísaná laboratórna pokusná aparátúra pre sledovanie reakčných pomerov syntézy vinylacetátu z acetylénu a kyseliny octovej na Zn-acetátovom katalyzátore v plynnej fáze.

Na základe dosiahnutých experimentálnych výsledkov stanovila sa kinetická rovnica syntézy vinylacetátu. Pre dva rozličné katalyzátory sa vypočítali hodnoty aktivačnej energie a akčnej konštanty v Arrheniovej rovnici. Reakčná teplota okolo 190 °C bola označená ako optimálna teplota syntézy. Katalyzátor pripravený s aktívnym uhlím Dezorex FB-5 je aktívnejší než rovnako koncentrovaný katalyzátor pripravený s uhlím Bensorbon S.

Ďalej sa v práci uvádzajú vzťahy medzi optimálnym molárnym pomerom  $C_2H_2 : AcOH$ , koncentráciou katalyzátora a časovo-objemovými výťažkami vinylacetátu, z ktorých sa vyvodzujú závery o technike vyčerpávania katalyzátora v dlhodobom procese.

## СИНТЕЗ ВИНЛАЦЕТАТА В ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗЕ (I) КИНЕТИКА РЕАКЦИИ И ОПТИМАЛЬНЫЕ РЕАКЦИОННЫЕ ОТНОШЕНИЯ

ЯН ЯНДА

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новака

### Выводы

В работе описана лабораторная опытная аппаратура для исследования реакционных отношений синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты при Zn-ацетатовом катализаторе в газообразной фазе.

На основании полученных экспериментальных результатов выведено кинетическое уравнение синтеза винилацетата и для двух различных катализаторов были высчитаны значения активационной энергии и акционной константы в Архениевом уравнении. Потому что эти величины имеют в температурной области 165—190 °C гораздо высшие значения, чем при теплотах над 190 °C, теплота реакции 190 °C была означена как оптимальная. Катализатор, приготовленный из активированного угля Dezorex FB-5, является более активным, чем подобным образом концентрированный катализатор с углем Bensorbon S.

Далее в работе выведены отношения между оптимальным молярным отношением  $C_2H_2 : AcOH$ , концентрацией катализатора и времяобъемной вытяжкой винилацетата. На этом основании были сделаны заключения о необходимой технике использования катализатора в долговременном процессе.

Поступило в редакцию 15. 3. 1957 г.

## SYNTHESE VON VINYLACETAT IN DER GASPHASE (I) REAKTIONSKINETIK UND OPTIMALE REAKTIONSVERHÄLTNISSE

JÁN JANDA

Forschungsinstitut für Azetylenchemie in Nováky

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine laboratoriumsmässige Versuchsapparatur für die Beobachtung der Reaktionsverhältnisse der Synthese von Vinylacetat aus Azetylen und Essigsäure auf einem Zn-acetat-katalysator in der Gasphase beschrieben.

Auf der Grundlage der erzielten experimentellen Ergebnisse wurde eine kinetische Gleichung der Synthese des Vinylacetats aufgestellt und für zwei verschiedene Katalysatoren die Werte der Aktivitätsenergie und der Aktionskonstanten in der Arrheniuschen Gleichung berechnet. Die Reaktionstemperatur von etwa 190 °C wurde als optimale Synthesetemperatur bezeichnet. Der mit aktiver Kohle Desorex FB-5 zubereitete Katalysator ist aktiver, als der mit Bensorbon S hergestellte Katalysator in gleicher Konzentration.

In dieser Arbeit werden ferner die Beziehungen zwischen dem optimalen molaren Verhältnis  $C_2H_2 : AcOH$ , der Konzentration des Katalysators und den zeit-volumsmässigen Ausbeuten an Vinylacetat ausgeführt. Auf dieser Basis werden Schlüsse über die erforderliche Technik des Erschöpfens des Katalysators im Dauerprozess gezogen.

In die Redaktion eingelangt den 15. 3. 1957

### LITERATÚRA

1. Klätte F., Nem. patent 271, 381 (1912). — 2. Skirow F. W., Herzberg O. W., USA patent 1 638 713 (1927); Can. Chem. Process. Ind. 28, 657 (1944). — 3. Blaylock P. W., Anderson A. H., BIOS, F. R. No 1412. — 4. Pin—Kang Shen, Shaw—Chien Yang, Res. Bull. Taiwan Fertilizer Co., č. 3, 1 (1951); C. A. 48, 9101 (1954). — 5. Ušakov S. N., Fajňštejn J. M., Ind. Eng. Chem. 26, 561 (1934). — 6. Fritz W., Dechema Monografien 23, 275 (1954). — 7. Furukawa J., Ozawa H., Bull. Inst. Chem. Res. 26, 93 (1951); C. A. 48, 8018 (1954). — 8. Furukawa J. a spol., Chem. High Polymers (Japan) 7, 422 (1950); 9, 7 (1952); C. A. 47, 1952 (1953); 48, 909. — 9. Matsumoto Sh., Science (Japan) 79, 426 (1949); C. A. 45, 5506 (1951). — 10. Morrison G. O., Shaw T. P. G., Trans. electrochem. Soc. 63, 425 (1933).

Došlo do redakcie 15. 3. 1957