CH 644 280 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: B 01 J 23/90
C 07 C 45/26
C 07 C 47/06

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) 644 280

(21) Gesuchsnummer: 2355/81

(22) Anmeldungsdatum: 08.04.1981

(24) Patent erteilt: 31.07.1984

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.07.1984

(73) Inhaber:
Lonza AG, Gampel/Wallis. Geschäftsleitung, Basel

(72) Erfinder:
Dr. Marcel Pochon, Visp
Bruno Righetti, Visp
Pierre Yonner, Lenzburg

(54) Regenerierverfahren einer Kontaktflüssigkeit in der Acetaldehyd-Herstellung.

(57) Das Verfahren dient zur Regenerierung der Kontaktflüssigkeit, die bei der Acetaldehyd-Herstellung aus Acetylen durch quecksilberkatalysierte Wasseranlagerung verwendet wird. Die verbrauchte Kontaktflüssigkeit wird bei 90 bis 150°C mit HNO_3 behandelt, wobei die Zugabe der HNO_3 von einem Redoxpotentialmesser gesteuert wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Regenerieren der Kontaktflüssigkeit, die bei der Acetaldehyd-Herstellung aus Acetylen durch quecksilberkatalysierte Wasseranlagerung verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, dass man die verbrauchte Kontaktflüssigkeit mit Salpetersäure bei Temperaturen von 90 bis 150 °C behandelt, wobei die Menge der Salpetersäure über einen Proportional-Integralregler, der von einem Redoxpotentialmesser, der das laufende Redoxpotential der Kontaktflüssigkeit misst, gesteuert wird, dosiert wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Redoxpotentialmesser ein Elektrodenpaar verwendet, bei welchem die Messelektrode eine teflonisolierte Platinelektrode und die Referenzelektrode Silber/Silberchlorid ist.

3. Verfahren nach Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Salpetersäure verwendet, die eine Konzentration von 40 bis 70% aufweist.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den bei der Acetaldehydherstellung entstehenden quecksilberhaltigen Schlamm bei Temperaturen von 70 bis 80 °C mit Salpetersäure löst und diese Salpetersäure-Lösung mindestens teilweise zur Behandlung der verbrauchten Kontaktflüssigkeit verwendet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Regenerieren der Kontaktflüssigkeit, die bei der Acetaldehyd-Herstellung aus Acetylen durch quecksilberkatalysierte Wasseranlagerung verwendet wird.

Von besonderer Bedeutung für die Erzielung einer hohen Ausbeute bei der Acetaldehyd-Herstellung aus Acetylen ist die laufende Regenerierung und richtige Einstellung der schwefelsauren, eisensalzhaltigen Kontaktflüssigkeit. Dabei wird die von der Aldehydsynthese ablaufende verbrauchte Kontaktsäure vom Schlamm und gelösten Gasen befreit und anschliessend mit Salpetersäure chargenweise behandelt. Die entstehenden Stickoxide werden mit Luft und Wasser in Salpetersäure übergeführt. Bei dieser oxidierenden Behandlung wird das in der Kontaktflüssigkeit enthaltene FE(II)-sulfat in Fe(III)-sulfat übergeführt. Nach bekannter Arbeitsweise werden während der Oxidation, die einige Stunden dauert, periodisch Proben gezogen und durch Permanganattitration der Gehalt an oxidierbaren Verbindungen bestimmt. Bei diesen bekannten Verfahren ist es äusserst schwierig, den Endpunkt genau einzustellen. Wird zu wenig oxidiert, ist die Regeneration unvollständig; ist überschüssige Salpetersäure vorhanden, entstehen und entweichen am Schluss jeder Charge grosse Mengen an Stickoxiden, die die NO/NO_2-Absorptionsanlage überlasten.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, den Prozess kontinuierlich zu führen und die Reaktionszeit zu verkürzen. Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass man die verbrauchte Kontaktflüssigkeit mit Salpetersäure bei Temperaturen von 90 bis 150 °C behandelt, wobei die Menge der Salpetersäure über einen Proportional-Integralregler, der von einem Redoxpotentialmesser, der laufend das Redoxpotential der Kontaktflüssigkeit misst, gesteuert wird, dosiert wird.

Der Redoxpotentialmesser besteht aus einem Elektrodenpaar, einer Messelektrode und einer Referenzelektrode. Da die Oxidation bei Temperaturen von 90 bis 150 °C durchgeführt wird, eignen sich klassische Elektrodenpaare, wie z. B. Pt/Kalomel, weniger gut. Bevorzugt wird ein Elektrodenpaar, bei welchem die Messelektrode ein Edelmetall, z. B. Platin, und die Referenzelektrode eine temperaturbeständige Elektrode zweiter Art, z. B. Silber/Silberchlorid, ist. Das Potential der Edelmetallelektrode muss isoliert abgeleitet werden. Wegen der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Aggressivität der Lösungen) ist es besonders zweckmässig, eine teflonisolierte Pt-Elektrode zu verwenden.

Die Salpetersäure wird zweckmässig mit einer Konzentration von 40 bis 70% eingesetzt.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird bevorzugt folgendermassen durchgeführt:

Die von der Aldehydsynthese kommende verbrauchte Kontaktflüssigkeit mit einer Temperatur von etwa 60 °C gelangt kontinuierlich in einen Rührbehälter. Mittels Dampf, der gleichzeitig für eine kräftige Rührung sorgt, wird die Temperatur der Lösung auf ca. 100 °C gebracht. Die durch eine Leitung im Unterteil des Behälters austretende Lösung strömt durch eine das Elektrodenpaar enthaltende Zelle, in der das Redoxpotential gemessen wird. Fällt das Redoxpotential unter einen bestimmten Wert ab, öffnet ein Proportional-Integralregler ein Ventil im Salpetersäureeinlass. Ist das Redoxpotential wieder auf dem eine vollständig Oxidation anzeigenden Wert, drosselt das Ventil die Salpetersäurezufuhr. Im vorliegenden Falle liegt der Sollwert in der Mitte des Potentialsprungs, d. h. bei 650 bis 800 mV, je nach Konzentration und Zusammensetzung der Lösung. Die Oxidation verläuft fast momentan, so dass dieser Prozess kontinuierlich geführt werden kann.

Bisher wurde der von der verbrauchten Kontaktflüssigkeit abgetrennte Schlamm getrocknet und durch Erhitzen auf ca. 400 °C in einem elektrisch beheizten Rührwerk pyrolytisch zersetzt. Das dabei abdestillierende Quecksilber wurde aufgefangen und in den Prozess zurückgeführt.

Es ist nun eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, diesen Schlamm mit einer 50–70%igen Salpetersäure bei Temperaturen von 70 bis 90° zu behandeln. Der Schlamm wird dabei vollständig gelöst und diese anfallende Salpetersäurelösung wird, mindestens zum Teil, zur Regenerierung der Kontaktflüssigkeit verwendet. Es ist aber vorteilhaft, die gesamte Salpetersäurelösung zu verwenden. Vorteilhaft wird der Schlamm vor der Behandlung mit Salpetersäure durch Abnutschen, Dekantieren oder Zentrifugieren von Flüssigkeit befreit und anschliessend mit wenig Wasser in eine gerade noch fliessfähige Form gebracht. Der Feststoffgehalt beträgt zweckmässig 30 bis 40%.

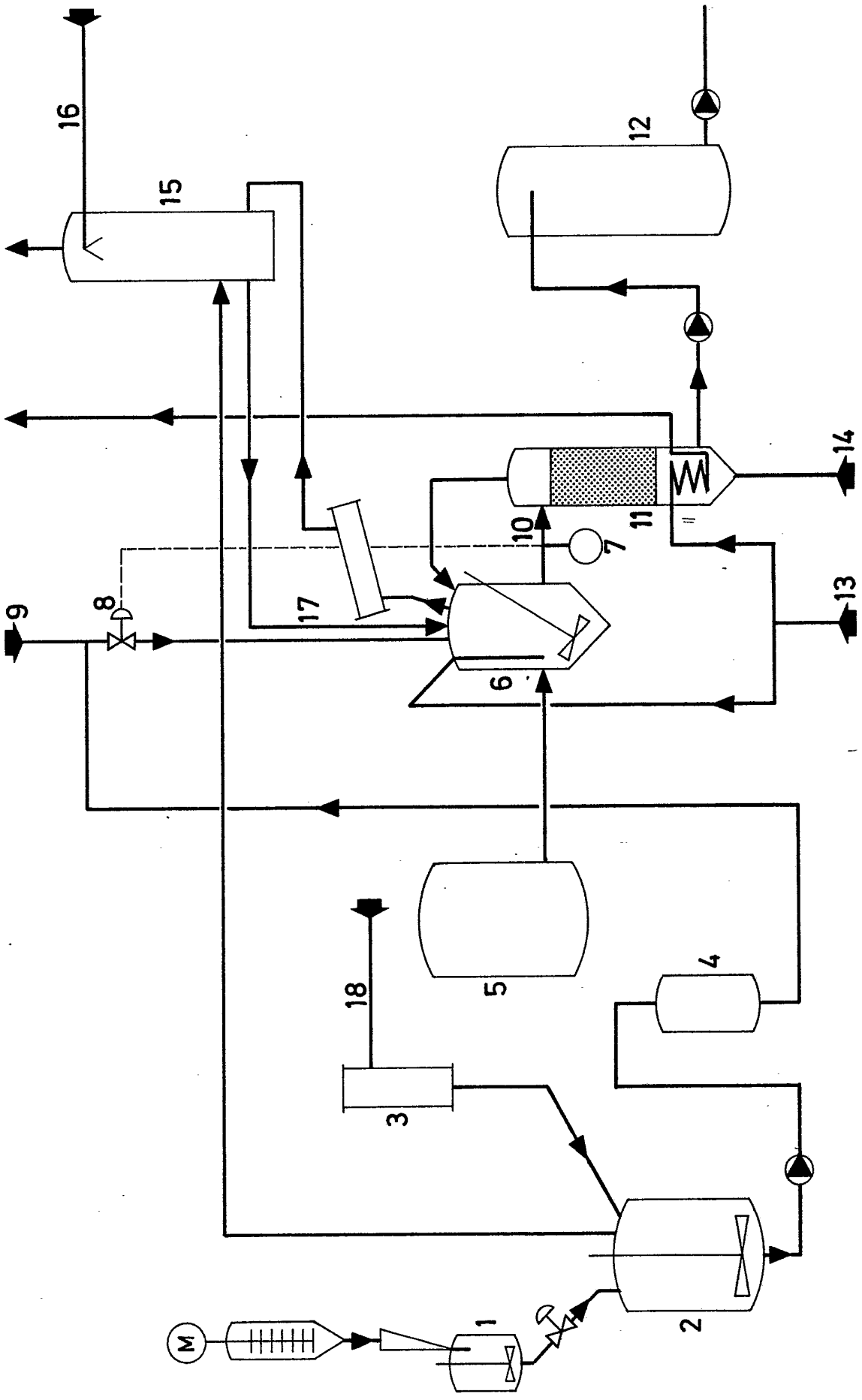
Die Schlammsuspension wird zweckmässig in die auf 70 bis 90 °C, vorzugsweise etwa 80 °C, erhitzte vorgelegte Salpetersäure eingeleitet. Die Dosierung des Schlammes erfolgt zweckmässig so, dass eine allzu starke Schaumbildung unterbleibt.

Vorteilhafterweise werden pro kg Trockensubstanz in der Schlammsuspension 1,8 bis 2,4 kg Salpetersäure (als 65%ige gerechnet) verwendet.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass sich der Schlamm vollständig in der Salpetersäure löst und diese Salpetersäurelösung bestens als Oxidationsmittel für die Regeneration der Kontaktflüssigkeit geeignet ist. Das im Schlamm enthaltene Quecksilber kommt so wieder in den Aldehydprozess zurück. Ist die Menge Salpetersäurelösung, die so gewonnen wird, für eine vollständige Regenerierung der Kontaktflüssigkeit zu gering, muss zusätzliche Salpetersäure angewendet werden.

Das Fliessbild veranschaulicht die vorliegende Erfindung. Der bei der Acetaldehydherstellung von der verbrauchten Kontaktflüssigkeit abgetrennte Hg-haltige Schlamm wird nach Entwässerung im Rührkessel 1 in flüssige Form gebracht und gelangt in den Reaktor 2, wo er in vom Dosiergefäss 3 kommende vorgelegte Salpetersäure ein-

geleitet wird. Der Schlamm löst sich, und die entstehende HNO_3-Lösung gelangt in den Zwischentank 4. Die zu oxidierende verbrauchte Katalytlösung wird dem Reaktor 6 zugeführt und dort mit der aus dem Tank 4 entnommenen HNO_3 vermischt. Ein vom Redoxpotentialmesser 7 über einen Proportional-Integralregler gesteuertes Ventil 8 dosiert dabei den HNO_3-Zufluss. Reicht diese HNO_3 nicht aus, so wird zusätzlich frische HNO_3 über 9 zugegeben. Die regenerierte Katalytlösung gelangt über eine Ausblaskolonne 11 in den Vorratsbehälter für Frischkontaktlösung. Über 13 kommt Dampf, einmal in den Reaktor 6, wo er zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur und als zusätzliche Rührung dient, einmal in die Ausblaskolonne 11. Über 14 wird Luft in die Kolonne 11 eingebracht, um die regenerierte Kontaktflüssigkeit von gelösten Stickoxiden zu befreien. Die vom Reaktor 2 und Reaktor 6 abgeleitete NO_x-haltigen Gase werden in der Absorptionskolonne 15 mit Wasser aus 16 ausgewaschen und gelangen durch die Leitung 17 als Waschsäure zusätzlich in den Reaktor 6. Bei 18 gelangt HNO_3 ins Dosiergefäss 3.


16
15
12
14
11
10
7
9
8
17
13
6
18
5
4
3
2
1
M