

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 859

Patent dodatkowy
do patentu —

Zgłoszono: 07.03.75 (P. 178610)

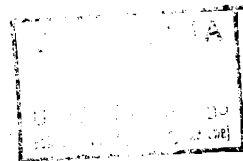
Pierwszeństwo: —

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.76

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP
C07c 47/08

Int. Cl.².
C07C 47/08



Twórcy wynalazku: Adam Wronka, Jan Gaweł, Roman Jurczak,
Dionizy Uchański, Stefan Blacha

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”,
Oświęcim (Polska)

Sposób odzyskiwania rtęci ze zużytej cieczy katalitycznej w procesie wytwarzania aldehydu octowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania rtęci ze zużytej cieczy katalitycznej w procesie wytwarzania aldehydu octowego.

W procesie otrzymywania aldehydu octowego metodą Kuczerowa, to jest przez hydratację acetylenu parą wodną, jako katalizatora używa się rtęci metalicznej. Czynnikiem katalizującym są jony rtęci, które wytwarza układ oksydo-redukcyjny odpowiednio przygotowanej cieczy katalitycznej zawierającej przeciętnie: SO_4^{--} — 120–140 g/l, Fe^{++} — 2–4 g/l, Fe^{+++} — 40–50 g/l, Hg^{++} — 0,5–1,0 g/l w tym stały nadmiar rtęci metalicznej dodawanej do cieczy katalitycznej w ilości 1,5 kg/t aldehydu octowego.

W czasie przebiegu reakcji następuje redukcja jonów Fe^{+++} do jonów Fe^{++} , a tym samym ciecz katalityczna dezaktywuje się. Celem utrzymania stałego stosunku wszystkich składników cieczy katalitycznej, do reakcji doprowadza się w sposób ciągły świeżą ciecz i odprowadza do regeneracji taką samą ilość cieczy zużytej.

Głównym celem regeneracji zużytej cieczy katalitycznej, która zawiera: SO_4^{--} — 140–150 g/l, Fe^{++} — 45–55 g/l, Fe^{+++} — 5–10 g/l, Hg^{++} — 2–3 g/l, aldehydów octowego i krotonowego — 5–8 g/l, Hg metalicznej — 0,5–0,8 g/l, jest utlenianie Fe^{++} do Fe^{+++} i odzyskanie metalicznej rtęci.

Znany sposób odzyskiwania rtęci polega na tym, że zużytą ciecz katalityczną odprowadzaną ze środowiska reakcji, poddaje się procesowi odstawania w czasie 6 godzin, gdzie jako dolną warstwę otrzymuje się rtęć zdyspergowaną zanieczyszczoną żywicami, tak zwany muł rtęciowy, a jako warstwę górną — pozostałe składniki cieczy katalitycznej z resztkami rtęci w formie rozproszonej mgły i z koloidalnymi cząsteczkami żywic aldehydowych.

Warstwę górną kieruje się następnie do degazacji, gdzie za pomocą pary wodnej i azotu oddziela się od cieczy; pozostałą część niespolimeryzowanych aldehydów, zaś ciecz pozbawioną tych aldehydów z resztkami rtęci podaje się do dalszej regeneracji.

Z warstwy dolnej odzyskuje się rtęć metaliczną przez oddestylowanie jej w piecu z ogrzewaniem bezprężnym, gdzie następuje spalanie substancji zanieczyszczających, głównie żywic, wytwarzanych w procesie odstawiania, a rtęć, po odparowaniu, kondensuje się w specjalnych urządzeniach. Stwierdzono, że żywice uciążliwe dla procesu odzyskiwania rtęci jak i dla dalszego procesu regeneracji cieczy katalitycznej powstają w procesie odstawiania tej cieczy. Jest to wynikiem polimeryzacji w środowisku kwaśnym aldehydów octowego i krotonowego zawartych w cieczy katalitycznej w czasie długiego bo trwającego około 6 godzin odstawiania.

Tworzenie się żywic nie tylko komplikuje całą technologię regeneracji cieczy katalitycznej ale także prowadzi do nieodwracalnych strat produktu i rtęci przy operacjach regeneracji cieczy katalitycznej. Przerabianie żywcowatego mułu rtęciowego (dolnej warstwy po odstawieniu) na rtęć metaliczną jest bardzo uciążliwe, wymaga stosowania dodatkowych operacji technologicznych, powoduje straty rtęci w procesie regeneracji i wydłuża czas zetknięcia się pracowników z silnie toksycznymi oparami rtęci.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu odzyskiwania rtęci ze zużytej cieczy katalitycznej, który eliminuje tworzenie się niepożądanych żywic aldehydowych. Cel ten osiąga się przez odpędzenie aldehydu octowego i aldehydu krotonowego zawartych w cieczy katalitycznej, bezpośrednio po odprowadzeniu tej cieczy ze środowiska reakcji. Niedopuszczenie do dłuższego pozostawiania aldehydów w cieczy zapobiega ich polimeryzacji do wielocząsteczkowych żywic.

Sposób według wynalazku polega na tym, że zużytą ciecz katalityczną zawierającą: SO_4^{--} – 140–150 g/l, Fe^{++} – 45–55 g/l, Fe^{+++} – 5–10 g/l, Hg^{++} – 2–3 g/l, aldehydu octowego i krotonowego – 5–8 g/l, Hg metalicznej – 0,5–0,8 g/l, o temperaturze 95–100°C i ciśnieniu około 0,4 atmosfery odprowadza się ze środowiska reakcji hydratacji acetyleny w ilości 10–15 m³/h, spręża się do ciśnienia 4–8 atmosfer i kieruje do urządzeń działających na zasadzie siły odśrodkowej, korzystnie do hydrocyklonu, gdzie przez nadanie cieczy ruchu wirowego i dzięki działającym siłom odśrodkowym oddziela się zasadnicza część, bo około 80% wprowadzanej do procesu rtęci metalicznej, która bezpośrednio używana jest do uzupełnienia strat rtęci w procesie hydratacji.

Regenerowaną ciecz katalityczną zawierającą pozostałe składniki i resztę rtęci w formie zdyspergowanej podaje się następnie, bez odstawiania, do degazacji gdzie za pomocą przegrzanej pary wodnej oraz azotu w ilości 20–35 m³/h odpędza się w postaci par zawarty w niej aldehyd octowy, aldehyd krotonowy i resztki rtęci i przetłacza do dalszej przeróbki znanym sposobem.

Usunięcie aldehydu z cieczy bez odstawiania to jest, bez pozostawienia jej w stanie nieruchomym, zapobiega całkowicie powstawaniu bezzużytecznych i bardzo uciążliwych żywic aldehydowych. Odzyskana rtęć sposobem według wynalazku nadaje się bezpośrednio, bez dodatkowej przeróbki, do uzupełnienia strat w procesie wytwarzania aldehydu octowego.

Sposób według wynalazku nie tylko usprawnia cały proces regeneracji zużytej cieczy katalitycznej, ale również umożliwia zmniejszenie zużycia rtęci o 40 do 50% i pozwala na odzyskanie aldehydów zawartych w tej cieczy, a tym samym zwiększa wydajność procesu wytwarzania aldehydu octowego.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładzie postępowania w powiązaniu ze schematem technologicznym.

P r z y k ł a d. Zużytą ciecz katalityczną w ilości około 12 m³/h odprowadzaną z reakcji wytwarzania aldehydu octowego metodą Kuczerowa, zawierającą: SO_4^{--} – 140–150 g/l, Fe^{++} – 45–55 g/l, Fe^{+++} – 5–10 g/l, Hg^{++} – 2–3 g/l, aldehydów octowego i krotonowego – 5–8 g/l, Hg metalicznej – 0,5–0,8 g/l, przewodem 1 podaje się w sposób ciągły poprzez pojemnik 2 na ssanie pompy 3, która spręża tę ciecz do około 5 atmosfer i przetłacza ją do baterii hydrocyklonów 4, gdzie pod wpływem ruchu wirowego i działających sił odśrodkowych oddziela się zasadnicza część, bo aż 80% rtęci, którą odprowadza się z układu.

Po przejściu przez hydrocyklony 4, ciecz kieruje się poprzez pojemnik 2 do degazatora 5, gdzie za pomocą pary wodnej o temperaturze 130–135°C doprowadzanej przewodem 6 i azotu w ilości około 30 m³/h, odpędza się przewodem 7 pary aldehydu octowego, aldehydu krotonowego i resztki rtęci. Ciecz katalityczną pozbawioną aldehydów i rtęci skierowuje się przewodem 8 do zbiornika 9, a stąd za pomocą pompy 10 przewodem 11 przesyła do dalszej przeróbki znanym sposobem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania rtęci ze zużytej cieczy katalitycznej po procesie wytwarzania aldehydu octowego metodą Kuczerowa, zawierającą: SO_4^{--} – 140–150 g/l, Fe^{++} – 45–55 g/l, Fe^{+++} – 5–10 g/l, Hg^{++} – 2–3 g/l, aldehydów octowego i krotonowego – 5–8 g/l, Hg metalicznej – 0,5–0,8 g/l, posiadającą temperaturę 95–100°C oraz znajdującą się pod ciśnieniem około 0,4 atmosfery, z n a m i e n n y t y m, że zużytą ciecz katalityczną odprowadzaną z reakcji hydratacji acetyleny, spręża się do ciśnienia 4–8 atmosfer i kieruje do urządzenia działa-

jącego na zasadzie sił odśrodkowych, korzystnie do baterii hydrocyklonów, gdzie przez nadanie cieczy ruchu wirowego i dzięki działaniu siły odśrodkowej oddziela się zasadniczą część rtęci, którą odprowadza się z układu zaś pozostałą ciecz poddaje się następnie, bez odstawania, procesowi degazacji, w którym za pomocą przegrzanej pary wodnej i azotu odpędza się w formie pary zawarte w cieczy aldehydy i resztki rtęci, po czym przetłacza do dalszej przeróbki znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że odzyskaną rtęć kieruje się bezpośrednio, bez dodatkowej przeróbki, do procesu hydratacji acetyleny do aldehydu octowego w celu uzupełnienia strat.

