



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 241 590 A1

4(51) C 07 C 53/08
 C 07 C 51/44
 C 07 C 47/09
 C 07 C 45/82

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 281 632 8

(22) 11.10.85

(44) 17.12.86

(71) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig/Grimma, Außenstelle Böhlen, 7202 Böhlen, PSF 12, DD

(72) Lorenz, Frank, Dr. Dipl.-Chem.; Berger, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Schubert, Wolfgang, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Essigsäuregewinnung aus dem Reaktionsgasstrom der Acetaldehydsynthese

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isolierung von Essigsäure aus dem Reaktionsgasstrom der Acetaldehydsynthese. Ihr Ziel ist es, dabei eine Essigsäure handelsüblicher Konzentration und Reinheit zu erhalten. Dies soll durch eine sinnvolle Verknüpfung von Kondensation und Verdampfung ohne zusätzlichen Energieaufwand ermöglicht werden. Gelöst wird diese Aufgabe, indem man die dampfförmigen Reaktionsprodukte in einer Kühlstufe zum Teil kondensiert und das dabei erhaltene Kondensat in einer Rektifizierkolonne, die unter vermindertem Druck arbeitet und mit den nichtkondensierten Dämpfen aus der Kühlstufe beheizt wird, zerlegt. Die Zerlegung des Kondensates erfolgt in der Weise, daß am Kopf ein wäßriges Destillat und am Sumpf eine hochkonzentrierte, mindestens 98%ige Essigsäure abgezogen wird. Essigsäure besitzt vielfältige Einsatzmöglichkeiten in der chemischen Industrie. Besondere Bedeutung hat sie als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pharmazeutika erlangt.

1

Verfahren zur Essigsäuregewinnung aus dem Reaktionsgasstrom der Acetaldehydsynthese

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure aus Reaktionsprodukten der Acetaldehydsynthese. Im Vordergrund steht dabei die Aldehydsynthese aus Acetylen und Wasser, vorzugsweise durch Flüssigphasenhydratation.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die mittels Quecksilber katalysierte Umsetzung von Wasser und Acetylen liefert neben Acetaldehyd eine Reihe von Nebenprodukten. Die wichtigsten davon sind Essigsäure und Crotonaldehyd. Da die Synthese nicht quantitativ verläuft, kommen noch Acetylen und Wasser hinzu. Zur Gewinnung reinen Acetaldehyds müssen diese Begleitstoffe entfernt werden.

Nach einem bekannten und in der DD-PS 22 987 beschriebenen Verfahren erfolgt die Abtrennung der Begleitstoffe durch eine Kombination von Teilkondensation, Absorption und Destillation. Das den Reaktor verlassende Gasgemisch durchläuft dabei zunächst mehrere Kühlstufen. In der 1. Kühlstufe wird die Hauptmenge des Wassers sowie der Essigsäure abgeschieden und in den Reaktor zurückgeführt. Der nichtkondensierte Teil, vorwiegend aus Acetaldehyd, Acetylen und Crotonaldehyd bestehend, durchläuft weitere Kühlstufen und schließlich eine Absorptionsstufe in der das in den Kühlstufen nicht kondensierte Acetaldehyd und Crotonaldehyd praktisch restlos in Wasser absorbiert wird. Das in den der ersten Kühlstufe folgenden ein oder zwei Kühlstufen anfallende Kondensat wird gemeinsam mit der beladenen Flüssigkeit aus der Absorptionsstufe einer Destillation zugeführt. Dort werden Acetaldehyd und Crotonaldehyd in reiner Form gewonnen.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die in der ersten Kühlstufe abgetrennte Essigsäure wieder in den Reaktor zurückgeführt und dort bzw. in der Kontaktsäure-regenerierung zu CO_2 oxydiert wird. Damit geht die gesamte bei der Aldehydsynthese anfallende Essigsäure verloren.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Gewinnung von Essigsäure aus dem Reaktionsgasstrom der Acetaldehydsynthese. Die gewonnene Essigsäure soll handelsübliche Konzentration und Reinheit besitzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist allgemein bekannt, daß sich die Zusammensetzung von Stoffgemischen bei Verdampfungs- und Kondensationsprozessen verändert. In der Regel ist es so, daß sich die leichter siedenden Komponenten in der Dampfphase und die schwerer siedenden Komponenten in der Flüssigphase anreichern. Im Falle der Reaktionsprodukte aus der Acetaldehydsynthese wurden nun überraschenderweise Abweichungen von diesem Verhalten festgestellt. Unter bestimmten Bedingungen nämlich reichern sich hier die schwerer siedenden Komponenten, wie quecksilberorganische Verbindungen und höhere Aldehyde in der Dampfphase, Essigsäure dagegen in der Flüssigphase an. Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Essigsäure durch eine sinnvolle Verknüpfung von Kondensations- und Verdampfungsprozessen anzureichern und ohne wesentliche Mehraufwendungen aus dem Kondensat der 1. Kühlstufe zu isolieren. Erfindungsgemäß geschieht dies dadurch, daß in der 1. Kühlstufe zwischen 10 und 60 % des Reaktionsgasstromes kondensiert werden, das erhaltene Kondensat danach dem oberen Teil einer Kolonne zugeführt und dort in der Weise destilliert bzw. rektifiziert wird, daß die Hauptmenge des Wassers über Kopf abgeht und am Sumpf eine hochkonzentrierte, mindestens 98 %ige Essigsäure anfällt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung betreibt man die Kolonne unter vermindertem Druck und beheizt sie auf indirektem Wege mit dem aus der 1. Kühlstufe kommenden Reaktionsgasstrom. Das am Kopf der Kolonne übergehende Destillat enthält neben Wasser, Acetaldehyd und Azetylen auch die schwerer siedenden Bestandteile, wie höhere Aldehyde und quecksilberorganische Verbindungen. Dabei überrascht vor allem, daß letztere nahezu quantitativ im Destillat erscheinen. Die am Kolonnensumpf abgezogene Essigsäure ist somit von hoher Reinheit.

Der aus dem Synthesereaktor kommende Reaktionsgasstrom gelangt zunächst in die 1. Kühlstufe. Dort wird er auf eine zur Erzeugung einer bestimmten Kondensatmenge erforderliche Temperatur gebracht. Sie ist so bemessen, daß 10-60 %, vorzugsweise 15-30 % des Reaktionsgasstromes kondensiert werden. Zwischen Dampf- und Flüssigphase stellt sich dabei ein Gleichgewicht ein, bei dem die Hauptmenge des Acetaldehyds, des Azetylens, der höheren Aldehyde und der quecksilberorganischen Verbindungen in der Dampfphase verbleibt. Die Flüssigphase besteht vorwiegend aus Wasser mit etwa 5-10 Gew.% Essigsäure. Der Anteil des Acetaldehyds, des Azetylens, der höheren Aldehyde und der quecksilberorganischen Verbindungen liegt unter 1 %. Das derart zusammengesetzte Kondensat wird anschließend der Obersäule einer an sich bekannten Rektifizierkolonne zugeführt. Der Zulauf erfolgt auf dem obersten oder einem der nächsten Böden. Gefahren wird die Kolonne bei Normaldruck oder einem reduzierten Druck. Das Rücklaufverhältnis ist kleiner als 2, vorzugsweise liegt es bei 1. Nur dann, wenn der Zulauf auf dem obersten Boden erfolgt, wird mit einem Rücklauf von 0 gefahren. Beheizt wird die Kolonne über einen Umlaufverdampfer, und zwar mit dem Reaktionsgasstrom aus der 1. Kühlstufe oder mit Dampf aus dem Betriebsnetz. Im ersteren Fall muß die Kolonne unter reduziertem Druck, im letzteren kann sie bei Normaldruck gefahren werden. Unter diesen Bedingungen wird am Kopf der Kolonne das Wasser abgetrieben.

Trotz höher liegender Siedetemperaturen gehen dabei die restlichen, im Kondensat verbliebenen quecksilberorganischen Verbindungen und die höheren Aldehyde mit über. Im Kolonnen-sumpf dagegen reichert sich die Essigsäure an. Die Anreicherung ist um so besser, je höher die Kolonne bzw. je größer deren Bodenzahl ist. Zur Gewinnung einer 98 %igen Essigsäure reichen gewöhnlich 15 bis 20 Böden. Aus dem Umlaufverdampfer tritt, sofern mit dem Reaktionsgasstrom beheizt wurde, schließlich noch ein Kondensat und ein Restgasstrom aus. Ersteres geht in den Synthesereaktor zurück, letzterer wird in die Acetaldehydabtrennung weitergeleitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß von der im Reaktionsgasstrom enthaltenen Essigsäure ein Teil gewonnen werden kann. Da das Verfahren energieautark arbeitet, verursacht es außerdem keine zusätzlichen Betriebskosten. Auf die Ökonomie der Acetaldehydherstellung wirkt es sich gewinnsteigernd aus.

Ausführungsbeispiel 1:

Ein Reaktionsgasstrom von 9100 kg/h aus der Acetaldehydsynthese wird mit einer Temperatur von 98°C einem Wärmeübertrager zugeführt und in herkömmlicher Weise auf 73°C abgekühlt. Der gekühlte Gasstrom wird zur Abscheidung des Acetaldehyds der weiteren Kühlung und der Absorption zugeführt. Bei der Kühlung fällt ein Kondensatstrom von 5000 kg/h mit einer Temperatur von 91°C an.

Der Essigsäuregehalt liegt bei 6,9 %. Dieses Kondensat wird zur Destillation am Kopf einer Kolonne mit 20 Böden eingespeist. Die Kolonne arbeitet bei Normaldruck und einer Sumpftemperatur von 122°C sowie einer Kopftemperatur von 100°C. Die Beheizung erfolgt mittels Dampf in einem Naturumlaufverdampfer. Am Sumpf der Kolonne wird ein Strom von 344 kg/h 98,2 %iger Essigsäure abgezogen.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein Reaktionsgasstrom entsprechend Ausführungsbeispiel 1 wird einem Wärmeübertrager zugeführt und auf 93 °C abgekühlt. Es fällt ein Kondensatstrom von 2200 kg/h mit einer Temperatur von 95 °C an. Der Essigsäuregehalt liegt bei 6,3 %. Das Kondensat wird zur Destillation am Kopf einer Kolonne mit 20 Böden eingespeist. Die Kolonne arbeitet bei einem Druck von 140 Torr. Die Sumpftemperatur liegt bei 71 °C, die Kopftemperatur bei 58 °C. Zur Beheizung der Kolonne wird dem Umlaufverdampfer das in dem ersten Wärmeübertrager auf 93 °C abgekühlte Reaktionsgas zugeführt, das sich auf 78 °C abkühlt, wobei ein weiterer Teil auskondensiert. Das aus dem Umlaufverdampfer austretende Reaktionsgas wird zur Abscheidung des Acetaldehyds der weiteren Kühlung und der Absorption zugeführt.

Am Sumpf der Kolonne wird ein Produktstrom von 139 kg/h mit einem Essigsäuregehalt von 98,2 % abgezogen. Die Brüden am Kopf der Kolonne werden mittels eines mit Treibdampf betriebenen Injektors abgezogen, der auch die Einstellung des gewünschten Druckes ermöglicht.

Erfindungsanspruch

- 1) Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure aus dem Reaktionsgasstrom der Acetaldehydsynthese, gekennzeichnet dadurch, daß von dem Reaktionsgasstrom in einer Kühlstufe etwa 10-60 %, vorzugsweise jedoch 15-30 % kondensiert werden, das erhaltene Kondensat danach einem der obersten Böden einer mindestens 15 praktischen Böden enthaltenden Kolonne zugeführt und dort in der Weise destilliert bzw. rektifiziert wird, daß die Hauptmenge des Wassers zusammen mit den organischen Verunreinigungen über Kopf abdestilliert und am Sumpf eine hochkonzentrierte, mindestens 98 %ige Essigsäure anfällt.
- 2) Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Kolonne mit einem Rücklaufverhältnis von 0 bis 2 und mit Drücken von 100 bis 800 Torr gefahren wird.
- 3) Verfahren gemäß Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Kolonne unter reduziertem Druck gefahren und mit dem die Kühlstufe verlassenden Reaktionsgasstrom beheizt wird.