



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

222887
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 47/06

(22) Prihlášené 26 11 81
(21) (PV 8709-81)

(40) Zverejnené 30 11 82

(45) Vydané 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

SIKORAI ŠTEFAN ing., BÁRTA JOZEF, ŠKRADA DUŠAN ing., ŠALA

[54] Spôsob prípravy a regenerácie katalyzátora pre výrobu acetaldehydu

1

2

Vynález sa týka spôsobu prípravy a regenerácie katalyzátora pre výrobu acetaldehydu hydratáciou acetylénu katalyzovanou iónmi dvojmočnej ortute.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že potrebná koncentrácia dvojmočnej ortute v katalytickom roztoku sa nezabezpečuje pridávaním kovovej ortute priamo do kontaktného roztoku v hydratačnom reaktore ale pôsobením roztoku čerstvého, alebo použitého katalyzátora na kovovú ortuť, alebo látky obsahujúce ortuť v iónovej či kovovej forme, prípadne ich zmesi. Takto získaný katalyzátor sa potom privádza do hydratačného reaktora.

Vynález sa týka spôsobu prípravy a regenerácie katalyzátora pre výrobu acetaldehydu hydratáciou acetylénu katalyzovanou iónmi dvojmocenej ortute.

V súčasnosti sa acetaldehyd na báze acetylénu vyrába jeho hydratáciou za katalytického účinku solí dvojmocenej ortute, najčastejšie síranu ortuťnatého. Katalyzátor sa však v technickej praxi z ekonomických dôvodov nepripravuje priamo zo síranu ortuťnatého, ale tým spôsobom, že do reaktora sa privádza zriedený roztok kyseliny sírovej, v ktorej je rozpustený síran železitý a kovová ortuť z ktorej sa za reakčných podmienok vytvára priamo účinná látka síran ortuťnatý, pričom súčasne dochádza k redukcii síranu železitého na železnatý. V priebehu vlastnej reakcie hydratácie, hlavne však redukčným účinkom prítomného acetaldehydu dochádza k neustálej redukcii katalyticky účinnej látky na síran ortuťný, až kovovú ortuť s následným poklesom aktivity katalyzátora. Aby sa rovnaká účinnosť katalyzátora udržala, jeho časť sa nepretržite odvádza a po oddelení ortute, organických podielov a kalov regeneruje. Regenerácia pozostáva z prípadného doplnenia kyseliny sírovej a síranu železnatého, následnej oxidácie síranu železnatého na železitý, najbežnejšie kyselinou dusičnou a odplynovania od nitróznych plynov. Takto upravený roztok nadobudne pôvodné zloženie a vedie sa znova priamo do hydratačného reaktora a proces sa opakuje.

Nevýhody doteraz používaného spôsobu výroby spočívajú v prvom rade vo veľkej mernej spotrebe ortute, v obmedzenej aktivite katalyzátora a jeho krátkej životnosti. Tieto sú spôsobené tým, že časť pridávanej ortute priamo do reaktora sa bez účinku odvádza z reakčného prostredia prúdom odchádzajúcich reakčných splodín s nezregenerovaným acetylénom i podielom katalyzátora odčerpávaného na regeneráciu. Aktivita katalyzátora je za týchto podmienok vždy nižšia, než aktivita zodpovedajúca koncentrácii síranu ortuťnatého vzhľadom k vsadenému množstvu síranu železitého, v dôsledku vedľajších oxidoredukčných reakcií. Pochopiteľne, že za týchto podmienok je proces hydratácie celkovo veľmi citlivý na kolísajúce množstvá nečistôt, ktoré vstupujú do procesu s prúdom acetylénu vyhrievacej pary či vodného kodenzu a ostatných médií, v dôsledku čoho dochádza k rýchlejšej deaktivácii kontaktného roztoku a poklesu výroby produktu.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob prípravy a regenerácie katalyzátora pre výrobu acetaldehydu hydratáciou acetylénu v prítomnosti síranu ortuťnatého ako katalyzátora a redox systému síranu železnatého a železitého v prostredí kyseliny sírovej podľa ktorého sa prítomnosť síranu ortuťnatého v roztoku katalyzátora, ktorý predstavuje účinnú zložku, zabezpečuje oddele-

ne od reakčnej zóny, pred jeho privádzaním do hydratačného reaktora pôsobením čerstvého, alebo použitého roztoku katalyzátora na kovovú ortuť, alebo látky obsahujúce ortuť v iontovej či kovovej forme prípadne ich zmesi a takto získaný roztok katalyzátora sa pridáva do reakčnej zóny hydratačného reaktora. Takýmto spôsobom se za medzi prenikaniu pár ortute do surového produktu, zabezpečí sa zníženie jej mernej spotreby a stúpne aktivita a výrobnosť kontaktného roztoku, v dôsledku čoho sa okrem ošetrovania surovín zefektívni celková ekonomika procesu.

Výhody spôsobu prípravy a regenerácie katalyzátora sa prejavujú v samotnej výrobe acetaldehydu hydratáciou acetylénu, pričom aplikácia spôsobu je technicky nenáročná, jednoducho realizovateľná v podmienkach existujúcich výrobní bez potreby rekonštrukcie výrobného zariadenia, pričom sa zabezpečí rovnomerná kvalita a stabilita výroby i pri premenlivom obsahu nečistôt vo vstupujúcom acetyléne ako vychodzej surovine. V neposlednom rade takýto spôsob výroby poskytuje možnosť zvýšiť produkciu existujúcich výrobní bez nárokov na rozsiahle úpravy strojnotechnologického zariadenia. Dosahovaný účinok a výhody navrhovaného spôsobu sú zrejmé aj z nasledujúcich príkladov.

Príklad 1

Do reaktora naplneného 0,2 l katalyzátora, ktorý obsahoval 10,2 % hmotnostných kyseliny sírovej, 1 % hmotnostné síranu ortuťnatého, 1 % hmotnostné síranu železnatého a 17,6 % hmotnostných síranu železitého sa pri teplote 98 °C privádzal acetylén v množstve 16 l/hod. Z reaktora sa na regeneráciu odvádzalo 0,02 l/hod. katalyzátora a pridávalo také isté množstvo regenerovaného katalyzátora o uvedenom zložení. Získalo sa v priemere o 13,6 % viac acetaldehydu ako v rovnakom pokuse, kde bol použitý katalyzátor s rovnakým zložením, len obsah síranu ortuťnatého bol 0,26 % hmotnostných a do reaktora sa kapilárkou privádzala kovová ortuť.

Príklad 2

Pracovalo sa za podmienok ako v príklade 1 s tým, že opotrebovaný katalyzátor z reaktora sa po oxidácii dvojmoceného železa kyselinou dusičnou a odplynovaním nitróznych plynov viedol pri teplote 90 °C cez nádobu s kovovou ortuťou opatrenú miešadlom a potom naspäť do reaktora. V pokusoch zameraných na určenie mernej spotreby kovovej ortute bola táto pri spôsobe podľa vynálezu o polovicu nižšia, než pri postupe s pridávaním kovovej ortute priamo do reakčnej zóny hydratačného reaktora.

Príklad 3

500 g regenerovaného katalyzátora, ktorý obsahoval 0,71 % hmotnostných síranu železnatého, 16,3 % hmotnostných síranu železitého, 10,49 % hmotnostných kyseliny sírovej a 0,06 % hmotnostných síranu ortuťnatého sa rozmiešalo pri teplote 95 °C s 50 gramami ortuťových kalov z odpadajúcich pri výrobe acetaldehydu. Po troch minútach miešania sa roztok odfiltroval a vo filtráte bolo stanovené 0,22 % hmotnostných síranu ortuťnatého.

Príklad 4

Do 500 g odfiltrovaného katalyzátora, ktorý bol použitý na výrobu acetaldehydu a obsahoval v hmotnostných percentách 7,62 per. síranu železnatého, 9,73 % síranu železitého, 9,81 % kyseliny sírovej a 0,05 % síranu ortuťnatého sa pridalo 10 g kyseliny

dusičnej o koncentrácii 48,8 %, v ktorej sa predtým rozpustilo 0,55 g kovovej ortute. Roztok sa zohrial na teplotu 100 °C v nádobe opatrenej spätným chladičom a udržiaval pri tejto teplote 15 minút. Po tejto dobe sa katalyzátor prefúkal prúdom vodnej pary pod hladinu po dobu 5 minút. Takto získaný katalytický roztok bol analyzovaný a mal nasledovné zloženie v hmotnostných percentách 0,58 % síranu železnatého, 18,82 per. síranu železitého, 7,36 % kyseliny sírovej a 0,21 % síranu ortuťnatého pričom kvalitatívna skúška na prítomnosť dusičnanov bola negatívna.

Vynález môže byť využitý okrem priemyselnej hydratácie acetylénu na acetaldehyd aj pri ďalších výrobách na báze hydratácie trojnej vazby za katalytického účinku ortuťnatých solí, napríklad pri výrobe metylvinylnketónu hydratáciou monovinylnacetylénu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy a regenerácie katalyzátora pre výrobu acetaldehydu hydratáciou acetylénu v prítomnosti síranu ortuťnatého ako katalyzátora a redox systému síranu železnatého a železitého v prostredí kyseliny sírovej, vyznačený tým, že prítomnosť síranu ortuťnatého v roztoku katalyzátora, ktorý predstavuje účinnú zložku, sa

zabezpečuje oddelene od reakčnej zóny, pred jeho privádzaním do hydratačného reaktora, pôsobením čerstvého, alebo použitého roztoku katalyzátora na kovovú ortuť, alebo látky obsahujúce ortuť v iontovej či kovovej forme prípadne ich zmesi a takto získaný roztok katalyzátora sa pridáva do reakčnej zóny hydratačného reaktora.