

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

# 97 538

Opis patentowy  
przedrukowano ze względu  
na zauważone błędy

MKP C07c 47/06

Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 47/06

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 13.05.75 (P. 180331)

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 04.12.76

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978



Twórca wynalazku: \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Khachik Egorovich Khcheian, Nina Mikhailovna Fedorova, Rozalia Nikolaevna Tsirlina, Vasily Ivanovich Zavorotov, Anatoly Grigorievich Ashikhmin, Boris Sergeevich Korotkevich, Tatyana Iosifovna Bogolepova, Valery Aizikovich Olshevsky, Zinaida Petrovna Vorontsova, Nina Mikhailovna Koroleva, Moskwa (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

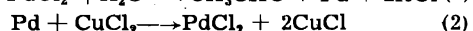
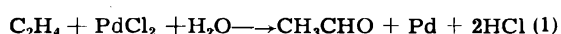
## Sposób wytwarzania aldehydu octowego

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania aldehydu octowego na drodze bezpośredniego, katalitycznego utlenienia etylenu.

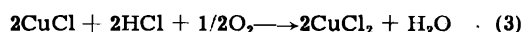
Znane są sposoby bezpośredniego, katalitycznego utleniania etylenu w obecności wodnego roztworu soli palladu, miedzi oraz kwasu octowego.

Najczęściej, w charakterze komponentów katalitycznego roztworu stosuje się chlorek palladu i chlorek miedzi, przy czym proces katalitycznego utleniania etylenu posiada następujące główne reakcje:

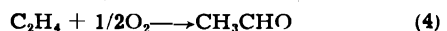
— syntezy aldehydu octowego:



— utleniania (regeneracji) katalitycznego roztworu:



reakcja sumaryczna (przedstawia się następująco:



Znane są różne schematy realizacji procesu. W metodzie jednostopniowej etylen i tlen podaje się do jednego reaktora (patent belgijski nr 569036). Wadą procesu jednostopniowego, prowadzonego w reaktorze barbotażowym jest niecałkowita konwersja etylenu. Powoduje to konieczność zawracania do strefy reakcji nieprzereagowanego gazu, zawierającego znaczne ilości etylenu i tlenu.

Z powodu recyrkulacji gazu stosunek etylenu i tlenu w reaktorze należy utrzymywać w granicach stężeń bezpiecznych pod względem wybuchu i

2 szczególnie kontrolować zestaw mieszaniny gazowej, co powoduje trudności kierowania procesem. Tworzący się aldehyd octowy absorbuje się wodą i w związku z tym do rektyfikacji podawane są rozcieńczone wodne roztwory aldehydu octowego.

W sposobie dwustopniowym, etylen i tlen, lub powietrze podaje się oddzielnie do reaktorów syntezy aldehydu octowego i utleniania katalitycznego roztworu (patent St. Zjedn. Am. nr 3172013). Roztwór wychodzący z reaktora syntezy, kieruje się do wyodrębnienia aldehydu octowego, a następnie do utlenienia (regeneracji). Przed zawróceniem regenerowanego roztworu do reaktora utleniania, wydziela się z roztworu w separatorze nieprzereagowany tlen lub zużyte powietrze, które to gazy następnie poddaje się przemywaniu w celu wydzielenia aldehydu octowego.

We wspomnianych wyżej patentach opisano także sposób dwustadiowego prowadzenia procesu, w którym do reaktora utleniania etylenu wprowadza się razem z etylenem niewielką ilość tlenu w celu zapobieżenia wytrącania się osadu.

Z opisu patentowego belgijskiego nr 569036 znane jest ponadto: „Zwiększenie stężenia kwasów karboksylowych, a w szczególności kwasu octowego wywołuje niekorzystny wpływ na przebieg reakcji, ponieważ z jonami miedzi tworzą one sole miedzi, takie jak octan miedzi, które stosunkowo niewiele wpływają na proces utleniania olefin. Oto dlaczego zaleca się zabezpieczanie przed pod-

wyższaniem stężenia kwasów karboksylowych w strefie reakcji i utrzymywanie ich stężenia namożliwie najniższym poziomie". (patrz strona 10 wspomnianego opisu).

W sposobach opisanych w patentach, ilość kwasu octowego w katalitycznych roztworach wynosi zwykle 5—10% wagowych.

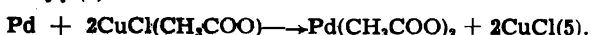
Wadami znanych dwustopniowych procesów okazały się: niska wydajność aldehydu octowego uzyskiwana z jednostki objętości cyrkulującego katalitycznego roztworu w jednostce czasu wynosząca 5—6 gram/litr.godzinę, a także konieczność oddzielania nieprzereagowanych gazów od katalitycznego roztworu i następnie dalszego przemywania strumienia gazów, w wyniku czego otrzymuje się rozcieńczone wodne roztwory aldehydu octowego.

Celem niniejszego wynalazku jest wyeliminowanie wymienionych wad.

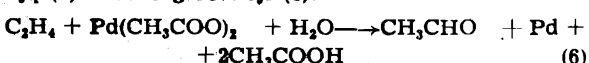
Zgodnie z tym celem realizowano zadanie, polegające na udoskonaleniu składu katalitycznego roztworu i polepszeniu warunków prowadzenia procesu utleniania etylenu od aldehydu octowego.

Postawione zadanie rozwiązano przez opracowanie sposobu wytwarzania aldehydu octowego drogą bezpośredniego katalitycznego utleniania etylenu w fazie ciekłej, w obecności tlenu, w roztworze wodnym, zawierającym sole palladu, miedzi i kwas octowy, przy czym według wynalazku wodny roztwór katalizatora zawiera w charakterze soli miedzi chlorooctan miedzi  $\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{COO})$  lub jego mieszaninę z chlorkiem miedzi.

Zawarty w katalitycznym roztworze chlorooctan miedzi utlenia zredukowany pallad zgodnie z reakcją (5):

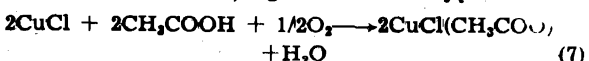


Utlenianie etylenu przebiega zgodnie z reakcją (1) i według reakcji (6):



Utlenianie etylenu zaleca się prowadzić w wodnym roztworze katalizatora, zawierającym 0,001—0,015 gramomola/litr soli palladu, 0,3—1,2 gramomola/litr chlorooctanu miedzi i 15—30% wagowych kwasu octowego. Utlenianie etylenu można prowadzić też w wodnym roztworze katalizatora, zawierającym 0,001—0,015 gramomola/litr soli palladu, 0,25—1,15 gramomola/litr chlorooctanu miedzi, 0,05—0,5 gramomola/litr chlorku miedzi i 15—30% wagowych kwasu octowego.

Prowadząc proces w podanych warunkach, uzyskano nieoczekiwany efekt. Okazało się, że podwyższenie stężenia kwasu octowego w katalitycznym roztworze do 15—30% wagowych dodatnio wpływa na jego aktywność. Przy takim stężeniu kwasu octowego w obecności tlenu w katalitycznym roztworze zachodzi ciągle odtwarzanie chlorooctanu miedzi, zgodnie z reakcją:



W tych warunkach pełny cykl utleniająco-redukujących reakcji (1), (2), (3), (5), (6), i (7) powtarza się wielokrotnie, podczas jednorazowego przejścia katalitycznego roztworu przez reaktor.

Zastosowanie chlorooctanu miedzi, lub jego mie-

szaniny z chlorkiem miedzi w charakterze utleniacza palladu i prowadzenie procesu w wyżej podanych warunkach pozwoliło na zwiększenie zdolności produkcyjnej cyrkulującego katalitycznego roztworu do 16—18 kilogramów/m<sup>3</sup>. godzinę zamiast 5—6 kilogramów/m<sup>3</sup>. godzinę uzyskiwanej według znanych metod. Zwiększa się również selektywność procesu: dzięki obniżeniu stężenia jonów chloru w katalitycznym roztworze, tworzy się, w przeliczeniu na przereagowany etylen, znacznie mniej produktów ubocznych zawierających chlor, a mianowicie do 0,6% zamiast 2—3% uzyskiwanych według znanych metod.

Stężenie jonów miedzi w katalitycznym roztworze, w sposobie według wynalazku, obniża się 2—3 razy w porównaniu do znanych katalizatorów, stosowanych w utlenianiu etylenu metodą dwustopniową. Zmniejsza to cenę katalizatora i pozwala na zmniejszenie wydatku energii na cyrkulację katalitycznego roztworu.

Przeprowadzono badanie aktywności katalitycznego roztworu w zależności od zawartości chlorooctanu miedzi w tym roztworze, a także od zawartości mieszaniny chlorooctanu miedzi i chlorku miedzi. Dla porównania używano katalitycznych roztworów zawierających jedynie sam chlorek miedzi. Zawartość chlorku palladu we wszystkich katalitycznych roztworach wynosiła 0,013 gramomola/litr, zawartość kwasu octowego w katalitycznych roztworach, zawierających chlorooctan miedzi wynosiła 15—30% wagowych, a w katalizatorach zawierających tylko chlorek miedzi — 5% wagowych.

Aktywność katalitycznych roztworów określano czasem absorpcji 5 litrów etylenu przez 50 mililitrów katalitycznego roztworu w temperaturze 90°C i pod ciśnieniem atmosferycznym. Dane przedstawiono w tablicy I.

Tabela I

Nr katalitycznych roztworów	Zawartość w katalitycznym roztworze		Stosunek jonów miedzi do jonów chloru	Czas absorpcji etylenu w minutach
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gramomol litr	$\text{CuCl}$ ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) gramomol litr		
1	0,63	0,0	1 : 2,0	37
2	0,50	0,13	1 : 1,8	33
3	0,42	0,21	1 : 1,6	23
4	0,25	0,38	1 : 1,4	20
5	0,13	0,50	1 : 1,2	17
6	0	0,63	1 : 1,0	12
7	0,84	0,0	1 : 2,0	66
8	0,66	0,18	1 : 1,8	37
9	0,50	0,34	1 : 1,6	28
10	0,33	0,51	1 : 1,4	18
11	0,16	0,68	1 : 1,2	15
12	0,0	0,84	1 : 1,0	13
13	1,04	0,0	1 : 2,0	77
14	0,84	0,20	1 : 1,8	43
15	0,63	0,41	1 : 1,6	26
16	0,43	0,61	1 : 1,4	20
17	0,21	0,83	1 : 1,2	16
18	0,0	1,04	1 : 1,0	12

Jak jest to widoczne z tabeli 1 czas absorpcji etylenu zmniejszał się w miarę wzrostu zawartości chlorooctanu miedzi w katalitycznym roztworze, co świadczy o wzroście aktywności roztworu. Maksymalną aktywność (minimalne czasy absorpcji) posiadały roztwory katalityczne nr 6, nr 12 i nr 18, zawierające tylko chlorooctan miedzi. Czas absorpcji dla takich roztworów zmniejszał się praktycznie 3 do 6 razy w porównaniu do roztworów nr 1, nr 7 i nr 13, które zawierały tylko chlorek miedzi.

Sposób realizuje się w jednym reaktorze, korzystnie w reaktorze typu węzownicowego. Etylen i tlen podaje się do reaktora oddzielnie, przy czym tlen podaje się do początkowej strefy reaktora. Celowe jest podawanie etylenu w pewnej odległości od wejścia tlenu do reaktora. Można jednak podawać etylen także bezpośrednio do początkowej strefy reaktora, tam gdzie podaje się tlen. Zadawanie etylenu i tlenu można realizować w kilku punktach wzdłuż reaktora.

Katalityczny roztwór stosowany w procesie, ciągle cyrkuluje przez reaktor i kolumnę odpędową, w której oddziela się go od produktów reakcji i zwraca do reaktora.

Sposób według wynalazku ilustrują przytoczone konkretne przykłady realizacji procesu.

Przykłady I—IV. Syntezę aldehydu octowego prowadzi się w urządzeniu składającym się z reaktora, którym jest węzownica, kolumny odpędowej, pompy odśrodkowej do cyrkulacji wodnego roztworu katalizatora i zespołu rektyfikacji. Aparatura ta wykonana jest z tytanu. Do początkowej strefy reaktora wprowadza się wodny roztwór ka-

talizatora i tlen. Utleniony roztwór katalizatora i nieprzereagowany tlen przechodzi dalej, do strefy syntezy aldehydu octowego, gdzie podaje się etylen. W tej strefie reaktora równocześnie z reakcją syntezy aldehydu octowego zachodzi utlenianie wodnego roztworu katalizatora tlenem i regeneracja wszystkich komponentów katalizatora.

Wychodzący z reaktora wodny roztwór katalizatora kieruje się do kolumny odpędowej, z której pary aldehydu octowego odprowadza się do rektyfikacji, a roztwór katalizatora zwraca się do początkowej strefy reaktora, w której poddawany jest regeneracji zgodnie z reakcjami (3) i (7). Ilość tlenu, podawanego do reaktora reguluje się w ten sposób, aby jego stężenie w mieszaninie gazów wychodzących z kolumny odpędowej było niższe niż 20% objętościowych.

Do przygotowania roztworów katalizatora według wynalazku stosuje się sól miedzi jednowartościowej — chlorek miedziawy, który w wodnym roztworze, zawierającym 15—30% kwasu octowego, poddaje się działaniu tlenu. W rezultacie tego działania chlorek miedziawy przekształca się w chlorooctan miedzi według reakcji (7). Do przygotowanego w ten sposób katalitycznego roztworu wprowadza się chlorek palladu. Można także wprowadzić chlorek miedzi lub równoważną mu ilość kwasu solnego.

Technologiczne parametry stosowane w poszczególnych przykładach sposobu według wynalazku, skład katalizatora i uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 2, w której też dla porównania przedstawiono parametry syntezy aldehydu octowego według znanego sposobu dwustadiowego.

Tabela 2

Charakterystyka sposobu	Jednostki miary	Przykłady wg wynalazku				Znany sposób
		I	II	III	IV	
<b>Do urządzenia podaje się etylen</b>	nm <sup>3</sup> /godz.	18,0	18,8	18,2	17,2	7,65
powietrze	„	—	—	—	—	24,0
tlen	„	9,4	9,75	9,45	9,0	—
ilość cyrkulującego w układzie katalitycznego roztworu	„	2	2	2	2	2
<b>Warunki pracy</b>						
Temperatura w reaktorze (Wejście-wyjście)	°C	103—118	102—120	104—125	104—125	104—110
ciśnienie w reaktorze	ata	12	12	12	12	12
<b>Skład wyjściowego roztworu katalitycznego</b>						
Chlorooctan miedzi	gramomol litr	0,5	0,45	0,48	0,7	—
Chlorek miedzi (CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O)	„	—	0,05	0,12	0,3	1,3
Chlorek palladu	„	0,003	0,0022	0,0022	0,0026	0,013
Kwas octowy	% wagowy	25	18	15	30	5
Stosunek jonów miedzi do jonów chloru		1 : 1	1 : 1,1	1 : 1,2	1 : 1,3	1 : 2
Stosunek jonów miedzi do jonów octowych		1 : 1	1 : 0,9	1 : 0,8	1 : 0,7	—

Charakterystyka sposobu	Jednostki miary	Przykłady wg wynalazku				Znany sposób
		I	II	III	IV	
Uzyskuje się aldehydu octowego	kg/godz.	34,6	36	34	32	13
Wydajność aldehydu octowego w przeliczeniu na jednostkę objętości cyrkulującego roztworu katalitycznego	kg/m <sup>3</sup> /godz.	17,3	13	17	16	6,5
Wydajność aldehydu octowego w przeliczeniu na zużyty etylen	%	98,3	97,3	96,0	97,2	93,0
Konwersja etylenu	%	99,7	99,9	99,0	98,0	93,0
Konwersja tlenu	%	99,0	99,8	98,5	97,0	85,0

Jak widać z tablicy 2, sposób według wynalazku pozwala na znaczną intensyfikację procesu utleniania etylenu do aldehydu octowego. Zdolność produkcyjna katalizatora wzrasta do 16—18 kg/m<sup>3</sup>/godz., tj. 3 razy w porównaniu do znanych metod. Zwiększa się także i selektywność procesu.

Przedstawiony sposób według wynalazku jest prosty pod względem technologicznym, ponieważ reakcje syntezy aldehydu octowego i regeneracji katalitycznego roztworu przebiegają równocześnie w tej samej objętości reaktora i nie zawierają stadium oddzielania i przemywania nieprzereagowanego gazu.

W odróżnieniu od znanych sposobów utleniania etylenu w obecności tlenu (procesy jednostopniowe), w których nie gwarantuje się całkowitej konwersji etylenu i tlenu, co powoduje konieczność recyrkulacji gazów, w sposobie według wynalazku podawane do reakcji etylen i tlen przereagowują podczas jednego przejścia prawie całkowicie — ze stopniem konwersji bliskim 100%, stąd też odpa-  
da konieczność recyrkulacji gazów.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania aldehydu octowego na drodze bezpośredniego katalitycznego utleniania etylenu w fazie ciekłej w obecności tlenu w wodnym roztworze zawierającym sole palladu, miedzi i kwas octowy, **znamienny tym**, że utlenianie etylenu prowadzi się w wodnym roztworze katalizatora zawierającego w charakterze soli miedzi chlorooctan miedzi  $\text{CuCl} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})$  lub jego mieszaninę z chlorkiem miedzi oraz chlorek palladu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie etylenu prowadzi się w wodnym roztworze katalizatora zawierającym 0,001—0,015 gramomola /litr soli palladu, 0,3—1,2 gramomola/litr chlorooctanu miedzi i 15—30% wagowych kwasu octowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utlenianie etylenu prowadzi się w wodnym roztworze katalizatora, zawierającym 0,001—0,15 gramomola/litr soli palladu, 0,25—1,15 gramomola/litr chlorooctanu miedzi, 0,05—0,5 gramomola/litr chlorku miedzi i 15—30% wagowych kwasu octowego.