(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(11) **DD 247 614 B3**

Teilweise bestätigt gemäß § 18
Absatz 1 Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) **B 01 J 23/94**
B 01 J 38/60
C 07 C 47/06

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD B 01 J / 288 766 3	(22)	04.04.86	(45)	02.10.91
				(44)	15.07.87

(71) siehe (73)
(72) Hesse, Erich, Dr. Dipl.-Chem.; Bartschek, Christof, Dipl.-Ing.; Vollmer, Gudrun, Dipl.-Chem.; Teudt, Alfred, Dipl.-Chem., DE
(73) BUNA AG, O - 4212 Schkopau, DE
(74) Patentassessor Dr. jur. Karl-Heinz Pluder, BUNA AG, O - 4212 Schkopau, DE

(54) Verfahren zur Regenerierung der Kontaktsäure für die Acetaldehyd-Synthese

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentanspruch:

Verfahren zur Regenerierung der Kontaktsäure für die Synthese von Acetaldehyd aus Ethin und Wasser in Gegenwart von Quecksilberionen mittels Salpetersäure, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Oxidationsreaktion in zwei Stufen durchgeführt wird, wobei zunächst 20–50% der zu regenerierenden Kontaktsäure mit der für die Gesamtmenge der zu oxidierenden Kontaktsäure erforderlichen Salpetersäuremenge versetzt werden, und nach einer Reaktionszeit von 2–8 Minuten der Restteil von 50–80% der zu oxidierenden Kontaktsäure zugesetzt wird, wobei die Oxidationsreaktion bei einer Temperatur von 70 bis 98°C durchgeführt wird und die Prozentangaben sich auf das Gesamtvolumen der zu regenerierenden Kontaktsäure beziehen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung der Kontaktsäure für die Acetaldehyd-Synthese aus Ethin und Wasser in Gegenwart von Quecksilberionen mittels Salpetersäure.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Synthese von Acetaldehyd aus Ethin und Wasser in Gegenwart von Quecksilberionen wird eine Kontaktsäure verwendet, die aus einer schwefelsauren Ferrisalzlösung besteht, der metallisches Quecksilber zugesetzt wird. Im Verlaufe des Aldehydprozesses wird Quecksilber gelöst, wobei eine Reduktion der Ferriionen zu Ferroionen erfolgt. Zur Aufrechterhaltung des Aldehydprozesses ist es erforderlich, die verbrauchte Kontaktsäure zu regenerieren, indem die Ferroionen wieder zu Ferriionen oxidiert werden.
Es ist bekannt, daß die Oxidation der Ferroionen in der Kontaktsäure mit verdünnter Salpetersäure bei einer Temperatur von 90°C durchgeführt wird. Dabei wird die Salpetersäure mit einer Konzentration von 25 bzw. 30% eingesetzt. Die Regeneration erfolgt in der Weise, daß die Kontaktsäure mit der Salpetersäure vermischt und durch ein oder mehrere Oxidationsgefäße geleitet wird. Bei der Oxidation werden Stickoxide freigesetzt, die abgesaugt und einer Wiedergewinnungsanlage zugeführt werden.
Es ist außerdem bekannt, daß die Oxidation der Ferroionen mittels Salpetersäure beschleunigt werden kann, indem man salpetrige Säure bzw. Natriumnitrit zusetzt.
Um Störungen bei der Umsetzung von Ethin mit Wasser zu Acetaldehyd zu vermeiden, ist es erforderlich, die zur Regenerierung der Kontaktsäure eingesetzte Salpetersäure vollständig umzusetzen.
Der Nachteil der bekannten Verfahren besteht darin, daß die Oxidation der Ferroionen mit Salpetersäure relativ langsam erfolgt, so daß Verweilzeiten in den Oxidationsgefäßen von ≧ 1 Stunde erforderlich sind, um die eingesetzte Salpetersäure vollständig umzusetzen.
Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß im großtechnischen Betrieb Störungen dadurch auftreten, daß die Oxidationsreaktion abbricht. Das hat zur Folge, daß der gesamte Oxidationsprozeß unterbrochen wird und nur dadurch wieder in Gang gebracht werden kann, indem man Salpetersäure im Überschuß zusetzt. Dieser Überschuß kann nicht vollständig abgebaut werden, so daß ein Teil davon in die nachfolgende Prozeßstufe gelangt und dort zu unerwünschten Nebenreaktionen führt.
Das Verfahren nach CH-PS 664 280 erfordert zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur und zur Unterstützung der Rührung eine zusätzliche Dampfeinspeisung. Hierbei kann die Reaktionszeit zwar verkürzt werden, jedoch sind sowohl der Rührprozeß als auch die Dampfeinspeisung mit einem zusätzlichen Energieaufwand verbunden, der außerdem noch technischen Aufwand zur Wartung und Instandhaltung erfordert.
Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, daß größere Mengen an konzentrierter Salpetersäure, infolge der Mitoxidation des Schlammes, benötigt werden.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die großtechnische Regenerierung der Kontaktsäure für die Acetaldehyd-Synthese aus Ethin und Wasser mittels Salpetersäure ohne Zusätze durch Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute zu verbessern und den Verbrauch an Salpetersäure zu senken.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Regenerierung der Kontaktsäure für die Acetaldehyd-Synthese mittels Salpetersäure zu entwickeln, das es ermöglicht, die für den Oxidationsprozeß erforderliche Reaktionszeit wesentlich zu verkürzen sowie Störungen bei der Oxidation der in der Kontaktsäure enthaltenen Ferroionen und dadurch bedingt einen Überschuß an Salpetersäure nach Wiederingangsetzen der Oxidationsreaktion zu vermeiden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem die Oxidationsreaktion in zwei Stufen durchgeführt wird, wobei zunächst 20 bis 50 % der zu regenerierenden Kontaktsäure mit der für die Gesamtmenge der zu oxidierenden Kontaktsäure erforderlichen Salpetersäuremenge versetzt werden und nach einer Reaktionszeit von 2–8 Minuten der Restteil von 50–80 % der zu oxidierenden Kontaktsäure zugesetzt wird. (Prozentangaben jeweils bezogen auf Gesamtvolumen der zu regenerierenden Kontaktsäure). Durch diese Verfahrensweise wird in der ersten Oxidationsstufe eine Salpetersäurekonzentration eingestellt, bei der die Oxidationsreaktion sofort in Gang kommt und, da die Salpetersäure gegenüber Ferroionen im Überschuß vorhanden ist, nach kurzer Zeit eine so hohe Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, daß der Restteil der zu oxidierenden Kontaktsäure zugesetzt werden kann, ohne die Oxidationsreaktion zu verlangsamen bzw. zu unterbrechen. Die Oxidationsreaktion wird bei einer Temperatur zwischen 70 und 98°C durchgeführt. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Reaktanden schon vor dem Vermischen auf Reaktionstemperatur zu erwärmen.
Die Konzentration der angewandten Salpetersäure beträgt 20 bis 30 %. Höhere Konzentrationen als 30 % können, da die Kontaktsäure vielfach noch organische Verunreinigungen und metallisches Quecksilber enthält, leicht zu explosiblen Produkten führen.
Bei niedrigeren Konzentrationen als 20 % läuft die Oxidationsreaktion so langsam, daß sie nicht mehr in einer für Produktionszwecke angemessenen Zeit durchgeführt werden kann. Die bei der Oxidationsreaktion entstehenden Stickoxide werden am Kopf des Oxidationsgefäßes abgeleitet bzw. durch leichten Unterdruck abgezogen, und das Stickstoffmonoxid kann in bekannter Weise mit Luftsauerstoff und Wasser wieder in Salpetersäure übergeführt werden. Die oxidierte Kontaktsäure wird außerhalb des Oxidationsgefäßes noch im heißen Zustand mit ND-Dampf ausgeblasen, um die gelösten Stickoxide auszutreiben.
Das erfindungsgemäße Verfahren zur Regenerierung der Kontaktsäure kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich betrieben werden und soll an Hand der folgenden Ausführungsbeispiele erläutert werden.

Beispiel 1
In einem Oxidationsgefäß wurden 9 Vol.-Teile gleich 47 Vol.-% einer Kontaktsäure, die 14 g/l Eisen-III, 36 g/l Eisen-II und 100 g/l Schwefelsäure enthielt, vorgelegt und unter Stickstoffspülung auf 90°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde 1 Vol.-Teil gleich 6 Vol.-% 25%ige Salpetersäure zudosiert. Es setzte sofort eine stürmische Gasentwicklung ein. Nach 2–3 Minuten wurden weitere 9 Vol.-Teile gleich 47 Vol.-% der angegebenen Kontaktsäure, die auf 85°C erwärmt worden war, schnell dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Die Oxidationsreaktion lief ohne Unterbrechung weiter und war nach 10 Minuten beendet. (Vol.-% jeweils bezogen auf Gesamtvolumen der zu regenerierenden Kontaktsäure)
Das Reaktionsgas wurde über einen Kühler abgeleitet und aufgefangen. Es hatten sich 80 Vol.-Teile Reaktionsgas, bestehend aus Stickstoffmonoxid, Distickstoffmonoxid und Stickstoff gebildet, was der vollständigen Umsetzung der Salpetersäure entsprach. Die oxidierte Kontaktsäure enthielt bei einem Gehalt von 48,8 g/l Eisen = 48,0 g/l Eisen-III und 0,8 g/l Eisen-II; Salpetersäure konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

Beispiel 2
In einer Oxidationskolonne mit einem Reaktionsraum von 20 Vol.-Teilen wurden kontinuierlich pro Stunde 28 Vol.-Teile gleich 31 Vol.-% der im Beispiel 1 angeführten Kontaktsäure, die auf 80°C erwärmt und vor der Oxidationskolonne mit 5,5 Vol.-Teilen gleich 6 Vol.-% 25%iger Salpetersäure gemischt wurde, unten eingefahren. Dazu wurden 56 Vol.-Teile gleich 63 Vol.-% der gleichen Kontaktsäure, die ebenfalls auf 80°C erwärmt worden war, an einer Stelle in die Oxidationskolonne eingefahren, die einer mittleren Verweilzeit des ersten Reaktionsgemisches von etwa 4 Minuten entsprach. Die oxidierte Kontaktsäure wurde am Kopf der Oxidationskolonne seitlich abgenommen und einer Ausblasekolonne zugeführt, das Reaktionsgas oben über einen Kühler abgeleitet. Der gesamte Gehalt an Ferroionen war zu Ferriionen oxidiert; Salpetersäure konnte nicht mehr nachgewiesen werden.
Die so regenerierte Kontaktsäure, aus der in bekannter Weise die noch gelösten Stickoxide ausgeblasen werden müssen, kann als Kontaktsäure für die Synthese von Acetaldehyd aus Ethin und Wasser in Gegenwart von Quecksilberionen verwendet werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine wesentliche Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute erreicht, wodurch der apparative Aufwand erheblich gesenkt werden kann. (Vol.-%-Angaben, jeweils bezogen auf Gesamtvolumen der zu regenerierenden Kontaktsäure)