

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

242270

(11)

(B1)

[22] Prihlášené 02 07 84

[21] (PV 5094-84)

[40] Zverejnené 31 08 85

[45] Vydané 15 09 87

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 47/055

[75]

Autor vynálezu

JUHÁS STANISLAV ing.; OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE;
LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE

[54] Spôsob prípravy plynnej zmesi pre výrobu formaldehydu

1

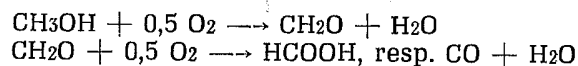
Účelom vynálezu je riešenie prípravy plynnej zmesi pre výrobu formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu na striebre so zlepšeným využitím energie na vyparovanie kvapaliny z nízkoteplotných zdrojov energie, v procese výroby formaldehydu sa vyskytujúcich.

Uvedeného účelu sa dosiahne vyparovaním kvapaliny v dvoch až desiatich stupňoch za adiabatických podmienok a cirkuláciou takto ochladenej kvapaliny cez nízkoteplotné zdroje energie.

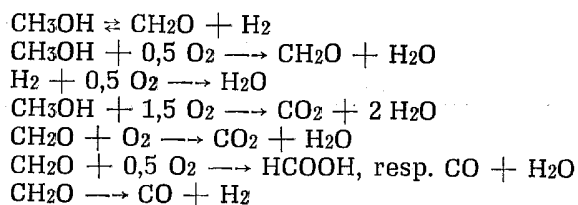
2

Vynález rieši spôsob prípravy plynnej zmesi pre výrobu formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu na striebornom katalyzátore.

Výroba formaldehydu z metanolu sa uskutočňuje oxidačnou dehydrogenáciou plynom obsahujúcim kyslík, v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch, prednostne na strieb-



Pri postupe výroby formaldehydu z metanolu používajúcom strieborný katalyzátor v rôznej forme a rôzneho uloženia (ČSSR pat.



Kombinovaný výrobný postup používa v prvom reaktore strieborný katalyzátor, a po pridaní vzduchu do zkonvertovanej zmesi, používa v druhom reaktore oxidový katalyzátor (US pat. č. 2 519 788, US pat. číslo 3 987 107).

Výrobný postup používajúci strieborný katalyzátor je vo všeobecnosti uskutočňovaný vedením zmesi metanol—plyn obsahujúci kyslík, prípadne zmesi metanol—voda—plyn obsahujúci kyslík, vyhriatej na teplotu 360 až 390 K, cez vyhriaty nepohyblivý katalyzátor pri teplote 820 až 970 K a pri tlaku 50 až 200 kPa s koncentráciou metanolu vo vzduchu nad hornou medzou výbušnosti.

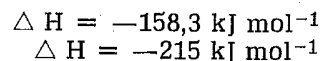
Konvertovaný plyn sa ochladzuje bezprostredne za katalytickým lôžkom s využitím tepla na výrobu páry, prípadne pre oddelenie nezreagovaného metanolu, vedie sa do kondenzátora, kde časť formaldehydu, metanolu a vody skondenzuje. Získaný roztok a plyn sa privádza do absorbéra, kde sa z plynu protiprúdne vodou vypiera formaldehyd a metanol. Reguláciou množstva vody do absorbéra sa upravuje koncentrácia formaldehydu v konečnom produkte.

Pri postupe používajúcom zmes s prídavkom vody prebieha takmer úplne premena metanolu, pričom je možno dosiahnuť koncentráciu formaldehydu vo vode až 42 %, avšak v produkte ostáva malá časť nezreagovaného metanolu.

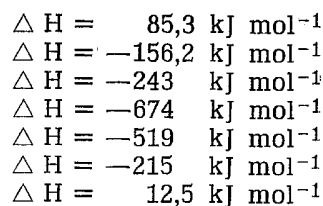
Pri postupe používajúcom zmes s prebytkom metanolu, kde prebieha neúplná premena metanolu, sa za absorbér zaraďuje rektifikačná kolóna na oddelenie nezreagovaného metanolu. Oddestilovaný metanol sa recykluje do procesu. Takto sa dosahuje až

re, alebo oxidáciou plynom obsahujúcim kyslík, v plynnej fáze na oxidových katalyzátoroch prednostne na oxidoch molybdénu a železa.

Pri postupe výroby formaldehydu z metanolu používajúcom oxidový katalyzátor (ZSSR pat. 408 504) pri teplote 530 650 K prebiehajú vedľa seba reakcie:



č. 167 763, ZSSR pat. č. 175 043, ZSSR pat. č. 358 310, NSR pat. č. 1 231 229, NSR pat. č. 1 285 995) prebiehajú vedľa seba reakcie:



50 %-ný roztok formaldehydu vo vode s koncentráciou metanolu pod 1 %.

Príprava zmesi pre postup s takmer úplnou premenou metanolu sa uskutočňuje v sytiacom zariadení typu rektifikačnej kolóny pozostávajúcom z odparováka a rektifikačnej časti (PLR pat. č. 54 939, NSR pat. č. 2 323 758).

Zmes metanol—voda určeného zloženia sa privádza na vrchnú etáž a prepadáva cez etáže do odparováka. Do odparováka najčastejšie pod hladinu sa privádza plyn obsahujúci kyslík, ktorý sa prechodom cez etáže sýti metanolom a vodou.

Reguláciou teploty v odparováku, množstva plynu obsahujúceho kyslík, množstva zmesi metanol—voda a jej zloženia sa dosahuje požadované množstvo a zloženie plynnej zmesi.

Nevýhodou uvedeného spôsobu prípravy plynnej zmesi je, že teplota vyparovanej kvapaliny potrebná pre dosiahnutie požadovaného zloženia plynnej zmesi na výstupe z rektifikačnej časti sýtiaceho zariadenia sa udržiava pomocou ohrevu vo vyparovacej časti.

Teplota vyparovanej kvapaliny teda klesá v smere prúdenia plynu obsahujúceho kyslík a je v celom sytiacom zariadení vyššia ako je teplota kvapaliny v mieste výstupu plynnej zmesi zo sýtiaceho zariadenia. Z toho dôvodu je nutné na ohrev kvapaliny využívať vysokoteplotný zdroj energie, vodnú páru, a nie je možno využiť nízkoteplotné zdroje energie vyskytujúce sa v procese výroby formaldehydu.

Príprava plynnej zmesi pre postup s neúplnou premenou metanolu sa uskutočňuje v sytiacom zariadení typu odparováka s pre-

bubláváním plynu. Do sýtiaceho zariadenia sa privádza čerstvý metanol, nezreagovaný od produktu destilačne oddelený metanol a plyn obsahujúci kyslík pod hladinu cez účinný rozdeľovač.

Cirkuláciou kvapaliny zo sýtiaceho zariadenia cez jeden alebo viaceré nízkoteplotné zdroje energie sa získava časť tepla potrebného na vyparovanie kvapaliny. Nízkoteplotné zdroje energie sú napr. kondenzátor reakčných splodín, v ktorom sa reakčné splodiny ochladzujú a časť z nich kondenzuje, zariadenia absorpčného systému, kde sa zvyšné reakčné splodiny vypierajú od inertných plynov, kondenzátor metanolu z destilácie nezreagovaného metanolu od produktu, prípadne dochladzovač produktu.

Ďalšia časť energie zvyčajne väčšia ako polovica potrebnej energie na vyparenie kvapaliny sa dodáva vyhrievaním obsahu odparovávka vodnou parou.

Reguláciou množstva čerstvého metanolu podľa hladiny a reguláciou teploty vyparovanej kvapaliny sa dosahuje požadované zloženie plynnej zmesi, reguláciou množstva plynu obsahujúceho kyslík sa dosahuje jej požadované množstvo.

Nevýhodou tohoto spôsobu prípravy plynnej zmesi je to, že požadovaná, hoci oproti predchádzajúcemu spôsobu prípravy plynnej zmesi nižšia, teplota kvapaliny sa udržiava v celom objeme sýtiaceho zariadenia ohrevom vodnou parou. Vysoká teplota cirkulovanej kvapaliny zo sýtiaceho zariadenia cez nízkoteplotné zdroje energie spôsobuje nízku účinnosť získavania energie potrebnej na vyparovanie kvapaliny pre prípravu plynnej zmesi z nízkoteplotných zdrojov.

Známe sú tiež spôsoby prípravy plynnej zmesi (ČSSR AO č. 224 674 a ČSSR číslo 224 675), ktoré sú kombináciou oboch uvedených spôsobov a majú teda aj uvedené nevýhody.

Spôsobom prípravy s pridávaním vodnej pary do pripravenej plynnej zmesi metanol a plyn obsahujúci kyslík, kde teplota vyparovaného metanolu je nižšia, možno cirkuláciou tohoto metanolu cez nízkoteplotné zdroje energie získať väčšie množstvo energie pre vyparovanie metanolu.

Nevýhodou tohoto spôsobu prípravy plynnej zmesi je však v tom, že množstvo pary je limitované účinnosťou homogenizácie pripravovanej výslednej zmesi. Ďalšou nevýhodou sú zvýšené náklady na prípravu vodnej pary.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob prípravy plynnej zmesi, pre výrobu formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu na striebornom katalyzátore, s recirkuláciou vyparovanej kvapaliny cez jeden alebo viacej nízkoteplotných zdrojov energie vyznačujúci sa tým, že plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje parami kvapaliny obsahujú-

cej metanol v dvoch až desiatich stupňoch s klesajúcou teplotou kvapaliny, v jednotlivých stupňoch sýtenia, proti smeru prúdenia plynu.

Jednotlivé stupne sýtenia môžu byť tvorené rektifikačnými etážami, sprchovými alebo vyplňovými aparátmi, odparovákmi, prípadne ich kombináciou. Nízkoteplotné zdroje energie môžu byť jeden alebo dva kondenzátory reakčných splodín, absorbér buď priamo, alebo nepriamo cez svoje chladiace aparáty, kondenzátor metanolu z destilácie nezreagovaného metanolu alebo chladič hotového produktu.

V prípade, že teplo získané z nízkoteplotných zdrojov energie je na vyparenie požadovaného množstva kvapaliny nedostatočne zvyšná potrebná energia sa dodáva priamo vo forme pary, prípadne teplej vody s výhodou odpadnej alebo nepriamo pomocou vysokoteplotného zdroja energie.

Priamo teplu vodu alebo paru je vhodné pridávať do jedného alebo viacerých z posledných stupňov sýtenia, v prípade pary aj do pripravenej zmesi, v prípade vody aj do cirkulačného okruhu pred vstupom cirkulovanej kvapaliny do sýtiaceho zariadenia.

Vysokoteplotný zdroj energie je vhodné umiestniť do jedného alebo viacerých z posledných stupňov sýtenia alebo najvýhodnejšie je ním dohrievať cirkulačnú kvapalinu pred vstupom do sýtiaceho zariadenia.

Prepojenie jednotlivých stupňov sýtenia s jednotlivými nízkoteplotnými zdrojmi energie môže byť ľubovoľné. Najvýhodnejšie prepojenie je také, aby prvý prípadne viaceré z prvých stupňov sýtenia, v smere prúdenia plynu, boli cirkulačne prepojené s jedným, prípadne viacerými nízkoteplotnými zdrojmi energie s nižšou teplotou o posledný, prípadne viaceré z posledných stupňov sýtenia v smere prúdenia plynu boli cirkulačne prepojené s jedným, prípadne viacerými nízkoteplotnými zdrojmi energie s vyššou teplotou.

Pretože vyparovanie kvapaliny sa v sýtiacom zariadení zloženom z viacerých stupňov uskutočňuje adiabaticky a prípadne dodávaná energia na vyparovanie kvapaliny vysokoteplotným zdrojom energie sa dodáva do jedného alebo viacerých z posledných stupňov sýtenia v smere prúdenia plynu, vždy sa ustanoví teplota v jednotlivých stupňoch sýtenia tak, že jej hodnota klesá v jednotlivých stupňoch sýtenia proti smeru prúdenia plynu.

Vzhľadom ku skutočnosti, že na základe uvedeného je možno prípravu plynnej zmesi pre výrobu formaldehydu podľa tohoto vynálezu realizovať mnohými tu naznačenými konkrétnymi riešeniami, výhody prípravy plynnej zmesi podľa tohoto vynálezu ilustrujeme len na nasledujúcich najvýhodnejších príkladoch.

Príklad 1 (porovnávací)

Plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje parami kvapaliny v jednom odparováku. Odparovaná kvapalina sa cirkuluje cez kondenzátor reakčných splodín, čím sa získava 30 % energie potrebnej na jej vyparenie a zvyšných 70 % potrebnej energie sa dodáva v odparováku nepriamo vodnou parou.

Príklad 2

Plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje parami kvapaliny, najprv v aparáte opatrenom výplňou, cez ktorý cirkuluje časť kvapaliny z celkového množstva cirkulovanej kvapaliny cez kondenzátor reakčných splodín, potom sa nasycuje parami kvapaliny v odparováku s nepriamym ohrevom pomocou vodnej pary, cez ktorý cirkuluje zvyšná časť kvapaliny cirkulovanej cez kondenzátor reakčných splodín. Takto sa cirkuláciou kvapaliny získava 43 % energie potrebnej na jej vyparenie a zvyšných 57 % potrebnej energie sa dodáva v odparováku nepriamo vodnou parou.

Príklad 3

Plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje parami kvapaliny najprv v odparováku, potom v aparáte opatrenom výplňou, pričom odparovaná kvapalina cirkuluje z odparováka cez kondenzátor reakčných splodín, dohrievač kvapaliny do aparátu opatrenom výplňou naspäť do odparováka. Takto sa cirkuláciou kvapaliny získava 49 % potrebnej energie na jej vyparenie a zvyšných 51 % potrebnej energie sa dodáva v dohrievači kvapaliny nepriamo vodnou parou.

Príklad 4

Plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje parami kvapaliny najprv v odparováku, potom v aparáte opatrenom výplňou, pričom odparovaná kvapalina cirkuluje z odparováka cez kondenzátor reakčných splodín a aparát opatrený výplňou naspäť do odparováka. Takto sa cirkuláciou kvapaliny získava 56 % potrebnej energie na prípravu celkovej zmesi a zvyšných 44 % potrebnej energie sa dodáva vo forme vodnej pary priamo do zmesi pripravenej v odparováku v aparáte opatrenom výplňou.

Príklad 5

Plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje parami v aparáte opatrenom štyrmi etážami, čo predstavuje štyri stupne sýtenia. Kvapalina cirkuluje cez kondenzátor reakčných splodín, dohrievač kvapaliny a aparát opatrený etážami, proti smeru prúdeniu plynu. Takto sa cirkuláciou kvapaliny získava 58 % potrebnej energie na vyparenie kvapaliny a zvyš-

ných 42 % potrebnej energie sa dodáva v dohrievači kvapaliny nepriamo vodnou parou.

Príklad 6

mi v aparáte opatrenom štyrmi etážami.

Plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje parami kvapaliny cirkuluje cez kondenzátor reakčných splodín a aparát opatrený etážami, proti smeru prúdeniu plynu. Takto sa cirkuláciou kvapaliny získava 63 % potrebnej energie na prípravu celkovej zmesi a zvyšných 37 % potrebnej energie sa dodá vo forme vodnej pary priamo do zmesi pripravenej v aparáte opatrenom etážami.

Príklad 7

Plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje parami kvapaliny najprv v odparováku, potom v aparáte opatrenom výplňou. Kvapalina z odparováka cirkuluje cez aparát absorpčného systému a kvapalina z aparátu opatrenom výplňou cirkuluje cez kondenzátor reakčných splodín. Takto sa cirkuláciou kvapaliny získava 66 % potrebnej energie na prípravu celkovej zmesi a zvyšných 34 % potrebnej energie sa dodá vo forme vodnej pary priamo do zmesi pripravenej v odparováku a aparáte opatrenom výplňou.

Príklad 8

Plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje parami kvapaliny v aparáte opatrenom ôsmimi etážami. Kvapalina cirkuluje cez kondenzátor reakčných splodín a aparát opatrený etážami proti smeru prúdenia plynu. Takto sa cirkuláciou kvapaliny získava 70 % potrebnej energie na prípravu celkovej zmesi a zvyšných 30 % potrebnej energie sa dodá vo forme vodnej pary priamo do zmesi pripravenej v aparáte opatrenom etážami.

Príklad 9

Plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje parami kvapaliny v aparáte opatrenom ôsmimi etážami. Kvapalina stekajúca cez štvrtú, tretiu a druhú etáž v smere prúdenia plynu cirkuluje cez aparát absorpčného systému a kvapalina stekajúca cez siedmu, šiestu a piatu etáž v smere prúdenia plynu cirkuluje cez kondenzátor reakčných splodín. Takto sa cirkuláciou kvapaliny získava 83 % potrebnej energie na prípravu celkovej zmesi a zvyšných 17 % potrebnej energie sa dodá priamo vo forme vodnej pary pod ôsmu etáž v smere prúdenia plynu.

Príklad 10

Plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje parami kvapaliny v aparáte opatrenom ôsmimi etážami. Kvapalina stekajúca cez tretiu a

druhú etáž v smere prúdenia plynu cirkuluje cez dochladzovač produktu, kvapalina stekajúca cez piatu a štvrtú etáž v smere prúdenia plynu cirkuluje cez aparát absorpčného systému a kvapalina stekajúca cez siedmu a šiestu etáž v smere prúdenia plynu cirkuluje cez kondenzátor reakčných splodín. Takto sa cirkuláciou kvapaliny získa 84 % potrebnej energie na prípravu celkovej zmesi a zvyšných 16 % potrebnej energie sa dodá priamo vo forme vodnej pary analogicky ako v príklade 9.

Príklad 11

Plyn obsahujúci kyslík sa nasycuje para-

mi kvapaliny v aparáte opatrenom desiatimi etážami. Kvapalina stekajúca cez tretiu a druhú etáž v smere prúdenia plynu cirkuluje cez druhý kondenzátor reakčných splodín, kvapalina stekajúca cez šiestu, piatu, štvrtú etáž v smere prúdenia plynu cirkuluje cez aparát absorpčného systému a kvapalina stekajúca cez deviatu, ôsmu a siedmu etáž v smere prúdenia plynu cirkuluje cez prvý kondenzátor reakčných splodín. Takto sa cirkuláciou získa 87 % potrebnej energie na prípravu celkovej zmesi a zvyšných 13 % potrebnej energie sa dodá priamo vo forme vodnej pary pod desiatu etáž v smere prúdenia plynu.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy plynnej zmesi, pre výrobu formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu na striebornom katalyzátore, s recirkuláciou vyparovanej kvapaliny, cez jeden alebo viaceré nízkoteplotné zdroje energie, vyznačujúci sa tým, že plyn ob-

sahujúci kyslík sa nasycuje parami kvapaliny obsahujúcej metanol v dvoch až desiatich stupňoch s klesajúcou teplotou kvapaliny, proti smeru prúdenia plynu, v jednotlivých stupňoch sýtenia.