



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

224 675

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 14 10 81

(21) PV 7506-81

(51) Int. Cl.³ C 07 C 47/02

(40) Zveřejněno 27 05 83

(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu

JUHÁS STANISLAV ing., STRÁŽSKÉ

OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKÉ

SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc., MICHALOVCE

ŽEDÉNYI MIKULÁŠ ing., MICHALOVCE

LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE

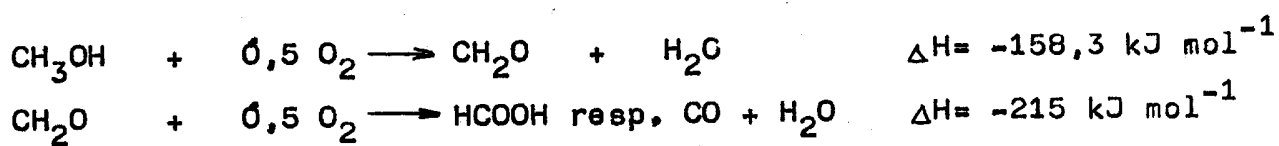
ZLACKÝ ALOJZ ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob prípravy zmesi alkohol-vzduch pre výrobu aldehydov na kovových katalyzátoroch

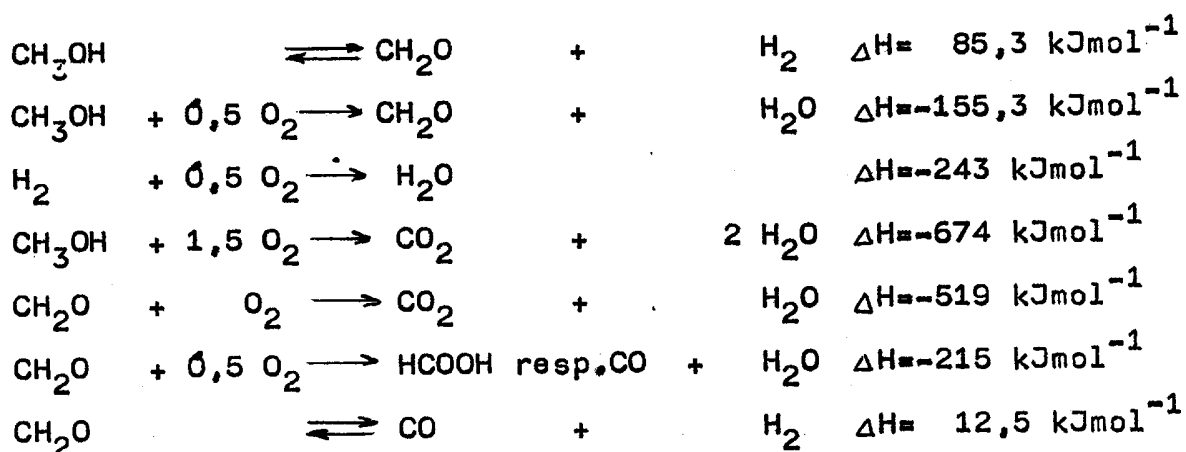
Vynález rieši spôsob prípravy zmesi alkohol-vzduch, pre výrobu aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch.

Výroba formaldehydu alebo vyšších aldehydov z metanolu alebo príslušných vyšších alkoholov sa uskutočňuje oxidačnou dehydrogenáciou vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch, prednostne na striebre, alebo oxidáciou vzduchom v plynnej fáze na oxidových katalyzátoroch, prednostne na oxidoch molybdénu a železa.

Pri postupe výroby formaldehydu z metanolu používajúcim oxidový katalyzátor /ZSSR pat. 408 504/ pri teplote 530-650 K prebiehajú vedľa seba reakcie:



Pri postupe výroby formaldehydu z metanolu používajúcim strieborný katalyzátor v rôznej forme a rôzneho uloženia /ČSSR pat. 167 763, ZSSR pat. 175 043, ZSSR pat. 358 310, NSR pat. 1 231 229, NSR pat. 1 285 995/ prebiehajú vedľa seba reakcie:



224 675

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

Výrobný postup používajúci strieborný katalyzátor je vo všeobecnosti uskutočňovaný vedením zmesi metanol-vzduch, prípadne aj inert, vyhriatej na teplotu 360-390 K, cez vyhriaty nepohyblivý katalyzátor pri teplote 820-970 K a pri tlaku 50-200 kPa s koncentráciou metanolu vo vzduchu nad hornou medzou výbušnosti. Konvertovaný plyn sa ochladzuje bezprostredne za katalytickým lôžkom, 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 vzduchometanolovú zmes s prídavkom vody prebieha úplna premena metanolu pričom je možno dosiahnuť koncentráciu formaldehydu vo vode až 42%, avšak v produkte ostáva malá časť nezreagovaného metanolu.

Pri postupe používajúcom vzduchometanolovú zmes s prebytkom metanolu kde prebieha neúplna premena metanolu sa za absorbér zaraďuje rektifikačná kolóna na oddelenie nezreagovaného metanolu. Oddestilovaný metanol sa recykluje do procesu. Takto sa dosahuje až 50%-ný roztok formaldehydu vo vode s koncentráciou metanolu pod 1%.

Príprava zmesi metanol - voda - vzduch pre postupy s úplnou premenou metanolu sa uskutočňuje v sytiacom zariadení typu rektifikačnej kolóny, pozostávajúcom z odparovaka a rektifikačnej časti /PĽR pat. 54 939, NSR pat. 2 323 758/. Zmes metanol-voda určeného zloženia premiešaná v pieskovom filtri sa privádza na vrchnú etáž a prepadáva cez etáže do odparovaka. Pod hladinu odparovaka sa privádza vzduch, ktorý sa prechodom cez etáže sýti metanolom a vodou. Na dne odparovaka, ktorý je vyhrievaný parou sa zhromažďuje odkal, ktorý je v podstate voda s malým množstvom metanolu. Odkal sa používa do absorpcie formaldehydu. Reguláciou teploty v sytiacom zariadení, množstva vzduchu, zmesi metanol-voda a odkalu, sa dosahuje požadované množstvo zmesi metanol-voda-vzduch a ich konštantné koncentrácie.

Príprava zmesi metanol-vzduch pre postupy s neúplnou premenou metanolu sa uskutočňuje v sytiacom zariadení typu odparovaka s prebublávaním vzduchom. Do sytiaceho zariadenia sa privádza vratný metanol, z rektifikačnej kolóny na úpravu produktu, čerstvý metanol a vzduch pod hladinu metanolu. Cirkuláciou metanolu cez kondenzátor sa získava časť tepla na vyparovanie metanolu a časť tepla sa získava vyhrievaním vodnou párou. Množstvo vratného metanolu, z rektifikačnej kolóny na úpravu produktu, kolíše, v závislosti od konverzie metanolu na katalytickom lôžku a režimu práce rektifikačnej kolóny na úpravu produktu. Množstvo čerstvého metanolu je regulované tak, aby kompenzovalo kolísanie množstva vratného metanolu. Požadovaná koncentrácia metanolu vo vzduchu sa dosahuje reguláciou prietoku vzduchu, hladiny metanolu v sytiacom zariadení a jeho teploty. Nevýhodou tohoto postupu je, že vratný metanol obsahuje formaldehyd, ktorý po vyparení sa dostáva v zmesi metanol-vzduch na katalytické lôžko. Formaldehyd prichádzajúci v plynnej zmesi sa premieňa na oxidy uhlíka a vodu, čím sa zvyšujú chemické straty metanolu a zároveň znižuje konverziu metanolu na formaldehyd. Prípadný odkal z tohoto zariadenia je v podstate metanol s približne 5% hmot. formaldehydu a 10% hmot. vody a vedie sa do absorpcie.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob prípravy zmesi alkohol-vzduch pre výrobu aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch s výhodou na kryštalickej striebre. Vyznačuje sa tým, že časť čerstvého alkoholu 6 v množstve od 1 do 70% s výhodou od 2 do 40% celkového čerstvého alkoholu 3, do sytiaceho zariadenia privádzaného s konštantným nátokom, s výhodou o teplote alkoholu v sytiacom zariadení, sa privádza do rektifikačnej časti 2 sytiaceho zariadenia na prvú až n-1 etaž v smere prúdenia plynnej zmesi s výhodou do jej strednej časti ako je to znázornené v prílohe.

Sytiace zariadenie na prípravu zmesi alkohol-vzduch je zložené z odparovacej časti 1 a rektifikačnej časti 2. Reguláciou teploty alkoholu, jeho výšky nad prívodom vzduchu 5, v sytiacej časti 1 zariadenia, nátokom čerstvého alkoholu 3 kompenzujú nepravidelný nátok vratného alkoholu 4 a reguláciou množstva vzduchu 5 sa dosahuje potrebné množstvo a koncentračné parametre

224 875

plynnej zmesi alkohol-vzduch. Reguláciou nátoku časti čerstvého alkoholu 6 do rektifikačnej časti 2 sytiaceho zariadenia a reguláciou množstva odkalu 7 zo sytiaceho zariadenia sa pripravuje plyná zmes alkohol-vzduch so zníženým množstvom vyššievrúcich, pre reakčný proces nežiadúcich zložiek. Výhodou je, ak rektifikačná časť 2 je tvorená klobúčikovými etážami s počtom od troch do sedem, s výhodou od troch do päť. Odkal 7 zo sytiaceho zariadenia sa odvádza do absorpčnej kolóny.

Výhodou tohoto postupu je príprava plynnej zmesi alkohol-vzduch s malým množstvom látok vrúcich nad teplotou varu alkoholu, čo má priaznivý vplyv na konverziu a selektivitu oxidačnej dehydrogenácie alkoholu vzduchom na príslušný aldehyd ako to vyplynie z nasledovných príkladov.

Príklad 1

Do sytiaceho zariadenia typu odparovaka s prebublávaním vzduchom sa privádza $10,26 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ čerstvého, $8,12 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vratného metanolu a $14,11 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ vzduchu. Zo sytiaceho zariadenia sa odkaluje $0,43 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu, ktorý sa vedie do absorpčnej kolóny. V sytiacom zariadení vzniknutá zmes sa prehrieva na teplotu 370 K a pretláča sa tlakom 0,138 MPa cez jeden kilogram strieborného katalyzátora o teplote 850 K. Konvertovaná plyná zmes obsahujúca formaldehyd, vodu a nezreagovaný metanol sa po ochladení vo výmenníku tepla a po čiastočnej kondenzácii v kondenzátore privádza do absorpčnej kolóny do ktorej sa nastrekuje $12,59 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vody na absorpciu formaldehydu a metanolu z plynu. Rektifikáciou vzniknutej kvapalnej zmesi sa získava $8,12 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu, ktorý sa vracia do procesu a $24,52 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ produktu o zložení 36% hmot. formaldehydu, 0,7% hmot. metanolu a 63,3 hmot. vody.

Príklad 2

Do sytiaceho zariadenia pozostávajúceho z odparovaka s prebublávaním vzduchu 1 a rektifikačnej kolóny 2 sa privádza $11,29 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ čerstvého 3, $7,09 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vratného metanolu 4 a $14,11 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ vzduchu 5. Z toho vzduch 5, vratný metanol 4 a $9,032 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ čerstvého metanolu 3 sa privádza do odparovacej časti 1 a $2,258 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ čerstvého metanolu 6 sa privádza do stredu rektifikačnej časti 2 sytiaceho zariadenia ako je to znázornené v prílohe. Zo sytiaceho zariadenia sa odkaluje

$0,43 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu 7, ktorý sa vedie do absorpčnej kolóny. V sytiacom zariadení vzniknutá zmes sa prehrieva na teplotu 370 K a pretláča sa tlakom 0,138 MPa cez jeden kilogram strieborného katalyzátora o teplote 850 K. Konvertovaná plynná zmes obsahujúca formaldehyd, vodu a nezreagovaný metanol sa po ochladení vo výmenníku tepla a po čiastočnej kondenzácii v kondenzátore privádza do absorpčnej kolóny, do ktorej sa nastrekuje $13,83 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vody na absorpciu formaldehydu a metanolu z plynu. Rektifikáciou vzniknutej kvapalnej zmesi sa získava $7,09 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu 4, ktorý sa vracia do procesu a $26,97 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ produktu o zložení 36% hmot. formaldehydu, 0,7% hmot. metanolu a 63,3 hmot. vody.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

224 675

Spôsob prípravy zmesi alkohol-vzduch pre výrobu aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch s výhodou na kryštalickom striebre vyznačujúci sa tým, že vratný alkohol a časť čerstvého v množstve od 30 do 99% z celkového čerstvého do procesu privádzaného alkoholu sa splyňuje vzduchom a vzniknutá plynná zmes sa skrápa časťou čerstvého alkoholu v množstve od 1 do 70% z celkového čerstvého do procesu privádzaného alkoholu, pričom táto časť čerstvého alkoholu je privádzaná do strednej časti zóny kontaktu kvapaliny a plynnej zmesi.

