



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

227155
(11) (B1)

(22) Prihlášené 20 10 81
(21) {PV 7666-81}

(40) Zverejnené 26 08 83

(45) Vydané 15 06 86

(51) Int. Cl.³
B 01 J 19/00
C 07 C 47/00

[75]

Autor vynálezu

JUHÁŠ STANISLAV ing., STRÁŽSKE, SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc.,
ŽEDĚNYI MIKULÁŠ ing., LICHVÁR MILAN ing. CSc., ZLACKÝ ALOJZ ing.,
MICHALOVCE, OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE, KOVÁČ JOZEF ing.,
VRANOV nad Toplou

(54) Zariadenie tvoriace reakčnú stupeň výroby formaldehydu a/alebo
vyšších aldehydov na kovových katalyzátoroch

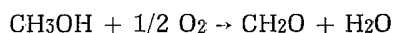
1

Vynález sa týka zariadenia pre výrobu formaldehydu a/alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu a/alebo príslušných vyšších alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch.

Proces premeny metanolu na formaldehyd je možné uskutočniť totálnou oxidáciou alebo oxidačnou dehydrogenáciou vzduchom v plynnej fáze.

Totálna oxidácia metanolu prebytkom vzduchu, kedy sa pracuje s koncentraciami metanolu pod spodnou hranicou výbušnosti, je katalyzovaná oxidmi železa, molybdénu alebo iných prvkov, pri teplotách 500 až 670 °K. Tento postup sa vyznačuje takmer úplnou premenou metanolu (obsah v produkte — do 1 % hmot.) so selektivitou metanolu na formaldehyd nad 95 %. Výmena tepla exotermického procesu sa uskutočňuje vo vrstve katalyzátora (ČSSR pat. 182 499, ZSSR pat. 408 504, NSR pat. 2 442 311, NSR pat. 2 450 931, NSR pat. 2 608 823).

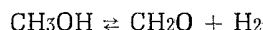
Oxidačná dehydrogenácia metanolu vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch reakčným systémom exotermickej oxidácie:



$$\Delta H = -156,3 \text{ kJ/mol}$$

2

a endotermickej dehydrogenácie metanolu,



$$\Delta H = +85,3 \text{ kJ/mol},$$

v ktorom vedľa hlavnej reakcie tvorby formaldehydu prebiehajú nežiadúce paralelné a následné reakcie hlbšej oxidácie a dehydrogenácie metanolu u vzniknutého formaldehydu za vzniku oxidov uhlíka, kyseliny mravčej, uhlíka a vody. Stupeň premeny alkoholu na príslušný aldehyd, resp. na vedľajšie produkty reakcie je závislý od koncentračných parametrov alkoholu v plynnej zmesi, od reakčnej teploty hydrodynamických pomerov na katalytickom lôžku a od rýchlosti a hĺbky schladenia konvertovanej plynnej zmesi. Proces oxidačnej dehydrogenácie alkoholov sa uskutočňuje pri takých koncentračných pomeroch, aby prevažujúci exotermický efekt sumárnej reakcie postačoval kryť tepelné straty reakčného systému a zaistil zohriatie nekonvertovanej plynnej zmesi na potrebnú teplotu. Na žiadanú teplotu vyhriata plynná zmes metanolu a vzduchu, alebo metanolu, vody a vzduchu, prípadne s prídavkom iného inertu s koncentráciou metanolu nad hornou medzou výbušnosti sa pretláča cez kovový, najčastej-

šie strieborný katalyzátor (v rôznej forme) pri teplote 820 °K — 970 °K (napr. Jap. pat. 56'6720). Zmes plynov za katalyzátorom sa ochladzuje, vzniklý formaldehyd a nezreagovaný metanol sa vypierajú vodou za vzniku vodného roztoku formaldehydu. Konverzia metanolu je zvlášť závislá na koncentračných pomeroch metanol — voda, resp. iných inertov v zmesi [ZSSR pat. 363 688, US pat. 2 465 498, NSR pat. 1 932 522, Bel. pat. 1 337 783].

Pri postupoch, kde katalyzátor — kryštalické striebro je uložené v kontaktnom koši [US pat. 2 746 722] sa často v reakčnej zmesi používa voda, ktorá obmedzuje priebeh vedľajších reakcií.

Skrápanie reakciou vzniklých plynov pod košom a kryštalickým katalyzátorom časťou surového produktu [NSR pat. 2 011 676], ktoré sa robí za účelom prudkého ochladenia reakčnej zmesi, nemá taký prenikavý účinok, pretože pri tomto spôsobe výroby dochádza k zvýšenej tvorbe kyseliny mravečej a uhlíka.

Žiadúce prudké schladenie reakčnej zmesi za katalyzátorom sa dosahuje pri postupe používajúcom uloženie kryštalického striebra na pružnej kovovej podložke [NSR pat. 1 642 955], umiestnenej s výhodou na trubkovnici výmenníka tepla. Pri takomto uložení katalyzátora však nie je zaručená rovnomerná kontaktná doba plynnej zmesi s kontaktom a tiež nie je optimálne využitý objem katalyzátora nad medzitrubkovou plochou trubkovnice.

Podstatou tohoto vynálezu je zariadenie tvoriace reakčný stupeň výroby formaldehydu a/alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu, a/alebo príslušných vyšších alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch s výhodou na kryštalickom striebre. Zariadenie sa vyznačuje tým, že v smere prúdenia plynnej zmesi, pozostáva z vrstvy kovového kryštalického katalyzátora **1**, kovovej podložky **2** a trubkovnice **3** výmenníka tepla, ktorá má na vstupe, pre prechod konvertovanej plynnej zmesi, priepustnú plochu rovnú 21 — 98 proc., s výhodou 60 — 95 % jej celkovej plochy a na výstupe sa jej, pre prechod konvertovanej plynnej zmesi, priepustná plocha rovná súčtu plôch vnútorných prierezov všetkých trubiek výmenníka tepla, pričom tvar profilu v priereze v horizontálnom a vertikálnom smere môže byť rôzny, ako je to znázornené v prílohe.

Výhodou zariadenia, tvoriaceho reakčný stupeň výroby formaldehydu a/alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu a/alebo príslušných vyšších alkoholov, majúceho trubkovnicu **3** výmenníka tepla, ktorá má na vstupe, pre prechod konvertovanej plynnej zmesi, priepustnú plochu rovnú 21 — 98 %, s výhodou 60 — 95 proc. jej celkovej plochy, je, že plyná zmes pretekajúca vrstvou kovového kryštalického katalyzátora **1**, s výhodou elektrokryštalického striebra, uloženého na pružnej kovo-

vej podložke **2** má vo vertikálnom smere rovnaký rýchlostný profil po celom priereze vrstvy. To zabezpečuje rovnakú kontaktnú dobu pretekajúcej plynnej zmesi s katalyzátorom **1**, umožňuje uskutočňovať proces pri vyššej selektivitě, vytvára podmienky pre rovnomerné rýchle ochladenie konvertovanej plynnej zmesi, čím sa obmedzuje priebeh vedľajších reakcií a predĺži sa životnosť nasypanej vrstvy katalyzátora **1**. Ďalšou výhodou použitia trubkovnice **3** výmenníka tepla so vstupom, pre prechod konvertovanej plynnej zmesi, priepustnou plochou 21 — 98 % jej celkovej plochy je nižší hydrodynamický odpor reakčného systému katalyzátora **1** — podložka **2** — trubkovnice **3** ako pri použití obyčajnej trubkovnice výmenníka tepla majúcej na vstupe, pre prechod konvertovanej plynnej zmesi, priepustnú plochu rovnú súčtu plôch vnútorných prierezov všetkých trubiek výmenníka tepla. To umožňuje cez nepohyblivú vrstvu kryštalického kovového katalyzátora **1** za jednotku času pretlačiť väčšie množstvo plynnej zmesi a tým zvýšiť kapacitu výroby formaldehydu a/alebo vyšších aldehydov ako to ilustrujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

Cez jeden meter kubický nepohyblivej vrstvy kryštalického strieborného katalyzátora uloženého na kovovej sieťke a obyčajnej trubkovnici výmenníka tepla sa vedie 1477 kmol s⁻¹ plynnej zmesi s obsahom 54,5 % obj. metanolu vo vzduchu pri teplote 873 K a tlaku 0,08 MPa. Konvertovaná plyná zmes sa v kondenzačnoabsorpčnom systéme skrúpa potrebným množstvom vody, kde vzniká surový produkt. Ten sa odťahuje na rektifikáciu, kde sa získa 0,385 kmol s⁻¹ vratného metanolu a 0,365 kmol s⁻¹ 100 %-ného formaldehydu vo forme vodného roztoku s obsahom 37 % hmot. formaldehydu, 0,5 % hmot. metanolu a 62,5 % hmot. vody.

Príklad 2

Cez jeden meter kubický nepohyblivej vrstvy kryštalického strieborného katalyzátora **1** uloženého na kovovej podložke **2** a trubkovnici **3** výmenníka tepla majúcej, na vstupe, pre prechod konvertovanej plynnej zmesi priepustnú plochu rovnú 80 % z jej celkovej plochy, sa vedie 1,656 kmol s⁻¹ plynnej zmesi s obsahom 54,5 % obj. metanolu vo vzduchu, pri teplote 873 K a tlaku 0,08 MPa. Konvertovaná plyná zmes sa v kondenzačno-absorpčnom systéme skrúpa potrebným množstvom vody, kde vzniká surový produkt. Ten sa odťahuje na rektifikáciu, kde sa získa 0,432 kmol s⁻¹ vratného metanolu a 0,418 kmol s⁻¹ 100 %-ného formaldehydu vo forme vodného roztoku s obsahom 37 % hmot. formaldehydu, 0,5 % hmot. metanolu a 62,5 % hmot. vody.

PREDMET VYNÁLEZU

Zariadenie, tvoriace reakčný stupeň výroby formaldehydu a/alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu a/alebo príslušných vyšších alkoholov na kryštalickom striebre, vyznačujúce sa tým, že v smere prúdenia plynnej zmesi, pozostáva z vrstvy kovového kryštalického katalyzátora (1), kovovej podložky (2) a trubkovnice (3) výmenníka tepla, ktorá má, nezávisle

na profile vo svojom priereze v horizontálnom a vertikálnom smere, na vstupe, pre prechod konvertovanej plynnej zmesi, priepustnú plochu rovnú 21 — 98 %, s výhodou 60 — 95 % jej celkovej plochy a na výstupe sa jej, pre prechod konvertovanej plynnej zmesi, priepustná plocha rovná súčtu plôch vnútorných prierezov všetkých trubiek výmenníka tepla.

1 list výkresov

