



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

273 059

(21) PV 4442-88.Q
(22) Prihlásené 01 11 88

(40) Zverejnené 12 07 90
(45) Vydané 30 03 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
F 23 G 7/06

(75) Autor vynálezu KUDELÁŠ BORIS ing., ZLACKÝ ALOJZ ing. CSo., GAŠKO PAVOL ing.,
MIHALČÍN PAVOL ing., ČOLLÁK MIKULÁŠ ing., ŽEDÉNYI MIKULÁŠ
ing., MICHALOVCE, KRŠIČKA DUŠAN ing., HUMENNÉ, BUTKOVSKÝ
ĽUDOVÍT, STRÁŽSKE, KONTRA ANDREJ, VAPEK OSKÁR ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob úpravy odpadového plynu z výroby formaldehydu

(57) Úprava sa týka odpadového plynu emitovaného z dvoch alebo viacerých samostatných výrobní formaldehydu na striebornom katalyzátore. Jej účelom je využitie potenciálneho energetického obsahu odpadového a likvidácia v ňom prítomných škodlivín. Uvedený účel sa dosiahne udržiavaním koncentrácie vodíka nad 17 % obj. časovým posunom maxima aktivity strieborného katalyzátora jednotlivých výrobníach. Následne sa odpadový plyn podrobí spaľovaniu pri teplotách 900 až 1300 °C.

Vynález sa týka spôsobu úpravy odpadového plynu z výroby formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu na striebornom katalyzátore.

Jedným z dvoch hlavných postupov priemyselnej výroby formaldehydu je oxidačná dehydrogenácia metanolu na striebornom katalyzátore. Jej rôzne modifikácie sú predmetom veľkého počtu chránených postupov, napr. U.S. pat. 3 174 911, NSR pat. 2 442 231, NSR pat. 2 546 104, Čs. AO 246 900, U.S. pat. 3 272 868, ZSSR pat. 368 222, U.S. pat. 4 076 754. Vo všeobecnosti sa postupuje tak, že sa pripraví zmes metanolu so vzduchom a vodnou parou, prípadne s prídavkom iného plynu a táto zmes sa nechá zreagovať na vhodne zvolenom a účelne usporiadanom striebornom katalyzátore, napr. podľa NSR pat. 1 294 360, NSR pat. 1 285 995, Čs. AO 219 193 a i. Reakčné plyny po prechode katalyzátorom sa vedú do absorpcie, kde po skrúpaní vodou sa získa vodný roztok formaldehydu. Z absorpcie sa odvádza odpadový plyn s teplotou 6 až 30 °C, obsahujúci obvykle 15 až 21 % obj. vodíka, 0,1 až 1,6 % obj. oxida uhľohnatého, 0,02 až 0,2 % obj. formaldehydu, 0,1 až 1 % obj. metanolu, 2,8 až 4,8 % obj. oxidu uhličitého, 0,05 až 0,2 % obj. kyslíka, 0,3 až 5 % obj. vodnej pary a zvyšok dusík. Táto zmes plynov a organických pár sa často bez ďalšej úpravy vypúšťa do atmosféry. Je to nevýhodné v prvom rade z ekologického hľadiska, pretože obsah škodlivín (formaldehydu, metanolu a oxidu uhľohnatého) v zmesi je väčšinou vyšší, ako pripúšťajú príslušné hygienické predpisy.

Preto sa niekedy tento odpadový plyn spaľuje vo fakli (Ullmanns Encykl. Techn. Chemie, IV. vyd., zv. 11, 1976, s.687). Nevýhodou takéhoto riešenia je nevyužívanie potenciálneho energetického obsahu tohto plynu.

Postupom podľa Čs. AO 239 192 je možné odpadový plyn podrobiť katalytickému spaľovaniu pri teplote 150 až 800 °C na kovových a/alebo oxidových katalyzátoroch umiestnených v trubkovom reaktore s výmenou tepla a/alebo v adiabatickom reaktore. Toto riešenie je však investične veľmi náročné, navyše vyžaduje pomerne vysoké náklady na katalyzátor. Znížené náklady na katalyzátor je možné dosiahnuť postupom podľa Čs. AO 240 539 pri dvojstupňovom katalytickom spaľovaní. V prvom stupni sa odpadový plyn katalyticky spaľuje pri podstechiometrických koncentráciách kyslíka na kovových katalyzátoroch, v druhom stupni po pridaní kyslíka pri nadstechiometrických koncentráciách kyslíka na oxidových katalyzátoroch. Nevýhodou postupu sú bezpečnostné problémy pri regulácii koncentračných pomerov vodík/kyslík.

Inou možnosťou úpravy odpadového plynu je jeho recyklovanie do reakcie buď priamo (Čs. AO 239 592, Čs. AO 246 900) alebo po predchádzajúcom katalytickom spaľovaní (Čs. AO 238 445).

Ďalšou možnosťou úpravy odpadového plynu je jeho spaľovanie v spaľovacej komore. Naráža to však na problémy bezpečnosti. Vyplývajú z toho, že obsah vodíka, ako hlavnej spaliteľnej zložky odpadového plynu, kolíše v intervale 15 až 21 % obj., pričom v prvých dňoch výroby formaldehydu, kedy na čerstvom katalyzátore prebieha vo zvýšenej miere dehydrogenačná reakcia, je obsah vodíka pri hornej hranici uvedeného intervalu. S postupným poklesom katalytickej aktivity striebra obsah vodíka klesá. Pri poklese k dolnej hranici uvedeného intervalu dochádza k poklesu výhrevnosti pod medznú hodnotu a k následnému zhasnutiu plameňa. Pri opätovnom stupnutí obsahu vodíka môže dôjsť k výbuchu.

V praxi sa tento problém rieši tak, že odpadový plyn sa mieša s vhodným energeticky bohatým palivom, spravidla zemným plynom tak, aby zmes odpadového plynu a zemného plynu mala výhrevnosť nad medznou hodnotou. Vyžaduje to však značné množstvo zemného plynu, pretože spoľahlivé a bezpečné spaľovanie je zaručené len v prípadoch, keď pomer množstiev odpadového plynu a zemného plynu je menší ako 80 : 1, spravidla však menej ako 50 : 1. Na každých 1 000 m³ odpadového plynu to predstavuje potrebu 20 m³ zemného plynu.

Problém nízkej a kolisajúcej výhrevnosti odpadového plynu sa rieši tiež tak, že odpadový plyn sa spaľuje ako vedľajšie palivo v prídavnom horáku vhodného energetického spalovacieho zariadenia. Podmienkou pre takéto riešenie spalovania odpadového plynu je existencia vhodného spalovacieho zariadenia v prijateľnej vzdialenosti od výroby formaldehydu. Vzhľadom k tomu, že takéto spalovacie zariadenia sú riešené ako energetické zdroje, konštruované na spalovanie štandardných palív a odpadový plyn sa spaľuje len v prídavnom horáku, účinnosť spálenia škodlivín, prítomných v odpadovom plyne, býva len 90 až 92 %.

V prípade dvoch a viacerých samostatných výrobní formaldehydu odstraňuje nevýhody doteraz známych postupov postup podľa tohto vynálezu. Spočíva v tom, že obsah vodíka v odpadovom plyne sa udržiava časovým posunom maxima aktivity strieborného katalyzátora nad 17 % obj.

Takýto odpadový plyn je možné aj bez primiešavania zemného plynu spoľahlivo a bezpečne spaľovať v spalovacej komore pri teplotách 900 až 1300 °C. Len z dôvodov vyľúčenia možnosti výbuchu v prípade anomálnych stavov sa v pomocnom horáku udržiava stály plameň.

K výhodám postupu patrí vysoká účinnosť likvidácie škodlivín prítomných v odpadovom plyne, ktorá sa udržiava nad 99,5 %.

Hlavnou výhodou postupu podľa vynálezu sú priaznivé ekonomické parametre využitia potencionálneho obsahu odpadového plynu. Sú dané nízkou potrebou zemného plynu, ktorý sa spaľuje len z dôvodu udržania stáleho plameňa v spalovacej komore.

Postup podľa vynálezu je ilustrovaný nasledujúcimi príkladmi:

Príklad 1 (porovnávací)

Tri samostatné výroby produkujú formaldehyd oxidačnou dehydrogenáciou na striebornom katalyzátore.

Z uzla absorpcie jednotlivých výrobní odchádza odpadový plyn s parametrami podľa tabuľky:

Výrobná Por.č.	Doba chodu Deň	Množstvo odp.plynu Nm ³ /h	Obsah vodíka % obj.
1.	38.	3100	17,7
2.	72.	2900	16,8
3.	93.	7500	16,5
Spolu	-	13500	16,8

Odpadový plyn sa mieša so zemným plynom a je spaľovaný v spalovacej komore. Následný parný kotol produkuje 11 t/h vodnej pary. Účinnosť spalovania škodlivín (oxidu uhľnatého, formaldehydu a metanolu), ktoré sú prítomné v odpadovom plyne je 99,2 %. Spotreba zemného plynu je 270 m³/h.

Príklad 2 (porovnávací)

Odpadový plyn, podľa príkladu 1 je spaľovaný v prídavnom horáku kotolne spaľujúcej mazut. Účinnosť spalovania škodlivín, prítomných v odpadovom plyne je 92 %.

Príklad 3

Tri výrobné formaldehydu prevádzkujú podľa tabuľky:

Výrobňa Por.č.	Doba chodu Deň	Množstvo plynu Nm ³ /h	Obsah vodíka % obj.
1.	64.	3100	17,8
2.	93.	2900	16,2
3.	37.	7500	19,6
Spolu	-	13500	18,5

Odpadový plyn je vedený do spalovacej komory a je spaľovaný pri teplote 1120 °C. Následný parný kotol produkuje 11 t/h vodnej pary. Účinnosť spaľovania škodlivín, prítomných v odpadovom plyne je 99,6 %. Spotreba zemného plynu pre pomocný bezpečnostný horák je 30 m³/h.

Príklad 4

Štyri výrobné formaldehydu prevádzkujú podľa tabuľky:

Výrobňa Por.č.	Doba chodu Deň	Množstvo plynu Nm ³ /h	Obsah vodíka % obj.
1.	113.	2900	16,2
2.	32.	2700	19,6
3.	57.	3200	20,1
4.	8.	7200	20,9
Spolu	-	16000	19,7

Odpadový plyn je vedený do spalovacej komory a je spaľovaný pri teplote 1190 °C. Následný parný kotol produkuje 15 t/h vodnej pary. Účinnosť spaľovania škodlivín, prítomných v odpadovom plyne je 99,7 %. Spotreba zemného plynu je 32 m³/h.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob úpravy odpadového plynu emitovaného z dvoch alebo viacerých samostatných výrobní formaldehydu na striebornom katalyzátore, vyznačujúci sa tým, že obsah vodíka v odpadovom plyne sa udržiava časovým posunom maxima aktivity strieborného katalyzátora v jednotlivých výrobních formaldehydu nad 17 % obj. a takýto odpadový plyn sa spaľuje pri teplotách 900 až 1300 °C.