ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

257817
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 07 C 47/04

(22) Prihlásené 09 09 85
(21) PV 6412-85

(40) Zverejnené 12 11 87

(45) Vydané 14 04 89

(75)
Autor vynálezu
OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE, BODAJLA MICHAL ing., MICHALOVCE, BUTKOVSKÝ ĽUDOVÍT, STRÁŽSKE, OLEÁRNIK MIROSLAV, MICHALOVCE, JUHÁS STANISLAV ing., STRÁŽSKE

(54) Spôsob výroby formalínových roztokov

Účelom riešenia je zníženie obsahu formaldehydu v odplynoch z procesu absorpcie pri výrobe formaldehydu na striebornom katalyzátore. Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že ako skrápacie absorpčné médium a/alebo ako jeho zložka pri výrobe formalínových roztokov sa použije štiavny kondenzát z odparovania vodných roztokov hexametyléntetramínu.

257817

Vynález sa týka výroby formalínových roztokov z plynnej zmesi po oxidačnej dehydrogenácii metanolu vzduchom na striebornom katalyzátore pri zvýšených teplotách.

Výroba formaldehydu z metanolu na striebornom katalyzátore je v priemysle známa a bohato využívaná.

Okrem hlavných a žiadaných reakcií tj. oxidácie metanolu na formaldehyd a dehydrogenácie metanolu na formaldehyd, prebieha aj celý rad vedľajších reakcií, ktorými vzniká kyselina mravčia, oxid uhličitý, oxid uhoľnatý, ktoré znižujú selektivitu procesu a výťažky.

Hlavné reakcie možno popísať nasledovnými rovnicami:

$CH_3OH \longrightarrow HCOH + H_2$ $\quad \Delta H = + 83\ kJmól^{-1}$

$CH_3OH + 1/2\ O_2 \rightarrow HCOH + H_2O$ $\quad \Delta H = -159,1\ kJmól^{-1}$

$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$ $\quad \Delta H = -242,8\ kJmól^{-1}$

Keďže výsledné tepelné zafarbenie reakcií je silno exotermické, je nevyhnuté z hľadiska zníženia priebehu vedľajších reakcií rýchle schladenie reakčných splodín pod teplotu 300 °C na čo najkratšej vzdialenosti. Tohto poznatku sa využíva pri konštrukcii reaktorov, v ktorých sa reakčné teplo najčastejšie využíva na výrobu pary alebo na oddestilovanie nezreagovaného metanolu v zapojení reaktora s varákom rektifikačnej kolóny.

Za reaktorom majú plyny teplotu 90 až 150 °C, čo závisí od konštrukcie a spôsobu zapojenia reakčného systému. Ďalšie ochladzovanie reakčných plynov prebieha v kondenzačno absorpčných systémoch, pričom časť tepla možno ešte využiť na predohrev metanolu. Zvyšok sa odvádza chladiacou vodou. Odplyny o teplote približne 10 až -20 °C sú vyfukované do atmosféry.

Pri konštrukcii kondenzačno-absorpčných systémov a voľbe prevádzkovo-technologických parametrov sa musia rešpektovať predovšetkým dve základné charakteristické vlastnosti formaldehydu, a to jeho reakcie s vodou na metylénglykol až do rovnováhy, závislej od podmienok a polymerizačná schopnosť molekúl formaldehydu v prvej fáze na oligomery formaldehydu a za vhodných podmienok (predovšetkým znížená teplota a vysoká koncentrácia formaldehydu) až na paraformaldehyd.

Nemenej dôležitým parametrom je tiež únik formaldehydu z absorpčného systému, a to najmä z hľadiska ekologického a mernej spotreby metanolu. Najčastejšie sa znižovanie teploty odplynov a tým aj úniku formaldehydu dosahuje použitím strojne chladenej vody na absorpciu, ale aj na chladenie koncových absorpčných stupňov. Tento spôsob však predražuje výrobu formalínu (zvýšená spotreba energií) a znižuje jeho konkurencie schopnosť.

Z uvedených dôvodov sa častejšie používa spôsob, kde je ako skrápacím médiom voda, ktorá sa ochladzuje na teplotu približne 5 až 10 °C, napr. výparným teplom metanolu a privádza sa na posledný stupeň protiprúdneho absorpčného systému, aby sa dosiahol čo najvyšší koncentračný spád a tým čo najvyššia účinnosť absorpcie.

Zvýšenie intenzity absorpcie formaldehydu vodou a vodnými roztokmi formaldehydu popísané v čs. AO 181 239 sa dosiahne výhodnejšou konštrukciou absorpčného systému, v ktorom sa požadovaného efektu dosiahne vytváraním tzv. penového režimu v absorpčném systéme. Spôsob však vyžaduje náročnú zmenu strojnotechnol. zariadenia.

Známy je tiež spôsob zníženia obsahu formaldehydu v odplynoch napr. podľa jap. pat. č. 7 545 767, kde odplyny obsahujúce 520 ppm formaldehydu prechádzajú cez vežu, ktorá je skrápaná 5%-ným roztokom hydrogenuhličitanu amonného pri teplote 18 °C a pH 5 až 7. Po prechode cez kolónu obsah formaldehydu klesá na 3,2 ppm. Hlavnou nevýhodou postupu je skutočnosť, že sa získavajú nízkokoncentrované roztoky, veľmi náročné na energiu potrebnú na zakoncentrovanie. Z hľadiska kvalitatívnych parametrov pripravených formalínových roztokov má však rozhodujúci

vplyv použité skrápacie médium v procese absorpcie. Najčastejšie používanými priemyselnými a studničnými vodami sa do produktu zanáša kal a nežiadúce soli najmä vápnika a horčíka vo forme prechodnej resp. trvalej tvrdosti týchto vôd, čo tiež spôsobuje nežiadúce nánosy na teplovýmenných plochách.

Takto pripravené formalínové roztoky majú v ďalších, a to najmä v špeciálnych syntézách a aplikáciach obmedzené použitie. Ak sa použije ochladený parný kondenzát, ako skrápacie médium, ktorý tieto negatívne vlastnosti nemá, zvyšuje sa zase ekonomická náročnosť výroby formalínových roztokov, čo je nevýhodné.

Značnú časť uvádzaných nevýhod možno eliminovať postupom podľa tohto vynálezu.

Spôsob podľa vynálezu je charakteristický tým, že v procese prípravy vodných formalínových roztokov z plynnej zmesi po oxidačnej dehydrogenácii metanolu vzduchom sa ako skrápacie médium v procese absorpcie formaldehydu použijú štiavne kondenzáty z odparovania vodných roztokov hexametyléntetramínu. Tieto štiavne kondenzáty možno tiež využiť ako zložku skrápacieho média.

Vzhľadom na skutočnosť, že štiavne kondenzáty obsahujú aj voľný amoniak, je výhodné z takto pripravených formalínových roztokov syntetizovať hexametyléntetramín, čím sa účinok postupu podľa vynálezu zvýrazní.

Výhodou postupu podľa vynálezu je zníženie exhalovaného množstva formaldehydu v odplynoch z výroby formalínu, zníženie mernej spotreby vstupných surovín pri výrobe hexametyléntetramínu resp. jeho strát v odpadných vodách, ekonomicky výhodnejšia produkcia formalínových roztokov bez zákalov spôsobených vodnými kalmi a bez nežiadúcich solí, najmä vápnika a horčíka, ako aj zníženie znečisťovania odpadných vôd.

Bližšie dokumentujú výhody podľa postupu nasledujúce príklady:

P r í k l a d 1

Vedením vzducho-metanolovej zmesi cez reaktor s katalyzátorom kryštalickým striebrom, pri teplote 610 °C o zložení:

2 982,3 kg/hod. dusík
905,9 kg/hod. kyslík
4 491,9 kg/hod. metanol
121,2 kg/hod. voda
30,0 kg/hod. formaldehyd

sa neúplnou premenou metanolu získá za reaktorom zmes o zložení:

2 982,3 kg/hod. dusík
11,2 kg/hod. kyslík
2 027,2 kg/hod. metanol
1 038,6 kg/hod. voda
2 120,1 kg/hod. formaldehyd
59,4 kg/hod. vodík
12,3 kg/hod. oxid uhoľnatý
224,4 kg/hod. oxid uhličitý

Kondenzačno-absorpčný systém, do ktorého táto zmes vstupuje je skrápaný 2 649,2 kg/hod. studničnej vody, pričom sa získa tzv. surový formalín v množstve 7 747,6 kg/hod. o zložení: 25,7 % hmot. metanolu, 27,4 % hmot. formaldehydu a zvyšok tvorí voda, z ktorého sa po oddelení metanolu rektifikáciou získa vodný roztok fomaldehydu v množstve 5 636,7 kg/h s obsahom 37 % hmot. formaldehy a 0,9 % hmot. metanolu. Odplyn z absorpčného systému obsahuje okrem dusíka, vodíka, kyslíka, oxidu uhličitého a oxidu uhoľnatého aj 2,1 kg/h formaldehydu a 32,4 kg/hod. metanolu, ako škodlivín.

Z uvedeného množstva formalínu kondenzačnou reakciou so 756 kg amoniaku možno získať 1 483 kg hexametyléntetramínu.

P r í k l a d 2

V procese odparovania vodných roztokov hexametyléntetramínu vzniká 1,7 kg štiavnych kondenzátov/kg kryštalického hexametyléntetramínu, ktoré majú tzv. chemickú spotrebu kyslíka 19 kg O_2/m^3 roztoku, pričom obsah voľného amoniaku je 1,4 kg NH_3/m^3 roztoku a obsah hexametyléntetramínu 5,1 kg HMT/m^3 roztoku. Tento odpadný prúd štiavnych kondenzátov sa vedie na čistiareň odpadných vôd, kde sa biologický roztok čistí s nákladmi 1,40 Kčs/kg chemicky viazaného kyslíka.

P r í k l a d 3

Za podmienok uvedených v príklade 1 získaná reakčná zmes vstupuje do kondenzačno-absorpčného systému, pričom ako skrápacie médium sa použije 2 649,2 kg/h štiavnych kondenzátov z odparovania vodných roztokov HMT, charakterizovaných v príklade 2. Po odrektifikovaní metanolu sa získa 5 636,7 kg/h vodného roztoku formalínu o koncentrácii 37 % hmot. formaldehydu a 0,9 % hmot. metanolu. Z tohto množstva možno pripraviť, vzhľadom na zloženie štiavnych kondenzátov, kondenzáciou so 756 kg amoniaku, 1 494 kg hexametyltetramínu. V odplyne z absoprčného systému sa obsah formaldehydu znížil na 20 % hmot. obsahu formaldehydu uvádzaného v príklade 1.

Postupom podľa príkladu 3 sa zníži únik formaldehydu v odplynoch, odbúrajú sa náklady na skrápacie médium pre časť výroby formalínu, štiavne kondenzáty z odparovania vodných roztokov hexametyléntetramínu nezaťažujú čistiareň odpadných vôd a tým sa znížia náklady na čistenie odpadných vôd, a rexyklom amoniaku a hexametyléntetramínu cez formalín do výroby hexametyléntetramínu sa zníži merná spotreba surovín v tejto výrobni resp. znížia sa ich straty.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy formalínových roztokov z plynnej zmesi po oxidačnej dehydrogenácii metanolu vzduchom pri teplote 550 až 700 °C, prípadne v prítomnosti vodnej pary na striebornom katalyzátore vyznačujúci sa tým, že v procese absorpcie tejto zmesi sa ako skrápacie médium a/alebo ako jeho zložka použijú štiavne kondenzáty z odparovania vodných roztokov hexametyléntetramínu.

Severografia, n. p., MOST Cena 2,40 Kčs