



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

261074
(11) (B1)

{51} Int. Cl.⁴
C 07 C 47/06

{22} Prihlášené 15 12 86
{21} (PV 9330-86.Q)

{40} Zverejnené 15 06 88

{45} Vydané 15 05 89

{75}
Autor vynálezu

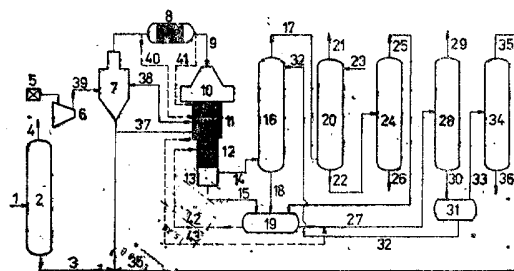
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, POLIEVKA MILAN ing. CSc., JUREČEK LUDOVÍT ing.,
PRIEVIDZA, UHLÁR LADISLAV ing., DIVIACKA NOVÁ VES,
KRAUS MILOŠ ing. DrSc., SETÍNEK KAREL ing. CSc., PRAHA,
KÁRA PETER ing., HRADEC KRÁLOVÉ, TIHELKA JIŘÍ ing., PARDUBICE

{54} Zariadenie na výrobu acetaldehydu

1

Zariadenie na výrobu acetaldehydu parciálnou oxidáciou a/alebo autotermickou dehydrogenáciou etanolu na striebornom katalyzátore pozostáva zo sýtiča, reaktora, kolón, kondenzátorov, výmenníkov tepla, čerpadiel, dúchadla, potrubí, armatúr, zásobníkov, medzizásobníkov, prípadne filtra vzduchu a pomocných zariadení, vrátane meracej a regulačnej techniky. Bezprostredne na reaktor sú napojené výmenníky tepla, následne delič fáz a deliaca rada, pozostávajúca z dvoch absorpčných kolón, vyvarovavacou kolónou, rektifikačnými kolónami. Využíva sa tiež časť zariadenia endotermickej dehydrogenácie etanolu.

2



Vynález sa týka zariadenia na výrobu acetaldehydu parciálnou oxidáciou a/alebo autotermickou dehydrogenáciou etanolu na striebornom katalyzátore, pričom vhodnými komponentmi zariadenia sú tiež aparáty z alotermickej dehydrogenácie etanolu.

Je známe (Denisov E. T., Mickevič I. N., Agabekov V. E.: Mechanizm židkofaznogo okislenija kislorodsoderžaščich soedinenij, Izdatelstvo „Nauka i tehnika“, Minsk 1975), že exotermná oxidácia (169,7 až 203,5 kJ/mol) etanolu môže byť úplne alebo čiastočne kompenzovaná endotermnou (−82,5 kJ/mol) dehydrogenáciou. Na reguláciu teploty sa navrhlo vonkajšie chladenie trubiek obsahujúcich katalyzujúce sieťky (švedsky pat. 171 059 a USA pat. 3 106 581), alebo používanie takého pomeru vzduchu k etanolu, aby sa exotermné a endotermné reakcie práve vyrovnali (Faith W. L., Keyes B. D., Clark R. L.: Industrial Chemicals, str. 1, J. Wiley, New York 1950, 2. vyd. 1957; McKetta J. J.: Encyclopedia of Chemical Processing and Design, zv. 1, str. 114, Dekker, New York 1976). Avšak aspoň sčasti je nevyhnutné teplo endotermickej reakcie kompenzovať exotermickou reakciou, ale zvýšne teplo je zapotreby racionálne ďalej využiť na predohrev suroviny a na krytie aspoň časti energetických nárokov deliacej rady procesu výroby acetaldehydu.

Známe je (čs. autorské osvedčenie číslo 214 341) síce zariadenie na výrobu acetaldehydu parciálnou oxidáciou a/alebo dehydrogenáciou etanolu využívajúce v značnej miere pôvodné zariadenie na výrobu formalínu, avšak nezabezpečuje využitie definovaných zariadení, napr. endotermickej dehydrogenácie etanolu na acetaldehyd. Žiada si tiež zvýšiť účinnosť deliacej rady.

Avšak podľa tohto vynálezu zariadenie na výrobu acetaldehydu parciálnou oxidáciou a/alebo autotermickou dehydrogenáciou etanolu na striebornom katalyzátore pri teplote 340 až 640 °C. pozostávajúce zo sýtiča, reaktora, absorpčných destilačných kolón, kondenzátorov, výmenníkov tepla, čerpadiel, potrubí, armatúr, zásobníkov, medzizásobníkov a pomocných zariadení vrátane meracej a regulačnej techniky pozostáva z filtra vzduchu 5, turbodúchadla 6, z bezprostredne na reaktor 10 napojených výmenníkov tepla 11, 12, následného deliča fáz 13 a deliacej rady reakčného produktu tvorenej etanolovou absorpčnou kolónou 16, vodnou absorpčnou kolónou 20, vyvarovacou kolónou 24, acetaldehydovou rektifikačnou kolónou 28 a etanolovou rektifikačnou kolónou 34, ako aj etanolovou rektifikačnou kolónou 2 čerstvého etanolu a prípadne aj recirkulovaného, zásobníka suroviny, medziproduktov, zásobníkov hlavného a vedľajších produktov.

Výhodou zariadenia podľa tohto vynálezu je prevádzková spoľahlivosť, optimálna nádvážnosť jednotlivých aparátov, umožňujúca racionálne využitie reakčného tepla a vy-

sokú účinnosť delenia komponentov, tým tiež vysokú čistotu acetaldehydu ako hlavného produktu a dobrú kvalitu dietyléteru i zriadenej kyseliny octovej ako cenných vedľajších produktov. Umožňuje využiť časť zariadení z výroby acetaldehydu endotermickou dehydrogenáciou etanolu, ako rektifikačných 2, 28, 34 a absorpčných 20, 24 kolón i časti zásobníkov 19, 31.

Zariadenie na výrobu acetaldehydu podľa tohto vynálezu, ktorého principiálna schéma je znázornená na obrázku, je zhotovené z nehrdzavejúcej ocele, medi a jej zliatin, resp. z hliníka a jeho zliatin, pozostáva z kľúčových zariadení a aparátov, ako filtra vzduchu 5, turbodúchadla 6, rektifikačnej kolóny technického etanolu 2, sýtiča 7, reaktora 10 s následným kvenčovaním hlavne vo výmenníku tepla 11, 12, dediča fáz 13, etanolovej absorpčnej kolóny 16 skrápanej vodným roztokom etanolu, vodnej absorpčnej kolóny 20, vyvarovacej kolóny 24, zmiešavacieho zásobníka 19 a medzizásobníka 31, acetaldehydovej 28 a etanolovej rektifikačnej kolóny 34, turbodúchadla vzduchu 6, zásobníka produktu a zásobníkov medziproduktov.

Funkcia týchto a ďalších aparátov zariadenia ako aj ďalšie výhody sú zrejmé tiež z obrázku a príkladu.

Príklad

Syntetický etanol o zložení (v % hmot.): 88 % etanolu, 1,8 % dietyléteru, 10 % vody, sa prúdom 1 vedie do rektifikačnej kolóny 2 s účinnosťou 30 skutočných patier, kde sa za atmosférického tlaku (101,3 kPa) a reflexnom pomere 2 : 1 rektifikuje. Na päťte kolóny sa získava roztok obsahujúci 90 % hmot. etanolu a 10 % hmot. vody, ktorý sa vedie prúdom 3 do prúdu regenerovaného etanolu 35, ktorý sa prúdmi 37 a 38 vedie cez výmenník tepla 11, užívajúci tiež reakčné teplo z reakčných spločin produktov vychádzajúcich z reaktora 10. Na hlave kolóny 2 sa získava koncentrovaný dietyléter, ktorý sa prípadne ďalej vedie na výrobu čistého dietyléteru prúdom 4.

Etanol zbavený dietyléteru sa prúdom 3 v množstve 1,14 hmot. častí spoločne s recirkulovaným prúdom 35 v množstve 1,13 hmot. častí o zložení (v % hmot.): etanol = 90,0 %, voda = 9,99 %, acetaldehyd = 0,009 %, dávkuje cez výmenník tepla 11 do sýtiča 7, kde sa súčasne pomocou turbodúchadla 6 prúdom 39 privádza predčistený vzduch vo filtračnom zariadení 5. Mólový pomer etanol/vzduch = 1 : 1. V sýtiči 7 dochádza k odpareniu kvapalného podielu. Zmes pár etanolu, vody a vzduchu sa prúdom 9 po predohriatí na 140 °C vo výmenníku 8 vedie do reaktora 10, v ktorom je uložený katalyzátor — elektrolytické kryštallické striebro o zrnení 0,4 až 2 mm, uložené podľa veľkosti zrnenia na medenej sieťke.

Zaťaženie katalyzátora determinované časovou konštantou

$$\frac{W}{F} = 1,9 \cdot 10^3 \text{ kg}_{\text{kat}} \text{ h mol}^{-1}$$

tak, že kontaktný čas je 0,05 s.

Reakčná teplota vo vrstve katalyzátora je $450^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ a tlak 120 kPa. Konverzia etanolu na jeden priechod reaktorom je 50 proc.; selektivita premien etanolu na acetaldehyd je 95 %. Vedľajšie produkty tvoria kyselina octová, dietylacetál, oxid uhličitý, metán a oxid uhoľnatý.

Reakčné splodiny po výstupe z katalytickej vrstvy o zložení (v % hmot.): acetaldehyd = 26,1 %, etanol = 28,7 %, voda = 15,3 %, kyselina octová = 1,1 %, oxid uhličitý = 0,5 %, metán = 0,25 %, dusík = 27,7 % a vodík = 0,3 % s teplotou 450°C sa rýchlo schladzujú vo výmenníku tepla 11 odparovaním vodného roztoku etanolu cirkulujúceho cez sýtič a chladiacou vodou vo výmenníku 12, pričom okolo 50 % vyššievrúceho podielu (etanol, acetaldehyd, voda, kyselina octová) skondenzuje. Ešte lepšie využitie reakčného tepla sa dosiahne rozdelením výmenníkov tepla 11 a 12 na dve časti, z ktorých horná časť výmenníka 11 sa použije na predohrev pár vstupujúcich do reaktora — vstup prúd 40 a výstup — prúd 41. Horná časť výmenníka 12 sa môže využiť na predohrev nástreku na acetaldehydovú kolónu 28 — vstup kvapaliny prúdom 42, výstup kvapaliny prúdom 43. V odlučovači, resp. v deliči fáz 13 sa kondenzovaný podiel — prúd 15 oddelí od plynného podielu — prúd 14. Plynný podiel v množstve 2,18 hmot. častí o zložení (v % hmot.) 34,45 % acetaldehydu, 15,0 % etanolu, 4,3 proc. vody, 0,1 % kyseliny octovej, 0,77 % oxidu uhličitého, 0,38 % metánu, 44,5 % dusíka a 0,5 % vodíka sa vedie do etanolovej absorpčnej kolóny 16 skrápanej vodným etanolom o teplote 5°C , privádzaným prúdom 32 v množstve 1,42 hmot. častí. V etanolovej absorpčnej kolóne 16 o účinnosti 20 teoretických stupňov (patier), vybavenej dvoma chladiacimi okruhmi, chladenými chladným kondenzátom, v ktorých sa dosahuje teplota kvapaliny 8°C , dochádza k absorpcii podstatnej časti acetaldehydu a vyššievrúceho podielu. Plynný podiel z etanolovej absorpčnej kolóny odvádzaný prúdom 17 sa zbavuje zvyšku acetaldehydu a etanolu vo vodnej absorpčnej kolóne 20, skrápanej chladeným kondenzátom s teplotou 5°C , privádzaným prúdom 23 v množstve 0,67 hmot. častí. Vodná absorpčná kolóna 20 je

náplňová, s výškou náplne 3 900 mm. „Odplyn“ z tejto kolóny v množstve 0,95 hmot. častí a o zložení (v % hmot.) 0,009 % acetaldehydu, 0,77 % vody, 1,76 % metánu, 0,88 % oxidu uhličitého, 95,4 % dusíka a 1,14 % vodíka sa vypúšťa do atmosféry, alebo sa vedie na poľný horák — prúd 21. Kvapalina z vodnej absorpčnej kolóny 20 sa prúdom 22 v množstve 0,71 hmot. častí vedie na oddestilovanie acetaldehydu a etanolu vo vyvarovacej kolóne 24 za atmosférického tlaku s počtom skutočných patier 18, refluxnom pomere 4 : 1. Z nej sa prúdom 25 odvádza acetaldehyd s etanolom a prúdom 26 v množstve 0,66 hmot. častí vodný podiel o zložení (% hmot.): 99,98 % vody, 0,003 proc. etanolu a 0,01 % kyseliny octovej.

Kvapalný podiel z kondenzátorov — výmenníkov tepla 11 a 12 za reaktorom odvádzaný prúdom 15, kvapalný podiel z etanolovej absorpčnej kolóny 16 zasa prúdom 18 a destilát z vyvarovacej kolóny 24 prúdom 25, sa po zmiešaní v zásobníku 19 nastrekuje prúdom 27 v množstve 4,0 hmot. častí pozostávajúceho z 23,1 % hmot. acetaldehydu, 48,0 % hmot. etanolu, 25,3 % hmot. vody a 1,8 % hmot. kyseliny octovej do acetaldehydovej rektifikačnej kolóny 28. Táto kolóna 28 má účinnosť 52 skutočných klobúčikov patier, refluxný pomer 2 : 1 a tlak na hlave rektifikačnej kolóny je 202,6 kPa. Za týchto podmienok sa získa na hlave rektifikačnej kolóny 28 čistý acetaldehyd (acetaldehyd = 99,78 %, etanol = 0,03 % a voda = 0,16 %), ktorý sa odvádza v množstve 1,0 hmot. častí prúdom 29. Na päte kolóny 28 sa získava vodný roztok etanolu (etanol = 63,93 % hmot. : voda 33,63 %, acetaldehyd = 0,007 % a kyselina octová = 2,43 % hmot.), ktorý sa odvádza prúdom 30 v množstve 3,0 hmot. častí vedie do medziasobníka 31. Časť tohto roztoku sa použije na skrápanie etanolovej absorpčnej kolóny 16 prúdom 32, a druhá časť prúdom 33 sa v množstve 1,59 hmot. častí nastrekuje na etanolovú rektifikačnú kolónu 34 s počtom skutočných patier 48, pracujúcu pri refluxnom pomere 2 : 1 a tlaku 101,3 kPa. Na hlave kolóny 34 sa získava koncentrovaný etanol, ktorý sa prúdom 35 recirkuluje do reakčnej časti. Na päte etanolovej rektifikačnej kolóny 34 sa získava prakticky vodný roztok kyseliny octovej s malým množstvom vyššievrúceho podielu (voda = 91,4 %, kyselina octová = 8,38 %, etanol = 0,19 %) v množstve 0,48 hmot. častí — prúdom 36. Tento sa môže využiť ako taký alebo viesť na izoláciu kyseliny octovej.

PREDMET VYNÁLEZU

Zariadenie na výrobu acetaldehydu parciálnou oxidáciou a/alebo autotermickou dehydrogenáciou etanolu na striebornom katalyzátore pri teplote 340 až 640 °C, pozostávajúce zo sýtiča, reaktora, absorpčných a destilačných kolón, kondenzátorov, výmenníka tepla, čerpadiel, potrubí, armatúr, zásobníkov, medzizásobníkov a pomocných zariadení vrátane meracej a regulačnej techniky, vyznačené tým, že pozostáva z filtra vzduchu (5), turbodúchadla (6), z bezprostredne na reaktor (10) napojených výmen-

níkov tepla (11, 12), následného deliča fáz (13) a deliacej rady reakčného produktu tvorenej etanolovou absorpčnou kolónou (16), vodnou absorpčnou kolónou (20), vyvarovacou kolónou (24), acetaldehydovou rektifikačnou kolónou (28) a etanolovou rektifikačnou kolónou (34), ako aj rektifikačnou kolónou (2) čerstvého etanolu a prípadne aj recirkulovaného, zásobníka suroviny, medziproduktov, zásobníkov hlavného a vedľajších produktov.

1 list výkresov

