

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

245087
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 47/04



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlásené 21 01 85
(21) (PV 406-85)

(40) Zverejnené 16 10 85

(45) Vydané 15 12 87

[75]

Autor vynálezu

OLEÁRNIK MIROSLAV, MICHALOVCE; MIŠKOC ANTON ing., HUMENNÉ;
BUTKOVSKÝ LUDOVÍT; OLEJNÍK VINCENT ing.; JUHÁS STANISLAV ing.,
STRÁŽSKE

(54) Spôsob separácie formaldehydu z reakčných plynov

1

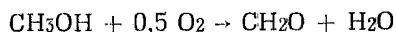
2

Riešenie sa týka separácie formaldehydu z reakčných plynov oxidačnej dehydrogenácie metanolu na striebornom katalyzátore so zvýšeným využitím kondenzačného tepla reakčných splodín v stupni kondenzácie, na vyparovanie metanolu do procesu. Uvedený účel sa dosiahne tým, že roztok do stupňa rektifikačného oddeľovania sa odoberá na výstupe z kondenzátora, pričom pomer oddeľovaného stupňa vedeného roztoku ku roztoku v stupni kondenzácie cirkulovanému je od 0,25 do 4.

Vynález rieši spôsob separácie formaldehydu z reakčných plynov oxidačnej dehydrogenácie metanolu na striebornom katalyzátore.

Formaldehyd je možno vyrábať redukciou oxidov uhlíka vodíkom, oxidáciou metanolu alebo vyšších uhľovodíkov, alebo z metanolu. Z prehľadu svetovej produkcie formaldehydu vyplýva, že v súčasnosti sa formaldehyd vyrába v prevládajúcej miere z metanolu. Uskutočňuje sa oxidačnou dehydrogenáciou plynom obsahujúcim kyslík v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch, prednostne na striebre, alebo oxidáciou plynom obsahujúcim kyslík v plynnej fáze na oxidových katalyzátoroch, prednostne na oxidoch molybdénu a železa.

Pri postupe výroby formaldehydu z metanolu používajúcim oxidový katalyzátor [ČSSR pat. 182 449, ZSSR pat. 408 504, NSR pat. 2 442 311, NSR pat. 2 450 931, NSR pat. 2 608 823] uskutočňovanom pri teplote 530 až 650 K prebieha v hlavnej miere oxidačná reakcia:

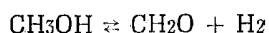


$$\Delta H = -156,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

Z reakčných plynov sa absorpciou do vody vypiera formaldehyd, pričom vznikne roztok formaldehydu s malým množstvom metanolu. Reakčné teplo sa využíva pre výrobu pary, pričom výmena tepla sa uskutočňuje vo vrstve katalyzátora.

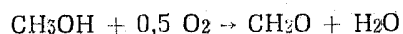
Postup výroby formaldehydu z metanolu používajúcim strieborný katalyzátor sa môže uskutočňovať v jednom stupni [German pat. 228 687], alebo v dvoch stupňoch (U. S. pat. 2 462 413, U. S. pat. 3 959 383, U. S. pat. 4 076 754)

Používa sa strieborný katalyzátor v rôznych formách a rôzneho zloženia. Okrem striebornej sieťky sa používa striebro na nosiči [ČSSR pat. 167 763, ZSSR pat. 175 043], hubovité striebro [Jap. pat. 56 6720], zliatiny striebra [ZSSR pat. 358 310] a najmä kryštalické striebro [G. B. pat. 1 337 783, NSR pat. 1 905 563, NSR pat. 1 231 229, NSR pat. 2 201 434, ČSSR pat. 219 193]. Katalyzátor môže byť uložený v kontaktnom koši [NSR pat. 2 137 938, NSR pat. 2 545 104, U. S. pat. 2 745 722] alebo na kovovej podložke priamo na trubkovnici výmenníka tepla [NSR pat. 1 642 955, ČSSR pat. 225 301, ČSSR pat. 227 155]. Premena metanolu na formaldehyd sa uskutočňuje pri teplote 820 až 970 K a prebiehajú vedľa seba v hlavnej miere reakcie dehydrogenácie metanolu:



$$\Delta H = 85,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

a reakcia oxidácie metanolu:



$$\Delta H = -156,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

Výmena tepla sa uskutočňuje za vrstvou katalyzátora.

Kombinovaný výrobný postup používa v prvom reaktore strieborný katalyzátor a v druhom reaktore oxidový katalyzátor. [U. S. pat. 2 519 788, U. S. pat. 3 987 107].

Výrobný postup používajúci strieborný katalyzátor je vo všeobecnosti uskutočňovaný vedením zmesi metanol — plyn obsahujúci kyslík, prípadne zmesi metanol — voda — plyn, obsahujúci kyslík, vyhriatej na teplote 360 — 390 K, cez vyhriatu nepohyblivú vrstvu katalyzátora pri teplote 820 — 970 K a pri tlaku 50 — 200 kPa. Autotermnosť procesu pri požadovanej teplote sa dosahuje reguláciou pomeru metanolu kyslíka a inertných zložiek. Konvertovaný plyn sa ochladzuje za katalytickým lôžkom. Z ochladeného konvertovaného plynu sa absorpčne vypiera formaldehyd vodou za súčasnej kondenzácie reakčnej vody a nezreagovaného metanolu. Získava vodný roztok formaldehydu s obsahom metanolu, ktorý v závislosti od množstva ostáva v produkte alebo sa destilačne oddeľuje a recykluje do procesu.

Chladienie konvertovaného plynu sa uskutočňuje bezprostredne za katalytickým lôžkom priamo vodou alebo roztokom získaným v absorpčnom systéme [NSR pat. č. 2 011 676, ČSSR pat. 184 646], alebo nepriamo vodou za účelom výroby pary [ZSSR pat. č. 946 640, G. B. pat. 1 567 921, NSR pat. 2 002 789, NSR pat. 2 546 104], tiež vyparovaným do procesu vedeným metanolom [ČSSR pat. 184 646, ZSSR pat. 536 158], prípadne hotovým produktom s využitím tepla pre oddestilovanie metanolu z roztoku získaného absorpciou. Takto ochladený plyn sa vedie buď priamo do absorpcie, alebo sa dochladzuje v kondenzátore za účelom kondenzácie časti skondenzovateľných zložiek. Dochladzovanie sa uskutočňuje priamo produktom a nepriamo vodou bez využitia kondenzačného tepla alebo priamo roztokom získaným v absorpcii a nepriamo kvapalinou obsahujúcou metanol, jej cirkuláciou medzi sýtiacim zariadením a kondenzátorom, s využitím kondenzačného tepla na prípravu zmesi do reakcie. Absorpčným systémom môže byť jeden aparát [ČSSR pat. 181 239, RSR pat. 65 503] alebo viac aparátov [U. S. pat. 3 174 911, U. S. pat. 3 606 732, G. B. pat. 970 855].

Známy postup výroby formaldehydu s neúplnou premenou metanolu používa zmes metanol — plyn obsahujúci kyslík, kde je prebytok metanolu za účelom udržania procesu v autotermnom režime. Zmes sa pripravuje v sýtiacom zariadení, kde sa privádza vzduch, čerstvý metanol a recyklo-

vaný metanol. Kvapalina vyparovaná do vzduchu sa ohrieva jej cirkuláciou medzi sýtiacim zariadením a kondenzátorom. Na požadovanú teplotu sa v sýtiacom zariadení dohrieva nepriamo vodnou parou. Vzniknutá zmes sa prehrieva na teplotu 360–390 K a vedie na katalytické lôžko z kryštalického striebra o teplote 820 – 920 K. Rýchle nepriame ochladenie konvertovaného plynu za katalytickým lôžkom zabráňuje priebehu vedľajších reakcií. Uskutočňuje sa vodným roztokom formaldehydu z rektifikačnej kolóny s využitím tepla pre rektifikačné oddelenie nezreagovaného metanolu od produktu a recykláciu metanolu do procesu. Na teplotu 360 – 390 K ochladené reakčné plyny sa vedú do kondenzátora nepriamo ochladzovaného cirkuláciou metanolu zo sýtiaceho zariadenia. Ochladené plyny spolu so skondenzovanou kvapalinou sa vedú do absorbéra, kde sa z plynov vodou a chladením vypiera formaldehyd a metanol. Absorpcia sa uskutočňuje v troch stupňoch, pričom v smere prúdenia plynu v prvých dvoch stupňoch cirkuluje roztok a tretí sa skrúpa čerstvou vodou. Inertné plyny odchádzajúce z absorbéra opúšťajú proces alebo sa môžu ďalej spracovať.

Roztok získaný v absorpcii sa vedie do rektifikačnej kolóny na oddelenie metanolu od produktu. Na rektifikačné oddelenie metanolu, ktorý sa do procesu recykluje, od produktu sa využíva merané teplo ochladenia reakčných plynov bezprostredne za katalyzátorom, a to cirkuláciou roztoku medzi reaktorom a rektifikačnou kolónou. Ostatná potrebná energia sa do rektifikácie dodáva nepriamo pomocou vodnej pary.

V závislosti od druhu a polohy čerpadla plynu sa proces uskutočňuje tlakovým alebo vákuovým spôsobom. V závislosti od tlaku je významný rozdiel v teplotách v sýtiacom zariadení a teda aj v kondenzátore a od toho je závislé aj využitie kondenzačného tepla skondenzovateľných zložiek. Pri vákuovom procese je teplota vyparovanej kvapaliny v sýtiacom zariadení nižšia a účinnosť kondenzácie kvapalných zložiek z reakčného plynu je lepšia, čomu zodpovedá lepšie využitie kondenzačného tepla v stupni prípravy plynnej zmesi do reakcie.

V zlepšenom spôsobe výroby formaldehydu sa v stupni kondenzácie pridáva k reakčným plynom roztok získaný v absorpcii. Skondenzovaný produkt spolu s pridávaným roztokom sa vedie s plynmi do absorpcie. V absorpcii vzniknutý medziprodukt sa vedie do rektifikácie na oddelenie metanolu od produktu. Nevýhodou toho, hoci zlepšeného spôsobu, je že skondenzovaná kvapalná fáza získaná v kondenzátore, vedená do stupňa absorpcie nepriaznivo ovplyvňuje zloženie roztoku v absorpcii svojím vyšším obsahom formaldehydu a svojím tepelným obsahom.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob separácie formaldehydu z reakčných plynov

oxidačnej dehydrogenácie metanolu na striebornom katalyzátore s využívaním kondenzačného tepla na prípravu plynnej zmesi do reakcie, vykondenzovanej kvapalnej fázy v kondenzátore s cirkulačným kontaktovaním plynnej reakčnej zmesi v stupni kondenzácie roztokom získaným v stupni absorpcie formaldehydu. Vyznačuje sa tým, že roztok do stupňa rektifikačného oddeľovania nezreagovaného metanolu od produktu sa odoberá zo stupňa kondenzácie, pričom pomer odoberaného do reakčného stupňa vedeného roztoku ku roztoku v stupni kondenzácie cirkulovanému je od 0,25 do 4.

Výhodou postupu podľa tohoto vynálezu je zvýšené množstvo skondenzovaného formaldehydu, vody a metanolu v stupni kondenzácie.

Tomu úmerne sa zvýši množstvo tepla z kondenzátora odvedeného do stupňa sýtenia na prípravu plynnej zmesi do reakcie. Výsledkom je zníženie množstva energie dodávanej do procesu v stupni sýtenia. To má za následok aj zlepšenie činnosti stupňa absorpcie, čo sa prejaví na mernej spotrebe metanolu a umožní sa výroba koncentrovanejšieho roztoku formaldehydu bez zvýšenia škodlivých emisií, ako to vyplynie z nasledovných príkladov.

Príklad 1 (porovnávací)

Na výrobu 1 kg formaldehydu sa do sýtiaceho zariadenia privádza 1,83 kg vzduchu a 2,16 kg čerstvého a rektifikovaného metanolu. Na vyparovanie metanolu do vzduchu sa získava 1,74 MJ cirkuláciou metanolu cez kondenzátor a 0,67 MJ sa musí dodať nepriamo vodnou parou. Takto vzniknutá zmes sa vedie cez katalytické lôžko z kryštalického striebra o teplote 863 K. Ku reakčnej zmesi ochladenej v reaktore sa na vstupe do kondenzátora pridáva 5,7 kg roztoku získaného v absorbéri. Plyny a skondenzovaná kvapalina sa vedú do absorbéra, kde sa protiprúdne pridáva 1,25 kg vody. Zo získaného roztoku sa 5,7 kg vedie do kondenzátora a 3,68 kg sa vedie do rektifikačnej kolóny, kde sa oddelí 0,98 kg metanolu, ktorý sa recykluje do procesu a získka sa cca 2,7 kg vodného roztoku formaldehydu o koncentrácii 37 % hmot. Priemerná spotreba metanolu činí 0,442 kg na kilogram uvedeného roztoku.

Príklad 2

Na výrobu 1 kg formaldehydu sa do sýtiaceho zariadenia privádza 1,83 kg vzduchu a 2,16 kg čerstvého a recyklovaného metanolu. Na vyparovanie metanolu do vzduchu sa získava 2 MJ cirkuláciou metanolu cez kondenzátor a 0,41 MJ sa musí dodať nepriamo vodnou parou. Takto vzniknutá zmes sa vedie cez katalytické lôžko

z kryštalického striebra o teplote 863 K. Ku reakčnej zmesi ochladenej v reaktore sa na vstupe do kondenzátora pridáva 5,7 kg roztoku získaného v absorbéri. Z roztoku odchádzajúceho z kondenzátora sa odoberá 3,68 kg a vedie do rektifikačnej kolóny. Zvyšná časť roztoku spolu s plynmi sa vedú do absorbéra, kde sa protiprúdne pridáva 1,25 kg vody.

Zo získaného roztoku sa 5,7 kg vedie do kondenzátora. Z roztoku odoberaného z kondenzátora a vedeného do rektifikačnej kolóny sa oddelí 0,98 kg metanolu, ktorý sa recykluje do procesu a získa sa cca 2,7 kg vodného roztoku formaldehydu o koncentrácii 37 % hmot. Priemerná spotreba metanolu činí 0,441 kg na kilogram uvedeného roztoku.

Príklad 3

Na výrobu 1 kg formaldehydu sa do systacieho zariadenia privádza 1,83 kg vzdu-

chu a 2,16 kg čerstvého a recyklovaného metanolu. Na vyparovanie metanolu do vzduchu sa získava 2 MJ cirkuláciou metanolu cez kondenzátor a 0,41 MJ sa musí dodať nepriamo vodnou parou. Takto vzniknutá zmes sa vedie cez katalytické lôžko z kryštalického striebra o teplote 863 K. Ku reakčnej zmesi ochladenej v reaktore sa na vstupe do kondenzátora pridáva 5,7 kg roztoku získaného v absorbéri. Z roztoku odchádzajúceho z kondenzátora sa odoberá 3,68 kg a vedie do rektifikačnej kolóny. Zvyšná časť roztoku spolu s plynmi sa vedú do absorbéra, kde sa protiprúdne pridáva 0,93 kg vody. Zo získaného roztoku sa 5,7 kg vedie do kondenzátora. Z roztoku odoberaného z kondenzátora a vedeného do rektifikačnej kolóny sa oddelí 0,98 kg metanolu, ktorý sa recykluje do procesu a získa sa cca 2,38 kg vodného roztoku formaldehydu o koncentrácii 42 % hmot. Priemerná spotreba metanolu činí 0,501 kg na kilogram uvedeného roztoku.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob separácie formaldehydu z reakčných plynov oxidačnej dehydrogenácie metanolu na striebornom katalyzátore s využívaním kondenzačného tepla vykondenzovanej kvapalnej fázy v kondenzátore na prípravu plynnej zmesi do reakcie s cirkulárnym kontaktovaním plynnej reakčnej zmesi v stupni kondenzácie roztokom získaným v stupni absorpcie formaldehydu do vody, vyznačujúci sa tým, že roztok do stup-

ňa rektifikačného oddeľovania nezreagovaného metanolu od produktu sa odoberá zo stupňa kondenzácie.

2. Spôsob separácie formaldehydu z reakčných plynov podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že pomer zo stupňa kondenzácie odoberaného do rektifikačného stupňa vedeného roztoku ku roztoku v stupni kondenzácie cirkulovanému je od 0,25 do 4.