



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

225 301

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 07 09 81

(21) PV 6572 - 81

(51) Int. Cl. C 07 C 47/052

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 01 12 84

(75)
Autor vynálezu

JUHÁS STANISLAV ing., STRÁŽSKE,
SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc.,
ŽEDÉNYI MIKULÁŠ ing.,
LICHVÁR MILAN ing. CSc., MICHALOVCE,
OLEJNIK VINCENT ing., STRÁŽSKE,

ZLACKÝ ALOJZ ing., MICHALOVCE,
KOVÁČ JOZEF ing.? VRANOV NAD TOPLOU

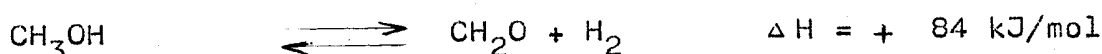
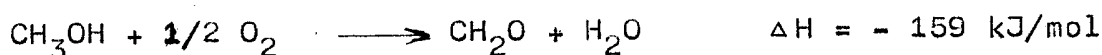
(54)

Zariadenie pre reakčný stupeň výroby formaldehydu a/alebo vyšších aldehydov

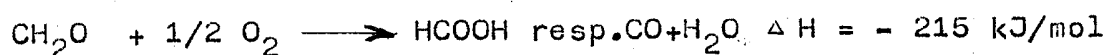
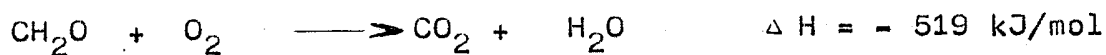
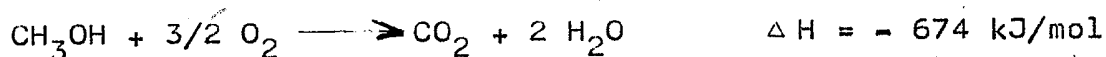
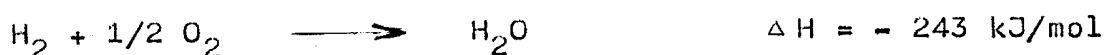
Vynález sa týka zariadenia tvoriaceho reakčný stupeň výroby formaldehydu a/alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu a/alebo príslušných vyšších alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch.

Proces pre výrobu formaldehydu z metanolu bol najskôr vyvinutý a je hlavným zdrojom obchodného formaldehydu. Vo všeobecnosti je uskutočňovaný vedením zmesi metanol-vzduch cez vyhriaty nepohyblivý katalyzátor pri približne atmosferickom tlaku, skrúpaním ochladených konverzných plynov vodou a odobieraním vodného roztoku formaldehydu.

Klasický výrobný postup používajúci strieborný katalyzátor, na ktorom podľa dnešného stavu znalosti prebiehajú vedľa seba hlavné reakcie vedúce k tvorbe formaldehydu.



a vedľajšie reakcie



možno uskutočniť dvoma spôsobmi.

Postup s úplnou premenou metanolu používa zmes 40% vody a 60% metanolu miešanú so vzduchom tak, aby koncentrácia metano-

lu bola nad hornou medzou výbušnosti. Takto pripravená zmes sa vyhrieva na 360-390 K a vedie na katalytické lôžko z kryštálického striebra pri teplote 870-970 K. Konvertovaný plyn sa ochladzuje nepriamo vodou a získava sa para, ktorú možno použiť na vyparovanie zmesi metanol-voda. Takto ochladený plyn sa skrúpa vodou za vzniku až 42%-ného vodného roztoku formaldehydu a rôznym obsahom metanolu podľa konverzie metanolu na katalytickom lôžku, ktorá sa dosahuje až 97%-ná s výťažkom 85-90%.

Postup s neúplnou premenou metanolu používa zmes metanolu so vzduchom tak, aby koncentrácia metanolu bola nad hornou medzou výbušnosti a prebytočný metanol odvádzal teplo z katalytického lôžka. Zmes sa vyhrieva na 360-390 K a vedie na katalytické lôžko z kryštálického striebra pri teplote 820-920 K. Rýchle nepriame ochladenie konvertovaného plynu, bezprostredne za katalytickým lôžkom, vodou za vzniku pary pre odparovanie metanolu alebo vodným roztokom formaldehydu z rektifikačnej kolóny s využitím tepla pre rektifikáciu, zabraňuje priebehu vedľajších reakcií. Ďalším ochladením v kondenzátore sa oddeľuje skondenzovaná časť metanolu, formaldehydu a vody. Plyn sa v absorbéri skrúpa vodou. Získaný vodný roztok formaldehydu obsahujúci nezreagovaný metanol sa rektifikuje. Rektifikáciou sa získava metanol, ktorý sa vracia do výrobného procesu a produkt až 50%-ný vodný roztok formaldehydu bez metanolu. Dosahuje sa 85-90%-ný výťažok formaldehydu a 50-55%-ná konverzia metanolu na katalytickom lôžku.

Premena metanolu na formaldehyd na striebre môže byť uskutočňovaná jednostupňovým procesom /NSR pat. 1 294 360/ alebo dvojstupňovým procesom /US pat. 3 959 383/. V jednostupňovom procese sa používa striebro v rôznych formách. Okrem striebornej siete sa používa striebro na nosiči /ZSSR pat. 175 043, ČSSR pat. 167 763/, hubovité striebro /Jap. pat. 56 6720/, zliatiny striebra /ZSSR pat. 358 310/ a najmä kryštálické striebro /Brit. pat. 1 337 783/, /NSR pat. 1 231 229, NSR pat. 1 905 563, NSR pat. 2 201 434/.

Pri postupe s úplnou premenou metanolu kryštálické striebro je uložené v kontaktnom koši /NSR pat. 2 137 938, NSR pat. 2 545 104, US pat. 2 745 722/. V tomto postupe procesná voda bráni priebehu vedľajších reakcií.

Pri postupe s neúplnou premenou metanolu sa kryštalické striebro ukladá do kontaktného koša alebo na kovovú podložku priamo na výmenník tepla. Pri postupe s uložením kryštalického striebra v kontaktnom koši sa konvertované plyny skrápajú časťou hotového produktu /NSR pat. 2 011 675/ za účelom rýchleho bezprostredného ochladenia. Dochádza tu však vo zvýšenej miere k tvorbe kyseliny mravčej a uhlíka pod kontaktným košom. Kyselina mravčia a uhlík v koloidnej forme sú nežiadúcimi produktami, ktoré sa dostávajú do hotového roztoku formaldehydu. Nános uhlíka zhoršuje výmenu tepla vo výmenníku a kyselina mravčia zhoršuje kvalitu hotového produktu.

Pri postupe s uložením striebra na kovovej podložke /NSR pat. 1 642 955/ umiestnenej priamo na trubkovnici výmenníka tepla je časť striebra uložená nad trúbkami výmenníka a časť striebra je uložená nad medzitrubkovou plochou trubkovnice, teda prietochý prierez pod kovovou podložkou je malý. Takéto uloženie katalyzátora nezaručuje rovnaký objemový prietok cez vrstvu katalyzátora uloženú nad trúbkami a cez vrstvu katalyzátora nad medzitrubkovou plochou trubkovnice výmenníka tepla, v dôsledku toho sa nezaručuje rovnaká kontaktná doba pre celý objem reakčnej zmesi a nevyužíva sa celý objem katalyzátora.

Podstatou tohoto vynálezu je zariadenie tvoriace reakčný stupeň výroby formaldehydu a/alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu a/alebo vyšších alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch s výhodou na kryštalickom striebre, vyznačujúce sa tým, že v smere prúdenia plynnej zmesi pozostáva zo stacionárnej adiabetickej vrstvy kovového katalyzátora 1 na kovovej podložke 2 uloženej na usmerňovači konvertovanej plynnej zmesi 3 umiestnenom na trubkovnici 4 výmenníka tepla. Usporiadanie stacionárnej vrstvy kovového kryštalického katalyzátora 1, kovovej podložky 2, usmerňovača konvertovanej plynnej zmesi 3 a trubkovnice 4 výmenníka tepla je znázornené v prílohe.

Usmerňovač konvertovanej plynnej zmesi 3 je samostatný diel reakčného systému. Má nezávisle na profile, v priereze v horizontálnej aj vo vertikálnej rovine, vo svojej vstupnej časti väčšiu priepustnú plochu pre prechod konvertovanej plynnej zmesi ako vo svojej výstupnej časti, ktorá môže byť rovná priepustnej ploche trubkovnice 4 na ktorej je uložený.

Výhodou tohoto postupu je, že usmerňovač konvertovanej plynnej zmesi pod nepohyblivou adiabatickou vrstvou kryštalickeho kovového katalyzátora na kovovej podložke umožňuje využitie celého objemu katalyzátora pre oxidačnú dehydrogenáciu alkoholu vzduchom. Využitie celého objemu katalyzátora je umožnené veľkou priepustnou plochou pre konvertované plyny pod katalytickým lôžkom. Uloženie usmerňovača konvertovanej plynnej zmesi priamo na trubkovnici výmenníka tepla zabezpečuje rýchle ochladenie reakčnej zmesi a zabraňuje priebehu vedľajších reakcií. Veľká priepustná plocha pod katalytickým lôžkom, ktorú usmerňovač konvertovanej plynnej zmesi zabezpečuje, dovoľuje uskutočňovať oxidačnú dehydrogenáciu alkoholov s vysokou selektivitou reakcie, pretože rýchlostný profil prechádzajúcej plynnej zmesi je rovnomernejšie rozdelený po celom priereze nepohyblivej adiabatickej vrstvy kryštalickeho kovového katalyzátora, čo sa teda prejavuje rovnomernou kontaktnou dobou plynnej zmesi po celom priereze katalytického lôžka. Usmerňovač konvertovanej plynnej zmesi s veľkou priepustnou plochou znižuje hydrodynamický odpor reakčného systému, teda dovoľuje pretlačiť väčšie množstvo plynnej zmesi alkohol-vzduch pri určitom tlaku cez váhovu jednotku nepohyblivej adiabatickej vrstvy kryštalickeho kovového katalyzátora za jednotku času ako bez jeho použitia v reakčnom systéme oxidačnej dehydrogenácie alkoholu vzduchom na príslušný aldehyd.

Příklad 1

Plynná zmes, $9,588 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ čerstvého metanolu, $7,584 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vratného metanolu a $13,192 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ vzduchu o teplote 370 K sa pretláča tlakom 0,145 MPa cez jeden kilogram 850 K teplej nepohyblivej adiabatickej vrstvy kryštalickeho strieborného katalyzátora 1 na kovovej podložke 2 umiestnenej na trubkovnici 4 výmenníka tepla. Konvertovaná plynná zmes obsahujúca formaldehyd, vodu a nezreagovaný metanol sa po ochladení vo výmenníku tepla a po čiastočnej kondenzácii v kondenzátore privádza do absorpčnej kolóny do ktorej sa nastrekuje $11,668 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vody na absorpciu formaldehydu a metanolu z plynu. Rektifikáciou vzniknutej kvapalnej zmesi sa získava $7,584 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu, ktorý sa vracia do procesu a $22,908 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ produktu o zložení 36% hmot. formaldehydu,

0,8% hmot. metanolu a 63,2% hmot. vody.

Príklad 2

225 301

Plynná zmes, $10,5468 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ čerstvého metanolu, $8,3424 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vratného metanolu a $14,5112 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ vzduchu o teplote 370 K sa pretláča tlakom 0,145 MPa cez jeden kilogram 850 K teplej nepohyblivej adiabatckej vrstvy kryštallického strieborného katalyzátora 1 na kovovej podložke 2 uloženej na usmerňovači konvertovanej plynnej zmesi 3 umiestnenom na trubkovnici 4 výmenníka tepla. Konvertovaná plynná zmes obsahujúca formaldehyd, vodu a nezreagovaný metanol sa po ochladení vo výmenníku tepla a po čiastočnej kondenzácii v kondenzátore privádza do absorpčnej kolóny, do ktorej sa nastrekuje $12,8348 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vody na absorpciu formaldehydu a metanolu z plynu. Rektifikáciou vzniknutej kvapalnej zmesi sa získava $8,3424 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu, ktorý sa vracia do procesu a $25,1988 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ produktu o zložení 36% hmot. formaldehydu, 0,8% hmot. metanolu a 63,2% hmot. vody.

Z porovnania výsledkov uvedených príkladov je zrejmé, že pri použití usmerňovača konvertovanej plynnej zmesi v reakčnom systéme oxidačnej dehydrogenácie alkoholov na aldehydy je využitie jednotky množstva katalyzátora lepšie o 10% pri tých istých koncentračných teplotových a tlakových parametroch.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

225 301

1. Zariadenie ~~tvariace~~^{pre} 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 vyznačujúce sa tým, že v smere prúdenia plynnej zmesi pozostáva zo stacionárnej adiabatickej vrstvy kovového kryštalického katalyzátora /1/ na kovovej podložke /2/ uloženej na usmerňovači konvertovanej plynnej zmesi /3/, umiestnenom na trubkovnici /4/ výmenníka tepla reakčného stupňa.

2. Zariadenie

podľa bodu 1 vyznačuje sa tým, že usmerňovač konvertovanej plynnej zmesi /3/ je samostatný diel reakčného stupňa, ktorý má nezávisle na profile v priereze v horizontálnej aj vo vertikálnej rovine vo svojej vstupnej časti priepustnú plochu pre konvertovanú plynnú zmes rovnú 21-98%, s výhodou 60-95% jeho celkovej plochy a vo svojej výstupnej časti priepustnú plochu menšiu ako vo svojej vstupnej časti, s výhodou rovnú priepustnej ploche trubkovnice /4/, ktorá je za jeho výstupnou časťou.

1 výkres

225 301

