



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 5763

(13) U

(51) 7 C07C29/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОЧИСТКИ МЕТАНОЛЬНОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ФОРМАЛІНУ

1

2

(21) 20040806832

(22) 16.08.2004

(24) 15.03.2005

(46) 15.03.2005, Бюл. № 3, 2005 р.

(72) Голубев Валентин Валентинович, Шатохін Віталій Федорович, Вакулєнко Анатолій Леонідович, Фукс Олександр Григорович, Кобзар Анатолій Михайлович, Ткаченко Віктор Миколайович, Курочка Юрій Вікторович, Варламова Лариса Георгіївна

(73) Закрите акціонерне товариство "Сєверодонецьке Об'єднання Азот"

(57) Спосіб очистки метанольної сировини для одержання формаліну, що включає десорбцію для ви-

ділення із метанольної сировини основної частини розчинених газів, попередню ректифікацію у колоні з доданням розчину лугів і парового конденсату з відведенням кубового залишку для одержання метанолу-ректифікату, який відрізняється тим, що з верхньої частини колони попередньої ректифікації відбирають метанольну сировину для одержання формаліну, піддають її охолодженню та іонообмінному очищенню, причому за необхідності, перед іонообмінним очищенням метанольну сировину окислюють перманганатом калію.

Запропонована корисна модель відноситься до області хімії, зокрема до технології очистки метанольної сировини для одержання формаліну.

Найбільш близьким за технічною сутністю та досягнутим результатом є спосіб очистки метанольної сировини для одержання формаліну, що включає десорбцію для виділення із метанольної сировини основної частини розчинених газів, попередню ректифікацію у колоні з доданням розчину лугів і парового конденсату з відведенням кубового залишку для одержання метанолу-ректифікату [1].

Відомий спосіб передбачає глибоку переробку метанольної сировини двостадійною ректифікацією. На стадії десорбції виділяють основну частину розчинених газів. Далі метанольну сировину подають у колону попередньої ректифікації (далі КРП), причому в живлення колони додають розчин лугів для нейтралізації кислот та паровий конденсат для проведення більш глибокого відділення домішок. В КРП із метанольної сировини виділяють низькокиплячі домішки (в тому числі диметиловий ефір) і, у виді головного предгону видаляють на утилізацію (спалювання) у кількості до 5 кг/т метанольної сировини.

Попередню ректифікацію проводять під тиском верху колони не більше $0,5 \text{ кг/см}^2$ і температури $66-74^\circ\text{C}$, тиском куба колони не більше $1,0 \text{ кг/см}^2$ і температурі $75-85^\circ\text{C}$.

Кубовий залишок КРП, що містить висококиплячі домішки (спирти, вода, вуглець) в якості живлення подають до колони основної ректифікації (далі КОР). Тепловий режим КОР підтримують подачею пари $P_{\text{нагріву}} = 10 \text{ кг/см}^2$ у випарювачі. Температура верху колони $90-105^\circ\text{C}$, тиск - не більше

3 кг/см^2 . Температура куба колони $130-150^\circ\text{C}$, тиск - не більше $3,5 \text{ кг/см}^2$. Пари метанолу з верхньої частини КОР надходять у працюючі паралельно агрегати повітряного охолодження (повітряні конденсатори) і водяні конденсатори, частина пари метанолу надходить до кип'ятильників КРП для підтримання її теплового режиму. Відбір метанолу-ректифікату провадиться у верхній частини КОР (з 69, 71 тарілок). Далі метанол-ректифікат охолоджують у холодильнику, піддають іонообмінному очищенню і направляють на склад готової продукції.

Одержаний метанол-ректифікат відповідає ДСТУ 3057-95 (ГОСТ 2222-95), марка А (для основних органічних синтезів), являє собою особливо чистий продукт, що містить більше 99,98% метилового спирту.

Недоліком відомого способу є те, що очистка метанольної сировини пов'язана із значною енергоємністю процесу, використанням двостадійної ректифікації (попередньої ректифікації і основної ректифікації), істотними безповоротними втратами метилового спирту з легколетючими домішками, а також втратами диметилового ефіру, який в умовах синтезу формальдегіду на срібному катализаторі прямо конвертується у формальдегід і був би додатковою сировиною у виробництві формаліну технічного.

В основу корисної моделі поставлена задача створення такого способу очистки метанольної сировини для одержання формаліну, в якому шляхом зміни умов проведення процесу забезпечується зниження енергоємності процесу, запобігаються втрати метанолу та диметилового ефіру, що може бути використаний як додаткова сировина для одержання формаліну.

(19) UA (11) 5763 (13) U

ржання формаліну.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі очистки метанольної сировини для одержання формаліну, що включає десорбцію для виділення із метанольної сировини основної частини розчинених газів, попередню ректифікацію у колоні з доданням розчину лугів і парового конденсату з відведенням кубового залишку для одержання метанолу-ректифікату, згідно припущеній корисній моделі, з верхньої частини колоні попередньої ректифікації відбирають метанольну сировину для одержання формаліну, піддають її охолодженню та іонообмінному очищенню, причому за необхідністю, перед іонообмінним очищенням метанольну сировину окислюють перманганатом калію.

У запропонованому способі очистки метанольної сировини для одержання формаліну виключається стадія основної ректифікації, що дозволяє процесу очищення бути менш енергоємним (в 5,5 рази у порівнянні з прототипом).

Метанольна сировина на стадії попередньої ректифікації відганяється у верхній частині колоні у виді легкокиплячої фракції, у якій знаходиться диметиловий ефір і ця фракція відводиться із верхньої частини КНР. Таким чином диметиловий ефір може бути використаний як додаткова сировина для одержання формаліну і тим самим знизити його собівартість від 10% до 15%.

Перманганат калію окислює альдегіди, ненасичені сполуки, карбоніли заліза та інші домішки в метанольній сировині, що відділяються у виді осадків.

Даний спосіб дозволяє одержати метанольну сировину для виробництва формаліну не змінюючи принципової схеми одержання метанолу-ректифікату.

Запропонований спосіб включає наступні операції:

- десорбції;
- хімічної обробки метанольної сировини розчином лугів у колоні попередньої ректифікації;
- попередньої ректифікації з відгоном домішок у виді азеотропів шляхом додавання парового конденсату;
- відведення кубового залишку для одержання метанолу-ректифікату;
- відбору метанольної сировини з верхньої частини КНР для одержання формаліну;
- охолодження;
- окислення перманганатом калію (за необхідністю);
- іонообмінного очищення

Запропонований спосіб пояснюється прикладом здійснення.

Приклад

Вихідна метанольна сировина складу: вміст органіки до 92%, основна частина - метиловий спирт, органічні домішки - біля 5%, у тому числі диметиловий ефір - до 3,5%, інші домішки - від 0,2% до

0,001% (альдегіди, кетони, вищі спирти), вода - залишок, у кількості до 25т/год., з температурою не вище 60°C і тиском не більше 4кг/см² надходить у десорбер. У десорбері за рахунок зниження тиску з 4кг/см² до 0,6кг/см² із вихідної метанольної сировини, виділяється більшість розчинених у ній газів. Після десорбера вихідна метанольна сировина надходить до збірника, з'єданого по газовій частині з десорбером. У збірнику відбувається довідлення розчинених газів (т.н. танкові гази). Танкові гази з'єднуються з газами десорбції і разом з ними направляються на спалювання. Склад газів, що виділились: CO₂ - більше 60%, N₂ - до 24%, H₂ - до 12%, CH₄ - до 14%, CO - до 5%, C₂H₅OH - до 14%.

Далі дегазована метанольна сировина в якості "живлення" з температурою не менше 40°C подається у КНР. У лінію "живлення" КНР для нейтралізації вільних кислот подають 5-7%-й розчин лугів (з розрахунку до 0,12кг на 1т метанолу) і паровий конденсат для більш глибокого відділення домішок (з розрахунку до 10% від подачі метанолу).

В КНР із вихідної метанольної сировини виділяються домішки, температура кипіння яких нижче 64°C (температура кипіння метилового спирту). Пара з верхньої частини КНР конденсується у конденсаторі і зливається до збірника, а незконденсовані гази (т.н. ефірні гази) направляють на спалювання. Домішки видаляються у виді предгону - частини флегми, у кількості 5кг на 1т метанолу. Флегмове число КНР підтримують 2,5-2,8. Попередню ректифікацію проводять при тиску верху колоні не більше 0,5кг/см² і температурі 66-74°C, тиску куба колоні не більше 1,0кг/см² і температурі 75-85°C. Тепловий режим КНР підтримується подачею у її випарювачі частини пари флегми колоні основної ректифікації. Кубовий залишок КНР як "живлення" відводять у КОР з подальшим одержанням метанолу-ректифікату.

З верхньої частини КНР (вище 47-й тарілки) в кількості 7т/год відбирають фракцію для одержання формаліну. Відібрана метанольна сировина має склад: диметиловий ефір - не більше 12%, метиловий спирт не менше 88%, вода - не більше 5%. Далі метанольну сировину охолоджують в холодильнику до 60°C і піддають іонообмінному очищенню на катіонному фільтрі.

Питома витрата катіоніту ("КУ-2-8") на очищення 1т метанольної сировини - 0,1кг. Після очищення метанольну сировину направляють на виготовлення водно-метанольно-ефірної суміші для каталітичного синтезу формальдегіду у агрегаті виробництва формаліну.

Джерела інформації:

1. Постоянный технологический регламент №106 отделения ректификации метанола цеха метанола ректификата и формалина производства "Оргсинтез" СГПП "Объединение Азот" утв. 15.05.2003г., стр.14-39.