



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 61904

(13) C2

(51) 7 B01D1/06, B01D1/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИПАРОВУВАННЯ, ВИПАРНИК ДЛЯ ВИПАРОВУВАННЯ СПОЛУК, ЧУТЛИВИХ ДО ОКСИДУВАННЯ ТА РЕКТИФІКАЦІЙНА КОЛОНА

1

(21) 98084551
(22) 20 01 1997
(24) 15 12 2003
(86) PCT/EP97/00245, 20 01 1997
(31) 196 02 640 7
(32) 25 01 1996
(33) DE
(46) 15 12 2003, Бюл. № 12, 2003 р.
(72) Мор Юрген, DE, Вансант Франс, BE, Польт Аксель, DE, Шолль Штефан, DE, Крюгер Зігфрід, DE, Штаатц Хартмут, DE
(73) БАСФ АКЦІОНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE
(56) CH 378290 A 31 07 1964
EP 0059941 A2 15 09 1982
DE 3904357 A1 16 08 1990
GB 2084885 A 21 04 1982
DE 3643816 A1 20 08 1987
DE 3338488 A1 03 05 1984
(57) 1 Спосіб випаровування рідини, що містить гліколі, у випарнику з падаючою плівкою шляхом в основному повного змочування рідиною всієї нагрітої твердої поверхні у формі випарних трубок, який відрізняється тим, що в основному повне змочування рідиною всієї нагрітої твердої поверхні здійснюють шляхом регулювання підведеного до випарника потоку рідини, рівномірного розподілу рідини на вході випарника за допомогою принаймні двох розташованих один над одним і зміщених один від-

2

носно одного перфорованих коробчастих розподільників і теплоізоляції трубо/трубних решіток/решіток

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що гліколь є етиленгліколем, а рідина містить воду

3 Спосіб одержання високочистих гліколів шляхом випаровування з рідини, який відрізняється тим, що процес здійснюють з використанням способу за пп. 1, 2

4 Випарник з падаючою плівкою, що містить тверду нагрівану поверхню у формі випарних трубок, що мають верхню і нижню трубні решітки, пристрій для обігріву випарних трубок і пристрій для підведення рідини, що містить гліколі, до випарних трубок, який відрізняється тим, що пристрій для підведення рідини, що містить гліколі, до випарних трубок виконаний у вигляді щонайменше двох розташованих один під одним і зміщених один відносно одного перфорованих коробчастих розподільників, а верхня трубна решітка і/або нижня трубна решітка виконана(и) з теплоізоляцією

5 Випарник за п. 4, який відрізняється тим, що тверда поверхня, що обігрівается, виконана з корозійностійкої сталі

6 Ректифікаційна колона, оснащена випарником кубового залишку, яка відрізняється тим, що як випарник кубового залишку вона містить випарник за пп. 4, 5

Даний винахід стосується способу випаровування рідини, яка містить чутливі до окисдування сполуки, що випаровуються

В техніці використовують для будь-яких цілей велику кількість випарювальних апаратів (випарників). Прикладами випарників є котельні випарники, трубчасті випарники, плівкові випарники, випарники миттєвого закипання, пластинчасті випарники, а також спеціальні випарники для високов'язких розчинів, для інкрустуючих і агресивних розчинів (див., наприклад, Ullmanns Enzyklopedie der Technischen Chemie, 4-е вид., том 2, стор. 650-663)

До трубчастих випарних апаратів відносяться

апарати з вільною і примусовою циркуляцією, косотрубні апарати, апарати з прискороною циркуляцією, прямооточні апарати, апарати з плівкою рідини, що піднімається, і апарати з низхідним потоком, відповідно з падаючою плівкою рідини

Зазначені випарні апарати (випарники) застосовуються також і для випару рідин, що містять з'єднання, що легко окисляються

Така рідина утворюється, наприклад, при одержанні гліколів, зокрема етиленгліколю. При здійсненні промислового способу одержання етиленгліколю етиленоксид піддають взаємодії з приблизно десятикратним молярним надлишком води або при нормальному тиску і температурах 50-70°C в

(13) C2

(11) 61904

(19) UA

присутності каталізатора, або при надлишковому тиску 20-40 бар і температурі 140-23 0°C без каталізатора. При цьому одержання етиленгліколю відбувається майже винятково в реакторі, включеному після стадії прямого окислення етилену. Водяний розчин гліколю-сирцю, що утворюється, концентрують у випарувальному апараті до приблизно 30% і піддають фракціонованій перегонці в декількох вакуумних колонах (K Weissermel, H-J Arpe, Industrielle organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, 3-е вид., стор 161).

Гліколи, особливо при підвищеній температурі, чутливі до окислення. Вони легко окислюються, зокрема, до альдегідів. Для певних застосувань, наприклад для одержання поліефірів, необхідна особливо висока чистота етиленгліколю (99,9мас %). Ці гліколи повинні задовольняти вимогам щодо специфічних границь кипіння, вмісту води і кислотного числа (див. Ullmanns Enzyklopedie der Technischen Chemie, 4-е вид., том 8, стор 200-210, K Weissermel, H-J Arpe, у цитованій вище роботі, стор 162).

Далі відомий спосіб одержання термочутливих продуктів шляхом щадячої дистиляції, у з'єднанні з дистиляційною колоною випарнику з падаючою плівкою рідини, причому термочутливий продукт утворюється в результаті окремого відводу стоку з випарника, а саме окремо від циркуляційного потоку, що відбирається з дистиляційної колони. Цей спосіб дистиляції приводить до зниження рівня температур кипіння суміші речовин, що розділяється, і тим самим до термічно щадячого випару (див. патент ФРН 3338488 С).

Завдання даного винаходу полягає в тому, щоб запропонувати спосіб випару рідини, яка містить чутливі до окисдування сполуки, що випаровуються, при якому запобігається окислення сполук чутливих до окисдування.

Іншим завданням даного винаходу є створення способу випару рідини, що містить випаровані сполуки чутливі до окисдування, при якому випар проводиться при щадячих умовах.

Ще одним завданням даного винаходу є створення способу випару рідини, що містить випаровані сполуки чутливі до окисдування, при якому випарувана рідина піддається ректифікації.

Ще одним завданням даного винаходу є створення способу випару рідини, яка містить випаровані сполуки, чутливі до окисдування, при якому сполука, що легко окислюється, утворюється з дуже високим виходом і містять у якості домішок лише дуже невелику кількість продуктів окислення.

Ще одним завданням даного винаходу є створення способу випару рідини, що містить випаровані сполуки чутливі до окисдування, у випарнику, при якому запобігається окислення у випарнику сполуки чутливі до окисдування.

Ще одне завдання даного винаходу полягає в тому, щоб запропонувати випарник, який дозволяє здійснювати вищевказані способи.

Вищевказані завдання вирішуються за допомогою способу випару рідини, яка містить випаровувані сполуки чутливі до окисдування, у випарнику, в якому рідина для випару приводиться в контакт із нагрітою твердою поверхнею, причому прямий контакт між утвореною паровою фазою, і

нагрітою твердою поверхнею значною мірою виключається, відповідно за допомогою способу випару рідини, яка містить випаровувані сполуки чутливі до окисдування, у випарнику, в якому рідина для випару приводиться в контакт із нагрітою твердою поверхнею, причому в основному вся нагріта тверда поверхня повністю змочується рідиною.

Прикладом рідини, яка випаровується способом згідно з винаходом, відповідно у випарнику згідно з винаходом, є рідина, що містить гліколь, переважно етиленгліколь.

У відомих способах одержання етиленгліколю утворюється водяний розчин етиленгліколю, що потім концентрують у декілька стадій. Потім сирій гліколь очищають за допомогою фракціонування.

Як і спирти, етиленгліколь чутливий як до термічного окислення (самоокислення), так і до каталітичного окислення. Продуктами окислення є при цьому альдепди (глікольальдепд, гліоксаль, формальдепд, ацетальдепд), а також відповідні кислоти.

Присутність продуктів окислення, зокрема при застосуванні етиленгліколю для одержання поліефіру, дуже небажана і, наскільки можливо, повинна бути виключена.

Відомі для очищення етиленгліколю способи дистиляції і апаратура описані у вищезгаданій літературі. При цьому в серії послідовно включених колон в основному безупинно одержують спочатку воду, потім гліколь і, нарешті, вищі гліколеві ефіри.

При цьому з врахуванням корозії, рН поданої в колону рідини, звичайно доводиться встановлювати на певні значення в слаболужній області, що, як правило, досягається введенням основ.

Тому що простори над рідиною в таких дистиляційних апаратах чутливі до корозії, то і у них необхідно застосовувати основу за допомогою спеціальних розпоршувачих пристроїв. Переважно, однак, застосовується газоподібний аміак і тому такий, що піддається легко розподілу в апараті.

У якості випарників цих дистиляційних апаратів можуть застосовуватися різні випарники, описані вище. Зокрема, можуть застосовуватися випарники з падаючою плівкою рідини, випарники з циркуляцією, трубчасті випарники, прямоточні випарники, плівкові випарники і пластинчасті випарники, причому кращі випарники з падаючою плівкою рідини.

Звичайно для виготовлення дистиляційних апаратів промислового масштабу застосовується вуглецева сталь.

Як правило, випар через високі точки кипіння етиленгліколю (197,6°C) і його гомологів проводиться при зниженому тиску.

Однак при роботі під зниженим тиском кожний дистиляційний апарат, незалежно від його розмірів, має відому швидкість витіку, тобто гази через нещільності в апараті потрапляють в апарат із навколишньої атмосфери.

Тим самим у вакуум-дистиляційний апарат, як правило, потрапляє і атмосферний кисень, який викликає утворення вищезгаданих продуктів окислення гліколю.

У певних випадках на промислових установках

доводиться констатувати дуже сильне збільшення вмісту альдегиду в дистильованому гліколі, яке не піддається простому поясненню

Відповідно до винаходу було встановлено, що окислення гліколю в дистильційній апаратурі дуже сильно сприяє контакти гліколю в паровій фазі з частками заліза, які неминуче циркулюють у більш-менш значних кількостях у потоці рідини на установці, виконаній з вуглецевої сталі. Ці частки заліза або оксиду заліза, такі як частки магнетиту, можуть діяти як каталізатор при окисленні пари гліколю. Це каталітичне окислення протікає значно швидше, ніж самоокислення, тобто чим пряма реакція гліколю з киснем без каталізатору

Відповідно до винаходу далі було встановлено, що підвищене утворення альдегиду шляхом окислення гліколю не відбувалося, якщо частки залізу або оксиду заліза не мали прямого контакту з паровою фазою з випарника, наприклад, якщо частки заліза або частки магнетиту знаходилися під поверхнею рідини в дистильційному кубі

При каталітичному окисленні в паровій фазі на залізі одночасно відбувається корозія залізних поверхонь, при якій у першу чергу утвориться магнетит

Відповідно до винаходу було встановлено, що окислення гліколю або інших сполук чутливих до оксидування, у випарнику можна запобігти, якщо значною мірою виключити можливість прямого контакту між утвореною паровою фазою і нагрітими твердими поверхнями випарного апарату, на яких відбувається випаровування рідини

Це забезпечує відсутність контакту парової фази з частками заліза або частками оксиду заліза, такими як частки магнетиту

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу це досягається тим, що в основному вся нагріта тверда поверхня випарника постійно повністю змочується рідиною, що випаровується. Завдяки цьому виключається контакт парової фази, що містить продукт, із нагрітими твердими поверхнями, так само як виключається і відкладення часток заліза або часток оксиду заліза, що містяться (або можливо містяться) в рідині, на нагрітій твердій поверхні, що зробило б можливим контакт цих часток із паровою фазою. Під усією нагрітою твердою поверхнею варто розуміти поверхню, що нагрівається гриючим середовищем, наприклад конденсуючою водяною парою або іншим відповідним теплоносієм. Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу, такі тверді поверхні випарника не повинні знаходитися в контакті з рідиною, що випаровується, якщо за допомогою відповідних пристроїв нагрівання гриючим середовищем, наприклад водяною парою, припиняється

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу, не повинні знаходитися в контакті з рідиною, що випаровується, такі нагріті тверді поверхні випарника, до яких пара випарованої рідини через відповідні пристрої не може потрапити і які тим самим не можуть мати контакту з паровою фазою продукту, якщо за допомогою відповідних пристроїв нагрівання гриючим середовищем, наприклад водяною парою, припиняється

Відповідно до кращого варіанту здійснення винаходу нагріта тверда поверхня випарного апа-

рату виконана з корозійностійкої сталі. Завдяки цьому запобігається окислення поверхні (утворення шару магнетиту). Завдяки цьому також виключається контакт пари з частками заліза, такими як частки магнетиту

Випарник

Запропонований відповідно до винаходу спосіб може бути здійснений у випарнику, що містить тверду поверхню, яка нагрівається, пристрій для нагрівання твердої поверхні і пристрій для підведення рідини, що містить сполуки, що випаровуються, до твердої поверхні, що нагрівається, який відрізняється тим, що пристрій для підведення рідини виконаний і розташований в апараті так, що прямий контакт між утвореною паровою фазою і твердою поверхнею, що нагрівається, значною мірою виключається

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу спосіб за винаходом може бути здійснений у випарнику, що містить тверду поверхню, яка нагрівається, пристрій для нагрівання твердої поверхні і пристрій для підведення рідини, який містить сполуки, що випаровуються, до твердої поверхні, що нагрівається, який відрізняється тим, що пристрій для підведення рідини виконаний і розташований у випарнику так, що в основному вся тверда поверхня, що нагрівається, змочена рідиною

Відповідно до одного варіанта здійснення винаходу тверда поверхня, що нагрівається, виконана з корозійностійкої сталі

Відповідно до винаходу, випарник може бути виконаний як апарат із падаючою плівкою рідини, апарат із вільною і примусовою циркуляцією, трубчастий апарат, прямоточний апарат, плівковий апарат, апарат із плівкою рідини, що піднімається, пластинчастий апарат, переважно як апарат із падаючою плівкою рідини. Вид геометричного виконання твердої поверхні, що нагрівається, може бути довільним, за умови, що таке виконання забезпечує теплопереніс. Поверхня може мати різні форми і бути виконана у виді гладкої або поставленою поверхневою структурою труби, що має, наприклад, круглий, овальний або інший поперечний перетин. Наприклад, вона може бути виконана у виді оребреної труби. Вона також може бути виконана у виді однієї або декількох пластин

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу випарник має далі пристрій, при якому випарник виконаний як апарат із падаючою плівкою рідини, апарат із вільною і примусовою циркуляцією, трубчастий апарат, прямоточний апарат, плівковий апарат, апарат із плівкою рідини, що піднімається, пластинчастий апарат, переважно як апарат із падаючою плівкою рідини

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу пристрій для підведення рідини містить у собі додатковий пристрій, який відрізняється тим, що у випарнику далі передбачений пристрій для повернення рідини, що стікає з поверхні, у циркуляційний контур випарника

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу випарник може бути виконаний у виді апарату з падаючою плівкою рідини з верхньої і нижньої трубними ґратами, що відрізняється тим, що верхня і/або нижня трубна ґрата апарату теплоізолювані

Більш докладне пояснення цього варіанту дається нижче в прикладі виконання

Випарник відповідно до винаходу може застосовуватися в якості випарника кубового залишку ректифікаційної колони, причому випарник кубового залишку і ректифікаційної колони можуть мати роздільний кубовий залишок. Більш докладне пояснення цього варіанту також дається нижче в прикладі виконання

Сполуки чутливі до окисдування

Запропонований відповідно до винаходу спосіб може бути застосований для випарування будь-яких випаровуваних сполук чутливих до окисдування, зокрема таких, що можуть піддаватися окисленню при випарі. Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу випаровуваними сполуками чутливими до окисдування є такі сполуки, що каталітично окисляються в паровій фазі на частках заліза, частках оксиду заліза, зокрема на частках магнетиту. Окислення цих сполук при випаруванні переважно може бути відвернено способом відповідно до винаходу

Приклади застосованих відповідно до винаходу сполук включають спирти, зокрема аліфатичні спирти, такі як лінійні або розгалужені спирти з 1-20 атомами вуглецю, переважно з 1-10 атомами вуглецю, краще з 1-4 атомами вуглецю. Відповідними прикладами є метанол, етанол, н-пропанол, ізопропанол, н-бутанол, ізобутанол. Наступним класом випаровуваних сполук чутливих до окислення, є діюли, зокрема аліфатичні діюли. Прикладами є діюли з 2-20 атомами вуглецю, переважно з 2-10 атомами вуглецю, краще з 2-5 атомами вуглецю. Приклади включають етиленгліколь, пропіленгліколь і бутіленгліколь. Найкраще - етиленгліколь

Далі відповідно до одного варіанту здійснення винаходу можуть застосовуватися поліюли, зокрема аліфатичні поліюли. Типовим прикладом поліюлу є гліцерин

Іншими прикладами застосованих сполук є ароматичні сполуки, такі як фенол або анілін

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу випаруванні сполуки чутливі до окислення, можуть вводитися у випарник у чистому виді. Вони можуть містити також і домішки або побічні продукти. Відповідно до ще одного варіанту здійснення винаходу випаруванні сполуки чутливі до окислення, можуть вводитися у випарник у складі щонайменше однієї рідини, звичайно в застосовуваному реакційному середовищі або в розчиннику. Рідина може являти собою також суміш, що містить продукт

Як правило, у якості рідини застосовується середовище, в якому випаровувана сполука чутлива до окислення, утвориться під час синтезу. Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу, в якому застосовується діол, зокрема етиленгліколь, цим середовищем є головним чином вода. Випарувану сполуку чутливу до окислення, як таку або в рідині, що містить його, подають у випарник шляхом її випарування в результаті контакту з нагрітою твердою поверхнею

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу випарування відбувається при зниженому тиску, зокрема в тому випадку, коли випару-

вана сполука чутлива до окислення має високу температуру кипіння. Наприклад, випарування етиленгліколю відбувається при зниженому тиску, звичайно при тисках 50-300мбар, як правило, біля 200мбар

Зокрема, випар при зниженому тиску пов'язаний з небезпекою, яка полягає в тому, що через нещільності в апаратурі у випарник проникне атмосферний кисень, який сприяє окисленню сполук, що легко окислюються

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу рідину пропускають через випарник у якості циркулюючого кубового залишку, зокрема в тому випадку, коли випарується не вся подавана у випарник кількість рідини

Нижче винахід докладніше пояснюється на прикладах його здійснення з посиланням на креслення, що додаються, на яких показані

на фіг 1 схема агрегату, що складається з колони і випарника з падаючою плівкою рідини, із роздільним кубовим залишком,

на фіг 2 верхня частина випарника з падаючою плівкою рідини з двохступінчатим перфорованим коробчастим розподільником і

на фіг 3 нижня частина випарника з падаючою плівкою рідини з вихідною зоною для грючого середовища і продукту в поперечному перетині

Описаний нижче кращий варіант виконання випарної установки придатний для здійснення запропонованого відповідно до винаходу способу, зокрема для випару й очищення водяних рідин, що містять етиленгліколь

В якості випарника використовують апарат із падаючою плівкою рідини, що дозволяє підтримувати невисоке термічне навантаження продукту завдяки короткому часу перебування при високій температурі, невеликій втраті тиску і, як наслідок цього, незначному підвищенні температури кипіння в порівнянні з ізобарними умовами, а також при незначній рушійній різниці температур між продуктом і грючим середовищем

У варіанті, що описується, випарник із падаючою плівкою рідини працює в режимі з роздільним кубовим залишком. Це дозволяє уникнути при роботі з відповідними системами речовин, наприклад при роботі із системою етиленгліколь/вода, підвищення температури кубового продукту при незмінній якості кубового продукту. Режим роботи з роздільним кубовим залишком докладно описаний у патенті ФРГ3338488 PS

Об'єднання випарника з ректифікаційною колоною показано на фіг 1. При цьому W1 позначає випарник із падаючою плівкою рідини з впускним патрубком 2 для грючої пари і випускними патрубками 4 для конденсату і 6 для несконденсованих газів, K1 - показану тільки в її нижній частині ректифікаційну колону, P1 - насос для подачі кубового залишку колони в розподільний пристрій на верхніх трубних ґратах випарника W1, і P2 - насос для відкачування кубового продукту 8 із випарника

Кубовий залишок ректифікаційної колони K1 насосом P1 подається в розподільний пристрій на верхніх трубних ґратах випарника W1 із падаючою плівкою рідини, в якому вертикально розташований ряд трубок, як показано на кресленні. Випарник нагрівається грючою парою 2, причому кон-

денсат 4 і несконденсовані гази 6 відбираються роздільно. Кубовий залишок випарника відбирається насосом P2. Циркулюючий потік кубового залишку (тобто рідини, що виходить із самої нижньої частини колони), повинний бути відрегульований так, щоб усі труби випарника в достатній мірі постачалися рідиною. Кількість подаваної рідини повинна бути такою, щоб на виході з трубок випарника було ще досить рідини для утворення стійкої плівки рідини по всьому периметрі трубок випарника. У такий спосіб запобігається прямий контакт парової фази, наприклад парової фази, що містить гліколь, із внутрішнім боком трубок випарника, що нагрівається.

Таким чином, потік рідини, поданий у випарник, випаровується переважно лише частково. Утворена сокова пара направляється разом із не-випарованою рідиною (знову) у колону, оскільки низ випарника цілком заповнений кубовим залишком, що у виді витеклої з зазначених трубок кубового залишку випарника, відділеного від кубового залишку колони, знаходиться нижче трубок випарника. З цього відділеного кубового залишку потоку рідини, що не випарувалася, за допомогою насоса P2 на виході з нижньої частини випарника відбирається кубовий продукт.

Подавана у випарник W1 рідина повинна бути рівномірно розподілена по всіх випарних трубках 16, щоб забезпечити вищеписане утворення стійкої плівки рідини у всіх трубках. Відповідно до винаходу рівномірний розподіл рідини може бути здійснений за допомогою двохступінчатого перфорованого коробчатого розподільника, показано-го на фіг 2.

Подача рідини на випар здійснюється через трубу 10, після чого рідина рівномірно розподіляється через попередній розподільник 12 і потім через головний розподільник 14 по усій входній поверхні випарних трубок 16. Обидва перфоровані короби (попередній розподільник 12 і головний розподільник 14) повинні бути при цьому розташовані так, щоб в усі випарні трубки подавалася приблизно рівномірно велика кількість рідини. Рідина потім поступає у випарні трубки, на стінках яких вона стікає донизу і частково випаровується. Приплив рідини регулюють при цьому таким чином, щоб випаровувалася не вся рідина, але щоб і на нижньому кінці трубки знаходилася ще стійка плівка рідини, що покриває всю внутрішню стінку трубки.

Необхідну для випару енергію дає греюча пара, що підводиться через входні патрубки 2 у випарник із падаючою плівкою рідини, зокрема через паровий розтруб, відповідно через паровий пояс 3. Можливо застосування й інших відповідних теплоносіїв, наприклад висококиплячих органічних сполук.

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу верхні трубні ґрати випарника з падаючою плівкою рідини виконані теплоізольованими. Завдяки цьому ніякі компоненти випарника, що обігріваються, не можуть бути не покриті плівкою рідини. Зрозуміло, не можна виключати того, що на верхніх трубних ґратах можуть відкладатися занесені з передвмикнених агрегатів частки оксиду заліза, відповідно частки магнетиту. Ці частки мо-

жуть мати щонайменше частково контакт із паровою фазою, що містить гліколь, відповідно до варіанта здійснення винаходу, якщо верхні трубні ґрати 17 не теплоізольовані. Звичайно верхні трубні ґрати 17 своїм нижнім боком безпосередньо контактують із греючим середовищем, що у більшості випадків є водяною парою. Щоб уникнути цього безпосереднього контакту нижче верхньої трубної ґрат відповідно до одного варіанту здійснення винаходу розміщені проміжні ґрати 18, як показано на фіг 2. Проміжний простір між верхніми трубними ґратами 17 і проміжними ґратами 18, відповідно до одного варіанту здійснення винаходу, може бути заповнений відповідним ізоляційним матеріалом. Проникнення греючої пари у проміжний простір між верхніми трубними ґратами і проміжними ґратами може бути відвернене шляхом мінімізації допусків на отвори для випарних трубок 16 у проміжних ґратах 18, так що між випарними трубками 16 і проміжними ґратами 18 практично не залишається ніякого зазору. Відстань D між верхніми трубними ґратами і проміжними ґратами, відповідно до одного варіанту здійснення винаходу, може складати при цьому 20-200 мм.

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу, від теплоізоляції верхньої трубної ґрати можна відмовитися, якщо за допомогою інших вирішень відповідно до винаходу буде забезпечене постійне повне покриття нагрітих поверхонь верхньої трубної ґрат плівкою рідини.

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу нижні трубні ґрати теплоізольовані, відповідно до іншого варіанту - теплоізольована як верхня, так і нижня трубні ґрати. Ізоляція нижньої трубної ґрат показана на фіг 3. При цьому випарні трубки 16 проступають через нижні трубні ґрати 20 донизу, краще настільки, наскільки це дозволяє, відповідно вимагає конструкція випарника з падаючою плівкою рідини. Це може бути обмежено, наприклад, тим, що випарні трубки повинні бути зварені з нижніми трубними ґратами знизу, як показано на фіг 3. На нижніх трубних ґратах, на її нижньому боці, розташоване кругле кільце 21, з'єднане на нижньому боці з аркушевим металевим екраном 26, що закриває нижній бік трубок 16. Простір між трубками 16, нижніми трубними ґратами 20 і листовим металевим екраном 26 може бути при цьому заповнений ізоляційним матеріалом 30. Екран 26 захищає при цьому ізоляційний матеріал 30 від парової фази. Таке конструктивне виконання нижньої трубної ґрат перешкоджає нагріванню листовим металевим кришки 26 і тим самим безпосередньому контакту сухих нагрітих поверхонь із, наприклад, паровою фазою, що містить гліколь.

Відповідно до ще одного варіанту здійснення винаходу, проміжний простір між нижніми трубними ґратами 20 і листовим металевим екраном 26 не заповнюють ізоляційним матеріалом 30, а охолоджують промиванням відповідної для цього рідиною, що наприклад охолоджуєчою водою, відповідно продувкою газом. З цією метою проміжний простір між нижніми трубними ґратами 20 і листовим металевим екраном 26 всебічно ущільнюють. Підведення і відвід охолоджуючого середовища може відбуватися при цьому через отвори 28, як

показано на фіг 3, у виді вентиляційних отворів для проміжного простору

Запропоноване відповідно до винаходу виконання верхньої і нижньої трубних ґрат випарника з падаючою плівкою рідини, як показано на кресленні, може бути перенесене відповідно на інші конструкції випарників, що можуть бути використані для здійснення даного винаходу, наприклад випарники з циркуляцією, такі як випарники з вільною циркуляцією або випарники з примусовою циркуляцією. Відповідно до винаходу ізоляція при цьому виконується так, що безпосередній контакт нагрітої поверхні з паровою фазою, наприклад з паровою фазою, що містить гліколь, зводиться до мінімуму

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу, трубками заповнена максимальна площа трубних ґрат, тобто верхніх і/або нижніх трубних ґрат. Переважно вся площа трубних ґрат зайнята поперечними перетинами трубок, щоб залишалася по можливості менше площі, яка могла б привести до утворення нагрітих зон, не змочених плівкою рідини. В результаті цього, відповідно до одного варіанту здійснення винаходу, може, наприклад, відпасти необхідність у додатковій теплоізоляції верхніх і нижніх трубних ґрат

Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу, на виході з трубок випарника з падаючою плівкою для виключення втрат тиску, а також для екранування поверхні рідини в нижній частині випарника передбачені напрямні щитки 32, показані як приклад на фіг 3. Через штуцер 24 у колону K1 підводиться сокова пара. Через штуцер 34 насосом P2 із випарника відбирається кубовий продукт

Випарник W1 із падаючою плівкою рідини може працювати з будь-яким грюючим середовищем. Краще з енергетичних міркувань він працює на водяній парі, можливо, на перегрітій водяній парі з підвищеним тиском

Якщо в якості грюючого середовища застосовується водяна пара, що називається також грюючою парою, то руйнування імпульсу грюючої пари може відбуватися за межами випарника в паровому розтрубі або паровому поясі 3. Для захисту випарника від ерозії частками рідини, захопленими паром, додатково на боці підведення грюючої пари може бути розташовано жалюзі для захисту трубок ви-

парника

Щоб уникнути утворення часток оксиду заліза, відповідно часток магнетиту, випарник із падаючою плівкою рідини виготовляється зі спеціальної сталі, наприклад спеціальної сталі 1 4541 або рівноцінної сталі

Застосований, відповідно до винаходу, випарник, зокрема випарник із падаючою плівкою рідини, завантажують рідиною, що випаровується, так, щоб по всій довжині трубок у випарнику утворювалася стійка плівка рідини. З цією метою відповідним чином регулюються масова витрата рідини, поданої з колони K1 насосом P1, також як і температура грюючого середовища і тиск на боці пари у випарнику. Відповідно до винаходу, для випару висококиплячих речовин можна використовувати знижений тиск, зокрема при випарі рідин, що містять етиленгліколь

Вплив контакту між парою випаровуваної сполуки чутливої до оксидування і частками заліза, відповідно оксиду заліза, зокрема частками магнетиту, що лежить в основі даного винаходу, докладніше роз'яснюється в нижченаведених прикладах

Приклад 1

В лабораторних випробуваннях досліджують вплив різних матеріалів в дистильляційній апаратурі на окиснення етиленгліколя, тобто утворення альдегіду. З цією метою спочатку проводять досліді по дистильяції з етиленгліколем

Застосовувана проста дистильяційна апаратура складається з випарного куба з капляром, насадочної колони (довжина 40см, діаметр 2,5см), низхідного холодильника, приймача і пристрою для створення розрідження. У випарний куб завантажують етиленгліколь і піддають перегонці при 200мбар і температурі 150-160°C° в нижній частині кубу. Перегонку припиняють, коли відганяють 87% початкової кубової рідини, тобто коли залишається 13% кубового залишку. Тривалість досліду складає біля 2 годин. Колону містить насадку. У різних дослідах в якості насадки застосовують кільця зі скла, спеціальної сталі або заліза. Через капляр випарного кубу барботують повітря або азот (на вибір). У нижченаведеній таблиці 1 подані результати, причому числові значення вказують вміст альдегіду в дистильяті, відповідно в кубовому залишку в ч/млн (частини на 1 мільйон частин)

Таблиця 1

Дистильяція етиленгліколю в колоні з різними насадками

Вихідні значення альдегіду		Насадка					
Вільний	15ч/млн	Скло		Залізо		Спецсталь	
Загальний	22ч/млн	Вільн	Заг	Вільн	Заг	Вільн	Заг
Повітря	Дистильят	27	38	42	53	10	24
	Кубовий залишок	<5	51	30	55	<5	67
	Баланс	24	40	40	53	9	30
Азот	Дистильят	14	25	24	30	9	18
	Кубовий залишок	<5	57	12	52	<5	64
	Баланс	13	29	22	33	8	24

Визначення концентрації альдегіду проводять за методом «МВТН», як він описаний в E. Savicky et al у Analyt Chem 33,93-96 (1961). Цей метод служить для фотометричного визначення вільного і

зв'язаного альдегіду. Різниця між вільним і загальним альдегідом являє собою так званий «зв'язаний альдегід», що у даному випадку є присутнім, наприклад, у виді ацеталей і, отже, безпосередньому ви-

значенню недоступний

Зазначені балансові значення дають відповідні середні вміст загального альдегду в етиленгліколі, причому враховують співвідношення кубового залишку до дистилату 13/87

З таблиці 1 видно, що при барботуванні повітря при всіх застосовуваних насадках відбувається підвищене утворення альдегду

Крім того, найбільш високе утворення альдегду має місце при застосуванні залізних кільць в якості насадки, найнижче - при застосуванні в якості насадки кільць із спеціальної сталі. Отже, вибір матеріалу для насадки колонни впливає на утворення альдегду при дистиляції етиленгліколю. Наявність залізних кільць в якості насадки сприяє утворенню альдегду з етиленгліколю. При цьому, на залізних кільцях в якості насадки спостерігають під час дистиляції утворення зернистого, легкорухливого чорного осаду, у той час як кільця зі спеціальної сталі лише тьмяніють

Приклад 2

У наступному експерименті етиленгліколь нагрівають у вищеописаній апаратурі зі зворотним холодильником, за інших рівних умов. Отже, відпін етиленгліколю не проводять. Це дає можливість встановити протягом тривалого часу контакт між паровою фазою і досліджуванним матеріалом, який застосовується у якості насадки

У цьому експерименті колона працює в режимі порожньої скляної колонни або заповненої залізними опилками скляної колонни. Це служить для моделювання «зворотного холодильника» із заліза або відповідного випарника з газозфазним контактом із цього матеріалу. Результати дослідів подані в таблиці 2, причому відповідний вміст загального альдегду зазначене в ч/млн

Вихідна концентрація альдегду складає 234ч/млн

Таблиця 2

№	Насадка	Час, год	Атмосфера	Альдегд, ч/млн
1	Залізні опилки	13	Повітря	162
2	Залізні опилки	14	Повітря	180
3	Залізні опилки	12	Азот	40
4	Контрольний дослід без залізних опилок	20	Повітря	38

З певного вмісту альдегду випливає, що окислення етиленгліколю при доступі повітря на залізній поверхні відбувається істотно сильніше, ніж при відповідних контрольних дослідях у порожній скляній колоні (дослід № 4) або в атмосфері азоту (дослід № 3). В результаті тривалих часів перебування і контакту вплив застосовуваного матеріалу в холодильнику, відповідно в колоні, виражений значно сильніше, ніж у попередньому прикладі. З прикладу ясно, що контакт парової фази з залізом приводить до значно більш інтенсивного утворення альдегду в якості продукту окислення етиленгліколю

Приклад 3

В якості порівняльного дослідів нагрівають етиленгліколь у вищеописаній апаратурі зі зворотним холодильником, причому застосовують порожню скляну колону. В якості атмосфери служить повітря

При кип'ятінні зі зворотним холодильником у кубову рідину поміщають залізну тирсу, відповідно сталеве кільця зі сталі V2A, які цілком вкриті кубовою рідиною, тобто не можуть вступити в контакт із газовою фазою. Утримування альдегду в кубовій рідині на початку експерименту складає 234ч/млн. У нижченаведеній таблиці 3 приведені значення загального альдегду, заміряні після 20 годин дослідів

Таблиця 3

№	Матеріал	Атмосфера	Альдегд, ч/млн
1	Скло	Повітря	38
2	Залізо	Повітря	39
3	V2A	Повітря	37

З визначеного вмісту альдегду наприкінці експерименту ясно випливає, що залізо або сталь, які відповідно є в перегінному кубі, але не мають контакту з газовою фазою, не роблять практично ніякого впливу на окислення етиленгліколю до альдегду. Концентрація альдегду не змінюється при застосуванні зануреного заліза або сталі в порівнянні з порожньою скляною апаратурою. Тим самим ясно, що підвищене утворення альдегду при випарі етиленгліколю відбувається в газовій фазі

Приклад 4 (порівняльний)

Для випару суміші етиленгліколю, що утворюється в якості побічного продукту, з водою на промисловій установці одержання етиленгліколю застосовують звичайний випарник із падаючою плівкою рідини, виготовлений з вуглецевої сталі. При роботі випарника вміст альдегду в продукті, що випаровується, підвищується більш ніж до 50ч/млн

Приклад 5

При проведенні промислового способу одержання етиленгліколю відповідно до прикладу 4 звичайний випарник із падаючою плівкою рідини заміняють випарником із падаючою плівкою рідини, який описаним вище в якості кращого варіанту виконання. Пристрій при цьому відповідає пристрою, показаному на фіг 1-3. Випарник із падаючою плівкою рідини складається при цьому зі спеціальної сталі 14541. Випарник експлуатують у режимі з роздільним кубовим залишком. Кількість поданої у випарник рідини встановлюють такою, щоб на виході з труб випарника було досить рідини для утворення стійкої плівки рідини по всьому периметрі випарних трубок. Рівномірний розподіл рідини досягається при цьому, відповідно до винаходу, за допомогою двохступінчатого перфорованого коробчатого розподільника, зображеного на фіг 2. Необхідну для випару енергію одержують від грючої пари. У використаного випарника з падаючою плівкою рідини нижні труби ґрати виконані теплоізолюваними, як це було докладно описано вище. При цьому простір між трубами, нижніми трубними ґратами і металевим листовим екраном було заповнено ізоляційним матеріалом. У застосовуваному відповідно до винаходу випарнику площа трубних ґрат цілком зайнята поперечними перетинами трубок

У випарнику в нижнього виходу трубок були розташовані напрямні щитки для потоку рідини, показані на фіг 3

При застосуванні випарника з падаючою плів-

кою рідини, запропонованого відповідно до винаходу, вміст альдегіду, навіть при роботі протягом тривалого періоду часу, складає менше 10ч/млн

З результатів вищенаведених дослідів ясно, що шляхом запобігання безпосереднього контакту між утвореною паровою фазою чутливою до окисдування сполуки, що випаровується, і наявної у випарнику нагрітою твердою поверхню" окислення чутливої до окисдування сполуки, може бути практично виклю-

чено. Зокрема, цього можна досягти за умови, що вся нагріта тверда поверхня знаходиться в контакті з рідиною, що випаровується. Відповідно до одного варіанту здійснення винаходу виключення контакту нагрітої твердої поверхні з наявними в системі частками заліза або оксиду заліза, наприклад частками магнетиту, приводить до ефективного випару з невеликим утворенням продуктів окислення

