

Разделение смесей формальдегида с водой и метанолом.

Формальдегид в большинстве случаев получают и применяют в виде водных или водно – метанольных растворов. Поэтому основные научно-технические проблемы разделения производственных смесей, содержащих формальдегид, по существу, сводятся к решению двух задач:

- 1) выделению метанола из водно-метанольных растворов формальдегида (обезметаноливание формалина);
- 2) концентрирование водных растворов формальдегида.

Наиболее распространенный метод решения этих задач — ректификация. Поскольку суммарное время контакта паровой и жидкой фаз в ректификационных колоннах обычно измеряется десятками минут и даже часами, а температура потоков достаточно высока (от 50–70 до 150 °С), основные химические превращения, протекающие как в бинарной, так и в тройной системах, на результатах массообмена практически не сказываются, в связи с чем анализ и расчет процесса ректификации может быть выполнен на основе данных о фазовом равновесии жидкость – пар. Однако расчет, технология и аппаратное оформление процесса ректификации водных и водно-метанольных растворов формальдегида имеют и ряд специфических особенностей.

Выделению метанола из водно – метанольных растворов формальдегида

Наиболее часто ректификации подвергают именно исходный формалин, выделяя метанол как с целью его возвращения в производство формальдегида, так и для сокращения побочных превращений в последующем синтезе. Задача разделения осложняется тем, что наряду с глубоким исчерпыванием метанола на практике допускается лишь минимальное попадание формальдегида в выделенный метанол. Кроме того, довольно длительное пребывание формалина в кубовой части колонны и в зоне интенсивного поверхностного нагрева в кипятильнике приводит к образованию заметных количеств муравьиной кислоты по реакции Канниццаро – Тищенко, в то время, как для многих производств, например при получении карбамидных смол требуется формалин с содержанием муравьиной кислоты не более 0,02–0,03 %. Это приводит к тому, что для обезметаноливания формалина – задачи, решаемой методом обычной ректификации, привлекались и более сложные методы, к подобного рода задачам обычно не применяемые.

Исследования фазовых равновесий и расчетов позволило определить основные параметры ректификационного обезметаноливания формалина. В случае, когда содержание муравьиной кислоты в пределах до 0,2 % не лимитирует

качество формалина (например, в производстве изопрена), достаточно четкое отделение метанола может быть достигнуто с помощью одной ректификационной колонны, работающей при атмосферном давлении.

Если повышение содержания муравьиной кислоты по сравнению с сырьем в обезметанолённом продукте нежелательно, то удобнее применять двухколонную систему. Первая колонна, в которой находится поток наиболее концентрированного формальдегида, работает при пониженном давлении (температуре) и в некоторой степени способствует повышению относительной летучести метанола. Образование муравьиной кислоты во второй колонне, работающей при атмосферном давлении, ничтожно мало ввиду того, что средняя концентрация формальдегида в колонне не превышает 6–7 %.

Приведенные рассуждения касаются проведения процесса в области ректификации, где в качестве кубового остатка при периодической ректификации должен получаться раствор формальдегида высоких концентраций. Различие заключается лишь в том, что в последнем случае при периодической ректификации после отгонки метанола и псевдоазеотропа формальдегид — вода в кубе должна оставаться чистой водой. Задача выделения метанола из водно-метанольных растворов с низким содержанием формальдегида на практике возникает редко.

В некоторых случаях, желая одновременно обезметанолить и дополнительно сконцентрировать формалин, не продуцируя при этом муравьиную кислоту, процесс проводят с использованием одной вакуумной колонны, отбирая совместно с метанолом и часть воды. Однако при этом в погон попадает и довольно много формалина.

Концентрирование водных растворов формальдегида.

Для достижения псевдоазеотропного состава требуются колонны с большим числом тарелок и повышенные флегмовые числа. При ректификации смесей, содержание формальдегида в которых иное, чем в псевдоазеотропе, в погоне может быть получен последний, а в кубе — практически чистая вода. Погон примерно такого же состава получается, если исходная смесь содержит больше формальдегида, чем псевдоазеотроп. Кубовая жидкость по мере отгонки последнего обогащается не только формальдегидом, но и муравьиной кислотой. В обоих случаях в погоне получают не вполне удобный для практического использования разбавленный раствор формальдегида.

Таким образом, ректификация при атмосферном давлении является малоэффективным способом концентрирования водных растворов формальдегида и на практике применяется крайне редко. В зависимости от требований, предъявляемых как к сконцентрированному продукту, так и к остатку, в производст-

венных условиях ректификацию проводят либо под вакуумом, либо при избыточном давлении.

Ректификация водных растворов формальдегида под вакуумом проводится в случаях:

а) когда требуется получить раствор с концентрацией формальдегида 70–80% и;

б) когда при концентрировании водного раствора не допускается образование муравьиной кислоты.

В случае проведения ректификации при остаточном давлении, меньшем чем нижний псевдоазеотропный предел (ниже 26,7 кПа) в качестве погона может быть получена чистая вода, причем четкость разделения резко увеличивается при возрастании вакуума.

Важнейшей особенностью вакуумной ректификации водных растворов формальдегида является необходимость тщательного увязывания температуры колонны с пределом стабильности жидкости, выраженным кривой ликвидуса. Понижение температуры в колонне, благоприятствующее четкости разделения, одновременно приближает эти смеси к границе выделения твердой фазы. Образование твердого полимера начинается на охладившихся (даже на самое короткое время) участках поверхности и практически необратимо. Поэтому во избежание постепенного зарастания и забивок аппаратуры, с учетом колебаний температуры наружного воздуха, особенно если установка расположена вне помещения, температура в любой точке колонны должна быть по крайней мере на 10–15 °С выше границы фазового перехода жидкость — твердая фаза. На практике остаточное давление редко снижают ниже уровня 13,3—26,7 кПа.

Как следует из приведенных данных, в этих условиях при вакуумной перегонке в погон попадает значительное количество формальдегида, которое требуется рекуперировать. Поэтому для повышения четкости разделения и, в частности, повышения концентрации формальдегида в кубовом продукте, необходимо:

1) повышение эффективности разделительной аппаратуры, т. е. применение ректификационных колонн с достаточным числом тарелок;

2) повышение остаточного давления (температуры) в кубе колонны во избежание выпадения полимера.

Однако при расчете и проектировании аппаратуры необходимо учитывать еще одну характерную черту системы формальдегид — вода в условиях вакуумного фракционирования, а именно, резкое возрастание содержания формальдегида в равновесной паровой фазе по мере возрастания остаточного давления (температуры). Следовательно, конструкция ректификационных тарелок в укрепляющей части колонны должна обеспечивать их минимальное гидравличе-

ское сопротивление, а перепад давления должен создаваться, в основном, между тарелкой питания и кубом.

Ректификация водных растворов формальдегида под избыточным давлением применяется, главным образом, для рекуперации формальдегида из разбавленных растворов. В качестве погона при этом получают псевдоазеотроп, существенно обогащенный, по сравнению с атмосферным давлением, формальдегидом, а в кубе, что весьма существенно, воду, содержащую лишь примеси формальдегида. Недостатком метода является повышенное образование муравьиной кислоты по реакции Канниццаро – Тищенко. Вследствие этого выбор рабочего давления (температуры) определяется допустимым пределом развития этой реакции.

Обычно давление в колоннах не превышает 500—600 кПа. Однако поскольку важнейшая задача рекуперации — получение в качестве кубового остатка воды с минимальным содержанием формальдегида, в производственных колоннах тарелка питания располагается ближе к верху, чтобы обеспечить лучшее исчерпывание. Кроме того, процесс ведут при небольших рабочих флегмовых числах. Поэтому массовое содержание формальдегида в погоне на практике в данных условиях обычно не достигает 50%.

Характерная черта ректификации водных растворов формальдегида, связанная с особенностями равновесия между жидкостью и паром — близость температур верха и куба. Различие этих температур обусловлено практически только перепадом давления из-за гидравлического сопротивления тарелок. Поэтому при работе под давлением муравьиная кислота образуется равномерно на всех тарелках колонны и попадает в дистиллят, хотя основное количество кислоты уходит с кубовым продуктом, поскольку муравьиная кислота и вода образуют азеотроп с максимумом температуры кипения. Для уменьшения образования муравьиной кислоты целесообразно применять тарелки с минимальной «задержкой» жидкости.

Поскольку данные о равновесии между жидкостью и паром в системе формальдегида — вода при температурах выше 150 °С носят ориентировочный характер из-за интенсивного образования муравьиной кислоты и газообразных продуктов, точный расчет процесса ректификации в этих условиях затруднен.

Список использованной литературы:

1. Огородников С. К - Формальдегид. — М.: Химия, 1984.— 280 с., ил.
2. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. М.: Химия, 1975, 454 с.

