



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46925

 Kl. 12 o, 7/01
 Kl. internat. C 07 c

VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht”

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna.

Sposób mokrego oczyszczania powietrza stosowanego jako surowiec przy wytwarzaniu aldehydu mrówkowego na drodze katalitycznej przemiany metanolu na katalizatorze srebrowym

Patent trwa od dnia 2 lutego 1961 r.

Pierwszeństwo: 26 marca 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Znane jest wytwarzanie aldehydu mrówkowego na drodze utleniania lub częściowego odwodorniania i utleniania metanolu w obecności katalizatorów. Utlenianie przebiega w obecności katalizatorów utleniających, podczas gdy częściowe odwodornianie i utlenianie prowadzi się na ogół przy zastosowaniu srebra jako katalizatora. Z biegiem czasu szczególnie ekonomiczne okazało się wytwarzanie aldehydu mrówkowego w obecności katalizatorów srebrowych i znalazło zastosowanie w skali przemysłowej.

W wymienionym sposobie, srebro stosuje się albo w postaci siatek druczanych albo jako srebro krystaliczne. W procesie z zastosowaniem srebrnej siatki stosuje się katalizatory w postaci siatek druczanych o bardzo drobnych oczkach, które umieszcza się w większej

liczbie rurek, przez które przepuszcza się dokładnie nastawioną gazową mieszaninę metanol — powietrze. Ze względu na silnie egzotermiczną reakcję utleniania, rurki ogrzewają się do temperatury 600 — 650°C. Gazy reakcyjne chłodzi się natychmiast ażeby zahamować rozkład aldehydu mrówkowego na CO i H₂, który to rozkład przebiega w znacznym stopniu w wysokich temperaturach. Następnie gazy odlotowe przemyna się czystą wodą i wypuszcza na zewnątrz. Powstały wodny roztwór aldehydu mrówkowego destyluje się w celu odpędzenia nieprzereagowanego metanolu i zwiększenia zawartości aldehydu mrówkowego w roztworze. Odpędzony metanol rektyfikuje się i zwraca do procesu.

W drugiej metodzie stosuje się jako katalizator srebro krystaliczne, które umieszcza się

w cienkiej warstwie w perforowanym koszu. Reakcja przebiega w obecności pary wodnej, którą albo dodaje się bezpośrednio, albo wytwarza się przez odparowanie mieszaniny metanolu — woda. Według tego sposobu otrzymuje się wodny roztwór aldehydu mrówkowego, który zawiera niewielką ilość nieprzereagowanego metanolu i który bez specjalnej obróbki nadaje się do sprzedaży.

Wiadomo, że już małe ilości zanieczyszczeń bardzo silnie obniżają aktywność tych katalizatorów. Oprócz stałych zanieczyszczeń doprowadzanych do katalizatora z surowcami, szczególnie w wysokim stopniu obniżają żywotność katalizatorów zanieczyszczenia gazowe zawarte w powietrzu reakcyjnym. Do gazowych trucizn katalizatorów należą przede wszystkim substancje zawierające siarkę, albo chlorowec oraz amoniak i jego pochodne jak na przykład siarkowodór, dwutlenek siarki, lotne halogenki i aminy.

W celu zabezpieczenia katalizatora przed truciznami, urządzenia do otrzymywania aldehydu mrówkowego, wyposażone są zawsze w duże aparaty do oczyszczania powietrza. Oczyszczanie polega na przemyciu powietrza odczynnikami, które absorbują szkodliwe gazy. Wielkość tych aparatów wzrasta z ilością różnego rodzaju zanieczyszczeń, których najwięcej jest w pobliżu zakładów przemysłowych.

Po dokładnym oczyszczeniu wstępnym od pyłu za pomocą filtrów, powietrze przemycane się najczęściej 5 — 10%-owym roztworem ługu sodowego, który wiąże wszystkie kwaśne składniki powietrza jak: CO_2 , SO_2 i H_2S . Jednak ług wyczerpuje się przy tym stosunkowo szybko, ponieważ pochłania on z powietrza nieszkodliwy dla reakcji dwutlenek węgla z wytworzeniem kwaśnego węglanu sodowego. Zużyty ług regeneruje się następnie albo trzeba go zobojętniać, ponieważ w otrzymanej postaci nie można go kierować do ścieków.

Do przemycania ługiem sodowym dołącza się najczęściej przemycanie metanolem, przy czym traci się metanol. W przypadku specjalnych zanieczyszczeń potrzebne jest oprócz tego dodatkowe przemycanie nadmanganianem potasu, które stosuje się podobnie jak przemycanie ługiem sodowym i często kombinuje z nim. Dodatkowe oczyszczanie powietrza prowadzi się przez następne przemycie wodą.

Te znane metody oczyszczania powietrza wymagają mniej lub bardziej wielkiej, kosztownej aparatury i środków, przez co zostaje zmniejszona ekonomiczność całego procesu.

Stwierdzono, że można osiągnąć dobre oczyszczenie powietrza idącego do reaktora, jeżeli jako ciecz przemycającą zastosuje się wodny roztwór aldehydu mrówkowego, otrzymany w urządzeniu do otrzymywania aldehydu mrówkowego.

Jako wieża płuczająca może przy tym służyć kolumna z wypełnieniem, wieża z półkami dzwonowymi lub sitowymi i inne odpowiednie urządzenie, w którym powietrze styka się z roztworem aldehydu mrówkowego, korzystnie w przeciwnym kierunku. Chemicznie aktywny aldehyd mrówkowy wiąże przy tym zanieczyszczenia i utrzymuje je w cieczy. Zanieczyszczenia te w stosunku do ilości roztworu aldehydu mrówkowego występują w tak małej ilości, że ani nie wpływają na jakość produktu ani nie stwierdza się ich analitycznie.

Według wynalazku proces można prowadzić tak, że część roztworu formaldehydu przeprowadza się obiegiem przez urządzenie do przemycania powietrza reakcyjnego za pomocą pompy pomocniczej tak długo, aż produkt przestanie przyjmować zanieczyszczenia. Tę część usuwa się wtedy i zastępuje świeżym formaldehydem.

Jednak szczególnie ekonomicznie kształtuje się sposób według wynalazku, jeżeli całą ilość wodnego roztworu aldehydu mrówkowego otrzymaną w urządzeniu produkcyjnym albo część tego roztworu przeprowadza się w sposób ciągły przez urządzenie do przemycania powietrza reakcyjnego. Przez stosowanie sposobu według wynalazku oszczędza się stosunkowo drogie chemikalia, używane dotychczas do oczyszczania powietrza i zastępuje się je produktem wytworzonym we własnym urządzeniu, który to produkt na skutek pobrania zanieczyszczeń nie traci na swej jakości.

Oprócz tego udaje się przy utrzymaniu odpowiedniej temperatury w wieży płuczającej zawrócić do procesu część nieprzereagowanego metanolu. W tym celu wodny roztwór aldehydu mrówkowego, służący jako ciecz do przemycania, wprowadza się do cieczy płuczającej w takiej temperaturze, w której oddestyluje z roztworu do powietrza maksymalna ilość metanolu i minimalna ilość formaldehydu do pro-

cesu. Optymalna temperatura zależna jest od każdorazowych warunków ruchowych i dla każdego przypadku należy ją ustalić doświadczalnie. Z tego wynika dalsza korzyść sposobu według wynalazku dla przedłużenia okresu wykorzystania katalizatora. W czasie pracy mianowicie stopniowo maleje aktywność katalizatora i obniża się stopień przereagowania metanolu. Ponieważ w czasie przemylwania powietrza część metanolu zawartego w produkcie końcowym stale zawraca się do reakcji możliwe staje się prowadzenie procesu z opłacalną wydajnością na katalizatorze stosunkowo mało aktywnym, przez co konieczność zmiany katalizatora występuje po odpowiednio dłuższym czasie.

Zawracane w ten sposób do procesu wraz z metanolem małe ilości aldehydu mrówkowego nie przeszkadzają reakcji katalizacyjnej.

Sposób według wynalazku jest bliżej przykładowo wyjaśniony na załączonym rysunku. W tym wariantcie cały wodny roztwór aldehydu wytworzony w reaktorze stosuje się do oczyszczania powietrza reakcyjnego stosowanego do procesu.

Na rysunku cyfra 1 oznacza wieżę płuczącą, w której powietrze reakcyjne doprowadzone przewodem 2 uwalnia się od zanieczyszczeń przez traktowanie wodnym roztworem aldehydu mrówkowego. Cyfrą 3 oznaczono odparowywacz znajdujący się za wieżą płuczącą, do którego wprowadza się przewodem 4 mieszaninę metanol - woda, kierowaną do reakcji. Cyfrą 5 oznaczono reaktor, w którym mieszanina metanol - woda reaguje z powietrzem w obecności katalizatora srebrowego z wytworzeniem aldehydu mrówkowego. Wytworzony gazowy aldehyd mrówkowy oddziela się od gazów cbojętnych w przeciwwprądzie w wieży absorpcyjnej 6 do której doprowadza się ciągle wodę przewodem 7.

Gazy obojętne odprowadza się przewodem 8. Powstały w wieży wodny roztwór aldehydu mrówkowego prowadzi się przewodem 9 do wieży płuczącej 1 i po zastosowaniu go jako cieczy płuczącej doprowadza przewodem 10 do zbiornika magazynowego.

Przykład. Do wieży płuczącej 1 o wysokości 6 m i średnicy 1 m wypełnionej do wysokości 4 m pierścieniami Raschiga (25 mm) wprowadza się przewodem 2, 2200 N m³ powietrza na godzinę. Wieża płucząca 1 jest połączona

z przemysłowym urządzeniem do wytwarzania aldehydu mrówkowego, które posiada zdolność produkcyjną 30000 ton/rok 30%-owego wodnego roztworu aldehydu mrówkowego, i które składa się zasadniczo z odparowywacza 3, reaktora 5 i wieży absorpcyjnej 6. Jako katalizator stosuje się kryształy srebra. Przewodem 9 wprowadza się do górnej części wieży płuczącej 1 3,9 m³ 30%-owego roztworu aldehydu mrówkowego na godzinę o temperaturze około 55°C i odprowadza u dołu przewodem 10. Powietrze reakcyjne wprowadzone powietrzem 2 na swej drodze do reaktora przepływa przez roztwór aldehydu mrówkowego i zostaje przy tym uwolnione od zanieczyszczeń szkodliwych dla katalizatora. Równocześnie zostaje obniżona zawartość metanolu w wodnym roztworze aldehydu mrówkowego, służącego jako ciecz przepływająca, co wskazuje poniższe porównanie składu wodnego roztworu aldehydu mrówkowego przed i po procesie przemylwania.

	przed procesem przemylwania	po procesie przemylwania
CH ₂ O	29,5%	30,0%
CH ₃ OH	2,6%	2,2%
HCOOH	0,005%	0,005%

Przez oczyszczanie powietrza reakcyjnego wodnym roztworem aldehydu mrówkowego, zwiększa się żywotność katalizatora do 3000 godzin w porównaniu do 1000 godzin przy zastosowaniu kombinowanego przemylwania ługiem sodowym i wodą. Zawartość metanolu w gotowym produkcie wynosi poniżej 2,5%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób mckrego oczyszczania powietrza stosowanego jako surowiec przy wytwarzaniu aldehydu mrówkowego na drodze katalizacyjnej przemiany metanclu w obecności katalizatorów srebrowych, znamienny tym, że jako ciecz do przemylwania stosuje się wodny roztwór aldehydu mrówkowego wytworzony w końcowym etapie tego samego ciągu technologicznego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że oczyszczane powietrze doprowadza się w przeciwwprądzie do zetknięcia z wodnym roztworem aldehydu mrówkowego w kolumnie z wypełnieniem, w wieży z półkami dzwonowymi lub sitowymi albo w innym znanym urządzeniu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że przez urządzenie do przemywania powietrza reakcyjnego prowadzi się w sposób ciągły całość lub część wodnego roztworu aldehydu mrówkowego wytworzonego w końcowym etapie tego samego ciągu technologicznego.
4. Sposób według zastrz. 1 – 3, znamienny tym, że wodny roztwór aldehydu mrówkowego służący jako ciecz do przemywania doprowadza się do wieży płuczącej w takiej

temperaturze, w której oddestylowuje do przepływającego przez wieżę powietrza maksymalna ilość metanolu i minimalna ilość aldehydu mrówkowego, przez co oddestylowany metanol zawraca się do procesu.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

