



Patent dodatkowy
do patentu 49812

Zgłoszono: 29.III.1969 (P 132 650)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.XII.1972

Kl. 12o,7/01

MKP C07c 47/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Henryk Ryszawy, Roman Jezior, Zbigniew Kobiński

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób wytwarzania stężonej formaliny

1

Przedmiotem patentu głównego nr 49812 jest sposób wytwarzania stężonej formaliny, polegający na utlenianiu par metanolu powietrzem przy czym mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się gazem odpadkowym otrzymany w procesie utleniania metanolu i następnej absorpcji w wodzie powstałego w wyniku reakcji aldehydu mrówkowego.

Rozcieńczanie mieszaniny par metanolu z powietrzem za pomocą gazów odpadkowych lub innych gazów niewykrapających się i nierozpuszczalnych w wodzie podczas absorpcji formaldehydu stosuje się w celu obniżenia temperatury reakcji i obniżenia górnej granicy wybuchowości par metanolu w powietrzu.

Stopień przereagowania metanolu w tym procesie jest zależny od stosunku powietrza do par metanolu. Im stosunek ten jest wyższy tym stopień przereagowania metanolu jest wyższy, ale z drugiej strony zachodzi konieczność stosowania większej ilości gazów odpadkowych do rozcieńczania mieszaniny powietrza i pary metanolu, dla obniżenia efektu cieplnego w takim stopniu aby temperatura reakcji nie wzrastała powyżej 600—650°C. Stanowi to pewną niedogodność metody gdyż powiększa się przez to ogólną objętość gazów kierowanych do absorberów oraz obniża stężenie powstałego w wyniku reakcji formaldehydu, przez co absorbery muszą posiadać odpowiednio większe przekroje oraz odpowiednio większą wysokość.

2

Sposób według wynalazku pozwala na zmniejszenie powyższej wady. W sposobie według wynalazku stosuje się mieszaninę reakcyjną o niższym stosunku powietrza do par metanolu niż w sposobie według patentu głównego (najkorzystniej około 1,8 m³ powietrza na 1 m³ pary metanolu) oraz mniejszą ilość gazów odpadkowych do rozcieńczania tej mieszaniny. Powoduje to obniżenie stopnia przereagowania par metanolu do formaldehydu, ale metanol ten następnie desorbuje się z roztworem formaliny opuszczającej absorbery w strumieniu gazów odpadkowych zawracanych do rozcieńczania mieszaniny powietrza i par metanolu i razem z tymi gazami zawraca się nieprzereagowany metanol do procesu syntezy formaldehydu. W rezultacie sposobem według wynalazku wytwarza się formalinę stężoną z taką samą wydajnością jak sposobem według patentu głównego, a jednocześnie do zawracania gazów służących do rozcieńczania mieszaniny par metanolu z powietrzem używa się dmuchawy mniejszej zużywającej mniej energii do przemieszczania gazów, a urządzenia absorpcyjne służące do absorpcji gazowego formaldehydu posiadają odpowiednio mniejsze przekroje i wysokości do urządzeń absorpcyjnych stosowanych w instalacjach pracujących według patentu głównego.

Istotą sposobu według wynalazku jest to, że gazy odpadkowe zwracane do rozcieńczania mieszaniny powietrza i par metanolu kontaktuje się w przeciwnym kierunku z formaliną opuszczającą absorbery, przy

czym część metanolu zawartego w formalinie desorbuje do gazów odpadkowych wraz z niewielką ilością porwanego przez gazy formaldehydu i razem z nimi zawraca się do procesu. Okazało się, że ilość gazów zawracanych do rozcieńczania mieszaniny pary metanolu i powietrza można obniżyć do połowy ilości stosowanych w procesie według patentu głównego, gdyż straty metanolu związane z obniżeniem się stopnia przereagowania metanolu do formaldehydu, który w postaci niezmienionej przechodzi do roztworu produkowanej formaliny, obniżają się przez desorpcję tego metanolu w strumieniu gazów zawracanych kierowanych do rozcieńczania mieszaniny powietrza i par metanolu. Wraz z gazami zawraca się nieprzereagowany metanol z powrotem do procesu syntezy formaldehydu. Okazało się przy tym, że niewielkie ilości formaldehydu zawracane wraz z gazami na katalizator zupełnie nie przeszkadzają reakcji utleniania metanolu na formaldehyd.

Sposób według wynalazku wyjaśnia schemat przedstawiony na załączonym rysunku. Mieszanina powietrza i pary metanolu o składzie powyżej górnej granicy wybuchowości, przygotowana w urządzeniu nie pokazanym na rysunku dopływa przewodem 11 do mieszalnika 1. Do mieszalnika tego dopływa przewodem 13, dodatkowe powietrze oraz przewodem 12, gazy odpadkowe. Powstała w mieszalniku 1, mieszanina reakcyjna jest ogrzana do temperatury około 100°C w nagrzewnicy 2 i następnie przepływa do reaktora syntezy 3, gdzie w temperaturze 600–650°C na katalizatorze z metalicznego srebra, zachodzą reakcje utleniania i odwodornienia par metanolu w wyniku czego powstaje formaldehyd. Gazy poreakcyjne ochłodzone w kotle reaktora do temperatury około 130–150°C kieruje się do absorbera 4. Na szczyt absorbera 4, przewodem 10, doprowadza się wodę w ilości potrzebnej do uzyskaniażądanego stężenia formaliny. Ciepło wydzielane podczas absorpcji formaldehydu, odprowadza się w chłodnicy 6. Nadmiar cyrkulującej formaliny odprowadza się na szczyt desorbera 7. W desorberze formalina kontaktuje się w sposób przeciwnyprądowy z częścią gazów odpadkowych zawracanych do procesu utleniania za pomocą dmuchawy 8. Nadmiar gazów odpadkowych odprowadza się do atmosfery przewodem 9. W desorberze część nieprzereagowanego metanolu zawartego w formalinie przechodzi do gazu odpadkowego i razem z nim zawracana jest do reakcji. Formalinę opuszczającą desorber 7, odprowadza się przewodem 14, na zewnątrz.

Przykład Do mieszalnika 1 doprowadza się przewodem 11 mieszaninę par metanolu i powietrza zawierającą 85 Nm³/h powietrza oraz 100 kg/h pary metanolu. Do mieszalnika tego przewodem 13 do-

prowadza się dodatkowe powietrze w ilości 41 Nm³/h oraz przewodem 12 gazy odpadkowe opuszczające desorber 7. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w nagrzewnicy 2 do temperatury około 100°C, i następnie kieruje do reaktora syntezy 3, gdzie na katalizatorze z metalicznego srebra w temperaturze około 650°C zachodzi reakcja syntezy formaldehydu. W reaktorze 3 około 80% wprowadzanego z mieszaniną reakcyjną metanolu przereagowuje na formaldehyd, około 9% wprowadzonego metanolu przereagowuje w reakcjach ubocznych do CO, CO₂ i CH₄, a około 11% wprowadzonego metanolu przechodzi z gazami poreakcyjnymi w postaci niezmienionej. Gazy poreakcyjne opuszczające katalizator zawierający około 75 kg/h CH₂O, około 65 kg H₂O oraz około 11 kg CH₃OH, ochładza się w kotle reaktora do temperatury około 140°C, a następnie kieruje się do absorbera 4, gdzie formaldehyd ulega absorpcji w wodzie, a para wodna i nieprzereagowana para metanolu ulega wykropleniu. Na szczyt absorbera 4 przewodem 10, doprowadza się około 64 kg/h H₂O. Ciepło absorpcji formaldehydu i kondensacji pary wodnej i pary metanolu odprowadza się od cyrkulującej formaliny w chłodnicy 6. Nadmiar cyrkulującej formaliny w ilości około 218 kg/h o składzie około 35% CH₂O, około 5% CH₃OH oraz około 60% H₂O, o temperaturze około 70°C odprowadza się na szczyt desorbera 7.

Do desorbera 7, przy pomocy dmuchawy 8 wprowadza się około 63 Nm³/h gazów odpadkowych. Gazy te po przejściu przez desorber nasycają się parą wodną w ilości około 7 kg/h, parą metanolu około 5 kg/h oraz formaldehydem w ilości około 0,2 kg/h i są następnie zawracane przewodem 12 do mieszalnika 1. Z dołu desorbera 7 odprowadza się około 206 kg/h formaliny w temperaturze około 40°C, o składzie około 37% CH₂O około 3% CH₃OH oraz około 60% H₂O.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania stężonej formaliny przez utlenianie metanolu na katalizatorze srebrowym, za pomocą powietrza rozcieńczonego gazami odpadkowymi opuszczającymi urządzenie absorpcyjne w tym procesie, lub innymi gazami zachowującymi się obojętnie w reakcji i niekondensującymi się w warunkach absorpcji, i następną absorpcję powstałego formaldehydu w wodzie według patentu Nr 49812, **znamienny tym**, że gazy odpadkowe lub inne gazy obojętne przed zawróceniem ich do procesu kontaktuje się w przeciwnyprądzie z odprowadzaną z absorbera formaliną, przy czym do gazów tych przechodzą pary metanolu desorbujące z formaliną.

