

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUBOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 87 884

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.06.74 (P. 172041)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

MKP C07c 47/04

Int. Cl.² C07C 47/04

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polski Państwa

Twórca wynalazku: Henryk Ryszawy

**Uprawniony z patentu: Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach,
Puławy (Polska)**

Sposób otrzymywania formaliny z małą zawartością metanolu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania formaliny z małą zawartością metanolu, przez utlenienie metanolu powietrzem na katalizatorze srebrowym, absorpcję powstałego formaldehydu w wodzie, a następnie oddestylowanie nieprzereagowanego metanolu z roztworu formaliny z wykorzystaniem do tego celu ciepła absorpcji gazowego formaldehydu i kondensacji pary wodnej zawartych w gazach poreakcyjnych.

Znany jest sposób otrzymywania formaliny przez utlenianie metanolu powietrzem w temperaturze 600-650°C na katalizatorze srebrowym i absorpcję w wodzie powstałego formaldehydu z uprzednio ochłodzonych do temperatury 110-180°C gazów poreakcyjnych. Tym sposobem otrzymuje się formalinę o zawartości 30-45% formaldehydu oraz 3-12% nieprzereagowanego metanolu.

Tak otrzymana formalina jest produktem handlowym a zawarty w niej metanol spełnia rolę stabilizatora, gdyż zapobiega wypadaniu osadu paraformu z roztworu formaliny podczas jej magazynowania i transportu. Jednakże w większości znanych technologii używających formalinę jako surowca, zawarty w niej metanol nie bierze udziału w reakcji i jest bezproduktywnie tracony. W niektórych procesach należy stosować formalinę z małą zawartością metanolu, gdyż obecność metanolu przeszkadza w reakcji i uniemożliwia otrzymywanie produktów o pożądanym własnościach użytkowych.

Znany jest sposób destylacji metanolu z formaliny. Według tego sposobu formalinę zawierającą metanol poddaje się procesowi destylacji na sprawnej kolumnie. Destylację prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przy stosunku orosienia do destylatu około 20 : 1, otrzymując metanol który zawraca się do procesu syntezy formaldehydu oraz formalinę zawierającą 0,3-1% metanolu.

Wadą tego sposobu destylacji metanolu z formaliny jest jego duża energochłonność która wiąże się z koniecznością stosowania wysokiego stosunku orosienia do destylatu oraz zakwaszanie się formaliny kwasem mrówkowym, który powstaje w wyniku reakcji Canizzaro podczas intensywnego ogrzewania formaliny w wyparce kolumny destylacyjnej.

Sposób destylacji metanolu z formaliny według wynalazku jest w znacznym stopniu pozbawiony tych wad. Sposób ten przedstawiono na załączonym rysunku. Ochłodzone do temperatury 110-180°C gazy po katalitycz-

nym utlenieniu metanolu powietrzem, wprowadza się przewodem 2 do absorbera formaldehydu 1. Absorber ten zraszany jest cyrkulującą formaliną, która w temperaturze 75-90°C cyrkulowana jest przy pomocy pompy 5, wyparkę 6, przewodem 7 z powrotem na szczyt absorbera 1. Przepływająca przez wyparkę 6 cyrkulowana formalina chłodzi się do temperatury 55-75°C. Gazy o temperaturze 55-75°C odprowadza się z absorbera 1 przewodem 3 do następnego absorbera niepokazanego na rysunku, skąd przewodem 4 do absorbera 1 zawraca się formalinę powstałą w następnych stopniach absorpcji.

W absorberze 1 absorbuje się około 83% zawartego w gazach poreakcyjnych formaldehydu oraz kondensuje się około 57% zawartej w gazach poreakcyjnych pary wodnej. Proces absorpcji gazowego formaldehydu i kondensacji pary wodnej związany jest z wydzielaniem dużych ilości ciepła, które odbierane jest przez intensywnie cyrkulowaną formalinę i oddawane w wyparce 6, gdzie wykorzystuje się to ciepło do prowadzenia procesu destylacji. Nadmiar formaliny powstałej w absorberze 1 zawierający 30-45% formaldehydu i około 3-12% metanolu wprowadza się przewodem 8 do kolumny destylacyjnej 9. W kolumnie destylacyjnej 9 utrzymuje się ciśnienie 50-250 mm słupa rtęci. Pod tym ciśnieniem formalina wrze w temperaturze 38-60°C. Z dołu kolumny przewodem 10 poprzez zamknięcie barometryczne 11 odprowadza się na zewnątrz formalinę zawierającą 0,3-1% metanolu. Ze szczytu kolumny przewodem 12 odprowadza się w temperaturze 37-59°C opary do skraplacza 13, opary te zawierają 5-10% formaldehydu, 20-30% metanolu oraz 60-75% pary wodnej.

Wykroplone opary wraz z niewielką ilością gazów inertnych odprowadza się ze skraplacza 13 przewodem 14 do płuczki 15, podłączonej przewodem 22 do pompy próżniowej. Na szczyt płuczki 15 doprowadza się przewodem 16 wodą zdemineralizowaną w ilości równej ilości oddestylowanego metanolu, w wyniku czego, stężenie formaldehydu w destylowanej formalinie nie ulega zmianie. Doprowadzana na szczyt płuczki 15 zdemineralizowana woda wymywa resztki nieskroplonych par metanolu zapobiegając powstawaniu jego strat. Z płuczki 15 odprowadza się przewodem 17 roztwór, który poprzez zamknięcie barometryczne 18 jest przetłaczany pompą 19. Część roztworu kieruje się przewodem 21 na szczyt kolumny 9 jako jej orosienie, a pozostała ilość przewodem 20 do kolumny destylacyjnej 22. Destylację w kolumnie 22 prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym przy stosunku orosienia do destylatu 2 : 1 – 4 : 1. Opary metanolu odprowadza się ze szczytu kolumny 22 przewodem 23 do skraplacza 24, skąd część wykroplonego metanolu zawraca się przewodem 25 na szczyt kolumny jako orosienie a pozostałą ilość odprowadza się przewodem 26 na zewnątrz. Z dołu kolumny przewodem 28 odprowadza się roztwór zawierający 7-12% formaldehydu oraz 0,5-3% metanolu, który przy pomocy pompy 27 przetłacza się do kolumny destylacyjnej 9. Z uwagi na to, że proces destylacji formaliny prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze nie przekraczającej 60°C, stężenie kwasu mrówkowego w destylowanej formalinie nie zwiększa się.

Przy kł a d. Do absorbera 1 w ciągu godziny, wprowadza się przewodem 2 około 7330 kg gazów poreakcyjnych o temperaturze około 130°C. Gazy te zawierają około 411 kg nieprzereagowanego metanolu oraz około 1744 kg pary wodnej. Ze szczytu absorbera 1 przewodem 3 odprowadza się w ciągu godziny gazy o temperaturze około 70°C, w ilości około 4600 kg, zawierające około 323 kg formaldehydu, około 260 kg metanolu oraz około 742 kg pary wodnej. Z drugiego stopnia absorpcji przewodem 4 zawraca się w ciągu 1 godziny do absorbera 1 około 2400 kg formaliny o składzie około 13,4% formaliny o składzie około 13,4% formaldehydu, około 10,8% metanolu oraz około 75,8% wody. Przy pomocy pompy 5 cyrkuluje się w ciągu 1 minuty formalinę w ilości około 2000 kg, która na wlocie do wyparki 6 posiada temperaturę około 85°C a na wylocie temperaturę około 75°C.

Nadmiar powstałej formaliny w ilości około 5120 kg/godzinę, o składzie około 37% formaldehydu, około 8% metanolu oraz około 55% wody wprowadza się przewodem 8 do kolumny destylacyjnej 9. Destylację w kolumnie 9 prowadzi się pod ciśnieniem 80 mm słupa rtęci. Z dołu kolumny 9 w temperaturze około 42°C, odprowadza się przewodem 10 poprzez zamknięcie barometryczne 11 na zewnątrz około 5116 kg/godzinę formaliny o składzie około 37% formaldehydu, około 0,5% metanolu oraz około 62,5% wody. Ze szczytu kolumny 9 odprowadza się w temperaturze około 38°C około 2600 kg/godzinę oparów o składzie około 8% formaldehydu, około 25% metanolu i około 67% pary wodnej. Opary te wprowadza się przewodem 12 do skraplacza 13, gdzie po ochłodzeniu ich do temperatury około 25°C ulegają wykropleniu, a powstałe skropliny wraz z gazami inertnymi i częścią nieskondensowanych par wprowadza się przewodem 14 do płuczki 15 podłączonej przewodem 22 do pompy próżniowej. Na szczyt płuczki przewodem 16 wprowadza się około 360 kg/godzinę zdemineralizowanej wody. Przewodem 17 poprzez zamknięcie cieczowe 18 przy pomocy pompy 19 odprowadza się około 2940 kg/godzinę roztworu o składzie około 7% formaldehydu, około 22% metanolu oraz około 71% wody. Przewodem 21 na szczyt kolumny 9 wprowadza się około 1133 kg/godzinę roztworu,

a przewodem 20 do kolumny destylacyjnej 22 wprowadza się około 1818 kg/godzinę roztworu. Ze szczytu kolumny 22 w temperaturze około 65°C odprowadza się około 1440 kg par metanolu, które kieruje się przewodem 23 do skraplacza 24. Wykroplony metanol w ilości około 1080 kg/godzinę zawraca się przewodem 25 na szczyt kolumny 22 jako orosienie, a 360 kg/godzinę metanolu odprowadza się na zewnątrz przewodem 26.

Z dołu kolumny 22 w temperaturze około 100°C odprowadza się na kolumnę destylacyjną 9 przewodem 28 przy pomocy pompy 27 około 1450 kg/godzinę roztworu o składzie około 8,5% formaldehydu, około 3% metanolu oraz około 88,5% wody.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania formaliny z małą zawartością metanolu, przez utlenienie par metanolu powietrzem na katalizatorze srebrowym, absorpcję powstałego formaldehydu w wodzie, a następnie oddestylowanie nieprze-reagowanego metanolu z roztworu formaliny, z n a m i e n n y t y m, że gazy po katalitycznym utlenieniu metanolu o temperaturze 110-180°C wprowadza się do absorbera (1) zraszanego cyrkulującą formaliną, przy czym z absorbera (1) odprowadza się formalinę o temperaturze 75-90°C i tłoczy przy pomocy pompy (5) poprzez wyparkę (6) kolumny destylacyjnej (9), gdzie formalina obniża swoją temperaturę do 55-75°C na szczyt absorbera (1), a nadmiar powstałej w wyniku absorpcji formaliny o stężeniu 30-45% formaldehydu, 3-12% metanolu i 51-67% wody poddaje się procesowi destylacji w kolumnie destylacyjnej (9) pracującej pod ciśnieniem 50-250 mm słupa rtęci w temperaturze 38-60°C, przy czym kolumnę ogrzewa się cyrkulującą poprzez absorber formaliną, a pozostałe w kolumnie opary o temperaturze 37-59°C zawierające 5-10% formaldehydu, 20-30% metanolu i 60-70% wody skrapla się, po czym część powstałych wykroplin zawraca się na szczyt kolumny destylacyjnej (9) jako orosienie, a pozostałą ilość poddaje się ponownie procesowi destylacji na dodatkowej kolumnie (22) ogrzewanej parą pracującej pod ciśnieniem atmosferycznym przy zachowaniu stosunku orosienia do destylatu 2 : 1 — 4 : 1.



