

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 122616

Int. Cl. C 08 g 1/02 Kl. 39b⁵-1/02
C 07 c 47/10 12 o-7/01

Patentsøknad nr. 732/68 Inngitt 28.II 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 6.XI 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 19.VII 1971

Prioritet begjært fra: 5.V 1967 Tyskland,
nr. D 53.028

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main), Tyskland.

Oppfinnere: Walther Pohl,
Albert-Schweizer-Str. 20, Götzenhain,
Wolfgang Weigert,
Am Aussichtsturm 28, Offenbach am Main,
Hans-Joachim Mann,
Mauritzenplatz 2, Mainz og
Klaus Simon,
Fritz-Roessler-Str. 18, Rheinfelden,
Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S.

Fremgangsmåte til fremstilling av frittrislende
paraformaldehyd ved forstøvningstørking.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling
av frittrislende og lagringsstabil paraformaldehyd i teknisk og
storteknisk målestokk.

Det er kjent å fremstille et frittrislende paraformal-
dehyd, idet et vandig formaldehydkonsentrat med et innhold fra 80
til 90 vektprosent formaldehyd forstøves i en kombinert hvirvel-
sjiktsforstøvningstørker og kort tid ettertørkes i hvirvelsjiktet
ved hjelp av motstrømmende varmluft på 40° til 60°C (tysk patent
nr. 1.208.887).

Det er imidlertid ikke mulig å overføre denne frem-
gangsmåte på tilfredsstillende måte til en teknisk og storteknisk

målestokk. Det viser seg at derved er de primært dannede små paraformaldehydkulers overflate ikke tilstrekkelig klebefrie, således at paraformaldehydet hurtig agglomererer og fremgangsmåten kommer etter kort tid til å stoppe ved fullstendig sammenklistring av dysene, forstøvningskammer og tørrluftveier, fremfor alt hvirvelleiringens motstrømningsbunn.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av frittrislende, kuleformet paraformaldehyd ved forstøvning av et vandig formaldehydkonsentrat med et innhold fra 85 til 90 vektprosent formaldehyd i et kammer, og fremgangsmåten er karakterisert ved at man avkjøler ved hjelp av en motstrømmende inertgass, respektivt gassblanding med en temperatur under 39°C og deretter eventuelt bortfører ennå tilstedeværende restvarme etter andre kjente metoder, samt eventuelt ettertørker et formaldehydinnhold fra 89 til 91% dannet paraformaldehyd til et formaldehydinnhold fra 92 til 97%. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen muliggjør spesielt en forstyrrelsesfri kontinuerlig fremstilling av et teknisk brukbart paraformaldehyd.

Paraformaldehydet fåes i form av små hvite perler som har et formaldehydinnhold på ca. 89 til 91 vektprosent og et vanninnhold fra ca. 9 til 10 vektprosent og en helt tørr overflate, som også under trykkbelastning forblir klebefri.

Da paraformaldehydets klebende overflate blant annet beror på de ytre paraformaldehydsjiktets vanninnhold, var det meget overraskende at en unngåelse av manglene ved den kjente fremgangsmåte ikke lykkes ved en økning av tørrlufttemperaturen og derved betinget nedsettelse av vanninnholdet, men ved nøyaktig det motsatte, nemlig ved kaldere luft.

Formaldehydkonsentratet som skal anvendes for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, oppbevares hensiktsmessig ved en temperatur mellom 90° og maksimalt 120°C , forstøvningen foregår ved samme temperatur, fortrinnsvis mellom 110°C og 120°C og et dysefortrykk fra 2 til 8 kp/cm^2 . Gassen respektivt gassblandingen som strømmer imot det forstøvede formaldehydkonsentrat trer inn i kjølekammerets nedre del og skal strømme oppad med en konstant eller oppad avtagende hastighet, som eksempelvis kan ligge mellom 0,5 til 3 m/sek.

Kjølegassen respektivt kjølegassblandingens temperatur må ligge under $+39^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis mellom -40° og $+30^{\circ}\text{C}$, som

spesielt gunstig viser det seg en temperatur fra -20° til $+20^{\circ}\text{C}$. Som inerte gasser respektivt gassblandinger kommer det eksempelvis på tale luft, nitrogen, karbondioksyd, jordgass osv.

Vesentlig for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er at de dannede paraformaldehydperler avkjøles ved kjølekammerets nedre utgang til en temperatur under 40°C , fortrinnsvis 20° til 30°C . Denne avkjøling bestemmes i første rekke ved kjølegassens temperaturområde ifølge oppfinnelsen, dessuten også ved oppholdstiden i kjølekammeret, eksempelvis ved utformning av en hvirvelleiring, gassens hastighet og gassens mengde som i det vesentlige bestemmer kammerets diameter. Disse variable størrelser er hver gang å avstemme i avhengighet mot hverandre av den anvendte mengde formaldehydkonsentrat. Eksempelvis behøver ved økning av den anvendte mengde formaldehydkonsentrat bare en tilsvarende større mengde kjølegass å innføres. Eventuelt kan kjølekammerets nedre bunn være utformet som hvirvelleiring, hvilket f.eks. alltid er tilfelle når den ved kjølekammerets bunn befinnende rører som fører ut dannet paraformaldehydperler, stilles tilstrekkelig langsomt, således at paraformaldehydperlene forblir svevende noen minutter, eksempelvis 2 til 15 minutter. Utformning som hvirvelsjikt er imidlertid ingen nødvendig betingelse for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, også en glatt, uten oppholdstid i hvirvelsjikt foregående gjennomsvevning av paraformaldehydperler gjennom kjølekammeret som det eksempelvis er tilfelle ved hurtig omrøring, gir samme produkt. Det må i dette tilfelle bare tilsvarende forandres en av de andre ovenfor nevnte parametre. For eksempel kan det ved ikke foreliggende hvirvelsjikt, men ellers like betingelser anvendes kjølegass med en tilsvarende lavere temperatur.

På denne måten kan ca. 70 til 100% av den frigjorte varme bortføres i kjølekammeret. Ved ikke 100% varmebortføring i kjølekammeret bortføres den ennå tilstedeværende restvarme etter andre kjente metoder. Dette kan eksempelvis foregå ved flere timers lagring, eksempelvis under gjennomføring av kald luft.

Det således dannede paraformaldehyd med et formaldehydinnhold fra 89 til 91 vektprosent kan ettertørkes til et 92 til 97%-ig, absolutt støvfritt og frittrislende paraformaldehyd. Denne ettertørking er eksempelvis mulig kontinuerlig i en kontakttørker med 1 til 2 timers oppholdstid under normaltrykk.

Innretningen til gjennomføring av fremgangsmåten

ifølge oppfinnelsen er vist på figuren. Figuren gjengir en foretrukket utførelsesform.

I beholderen 1 befinner det vandige formaldehyd-forkonsentrat seg med et formaldehydinnhold på minst 85% og maksimalt 90%. For unngåelse av paraformaldehydutflokning må det såkalte forkonsentrat holdes ved en temperatur på minst 90°C. Höyere temperaturer enn 120°C fører til en kvalitetsinfluerende maursyredannelse ved termisk formaldehyd-disproporsjonering, således at den likeledes er å unngå. Forkonsentratet er en vannklar væske med en tetthet (80°C) på 1.225 (85% formaldehyd) til 1.240 (90% formaldehyd) og en viskositet på ca. 2.5 cP. Det befordres med et fortrykk på f.eks. 3 atog gjennom en sikt inn i kjølekammeret 2. Til befordring egner det seg oppvarmbare, flertrinns sirkelpumper, hvis deler som kommer i berøring med produktet, består av edelstål. Forkonsentratet kan imidlertid f.eks. transporteres ved påtrykning av 90° til 110°C varmt nitrogen. I kjølekammeret forstøves forkonsentratet ved hjelp av dyser som er anordnet i et til alle sider oppvarmbart dysehode. For forløpet av en forstyrrelsesfri drift lønner det seg å forankople en sikt med en mindre maskevidde enn dyseholdets dysediameter. Som dyser kommer det til anvendelse en- og to-stoffaggregater av forskjellig bygningstype, f.eks. enstoff-fullkjegledyser med snever forstøvningsvinkel, fortrinnsvis en forstøvningsvinkel fra 15° til 45° og med en utboring fra 1 til 5 mm. Kjølegassen trer inn gjennom ledning 3 og kan i varmeutveksler 4 avkjøles til den egnede temperatur. De i kjølekammeret nedadfallende væskedråper stivner i den med en hastighet på 0,5 til 3m/sek. motstrømmende gass respektivt gassblanding til hvite småkuler. Over påstrømningsbunnen 5 av kjølekammeret kan det danne seg en hvirvelleiring, hvori produktet ved hjelp av gassen avkjøles til 20° til 40°C alt etter oppholdstid. Produktoverflatens bråavkjøling til denne temperatur er ubetinget nødvendig for dannelsen av en klebefri overflate. Det ved hjelp av en røret 6 uttatte produkt kan vekselvis overuttagingsorgan 7 lagres i flere timer, f.eks. i en av de to oppholdsbunkere 8 eller 9, hensiktsmessig ved innblåsing av kaldluft gjennom ledning 10 (0° til 20°C). Det kan for ytterligere kontinuerlig avvanning bringes gjennom ledning 11 i en kontakttørker 12. Etter å ha passert de 90° til 100°C varme kontaktflater med en oppholdstid på f.eks. 90 minutter, fåes kuleformede, omtrent vannfrie paraformaldehyder med et formaldehydinnhold på 95 til 97%.

Kjölegassen trer ut ved hodet 13 av kjölekammeret 2 gjennom ledning 14. Det i kjölegassen inneholdte formaldehyd kan f.eks. i vaskekolonne 15 tilbakevinnnes ved vannvask.

Det ifölge oppfinnelsen dannede paraformaldehyd er kuleformet, støvfritt, aldringsstabilt, fremragende risledyktig og selv under trykk ikke agglomererbart, således at det f.eks. kan lagres dagevis i bunkere uten pneumatisk løsgjøring i en mengde inntil 20 tonn uten å tape i strömningsevne. Likeledes kan det uten ulempe ved oppbevaring stables i sekker over flere uker over hverandre i inntil 24 sekklag. Såvel det 89 til 91%-ige som også det 92 til 97%-ige produkt utmerker seg ved meget god reaksjonsevne og utmerket depolymerisasjonsevne. Produktet fremstilt ifölge oppfinnelsen er dermed et spesielt egnet teknisk utgangsprodukt, f.eks. for fremstilling av kondensasjonsprodukter.

Eksempel 1.

901.0 kg (89.7%-ig) formaldehyd-forkonsentrat (temperatur 100°C) blir etter å ha passert en sikt med en maskevidde på 1 mm i løpet av 2 timer kontinuerlig forstøvet med et nitrogenfortrykk på 3 at og gjennom 7 enstoff-fullkjegledyser med en diameter på 1.2 mm i kjöletårn av 12 m høyde og ca. 1 m indre diameter, hvori det nedenifra og oppad strömmes 5500 m^3 luft pr. time med en hastighet på 1 m pr. sekund. Ved inntredelsesstedet utgjör lufttemperaturen 2°C . Produktet kommer etter ca. 10 minutters oppholdstid i hvirvelsjikt i en mellombunker, hvor det lagres i 12 timer. Det fåes 877.1 kg helt klebefri, godt risledyktige perler med et formaldehydinnhold på 90.2%. Ved vannvasking av avluten gjenvinnes 17.3 kg formaldehyd. På kjöletårnveggene, kjöletårnhodet, motströmningbunnen og uttakslusen avsetter det seg intet paraformaldehydbelegg. Produktets kornstörrelsesfordeling er fölgende: $> 1.5\text{ mm} = 0$ vektprosent, $> 1.0\text{ mm} = 2.0\%$, $> 0.75\text{ mm} = 6.5\%$, $> 0.60\text{ mm} = 7.5\%$, $> 0.3\text{ mm} = 54.5\%$, $> 0.2\text{ mm} = 19\%$, $> 0.1\text{ mm} = 10.5\%$, $> 0.1\text{ mm} = 0\%$. Produktet kan eksempelvis deretter i en kontakt-tallerkentörker med en temperatur på kontaktflatene på 95°C og en laghøyde på 10 mm med en 1 times oppholdstid bringes til et formaldehydinnhold på 94.9%.

Eksempel 2.

Det innforstöves kontinuerlig i et kjöletårn av 17 m høyde og midlere indre diameter på 2.50 m 1825 kg formaldehyd-forkonsentrat pr. time med et formaldehydinnhold på 86% som i eksem-

122616

pel 1. Herved anvendes 10 fullkjegle-spiraldyser av 1.8 mm diameter med et fortrykk på 3 ato. I motström hertil föres 14 000 m³ luft pr. time med en inntredelsestemperatur på 15°C. Etter å ha passert hvirvelsjiktet med en oppholdstid på ca. 5 minutter og en 12 timers mellomlagring kommer det til oppfylling 1715 kg/time klebefritt granulat (formaldehydinnhold 90%). Det fåes følgende kornstørrelsesfordeling: $> 1.5 \text{ mm} = 0 \text{ vektprosent}$, $> 1.0 \text{ mm} = 13.0\%$, $> 0.75 \text{ mm} = 18\%$, $> 0.6 \text{ mm} = 18\%$, $> 0.3 \text{ mm} = 38.5\%$, $> 0.2 \text{ mm} = 7.0\%$, $> 0.1 \text{ mm} = 5.0\%$, $> 0.1 \text{ mm} = 0\%$. Ved vannvasking av avluten gjenvinnes 26 kg formaldehyd pr. time. Prosessen kan drives dagevis uten mekanisk rensing av produkt- og luftveier.

Eksempel 3.

150 g av en nyforstøvet paraformaldehyd med et formaldehydinnhold på 90.2% ble ifylt i et med et luftgjennomtrengelig frittebunn-utstyrt glassrør av 50 mm indre diameter. Glassrøret var omgitt av en kjølemantel som ble matet med kjølevæske på -4°C. I løpet av 30 minutter ble det gjennom glassrøret nedenifra og oppad ført 128 l luft. Luften hadde ved inntreden i røret en temperatur fra -12 til -10°C, produktet under luftpasseringen en temperatur fra -1 til 0°C. Produktet var etter luftbehandlingen helt fritt rislende. Det har et uforandret formaldehydinnhold på 90.2%.

Eksempel 4.

Det anvendte forstøvningskammer hadde en samlet lengde på 13 m. Tverrsnittet var sylindrisk og ved hele lengden. Diameteren varierte imidlertid. I den øvre 9 m lange del utgjorde det 1.50 m. Dertil slutter det seg nedad til et 2 m langt overgangsstykke som reduserte diameteren fra 1.5 m til 1 m. Den nederste 2 m lange del hadde en konstant diameter på 1 m. Det tjente som hvirvelsjikt sammen med en siktbunn som riktignok var luftgjennomtrengelig, men så finmasket at praktisk talt ingen produktperler kunne falle gjennom bunnen nedad.

Luften ble suget gjennom tårnet med en ventilator fra atmosfæren. Den kom inn ved siktbunnen og gikk sideveis ut i den øvre kammerdel.

I luftinnsugningsrøret hvori luften av kammerinntredelsesstedet ble tilført, var det anordnet etter hverandre et kjøleaggregat og et varmeaggregat innbygget. Ved deres hjelp kunne luftens temperatur for inntredelsesstedet bringes i den

önskede høyde. Volumhastighet og kammerdiameter var avstemt således på hverandre at det resulterte i en hastighet i hvirvelsjiktdelen av kammeret hvorved det var sikret en opphvirvling av produktet.

Det ble nå forstøvet 1210 kg (87.8%-ig) formaldehydforkonsentrat (temperatur 119°C) etter å ha passert en sikt med en maskevidde på 1 mm i løpet av 1 3/4 time ved hjelp av fire dyser med hver en 1,8 mm-boring. Trykket foran dysen lå ved 3 1/2 atmosfære. Dysene var umiddelbart anordnet under kammertaket og forstøvningsproduktet falt på grunn av tyngdekraften til kammerbunnen.

Her ble i første rekke for å danne hvirvelsjikt de første ca. 240 kg perler oppstuet. I tilknytning dertil er det begynt med uttak av produktet ved hjelp av en cellehjulsluse. Uttakshastigheten ble dimensjonert ved forandring av de sideveis i hvirvelsjiktet anordnede uttredelsesspalter således at hvirvelsjiktinnholdet forble praktisk talt konstant. På denne måte ble det oppnådd en midlere oppholdstid av paraformaldehydperlene i hvirvelsjiktet på ca. 20 minutter. Det utslusede produkt hadde en temperatur på 39°C.

Motstrømsluften ble lett oppvarmet og hadde umiddelbart før sin inntreden i forstøvningskammeret en temperatur på 36°C. I hvirvelsjiktet oppvarmet den seg fra 36° til 39°C.

Luften hadde en volumhastighet på 3000 m³/time. Dette tilsvarer en hastighet i hvirvelsjiktet på ca. 1 m/sek. referert til det tomme hvirvelsjikt. På grunn av tverrsnittet som ble større oppad, nedsatte hastigheten seg langs kammerets overgangsstykke. I den øvre del hadde den en størrelse på ca. 0.50 m/sek.

Etter at konsentratforrådet var forbrukt var 1140 kg produkt riktignok ennå risledyktig, imidlertid dannet ikke mere helt klebefritt produkt med et innhold på 89.8% formaldehyd. På kammerveggene, kammertaket, motstrømningsbunnen i hvirvelsjiktet og uttaksslusen kunne det fastslåes et mindre formaldehydbelegg som ikke ville ha kunnet hindre den videre drift av anlegget.

Eksempel 5.

Det anvendte forstøvningskammer hadde en samlet lengde på 13 m. Tverrsnittet var sylindrisk over hele lengden, men diameteren varierte. I den øvre 9 m lange del utgjorde diameteren 1.50 m. Dertil slutter det seg nedad til et 2 m langt overgangsstykke som reduserte diameteren fra 1.50 til 1 m. Den nederste 2 m lange del hadde en konstant diameter på 1 m og tjente som hvir-

— velsjikt sammen med en siktbunn som riktignok var luftgjennomtrengelig, men så finmasket at praktisk talt ingen produktperler kunne falle nedad gjennom bunnen.

Luften ble gjennomsuget med en ventilator fra atmosfæren gjennom tårnet. Den inntrådte ved siktbunnen og gikk ut i den øvre kammerdel til siden.

I lufttilsugningsrøret hvori luften ble ført til kammerinntredelsesstedet var det i rekkefølge anordnet innbygget et kjøleaggregat og et varmeaggregat. Med dette kunne lufttemperaturen for inntredelsesstedet bringes i den ønskede høyde. Volumhastighet og kammerdiameter var avstemt således på hverandre at det resulterte i en hastighet i hvirvelsjiktdelen av kammeret hvorved det ble sikret en hvirvling av produktet.

Det ble nå forstøvet 1240 kg (88.0%-ig) formaldehydforkonsentrat (temperatur 117°C) etter å ha passert en sikt med en maskevidde på 1 mm i løpet av $1\frac{3}{4}$ time gjennom fire dyser med hver 1.8 mm-boring. Trykket for dysene lå ved 3.5 ato. Dysene var anordnet umiddelbart under kammertaket og forstøvningsproduktet falt på grunn av tyngdekraften ned i kammerbunnen.

Her ble det i første rekke for å danne hvirvelsjikt oppstuet de første ca. 240 kg perler. I tilknytning hertil er det begynt med uttak av produktet ved hjelp av en cellehjulsluse. Uttredelseshastigheten ble dimensjonert ved forandring av uttredelsesspalten som var anbrakt på siden av hvirvelsjiktet at hvirvelsjiktinnholdet praktisk talt forble konstant. På denne måte ble det oppnådd en midlere oppholdstid av paraformaldehydperlene i hvirvelsjiktet på ca. 20 minutter. Det utslusede produkt hadde en temperatur på 17°C .

Motstrømsluften ble avkjølt og hadde umiddelbart for inntreden i forstøvningskammeret en temperatur på 12°C . I hvirvelsjiktet oppvarmet den seg fra 12°C til 20°C .

Luften hadde en volumhastighet på $3000\text{ m}^3/\text{time}$. Dette tilsvarer en hastighet i hvirvelsjiktet på ca. 1 m/sek. referert til det tomme hvirvelsjikt. På grunn av tverrsnittet som ble større oppad, nedsatte hastigheten seg langs kammerets overgangsstykke. Den øvre kammerdel hadde en størrelse på ca. 0.50 m/sek.

— Etterat konsentratforrådet var forbrukt, var det oppnådd 1180 kg produkt som var godt risledyktig og klebefritt med et innhold på 90% formaldehyd.

Eksempel 6.

Dette forsök ble utført med samme apparatur som ifölge eksempel 5.

Den vesentligste forskjell lå i den andre luftinntredelsestemperatur. Her ble nemlig luften før inntreden i kammeret ikke avkjølt men oppvarmet således at den før inntredelsesstedet hadde en temperatur på 45°C .

Ved uttreden fra hvirvelsjiktet hadde den en temperatur på 51°C .

Den målte volumhastighet av luften lå ved forsökets begynnelse ved $3000 \text{ m}^3/\text{time}$. Et kvarter før avslutning av forstövningen falt det imidlertid til $2800 \text{ m}^3/\text{time}$.

Da apparaturen var den samme hadde også hastigheten i kammeret samme verdier på ca. $1 \text{ m}/\text{sek}$ i hvirvelsjiktet og $0.5 \text{ m}/\text{sek}$ i øvre kammerdel.

Med en forstøvningshastighet på $680 \text{ kg}/\text{time}$ ble det forstøvet et 87.8 vektprosentig formaldehyd-forkonsentrat (temperatur 115°C).

Produktet befant seg i hvirvelsjiktet ved en temperatur på 49°C . Etterat celledslusen i første rekke hadde arbeidet godt en halv time danner det seg etter hvert på celleveggene av slusen et seigt paraformaldehydbelegg som deretter meget hurtig vokste og i løpet av en ytterligere halv time omtrent hadde utfylt hele cellerommet således at uttakningen praktisk talt ikke mere funksjonerte. Forstövningen måtte derfor avbrytes. Rensning av celledslusen var overordentlig vanskelig på grunn av den høyviskose konsistens av dette seige stoff og derfor ikke gjennomførbar i kort tid.

Samtidig var det i hvirvelsjiktet en del av det her befinnende paraformaldehyd sammenbaket til nevestore agglomerater som sperret uttredelsesspalten fra hvirvelsjiktet i slusen delvis. Hvis celledslusen ikke allerede hadde gjort det nødvendig med et avbrudd av forstövningen, ville dette avbrudd vært nødvendig på grunn av sperring av denne uttredelsesspalte noe senere. Ved undersøkelse av hvirvelsjiktetbunnen viste det seg at denne var tilsmørt av produkt. Det hadde ført til at luftens strømningshastighet mot forstövningens avslutning var falt tydeligvis fordi strømningsmotstanden ved hvirvelsjiktetbunnen var blitt større.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til fremstilling av frittrislende, kuleformet paraformaldehyd ved forstøvning av et vandig formaldehydkonsentrat, med et innhold fra 85 til 90 vektprosent formaldehyd i et kammer, k a r a k t e r i s e r t ved at man avkjøler ved hjelp av motstrømmende inert gass med en temperatur under 39°C og deretter eventuelt bortfører ennå tilstedeværende restvarme etter andre kjente metoder, samt eventuelt ettertørker det med et formaldehydinnhold fra 89 til 91% dannede paraformaldehyd til et formaldehydinnhold fra 92 til 97%.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at kjølegassens temperatur ligger mellom -40° og $+30^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis mellom -20° og $+20^{\circ}\text{C}$.

Anførte publikasjoner:

Tysk utl.skrift nr. 1.208.887

122616

