



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 299 582 7

(22) 30.01.87

(45) 18.10.89

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

(72) Bühner, Rolf-Dierk, Dipl.-Ing.; Organo, Werner, Dipl.-Ing.; Pieron, Wolfgang; Müller, Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Würker, Klaus, Dipl.-Ing.; Koinzer, Jürgen-Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Wurbs, Adolf, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von körnigem Paraformaldehyd

(55) körniger Paraformaldehyd, Formaldehydkonzentrat, Sprühturm, Wirbelschicht, Fluidisierungsgas, Kühlgas

(57) Das Verfahren zur Herstellung von körnigem Paraformaldehyd wird bei der Umwandlung von wässrigem Formaldehydkonzentrat in rieselfähigen Paraformaldehyd angewendet. Ziel der Erfindung ist eine Verfahrensweise mit geringem apparativem und energetischem Aufwand. Die Erfindung löst die Aufgabe, aus 83- bis 90%igem Formaldehydkonzentrat ohne Katalysatorzusatz in einer einfachen Apparatur freifließenden Paraformaldehyd mit einem Formaldehydgehalt ≥ 90 Ma.-% ohne Verklebungen bei der Prozeßführung herzustellen. Das Formaldehydkonzentrat wird in einem Sprühturm, der mit einer Wirbelschicht kombiniert ist, versprüht, wobei erfindungsgemäß die Abkühlung der versprühten Formaldehydkonzentratröpfchen durch einen Gasstrom erfolgt, dessen Anfangstemperatur ≤ 303 K beträgt und dessen Anfangsfeuchte unterhalb des Taupunktes liegt und der sich aus dem Fluidisierungsgas für die Wirbelschicht und einem oberhalb der Wirbelschicht zugegebenen Gasstrom zusammensetzt. Die gebildeten Paraformaldehydteilchen werden dann in einer Wirbelschicht mittels eines temperierten Fluidisierungsgases, dessen Feuchtegehalt vor Eintritt in die Wirbelschicht maximal 50% beträgt, mit einer durchschnittlichen Verweilzeit von mindestens 15 Minuten fluidisiert, wobei ihre Temperatur zwischen 313 und 323 K gehalten wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von körnigem Paraformaldehyd durch Versprühen eines heißen, wäßrigen Formaldehydkonzentrates mit einem Formaldehydgehalt von 83 bis 90 Ma.-% in einem Sprühturm, der mit einer Wirbelschicht kombiniert ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abkühlung der versprühten Formaldehydkonzentratröpfchen durch einen Gasstrom erfolgt, dessen Anfangstemperatur $\leq 303\text{ K}$ beträgt und dessen Anfangsfeuchte unterhalb des Taupunktes liegt und der sich aus dem Fluidisierungsgas für die Wirbelschicht und einem oberhalb der Wirbelschicht zugeführten Gasstrom zusammensetzt und die dabei gebildeten Paraformaldehydteilchen anschließend mittels eines temperierten Fluidisierungsgases, dessen relativer Feuchtegehalt vor Eintritt in die Wirbelschicht maximal 50% beträgt, mit einer durchschnittlichen Verweilzeit von mindestens 15 Minuten in der Wirbelschicht fluidisiert werden, wobei ihre Temperatur zwischen 313 und 323 K gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der relative Feuchtegehalt des Fluidisierungsgases unterhalb 20% liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Paraformaldehydteilchen durchschnittlich 20 bis 30 Minuten fluidisiert werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines freifließenden körnigen Paraformaldehyds mit einem Formaldehydgehalt von $\geq 90\text{ Ma.-%}$, hoher Reaktivität und Alterungsbeständigkeit, aus einem wäßrigen Formaldehydkonzentrat.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß man einen freifließenden, körnigen Paraformaldehyd herstellen kann, indem ein wäßriges Formaldehydkonzentrat mit einem Gehalt von 80 bis 90 Ma.-% Formaldehyd in einem kombinierten Wirbelschichtsprühtrockner versprüht und kurze Zeit in der Wirbelschicht durch entgegenströmende Warmluft von 313 bis 333 K nachgetrocknet wird (DE 1208837). Das so hergestellte Produkt hat einen Formaldehydgehalt von etwa 88 Ma.-%. Dieses Verfahren wurde bereits in der DE 1720472 als im technischen Maßstab nicht durchführbar bezeichnet, da die Oberfläche der primär entstehenden kleinen Paraformaldehydkügelchen nicht genügend klebfrei ist, es infolgedessen zur Agglomerisierung und nach kurzer Zeit zu Verklebungen besonders des Anströmbodens der Wirbelschicht kommt. Dieser Nachteil wird nach der DE 1720472 dadurch behoben, daß die Temperatur des entgegenströmenden Gases unterhalb 312 K, vorzugsweise zwischen 253 und 293 K gehalten wird, wobei die entstehenden Perlen den Turm mit einer Temperatur von $< 313\text{ K}$ verlassen. Das Verfahren kann mit und ohne Wirbelschicht betrieben werden, wobei das Gas unterhalb des Anströmbodens in den Sprühtrockner eingeleitet wird. Das Produkt hat nach einer 12stündigen Zwischenlagerung in einem Bunker einen Formaldehydgehalt von 90%. In der Praxis hat sich gezeigt, daß sich auch nach dieser Technologie Agglomerate bilden und daß es zu Verklebungen im unteren Teil des Turmes sowie zur Klumpenbildung in der ggf. betriebenen Wirbelschicht kommt, da die in kurzer Zeit auf vorzugsweise 293 bis 303 K abgekühlten Perlen klebrig anfallen. Außerdem ist der Formaldehydgehalt bei der Entnahme der Perlen aus dem Turm nur geringfügig gegenüber dem Ausgangsprodukt erhöht.

Aus der DE 1768951 ist weiterhin bekannt, daß man auch durch Versprühen einer 75 bis 93%igen (im Beispiel einer 79%igen) wäßrigen Formaldehydlösung unter Zusatz eines Amins als Katalysator und Abkühlung des Sprühprodukts auf 253 bis 333 K mittels Einleiten von inerten Gasen in den Sprühturm, einen freifließenden, körnigen Paraformaldehyd mit einem Formaldehydgehalt, der dem Ausgangskonzentrat entspricht, erhält. Der Formaldehydgehalt kann durch weiteres Behandeln in Heißlufttrocknern im Wirbelschichtverfahren oder in Etagentrocknern unter vermindertem Druck auf einen Formaldehydgehalt von 92 bis 99 Ma.-% gebracht werden, wobei jedoch mit größeren Formaldehydverlusten zu rechnen ist. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist der verbleibende Gehalt an Amin-Katalysatoren im Endprodukt, der bei manchen Einsatzgebieten zu unerwünschten Nebenreaktionen, z. B. zur Bildung zuckerartiger Produkte, führt.

In der DE 1914269 wird ebenfalls ein Sprühverfahren zur Herstellung von gekörntem Paraformaldehyd beschrieben, das mit einem sauren bzw. basischen Katalysator arbeitet. Um ein trockenes Produkt mit einem Formaldehydgehalt $\geq 92\text{ Ma.-%}$ zu erhalten, wird das zunächst in ein Wirbelbett mit einer Temperatur von 303 K versprühte Produkt anschließend in zwei nachgeschalteten Türmen bei Temperaturen von 303 bis 333 K über 2 bis 12 Stunden weiter polykondensiert und nachgetrocknet. Zur Vermeidung einer Agglomerisierung in der Wirbelschicht am Boden des Sprühturmes muß diese zum Teil aus zuvor getrockneten Körnern bestehen. Dieses Verfahren besitzt die bereits genannten Nachteile, die in größeren Formaldehydverlusten bei der Nachtrocknung sowie im Gehalt an Katalysatoren im Endprodukt bestehen. Außerdem wird es mit dem hohen technologischen Aufwand der Stufen Versprühen, Wirbelschicht, Polymerisationsturm und Nachtrocknung durchgeführt, wobei durch die lange Verweilzeit große Apparate erforderlich sind.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, aus wäßrigen Formaldehydkonzentraten bei einfacher Verfahrensweise mit geringem apparativem und energetischem Aufwand körnigen, freifließenden Paraformaldehyd hoher Reaktivität mit einem Formaldehydgehalt von $\geq 90\text{ Ma.-%}$ herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Herstellung von Paraformaldehyd aus wäßrigen Formaldehydkonzentraten mit einem Formaldehydgehalt von 83 bis 90 Ma.-% in einer einfachen Apparatur ohne Einsatz von Katalysatoren so zu gestalten, daß das Produkt körnig, klebfrei und freifließend ist, eine hohe Reaktivität und einen Formaldehydgehalt von mindestens 90 Ma.-% hat, und keine Verklebungen in der Wirbelschicht und im Austragssystem auftreten.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein heißes, wäßriges Formaldehydkonzentrat mit einem Formaldehydgehalt von 83 bis 90 Ma.-% in einem Sprühturm, der mit einer Wirbelschicht kombiniert ist, versprüht wird, wobei erfindungsgemäß die Abkühlung der versprühten Formaldehydkonzentratröpfchen durch einen Gasstrom erfolgt, dessen Anfangstemperatur $\leq 303\text{ K}$ beträgt und dessen Anfangsfeuchte unterhalb des Taupunktes liegt und der sich aus dem Fluidisierungs- und Trocknungsgas für die Wirbelschicht und einem oberhalb der Wirbelschicht zugeführten Gasstrom zusammensetzt und die dabei gebildeten Paraformaldehydteilchen anschließend mittels eines temperierten Fluidisierungsgases, dessen relativer Feuchtegehalt vor Eintritt in die Wirbelschicht maximal 50% beträgt, mit einer durchschnittlichen Verweilzeit von mindestens 15 Minuten in der Wirbelschicht fluidisiert werden, wobei ihre Temperatur zwischen 313 und 323 K gehalten wird.

Durch diese Verfahrensweise werden einmal die versprühten Konzentratröpfchen mittels des relativ kalten, nicht wassergesättigten Gasstromes beim Absinken im Sprühturm gekühlt, zu Prills verfestigt und oberflächlich teilweise getrocknet, zum anderen wird durch die relativ hohe Temperatur der Prills in der Wirbelschicht und die hohe Wasseraufnahmefähigkeit des Fluidisierungsgases das Wasser schnell von der Oberfläche der Prills entfernt und die Diffusion des Wassers aus dem Inneren der Prills an deren Oberfläche gefördert. Es zeigt sich, daß trotz des hohen Wasseraanfalls pro Zeiteinheit an der Oberfläche der Prills, der durch die Erhöhung des Formaldehydgehaltes der Prills auf mindestens 90 Ma.-% bedingt ist, das Wirbelbett ohne Agglomeratbildung betrieben werden kann.

Es zeigte sich weiterhin, daß durch diese Verfahrensweise die Formaldehydverluste gegenüber anderen Verfahren stark reduziert werden, da die Wasserentfernung von den Prills durch den niedrigen Wassergehalt im Fluidisierungsgas bei einer relativ niedrigen Temperatur im Vergleich zu anderen bekannten Trocknungsverfahren, wie z. B. Heißluftwirbelbettrockner und Etagentrockner, abläuft und außerdem das Fluidisierungsgas, welches geringe Mengen Formaldehyd aufnimmt, auch mit zur Kühlung der Konzentratröpfchen eingesetzt wird, wodurch der Formaldehydübergang in das Kühlgas gegenüber eingesetztem Frischgas abgesenkt wird.

Ein weiterer Vorteil der Verfahrensweise, der durch die Verwendung des Fluidisierungsgases als Kühlgas hervorgerufen wird, ist die geringe Gasmenge, die zu fördern und ggf. vor Abgabe an die Umwelt von Formaldehyd zu reinigen ist, wodurch sich kleinere Apparate und Aggregate und geringere Energieaufwendungen ergeben.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise ermöglicht somit, auf einfache Art und Weise aus einem wäßrigen Formaldehydkonzentrat mit 83 bis 90 Ma.-% Formaldehyd einen körnigen, freifließenden Paraformaldehyd mit einem Formaldehydgehalt von mindestens 90 Ma.-% herzustellen. Als Fluidisierungs- und Kühlgas können Luft, Stickstoff und andere inerte Gase eingesetzt werden. Die Gase können im Kreislauf geführt werden oder, was insbesondere beim Einsatz von Luft zweckmäßig sein kann, nur einmal durch den Sprühturm mit Wirbelschicht geleitet werden.

Die Aufteilung des Gesamtgasstromes in das Fluidisierungsgas und den zweiten zugeführten Gasstrom und der relative Feuchtegehalt des Fluidisierungsgases können in Abhängigkeit vom Wassergehalt des eingesetzten wäßrigen Formaldehydkonzentrates variiert werden. Eine besonders vorteilhafte Anwendung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise wurde bei einem relativen Feuchtegehalt des Fluidisierungsgases von $< 20\%$ gefunden. Wesentlich für das Betreiben ist jedoch in jedem Fall, daß der Feuchtegehalt des Gesamtgasstromes nach dem Mischen unterhalb des Taupunktes liegt.

Des weiteren beeinflußt die Temperatur der Prills in der Wirbelschicht deren notwendige Aufenthaltszeit in ihr. Es wurde gefunden, daß ein besonders vorteilhaftes Betreiben der erfindungsgemäßen Verfahrensweise erreicht wird, wenn eine durchschnittliche Aufenthaltszeit der Prills in der Wirbelschicht von 20 bis 30 Minuten eingestellt wird.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand folgender Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1

In einem Sprühturm mit einem Durchmesser von 1,2 m und einer zylindrischen Höhe von 12 m werden kontinuierlich 70 kg/h wäßrige Formaldehydlösung mit einem Formaldehydgehalt von 83,9 Ma.-% und einer Temperatur von 358 K über eine Einstoffvollkegeldüse mit einer Bohrung von 1,2 mm versprüht. Am Fuß des Turmes befindet sich ein Wirbelbett, dessen Anströmboden einen Durchmesser von 0,4 m hat. Durch den Anströmboden wird eine Luftmenge von 300 m³/h mit einer Temperatur von 327 K und einem Wassergehalt von 9 g/kg Luft eingeleitet. Oberhalb des Wirbelbettes werden 100 m³/h wassergesättigte Luft mit einer Temperatur von 286 K zugeführt. Im Wirbelbett herrscht eine mittlere Temperatur von 320 K, die Gemischtemperatur aus Fluidisierungs- und oberhalb des Wirbelbettes eingeleiteter Luft beträgt im unteren Viertel des Sprühturmes etwa 299 K. Aus dem Wirbelbett werden kontinuierlich 63,6 kg/h körniger, klebfreier und rieselfähiger Paraformaldehyd mit einem Formaldehydgehalt von 91,4 Ma.-% und einem mittleren Korndurchmesser von 0,5 mm austragen und in ein Vorratssilo geleitet. Die mittlere Aufenthaltszeit des Paraformaldehydes im Wirbelbett beträgt 25 min. Beim Betreiben der Anlage treten keine Agglomerate und Verklebungen in der Wirbelschicht auf, das Produkt läßt sich ohne Schwierigkeiten austragen.

Beispiel 2

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 80 kg/h wäßrige Formaldehydlösung mit einem Formaldehydgehalt von 67,1 Ma.-% bei einer Temperatur von 365 K versprüht. Durch den Anströmboden werden 300 m³/h Luft mit einer Temperatur von 322 K und einem Wassergehalt von 8,5 g/kg Luft eingeleitet. Oberhalb des Wirbelbettes werden 330 m³/h wassergesättigte Luft mit einer Temperatur von 285,5 K zugeführt. Im Wirbelbett herrscht eine mittlere Temperatur von 319 K, die Gastemperatur im unteren Viertel des Turmes liegt bei 299 K. Es werden kontinuierlich 75,5 kg/h Paraformaldehyd mit einem Formaldehydgehalt von 91,2 Ma.-% entnommen. Die mittlere Aufenthaltszeit im Wirbelbett beträgt 22 min. Das Produkt ist klebfrei und rieselfähig, Agglomerate und Verklebungen treten im Wirbelbett nicht auf.