



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22. XII. 1962 (P 100 374)

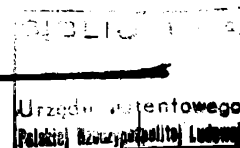
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15. VI. 1965

Kl. 12 o, 7/01

MKP C 07 c

UKD



Współtwórcy wynalazku: doc. dr inż. Witold Mazgaj, inż. Jan Zygańko,
mgr inż. Henryk Ryszawy

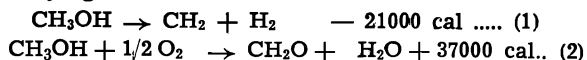
Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych w Tarnowie,
Tarnów (Polska)

Sposób wytwarzania stężonej formaliny

1

Formalinę czyli wodny roztwór formaldehydu otrzymuje się na drodze katalitycznego utleniania metanolu do formaldehydu i rozpuszczenie formaldehydu gazowego w wodzie. Syntezę formaldehydu prowadzi się kierując mieszaniną metanolu z powietrzem na katalizator. Do tego celu stosuje się dwa rodzaje katalizatorów: katalizator tlenkowy, na którym reakcję prowadzi się przy dużym nadmiarze powietrza; mieszanina reakcyjna znajduje się poniżej dolnej granicy wybuchowości; — katalizator z metalicznego srebra w postaci kryształów, na którym reakcję prowadzi się z niedomiarem powietrza; mieszanina znajduje się powyżej górnej granicy wybuchowości.

Celem wynalazku jest ulepszenie sposobu syntezy formaldehydu na katalizatorze srebrowym w kierunku zwiększenia stopnia przereagowania metanolu na formaldehyd, przy równoczesnym otrzymywaniu formaliny o wyższej koncentracji. Na katalizatorze srebrowym zachodzą następujące reakcje główne:



Oprócz reakcji głównej zachodzą reakcje uboczne prowadzące do dalszego utleniania do CO i CO₂.

Reakcje uboczne podobnie jak reakcja (2) są egzotermiczne. Udział reakcji (2) w syntezie formaldehydu jest dominujący i w zależności od stosunku zawartości powietrza do metanolu w mieszaninie reakcyjnej waha się w granicach od

2

55% przy stosunku 1,4 m³ powietrza na 1 m³ pary metanolu, do 80% przy stosunku 2,3 m³ powietrza na 1 m³ pary metanolu. Wraz z procentowym udziałem reakcji (2) wzrasta stopień przemiany metanolu na formaldehyd.

Jednakże ze wzrostem stosunku powietrza do pary metanolu wzrasta również efekt termiczny i temperatura reakcji, oraz mieszanina reakcyjna zbliża się do górnej granicy wybuchowości. Najwyższą wydajność syntezy oraz trwałość aktywności katalizatora osiąga się przy temperaturze reakcji na katalizatorze 600—650°C. W znanych sposobach wytwarzania formaliny mieszaniną reakcyjną rozcieńcza się parą wodną, która ma za zadanie obniżenie temperatury reakcji oraz obniżenie górnej granicy wybuchowości.

Stosowanie dodatku pary wodnej do mieszaniny reakcyjnej ma tę wadę, że produkt rozcieńcza się wykrapłającą się parą wodną. Z tego powodu nie można sporządzać mieszanek o dostatecznie wysokim stosunku powietrza do metanolu, gdyż wymaga to dodawania odpowiednio dużych ilości pary wodnej, która z kolei po wykropleniu nadmiernie rozcieńcza produkt.

Natomiast stosowanie mieszanin reakcyjnych ubogich w powietrze bez dodatku pary wodnej prowadzi do niskiego stopnia przereagowania i otrzymuje się produkt z dużą zawartością nieprzereagowanego metanolu.

Mieszanina reakcyjna bez dodatku pary wodnej może posiadać w swoim składzie stosunek powietrza do par metanolu wynoszący 1,4 m³ (1 m³ pary metanolu; Stopień przereagowania przy tym stosunku wynosi około 60%, a zawartość metanolu w produkcie wynosi 0,5% na każdy 1% formaldehydu.

Mieszanina reakcyjna o stosunku 1,8 m³ powietrza na 1 m³ pary metanolu i zawartości 21% objętościowych pary wodnej; stopień przereagowania metanolu w tej mieszaninie na formaldehyd wynosi około 80%, ale stężenie produktu nie przekracza 40% wagowych CH₂O. Zawartość metanolu w produkcie wynosi 0,16% na każdy 1% formaldehydu.

Osiągnięcie wyższego stopnia przereagowania przy stosowaniu pary wodnej do rozcieńczania mieszaniny reakcyjnej jest teoretycznie możliwe, ale nieodpowiednie w produkcji, gdyż produkt byłby bardzo rozcieńczony poniżej 30% CH₂O.

Przedmiotem wynalazku jest zastąpienie pary wodnej innymi gazami obojętnymi dla obniżenia temperatury reakcji przy wzroście stosunku powietrza do metanolu. W wyniku badań stwierdzono, że zamiast pary wodnej do rozcieńczania mieszaniny reakcyjnej mogą być użyte inne gazy obojętne jak: azot, argon, dwutlenek węgla i inne.

Najodpowiedniejszym i najtańszym jednakże okazał się w zastosowaniu gaz odpadkowy opuszczający urządzenie absorpcyjne w procesie wytwarzania formaliny. Gazy te nie wykraplają się, przez co nie rozcieńczają produktu wskutek czego można je stosować w ilościach większych aniżeli parę wodną, co z kolei daje możliwość zwiększenia stosunku powietrza do metanolu w mieszaninie reakcyjnej i podniesienia przez to stopnia przereagowania metanolu na formaldehyd.

Ponieważ stosunek pary wodnej do formaldehydu w gazach poreakcyjnych w tym przypadku wynika z reakcji (2), otrzymany produkt zawiera wo-

dę tylko z reakcji oraz wodę doprowadzoną do absorpcji. Sposobem według wynalazku można otrzymać formalinę o zawartości do 55% CH₂O i około 1% metanolu 0,018% CH₃OH na każdy 1% CH₂O bez destylacji.

Przykład: Mieszaninę reakcyjną o składzie 150 Nm³/godz. powietrza 70 Nm³/godz. par metanolu 120 Nm³/godz. gazów odpadkowych kieruje się na katalizator.

Stosunek powietrza do metanolu wynosi 2,14 m³ powietrza na 1 m³ par metanolu. Stopień przereagowania metanolu na formaldehyd wynosi 87%. Gazy poreakcyjne o temperaturze 650°C opuszczające katalizator, ochładza się w kotle utylizującym do temperatury 140°C, a następnie kieruje się je do układu absorpcyjnego podając na szczyt absorbera końcowego 28 l/godz. wody. Z układu absorpcyjnego odprowadza się produkt o zawartości CH₂O — 53%, CH₃OH — 1% i wody — 46%.

Odpadkowe gazy poreakcyjne opuszczające urządzenie absorpcyjne dzieli się na dwa strumienie. Część, w ilości 120 Nm³/godz. zawraca się do rozcieńczania mieszaniny reakcyjnej, pozostałą część odprowadza się do atmosfery.

Skład tych gazów jest następujący: CO₂ — 4%, CO — 1%, O₂ — 0,3%, H₂ — 14%, N₂ — 80,7%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania stężonej formaliny przez utlenienie metanolu na katalizatorze srebrowym i rozpuszczanie otrzymanego formaldehydu w wodzie, **znamienny tym**, że do rozcieńczania mieszaniny reakcyjnej składającej się z pary metanolu i powietrza o składzie powyżej górnej granicy wybuchowości stosuje się gaz odpadkowy opuszczający urządzenie absorpcyjne w tym procesie lub inne gazy zachowujące się obojętnie w reakcji i niekondensujące się w warunkach absorpcji.