



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

219 600

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 47/04

(22) Prihlášené 12 10 81

(21) PV 7446-81

(40) Zverejnené 30 07 82

(45) Vydané 30 09 85

(75)

Autor vynálezu

JUHÁS Stanislav, Ing., Strážske, SABADOŠ Július, Ing., CSc.,
ŽEDÉNYI Mikuláš, Ing., LICHVÁR Milan, Ing.,
ZLACKÝ Alojz, Ing., Michalovce, OLEJNÍK Vincent, Ing., Strážske,
KOVÁČ Jozef, Ing., Vranov nad Topľou

(54) Spôsob výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov

Vynález rieši spôsob výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu alebo príslušných vyšších alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch s výhodou na kryštalickom striebre. Oxidačná dehydrogenácia metanolu alebo vyšších alkoholov sa uskutočňuje pretláčaním plynnej zmesi alkohol—vzduch cez štacionárnu adiabatickú vrstvu strieborného kryštalického katalyzátora. Pomer hmotnosti strieborného katalyzátora v katalytickom lôžku ku priepustnej ploche pre prechod konvertovaných plynov na ochladenie pod katalytickým lôžkom je od 215 do 50 kg m⁻² s výhodou od 200 do 75 kg m⁻².

Výhodou spôsobu výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov podľa tohto vynálezu je zlepšené využitie jednotky množstva katalyzátora a tým zvýšenie kapacity výroby.

(54) Spôsob výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov

1

Vynález rieši spôsob výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu alebo príslušných vyšších alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch.

Priemyselná výroba aldehydov sa uskutočňuje oxidáciou alkoholov vzduchom alebo dehydrogenáciou alkoholov v neprítomnosti kyslíka. Z aldehydov vyrábaných týmito metódami má najväčší význam formaldehyd, ktorý sa z metanolu vyrába oxidáciou alebo oxidačnou dehydrogenáciou vzduchom v plynnej fáze.

Oxidácia metanolu nadbytkom vzduchu, kde koncentrácia metanolu je pod dolnou medzou výbušnosti, je katalyzovaná oxidmi železa, molybdénu alebo iných kovov pri teplotách 500 až 670 K. Reakcia je exotermická a uskutočňuje sa v reaktoroch s výmenou tepla vo vrstve katalyzátora. Tento postup sa vyznačuje takmer úplnou premenou metanolu s výťažkom formaldehydu nad 95 % (ČSSR pat. 139 407, ČSSR pat. 182 499, ZSSR pat. 408 504, NSR pat. 244 2311, NSR pat. 245 0931, NSR pat. 260 8823, NSR pat. 274 7581).

Oxidačná dehydrogenácia metanolu vzduchom sa uskutočňuje vedením zmesi metanol—vzduch alebo zmesi metanol—vzduch—voda, prípadne aj s prídavkom iného inertu o teplote 360—390 K s koncentráciou metanolu nad hornou medzou výbušnosti, cez kovový, najčastejšie granulovaný strieborný katalyzátor pri teplote 820—970 K. Konvertované plyny sa ochladzujú, vzniknutý formaldehyd a nezreagovaný metanol sa vypierajú vodou za vzniku vodného roztoku formaldehydu.

Príprava zmesi metanol—vzduch pre postup s neúplnou premenou metanolu sa uskutočňuje v sýtiacom zariadení typu odparovka s prebublávaním vzduchu cez metanol vyhriaty na teplotu 315—328 K. Reguláciou hľadiny a teploty metanolu a reguláciou prietoku vzduchu sa dosahuje požadované množstvo vzduchometanolovej zmesi, pričom molárny pomer vzduchu ku metanolu sa udržiava v rozmedzí od 0,8 do 1,29.

Príprava zmesi metanol—voda—vzduch pre postup s úplnou premenou metanolu sa uskutočňuje v sýtiacom zariadení typu rektifikačnej kolóny s prívodom metanolu a vody po zmiešaní na vrch rektifikačnej kolóny a vzduchu do spodnej časti rektifikačnej kolóny (PLR pat. 549 38). Konverzia metanolu je závislá od koncentračných pomerov metanolu, vody, resp. iných inertov vo vzduchu (ZSSR pat. 363 688, US pat. 246 5498, Fr. pat. 148 7093).

Používaný metanol môže byť surový, ktorý sa môže čistiť destilačným odstraňova-

2

ním dimetyléteru, metylesteru kyseliny mravčej a pentakarbonylu železa. Destilačné čistenie vylepšuje prídavok vyššieho alkanolu alebo alkyléteru (NSR pat. 220 1434, NSR pat. 220 1865). Chemicky sa upravuje najmä pomocou peroxidu vodíka a hydroxidmi kovov.

Plynná zmes pripravená v sýtiacom zariadení zbavená mechanických nečistôt, prípadne kvapiek (NSR pat. 211 4370) sa vedie po vyhriatí na teplotu 360—390 K na katalyzátor o teplote 820—970 K. Na katalyzátore konvertované plyny sa ochladzujú nepriamo vodou za vzniku pary, ktorá sa môže použiť na vyparovanie metanolu alebo pri procese s neúplnou premenou metanolu hotovým produktom s využitím tepla pre rektifikačnú adjustáciu vodného roztoku formaldehydu. Priame ochladenie konvertovaných plynov sa uskutočňuje skrápaním časťou hotového produktu alebo vody pod katalytické lôžko (NSR pat. 201 1676).

Na teplotu 420 až 450 K ochladené konvertované plyny sa ďalej ochladzujú v kondenzátore s prípadným cirkulačným skrápaním. Získaný kondenzát metanolu, vody a formaldehydu spolu s plynmi obsahujúcimi neskondenzovaný formaldehyd a metanol, sa vedú do absorbéra, kde sa proti-prúdne skrápajú vodou. Takto sa z plynov vypiera formaldehyd a metanol, pričom reguláciou množstva vody sa upravuje koncentrácia hotového produktu (ZSSR pat. 411 071).

Malé množstvo formaldehydu a metanolu nachádzajúce sa v koncových plynch možno vypierať vodou a získaný roztok recyklovať do reakcie alebo roztokom amoniaku so získavaním roztoku hexametylen-tetramínu.

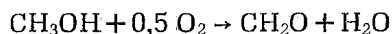
Pri postupe s úplnou premenou metanolu procesná voda má priaznivý vplyv na konverziu metanolu, ktorá sa môže dosahovať až 95 %-ná s výťažkom 85 až 90 % formaldehydu. Získava sa až 42 %-ný roztok formaldehydu vo vode s obsahom metanolu od 5 do 12 %.

Pri postupe s neúplnou premenou metanolu sa dosahuje konverzia metanolu na jeden prechod od 50 do 65 % a zaradením rektifikačnej kolóny do procesu sa nezreagovaný metanol oddeľuje a vracia do procesu (US pat. 317 4911). Takto sa môže získať až 50 %-ný vodný roztok formaldehydu s koncentráciou metanolu po jedno percento, pričom sa dosahuje výťažok formaldehydu 87 až 92 %.

Oxidačná dehydrogenácia metanolu vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch prebieha cestou endotermickej dehydrogenácie:



a exotermickej oxidácie



$$\Delta H = -156,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

pričom v malej miere prebiehajú aj vedľajšie reakcie hlbšej oxidácie, ktorými vznikajú oxidy uhlíka a kyselina mravčia. Reakcia sa uskutočňuje pri takých koncentračných pomeroch, aby celkový tepelný efekt bol mierne kladný, postačujúci na náhradu strát tepla do okolia a na ohriatie surovín na potrebnú teplotu. Takto možno proces oxidačnej dehydrogenácie metanolu vzduchom v plynnej fáze uskutočniť v adiabatických reaktoroch vedením plynnej zmesi cez vyhriatu nepohyblivú vrstvu, väčšinou kryštalického, kovového katalyzátora.

Katalyzátorom pre oxidačnú dehydrogenáciu je prevažne striebro, ale je známy aj katalyzátor Cu-Zn-S (NSR pat. 252 5174) a Cu-Zn-Se (NSR pat. 262 7421). Premena metanolu na formaldehyd na striebre môže byť uskutočňovaná jednostupňovým procesom (NSR pat. 129 4360) alebo dvojstupňovým procesom (US pat. 246 2413). Striebro, ako katalyzátor, sa používa v rôznych formách. Okrem striebornej sieťky sa používa striebro na nosiči (ČSSR pat. 167 763, ZSSR pat. 175 043), hubovité striebro (Jap. pat. 566 720), zliatiny striebra (ZSSR pat. 358 310) a najmä kryštalické striebro. Kryštalické striebro sa používa s rôznym granulometrickým zložením v rôzne uložených vrstvách (NSR pat. 129 4360, NSR pat. 123 1229).

V závislosti od konkrétnych podmienok uskutočňovania procesu sa množstvo metanolu prechádzajúceho cez katalyzátor pohybuje vo veľmi širokom rozsahu, pričom proces je kvantifikovaný udaním hmotnosti metanolu na plochu katalyzátora za jednotku času, alebo objemu reakčnej zmesi na objem katalyzátora za jednotku času, alebo hmotnosti metanolu na hmotnosť katalyzátora za jednotku času (NSR pat. 129 4360, US pat. 246 2413).

Uloženie katalyzátora, pri procese s úplnou premenou metanolu, kde procesná voda bráni priebehu vedľajších reakcií, ďalej bráni priebehu zauhlňovania katalyzátora a výmenníka tepla pod ním, môže byť uskutočnené v kontaktnom koši (US pat. 274 5722) nad výmenníkom tepla, prípadne na kovovej podložke uloženej na ležatých trubkách s rebrovaním.

Pri postupe s neúplnou premenou sa striebro ukladá na kovovú podložku uloženú na trubkovnici výmenníka tepla. Takéto uloženie si vyžaduje skutočnosť, že na katalyzátore konvertované plyny je treba prudko schlaďiť, pričom sa však nedá úplne zabrániť tvorbe uhlíka, ktorý zanáša pre konvertované plyny prechodnú časť výmenníka tepla. Pričom vzhľadom na skutočnosť, že zmena plochy pre prietok konvertova-

ných plynov je pod kovovou podložkou veľká, je treba vidieť, že tlaková strata v reaktore je daná hlavne odporom vrstvy katalyzátora a prudkým zmenšením prietocnej plochy pre konvertované plyny. Taktiež rýchlostný profil konvertovanej zmesi pri prechode katalyzátorom sa v smere prúdenia zmesi mení, čo zapríčiňuje nerovnakú kontaktnú dobu pre celý objem prúdiacej zmesi cez katalyzátor. Okrem toho využitie jednotky množstva katalyzátora je teda limitované okrem odporu vrstvy katalyzátora aj priepustnou plochou pod katalyzátorom pre prechod na ňom konvertovaných plynov.

Podstatou tohto vynálezu je spôsob výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu alebo príslušných vyšších alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch, s výhodou na kryštalickom striebre pretlačením plynnej zmesi cez stacionárnu adiabatickú vrstvu kovového kryštalického katalyzátora vyznačujúci sa tým, že pomer hmotnosti strieborného katalyzátora v stacionárnej adiabatickej vrstve, na ktorej je plyná zmes alkohol-vzduch konvertovaná ku priepustnej ploche pod katalyzátorom, ktorou z katalyzátora konvertované plyny odchádzajú na ochladenie, je 215 až 50 kg m⁻² s výhodou 200 až 75 kg m⁻².

Stacionárna adiabatická vrstva kovového s výhodou kryštalického elektrolytického strieborného katalyzátora je uložené na pružnej priepustnej kovovej podložke vytvorenej z 1 až 30 s výhodou od 3 do 10 kovových sít, s výhodou strieborných a) alebo medených.

Pružná priepustná kovová podložka je umiestnená na tak upravenej trubkovnici chladiaceho zariadenia, aby pomer hmotnosti strieborného katalyzátora uloženého na pružnej priepustnej kovovej podložke pri priepustnej ploche, pre prechod konvertovaných plynov na ochladenie, pod pružnou kovovou podložkou bol v hore uvedenom rozmedzí.

Výhodou tohto postupu je, že pri navrhovanom uložení strieborného katalyzátora, je možno cez reakčný systém pretlačiť podstatne väčšie množstvo plynnej zmesi a teda zvýšiť kapacitu zariadenia.

Pri pomere hmotnosti strieborného katalyzátora v stacionárnej adiabatickej vrstve, ku priepustnej ploche pre prechod konvertovaných plynov na ochladenie, pod katalytickým lôžkom pod 215 kg m⁻² s výhodou pod 200 kg m⁻² je rýchlostný profil plynov prechádzajúcich cez katalytické lôžko rovnomerný, tým je zabezpečená rovnaká kontaktná doba pre celý objem plynnej zmesi a proces možno uskutočňovať pri vysokej selektivitě a vyššom využití jednotky množstva katalyzátora ako vyplynie z nasledovných príkladov.

Príklad 1

Plynná zmes $10,0674 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ čerstvého metanolu, $7,9632 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vrátného metanolu a $13,8516 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ vzduchu sa pretláča tlakom 0,148 MPa, po ohriatí na teplotu 375 K, cez jeden kilogram 850 K teplej nepohyblivej adiabetickej vrstvy kryštallického strieborného katalyzátora na kovovej podložke, pod ktorou priepustná plocha pre prechod na katalyzátore konvertovaných plynov na ochladenie je $4,54 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. Konvertovaná plynná zmes obsahujúca formaldehyd, vodu a nezreagovaný metanol sa po ochladení vo výmenníku tepla a po čiastočnej kondenzácii v kondenzátore privádza do absorpčnej kolóny, do ktorej sa nasťrekuje $12,2514 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vody na absorpciu formaldehydu a metanolu z plynu. Rektifikáciou vzniknutej kvapalnej zmesi sa získava $7,9632 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu, ktorý sa vracia do procesu a $24,0534 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ produktu o zložení 36 % hmot. formaldehydu, 0,7 % hmot. metanolu a 63,3 hmot. vody.

Príklad 2

Plynná zmes $10,9735 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ čerstvého metanolu, $8,6799 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vrátného metanolu a $15,0982 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ vzduchu sa pretláča tlakom 0,148 MPa, po ohriatí na teplotu 375 K, cez jeden kilogram 850 K teplej nepohyblivej adiabetickej vrstvy kryštallického strieborného katalyzátora na kovovej podložke, pod ktorou priepustná plocha pre prechod, na katalyzátore konvertovaných plynov na ochladenie je $8,21 \times 10^{-3} \text{ m}^2$.

Konvertovaná plynná zmes obsahujúca formaldehyd, vodu, a nezreagovaný metanol sa po ochladení vo výmenníku tepla a po čiastočnej kondenzácii v kondenzátore, privádza do absorpčnej kolóny, do ktorej sa nasťrekuje $13,354 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ vody na absorpciu formaldehydu a metanolu z plynu. Rektifikáciou vzniknutej kvapalnej zmesi sa získava $8,6899 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ metanolu, ktorý sa vracia do procesu a $26,2182 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ produktu o zložení 36 % hmot. formaldehydu, 0,7 % hmot. metanolu a 63,3 hmot. vody.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu alebo príslušných vyšších alkoholov vzduchom v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch, s výhodou na kryštallickom striebre, pretlačením plynnej zmesi alkohol—vzduch cez stacionárnu adiabatickú vrstvu strieborného kryštallického katalyzátora

vyznačujúci sa tým, že pomer hmotnosti strieborného katalyzátora, v stacionárnej adiabetickej vrstve, ku priepustnej ploche pod katalytickým lôžkom, pre prechod na katalyzátore konvertovanej plynnej zmesi, je od 215 do 50 kg m^{-2} s výhodou od 200 do 75 kg m^{-2} .