

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

260369
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBEJEVY

(22) Prihlášené 13 05 87
(21) (PV 3423-87.E)

(40) Zverejnené 16 05 88

(45) Vydané 15 05 89

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 47/055

[75]

Autor vynálezu

JUHÁŠ STANISLAV ing., OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE,
LICHVÁR MILAN ing. CSc., ŽEDĚNYI MIKULÁŠ ing., MICHALOVCE,
BUTKOVSKÝ EUDOVÍT, STRÁŽSKE, OLEÁRNIK MIROSLAV, MICHALOVCE,
VYSOKÝ LADISLAV, VRANOV nad Topľou, MIŠKOC ANTON ing.,
HUMENNÉ

(54) Spôsob výroby formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu
na striebornom katalyzátore

1

Účelom riešenia je výroba formaldehydu na striebornom katalyzátore so zlepšenou účinnosťou katalytickej premeny metanolu na formaldehyd. Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že reakčnou zmesou sa pôsobí na katalytické lôžko zložené z častíc striebra pripravených v dusičnanovom elektrolyte na katóde s pomerom plochy na vylúčenie ku geometrickej ploche v rozsahu od 10^{-3} do $10^{-0.3}$ a pomerom prúdovej hustoty ku prúdu prechádzajúcemu katódou v rozsahu od 10 do 400 m^{-2} .

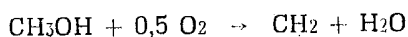
2

Vynález rieši spôsob výroby formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu na striebre.

Formaldehyd je dôležitá surovina organických syntéz. Z prehľadu jeho svetovej produkcie vyplýva, že najčastejšie sa vyrába z metanolu (Walker J. F.: Formaldehyde, 3 ed. New York 1964, Diem H., Hilt A.: Ullmans Encykl. Techn. Chem., 4 Aufl., B. 11, 1967, 687).

Výroba sa uskutočňuje oxidáciou plynom obsahujúcim kyslík v plynnej fáze na oxidových katalyzátoroch prednostne na oxidoch molybdenu a železa (CS 139 407, SU 403 508, DE 2 442 311), alebo oxidačnou dehydrogenáciou plynom obsahujúcim kyslík v plynnej fáze na kovových katalyzátoroch (DE 2 525 174), prednostne na striebre (DE 228 687).

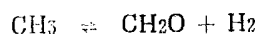
Reakcia na oxidových katalyzátoroch sa uskutočňuje pri teplote 500 — 670 K s prebytkom kyslíka voči metanolu, pričom koncentrácia metanolu v reakčnej zmesi je pod dolnou medzou vybušnosti. V hlavnej miere prebieha reakcia oxidácie metanolu:



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

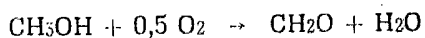
Tento postup sa vyznačuje výťažkom 91 až 95 %.

Reakcia na striebornom katalyzátore sa uskutočňuje pri teplote 823 až 1 023 K s prebytkom metanolu voči kyslíku, pričom koncentrácia metanolu v reakčnej zmesi je nad hornou medzou výbušnosti. V hlavnej miere prebiehajú vedľa seba reakcia dehydrogenácie metanolu:



$$\Delta H = 85,2 \text{ kJ/mol}$$

a reakcia oxidácie metanolu:



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

Tento postup v závislosti od konkrétnych podmienok prevedenia sa vyznačuje výťažkom 82 až 92 %.

Oxidačná dehydrogenácia metanolu, využívajúca kovový katalyzátor, je obecně uskutočňovaná v niektorých technologických stupňoch.

Príprava plynnej zmesi do reakcie pre postupy s takmer úplnou premenou metanolu sa uskutočňuje splyňovaním zmesi metanol — voda (PL 54 939) vzduchom, prípadne s prídavkom inertného dilutantu. Pre postupy s neúplnou premenou metanolu sa uskutočňuje splyňovaním čerstvého a recyklovaného metanolu vzduchom, prípadne s prídavkom nepodstatného množstva vody (CS 224 674). Zlepšený spôsob prípravy plynnej

zmesi sa uskutočňuje vo viacerých stupňoch, s výhodou v prvých stupňoch za adiabatických podmienok s lepším využitím zdrojov tepla z vlastného procesu.

Prípravená plyná zmes s výhodou zbaavená mechanických nečistôt, prípadne kvapiek (DE 2 114 370) prechádza katalytickým lôžkom uloženým v kontaktnom koši (DE 2 137 933, DE 2 545 104) alebo na usmerňovači reakčných plynov uloženom priamo na trúbkovnici výmenníka tepla (CS 225 301). Zaťaženie katalyzátora reakčnou zmesou je v širokom rozsahu a rôzne kvantifikované (DE 1 231 229, CS 4 076 754, CS 221 721). Chladenie konvertovaného plynu sa uskutočňuje bezprostredne za katalytickým lôžkom. Buď priamo vodou, alebo roztokom získaným v absorpčnom systéme (DE číslo 2 011 676) alebo nepriamo vodou za účelom výroby pary (GB 1 567 921) alebo vyparovaným, do procesu vedeným metanolom (SU 536 158). Nepriamo sa môže chladiť aj hotovým produktom s využitím tepla pre oddestilovanie metanolu z roztoku získaného absorpciou.

V kondenzačnom absorpčnom systéme sa vodou vypiera z reakčných plynov formaldehyd a nezreagovaný metanol. Reakčné plyny sa vedú do absorpcie priamo alebo sa pred vstupom do absorpcie dochladzujú, pričom časť skondenzovateľných zložiek skondenzuje. Kondenzačné teplo sa môže využívať na vyparovanie metanolu do procesu. Kondenzačno absorpčný systém môže byť tvorený jedným aparátom (RO 65 503) alebo viacerými aparátmi (US 3 606 732). Plyny, ktoré za daných podmienok kondenzácie a absorpcie nemožno skondenzovať, opúšťajú proces do atmosféry. Pretože obsahujú vodík 16—21 % obj., možno ich katalyticky (EP 0 068 377) alebo nekatalyticky spaľovať za účelom výroby pary. Ich recyklácia do procesu je tiež možná (CS 238 445, CS 239 192, CS 239 592).

V procesoch s takmer úplnou premenou metanolu sa v kondenzačnom a absorpčnom systéme získava vodný roztok s obsahom formaldehydu od 36 do 42 % hmot. a metanolu od 2 do 8 % hmot., ktorý je priamo komerčným produktom. V procesoch s neúplnou premenou metanolu sa v kondenzačnom a absorpčnom systéme získava vodný roztok s obsahom formaldehydu od 20 do 38 percent hmot. Zaradením rektifikačného stupňa do procesu (PL 87 884) sa nezreagovaný metanol oddeľuje a recykluje do procesu. Destilačný zvyšok, vodný roztok s obsahom formaldehydu od 36 do 50 % hmot. a metanolu do 1 % je komerčným produktom.

Reakcia premeny metanolu na formaldehyd oxidačnodehydrogenačným spôsobom sa uskutočňuje v katalytickom lôžku kovového katalyzátora. Okrem už klasicky používaného katalyzátora zo striebra (DE č. 228 687) sa používajú aj katalyzátory z me-

di a zinku s obsahom síry (DE 2 525 174), selénu (DE 2 627 427) alebo teluru (US č. 4 354 045), prípadne zmesný katalyzátor obsahujúci v smere prúdenia plynnej zmesi najprv kryštalické striebro, potom oxid titaničitý alebo oxid kremičitý a nakoniec častice striebra alebo meď s obsahom fosforu do 1 % hmot. (DE 3 213 227). Existujú jednostupňové procesy (DE 1 294 340) alebo dvojstupňové procesy (US 3 959 383, US 4 076 754, US 4 450 301).

Použitie strieborného katalyzátora je známe v rôznych formách. Pôvodne používané striebro pre katalytické účely bolo vo forme sieťky. Novšie sú známe striebro na nosiči (CS 167 763, SU 175 043, US 4 382 149, US 4 474 996, EP 0 091 165, Muchlenov I. P., Dobkinová Je. I., Derjužkinova V. I., Soroko V. Je.: Technologie katalyzátora, SNTL Praha 1985, 175) hubovité striebro (JP 56'6720), zliatiny striebra (EP 0 003 348, US 4 418 215, US 4 424 397, PL 122 783, SU 358 310) pripravené rôznym spôsobom, tiež povrchovo modifikované striebro (GB 2 121 787, DE číslo 3 143 704, EP 0 079 490, PL 117 567, US č. 1 968 552) alebo striebro nanosené na nosiči pomocou rozkladu strieborných solí organických kyselín (GB 2 086 753), prípadne striebro v koncentrácii s prechodnými kovmi, tiež pripravené pomocou rozkladu strieborných solí organických kyselín (US číslo 4 005 049).

Katalyzátor, striebro nanosené na pemze ako aj kryštalické striebro sa môže používať aj po tzv. chemickej regenerácii. Pri teplotách nad 723 K sa vypáli uhlík pomocou vzduchu. Povrch sa potom redukuje vodíkom (Lakiza S. M. a kol.: Neftepererab. neftechim. 1974, 3, 35) alebo sa podrobuje čiastočnému rozpúšťaniu v roztoku kyseliny dusičnej (Jakovenko Z. I. a kol.: Chim. prom. 48, 1972, 710), prípadne pôsobením kyselinou chlorovodíkovou s následným odstránením vrstvičky chloridu striebra pomocou vodného roztoku amoniaku.

Rozbor literárnych údajov ukazuje, že toho času sú najekonomickejšie výrobné postupy používajúce strieborný katalyzátor a vyznačujú sa tým, že reakčnou zmesou sa pôsobí na katalytické lôžko zložené z častíc striebra pripravených elektrokryštalizáciou, z dusičnanového elektrolytu v Möbiových článkoch pri prúdovej hustote na katóde 280 až 500 A/m², zriedka až 560 A/m² alebo v Balbach-Thumových článkoch pri prúdovej hustote na katóde od 100 do 250 A/m² (Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System-Nummer 61: Silber Teil A, Lief 2, Das Element, Gmelin Institute Verlag Chemie, Weinheim, Germany 1970) uložených na medenej (Technologický reglement výroby formaldehydu, Chemko, n. p., Strážske 1980) alebo striebornej (US 4 076 754) sieťke, v dvoch (DE 1 231 229, DE 1 285 995, DE číslo 1 294 360), troch (DE 2 322 757), štyroch (CS 219 193), prípadne viacerých vrstvách,

na ktoré je účelne nasypať vrstvu veľmi jemného striebra (DE 2 520 219).

Tiež sú známe výrobné postupy používajúce striedavý katalyzátor vyznačujúca sa tým, že reakčnou zmesou sa pôsobí na katalytické lôžko zložené z častíc striebra pripravených elektrokryštalizáciou z dusičnanového elektrolytu s koncentráciou dusičnanu strieborného v rozsahu od 0,1 do 3 kmol/m³. Používajú sa plne katódy, pričom sa používajú prúdové hustoty v rozsahu od 30 do 1 000 A/m² (Ambrož F., Holečko Š.: Správa zo SC-PLR Z. A. Tarnow 1979, Chemko, n. p., Strážske, Malyšev V. M., Rumiancev D. V.: Serebro, Moskva 1976, 71 DE č. 1 166 171, PL 117 567, PL 122 783). Materiálom katódy môže byť striebro, prípadne oceľ odolná voči vplyvom kyseliny dusičnej. Môžu byť stabilné alebo rotačné (DE 2 129 776, DE 2 263 883).

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob výroby formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu na striebornom katalyzátore. Vyznačuje sa tým, že reakčnou zmesou sa pôsobí na katalytické lôžko zložené z častíc striebra pripravených elektrokryštalizáciou v dusičnanovom elektrolyte na katóde s pomerom plochy, na ktorej sa častice vylučujú ku jej geometrickej ploche v rozsahu od 10⁻³ do 10^{-0,3}, pričom pomer prúdovej hustoty na katóde ku predchádzajúcemu prúdu katódou je v rozsahu od 10 do 400 m⁻².

Plochou, na ktorej sa častice vylučujú, sa myslí povrch materiálu katódy a jej geometrickou plochou sa myslí plocha, ktorá je ohraničená obvodom katódy.

Výhodou tohoto postupu je, že na katóde s pomerom plochy, na ktorej sa častice vylučujú, ku jej geometrickej ploche v rozsahu od 10⁻³ do 10^{-0,3} pri pomere prúdovej hustoty na katóde ku predchádzajúcemu prúdu katódou v rozsahu od 10 do 400 m⁻² elektrokryštalizáciou z dusičnanového elektrolytu s koncentráciou dusičnanu strieborného v rozsahu od 0,1 do 3 kmol/m³ vzniknuté častice striebra sú dedritického charakteru, majúce vhodné topologické a topografické vlastnosti a pôsobením reakčnej zmesi v procese oxidačnej dehydrogenácie metanolu na formaldehyd, na katalytické lôžko z nich zložené sa dosahuje relatívne vysoká konverzia, čo spôsobuje nižšiu energetickú a surovinovú náročnosť výroby, ako to vyplýva z nasledovných príkladov.

Príklad 1 (porovnávací)

Reakčnou zmesou zloženou z 1 886 kg/h čerstvého a 1 553 kg/h recyklovaného metanolu a 2 265 Nm³/h vzduchu sa pôsobí na 135 kg strieborných častíc charakteristického rozmeru od 0,4 do 4 mm uložených v katalytickom lôžku pri teplote 888 K. Častice sú pripravené elektrokryštalizáciou z dusičnanového elektrolytu s obsahom 1,5 kmol/

/m³ dusičnanu strieborného na katóde s plochou, na ktorej sa častice vylučujú 0,25 m² a s plochou ohraničenou obvodom katódy 0,25 m² pri prechode prúdu 120 A katódou. Reakčná zmes sa za katalytickým lôžkom ochladzuje a vypiera vodou o množstve 1 987 kg/h. Získa sa 5 804 kg/h roztoku s obsahom formaldehydu 26,9 % hmot. a metanolu 26,2 % hmot., jeho rektifikáciou sa získa 4 228 kg/h produktu s obsahom formaldehydu 37 % hmot. a nevýznamným obsahom metanolu a 1 553 kg/h metanolu s malým obsahom vody a formaldehydu, ktorý sa recykluje do procesu. Spotreba energie vo forme pary je 4,6 GJ/h a výťažok formaldehydu je 88,5 %.

Príklad 2

Reakčnou zmesou zloženou z 1 929 kg/h čerstvého a 1 510 kg/h recyklovaného metanolu a 2 265 Nm³/h vzduchu sa pôsobí na

135 kg strieborných častíc charakteristického rozmeru od 0,4 do 4 mm uložených v katalytickom lôžku pri teplote 888 K. Častice sú pripravené elektrokryštalizáciou z dusičnanového elektrolytu s obsahom 1,5 kmol/m³ dusičnanu strieborného na katóde s plochou, na ktorej sa častice vylučujú 0,04 m² a s plochou ohraničenou obvodom katódy 0,25 m² pri prechode prúdu 120 A katódou. Reakčná zmes sa za katalytickým lôžkom ochladzuje a vypiera vodou o množstve 2 046 kg/h. Získa sa 5 903 kg/h roztoku s obsahom formaldehydu 28,2 % hmot. a metanolu 24,9 % hmot., jeho rektifikáciou sa získa 4 355 kg/h produktu s obsahom formaldehydu 37 % hmot. a nevýznamným obsahom metanolu a 1 510 kg/h metanolu s malým obsahom vody a formaldehydu, ktorý sa recykluje do procesu. Spotreba energie vo forme pary je 3,1 GJ/h a výťažok formaldehydu je 89,1 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu na striebornom katalyzátore vyznačujúci sa tým, že reakčnou zmesou sa pôsobí na katalytické lôžko zložené z častíc striebra pripravených elektrokryštalizáciou v dusičnanovom elektro-

lyte na katóde s pomerom jej plochy, na ktorej sa častice vylučujú, ku jej geometrickej ploche v rozsahu od 10^{-3} do $10^{-0,3}$, pričom pomer prúdovej hustoty ku prúdu prechádzajúcemu katódou je v rozsahu od 10 do 400 m⁻².