

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

258698

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 23 02 87  
(21) (PV 1184-87.Y)

(40) Zverejnené 17 12 87

(45) Vydané 15 12 88

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 C 47/058

(75)

Autor vynálezu

LIHVÁR MILAN ing. CSc., ŽEDÉNYI MIKULÁŠ ing.,  
OLEÁRNIK MIROSLAV, MICHALOVCE, BUTKOVSKÝ LUDOVÍT,  
OLEJNÍK VINCENT ing., JUHÁS STANISLAV ing., STRÁŽSKE

(54) Spôsob výroby formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu

1

2

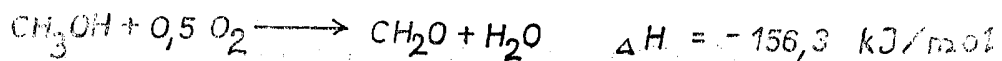
Účelom je riešenie výroby formaldehydu na striebornom katalyzátore s recykláciou nezreagovaného metanolu so zlepšeným oddeľovaním nezreagovaného metanolu od produktu. Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že na rozdeľovanú zmes metanol, formaldehyd a voda obsahujúcu od 12 do 33 % hmot. metanolu, sa pôsobí, pri absolútnom tlaku od 10 do 101,3 kPa plynom v množstve od  $3,3 \cdot 10^{-4}$  do  $0,33 \text{ Nm}^3$  v prepočte na jeden kilogram oddeľovaného do procesu recyklovaného nezreagovaného metanolu.

Vynález rieši spôsob výroby formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu na striebornom katalyzátore.

Formaldehyd, dôležitá surovina pre výrobu rôznych produktov organickej syntézy, možno vyrábať redukciou oxidov uhlíka vodíkom, oxidáciou metánu, prípadne vyšších uhľovodíkov alebo z metanolu (Walker J. F.: Formaldehyde, 3 ed. New York 1964). Z prehľadu svetovej produkcie formaldehydu vyplýva, že v súčasnosti sa formaldehyd vyrába v prevažnej miere z metanolu. Uskutočňuje sa oxidáciou plynom obsahujúcim kyslík v plynnej fáze na oxidových katalyzátoroch prednostne na oxidoch molybdénu a železa alebo oxidačnou dehydrogenáciou plynom obsahujúcim kyslík v plynnej fáze

na kovových katalyzátoroch prednostne na striebre (Diem H., Hilt A.: Ullmans Encykl. Techn. Chem., 4 Aufl. B. 11, 1967, 687).

Pri postupe výroby formaldehydu z metanolu používajúcim oxidový katalyzátor [CS 139 407, CS 175 449, CS 182 499, SU číslo 403 508, DE 2 442 311, DE 2 450 931, DE číslo 2 608 823, DE 2 747 578, DE 2 747 581] sa reakcia uskutočňuje pri teplote 500 až 670 K s prebytkom kyslíka voči metanolu, pričom koncentrácia metanolu je pod dolnou medzou výbušnosti reakčnej zmesi. Proces sa uskutočňuje izotermicky v trúbkových reaktoroch s výmenou tepla vo vrstve katalyzátora. Reakčné teplo sa využíva na výrobu pary. V hlavnej miere prebieha reakcia oxidácie metanolu:

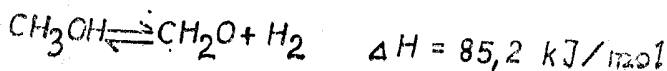


Tento postup sa vyznačuje konverziou 98 až 99%-nou a výtazkom 91 až 95%-ným. Z reakčných plynov sa absorpciou do vody vypiera formaldehyd, pričom vznikne roztok formaldehydu s nevýznamným množstvom metanolu.

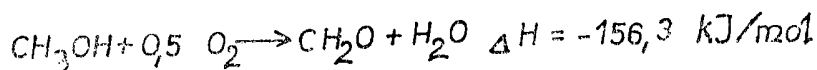
Klasický postup výroby formaldehydu z metanolu používajúci strieborný katalyzátor (DE 228 687), alebo iný kovový katalyzátor (DE 2 525 174, DE 2 627 421, US 4 354 945) prípadne zmesný katalyzátor (DE 3 213 227) sa môže uskutočňovať v jednom stupni (DE 1 294 340) alebo v dvoch stupňoch (US číslo 3 959 383, US 4 076 754, US 4 450 301). Strieborný katalyzátor sa používa v rôznych formách. Okrem striebornej siecky sa používa striebro na nosiči (CS číslo 167 763, SU 175 043, US 4 382 149, US číslo 4 474 996, EP 0 091 165, Muchlenov I. P., Dob-

kinova Je. I., Derjužkinová V. I., Soroko V. Je.: Technologie katalyzátorů, SNTL Praha 1985, 175), hubovité striebro (JP 56'6 720), zliatiny striebra (SU 358 310, PL 122 783, US 4 418 215, US 4 424 397, EP 0 003 384), striebro povrchovo modifikované (PL 117 567, GB 2 121 787, US 1 968 552, DE 3 143 704, EP č. 0 079 490) a najmä kryštalické striebro (GB 1 337 783, DE 1 231 229, DE 1 285 995, DE č. 1 294 360, DE 2 201 434, DE 2 232 757, CS č. 219 193).

Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 323 až 1 023 K s prebytkom metanolu voči kyslíku, pričom koncentrácia metanolu je nad hornou medzou výbušnosti reakčnej zmesi. Proces sa uskutočňuje adiabaticky s výmenou tepla za vrstvou katalyzátora. V hlavnej miere prebiehajú vedľa seba reakcia dehydrogenácie metanolu:



a reakcia oxidácie metanolu:



V malej miere prebiehajú aj vedľajšie reakcie hlbšej oxidácie, ktorými vznikajú oxidy uhlíka a kyselina mravčia. Reakcia sa uskutočňuje pri takých koncentračných pomeroch kyslík, metanol a dilutanty, aby celkový tepelný efekt reakcie bol mierne kladný, postačujúci na náhradu strát tepla do okolia a na ohriatie surovín, čo zabezpečuje autotermný režim.

V prítomnosti podstatného množstva vodnej pary pri teplotách 873 až 1 023 K sa dosahuje konverzia 83 až 98 %-ná a výťažok 82 až 89 %-ný, pričom nezreagovaný metanol ostáva v produkte.

Bez prítomnosti podstatného množstva vodnej pary pri teplotách 823 až 923 K sa dosahuje konverzia 45 až 87 % a výťažok 88 až 92 %-ný, pričom nezreagovaný metanol sa po oddelení rektifikáciou recykluje do procesu.

Kombinovaný výrobný postup používa v prvom reaktore strieborný katalyzátor a druhom reaktore oxidový katalyzátor (US číslo 2 519 788, US 3 987 107).

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

Príprava plynnej zmesi do reakcie pre postupy s takmer úplnou premenou metanolu sa uskutočňuje v sytiacom zariadení typu rektifikačnej kolóny pozostávajúcom z odparovávka a rektifikačnej časti (PL 54 939, DE 2 323 758). Zmes metanol — voda určitého zloženia sa privádza na vrch rektifikačnej časti a do odparovávka najčastejšie pod hladinu sa privádza plyn obsahujúci kyslík, ktorý sa prechodom rektifikačnou časťou sytí metanolom a vodou. Konverzia metanolu je vo významnej miere závislá od koncentračných pomerov metanolu, vody, resp. iných dilutantov vo vzduchu (FR. číslo 1 487 093, SU 363 688, US 2 465 498). Energia na vyparovanie metanolu a vody sa dodáva nepriamo vodnou parou v odparovávku, prípadne ak sa do sytiaceho zariadenia privádza len metanol, potom sa energia dodáva priamo vodnou parou.

Príprava plynnej zmesi do reakcie pre postupy s neúplnou premenou metanolu sa uskutočňuje v sytiacom zariadení typu odparovávka s prebublávaním plynu v objeme metanolu. Energia na vyparovanie čerstvého a recyklovaného metanolu sa získava cirkuláciou vyparovanej kvapaliny cez stupeň technologického procesu, kde sa uskutočňuje kondenzácia prípadne absorpcia skondenzovateľných zložiek a tiež nepriamo pomocou vodnej pary. Cez prípadnú rektifikačnú nadstavbu sa môže privádzať množstvo vody (CS 224 674) alebo časť čerstvého do procesu privádzaného metanolu (CS 224 675). Zlepšený spôsob prípravy plynnej zmesi sa uskutočňuje vo viacerých stupňoch, s výhodou v prvých stupňoch v smere prúdenia plynu za adiabatických podmienok. Cirkulácia kvapaliny cez zdroje tepla z procesu sa uskutočňuje v adiabatických stupňoch a

vyššia potrebná časť energie sa do prípravy plynnej zmesi dodáva v jej posledných stupňoch (CS 242 270).

Používaný metanol môže byť surový, ktorý sa môže čistiť destilačným odstraňovaním dimetyléteru, metylesteru kyseliny mravčej a pentakarbonylu železa. Destilačné čistenie metanolu vylepšuje prídavok vyššieho alkanolu alebo alkyléteru (DE číslo 2 201 434, DE 2 201 865). Chemicky sa metanol upravuje, najmä pomocou peroxidu vodíka a hydroxidu kovu (DE 2 205 196). Známe je čistenie zmesi do procesu pomocou ionexov (DE 3 110 723, EP 0 061 057). Prípadne sa ku zmesi do reakcie pridáva halogén obsahujúca zlúčenina (US 4 198 351).

Plynná zmes pripravená v sytiacom zariadení s výhodou zbavená mechanických nečistôt, prípadne kvapiek (DE 2 114 370) sa prehrieva na teplotu 360 až 390 K a prechádza katalytickým lôžkom o teplote 823 až 1 023 Kelvina. Katalyzátor môže byť uložený v kontaktnom koši (DE 2 173 938, DE 2 545 104, US 2 745 722), alebo na kovovej podložke priamo na trúbkovnici výmenníka tepla (DE 1 642 955, CS 225 301, CS 227 155). Uloženie katalytického lôžka na trúbkovnici môže byť kvantifikované udaním hmotnostného množstva katalyzátora a priepustnou plochou pre prechod konvertovaných plynov (CS číslo 219 600). Zataženie katalyzátora môže byť kvantifikované udaním hmotnosti metanolu na plochu katalyzátora za jednotku času (US 2 462 413, DE 1 231 229, DE 1 294 360, DE 2 034 532, CS 221 880) objemu reakčnej zmesi na objem katalyzátora za jednotku času (US 4 076 754), alebo hmotnosti metanolu na hmotnosť katalyzátora za jednotku času (CS 221 721).

Ochladenie konvertovaného plynu sa uskutočňuje bezprostredne za katalytickým lôžkom priamo vodou alebo roztokom získaným absorpčnom systéme (DE 2 011 676, CS číslo 184 646). Nepriamo, vodou za účelom výroby pary (GB 1 567 921, DE 2 002 789, DE číslo 2 546 104, SU 929 624, SU 946 640), alebo vyparovaným, do procesu vedeným metanolom (SU 536 158, CS 184 646), prípadne hotovým produktom s využitím tepla pre oddestilovanie metanolu z roztoku získaného absorpciou.

Na teplotu 420 až 450 K ochladené konvertované plyny sa vedú buď priamo do stupňa absorpcie alebo sa dochladzuje v kondenzátore za účelom kondenzácie časti skondenzovateľných zložiek. Dochladzovanie sa uskutočňuje priamo produktom a nepriamo vodou v procesoch s takmer úplnou premenou metanolu alebo v procesoch s neúplnou premenou metanolu priamo roztokom získaným v absorpcii (CS 245 086) a nepriamo kvapalinou obsahujúcou metanol, jej cirkuláciou medzi sytiacim zariadením a kondenzátorom s využitím kondenzačného tepla na prípravu zmesi do reakcie (CS 242 270), pričom časť skondenzovaných zložiek vo forme

roztoku sa vedie do stupňa oddeľovania nezreagovaného metanolu od produktu (CS č. 245 087) a časť roztoku spolu s plynnou zmesou sa vedie do stupňa absorpcie.

Absorpčným systémom môže byť jeden aparát (RO 65 503, CS 181 239) alebo viac aparátov (US 3 606 732, GB 970 855, PL číslo 63 227, PL 87 884), pričom absorpčné teplo môže byť tiež využívané na prípravu plynnej zmesi do reakcie (DD 151 547). Neskondenzovateľné plyny s nízkym obsahom formaldehydu, metanolu a vody možno vzhľadom na obsah vodíka v rozsahu od 16 do 21 % obj. nekatalyticky spaľovať za účelom výroby vodnej pary. Ich katalytické spaľovanie (EP 0 068 377) prípadná recyklácia do procesu sú tiež možné (CS 238 445, CS 239 192, CS 239 592). Reguláciou množstvá vody v absorpcii sa upravuje koncentrácia formaldehydu v komerčnom produkte (SU 411 071). Ak absorpčné médium, okrem vody, sa môže používať roztok s obsahom močoviny alebo amoniaku, prípadne roztok získaný v kryštalizačnom odparovaní pri výrobe hexametyléntetramínu (CS 257 817), najmä v prípadoch špeciálneho určenia použitia výrobku.

V procesoch s takmer úplnou premenou metanolu sa v kondenzačno 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. Zníženie množstva metanolu v produkte je možno dosiahnuť zaradením do procesu ďalšej, ochudobňovacej kolóny, v ktorej sa pomocou inertného plynu (US 4 385 188, EP 0 068 840) alebo odplynú z procesu (US 4 383 123, EP 0 079 322) časť metanolu oddelí. Po jeho kondenzácii v ďalej zaradenom kondenzátore sa získaný roztok metanolu, formaldehydu a vody recykluje do procesu. Ochudobňovaciu kolónu opúšťa hotový produkt s obsahom metanolu v rozsahu od 1,1 do 1,5 % hmot. Proces s použitím ochudobňovacej kolóny je kvantifikovaný, okrem hmotnostného pomeru plynu ku vodnému roztoku odchádzajúcemu z ochudobňovacej kolóny v rozsahu od 0,5 do 2,5 aj inými parametrami.

V procesoch s neúplnou premenou metanolu sa v kondenzačno absorpčnom systéme získava vodný roztok s obsahom formaldehydu od 20 do 38 % hmot. a metanolu od 12 do 333 % hmot. Zaradením rektifikačného stupňa do procesu (US 3 174 911, PL číslo 87 884) sa nezreagovaný metanol s výhodou podtlakovo oddeľuje a recykluje do reakcie. Stupeň rektifikačného oddeľovania nezreagovaného metanolu od vodného roztoku formaldehydu majúci 3 až 15 teoretických etáží, pri teplote 308 až 373 K, tlaku 10 až 101,3 kPa a refluxnom pomere 2 až 6 rozdeľuje uvedený roztok na destilát, metanol formaldehydu od 1,3 do 5 % hmot. a vody od 4 do 15 % hmot. a destilačný zvyšok, vodný roztok s obsahom formaldehydu od 36 do 50 % hmot. a metanolu do 1 %

hmot. Destilát sa recykluje do reakcie a destilačný zvyšok je komerčným produktom.

Výhodou tohoto postupu oproti predchádzajúcemu je dosahovanie vyššieho výťažku a možnosť výroby produktu o vyššej koncentrácii formaldehydu. Nevýhodou je jeho vyššia energetická náročnosť.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob výroby formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu na striebornom katalyzátore s recykláciou nezreagovaného metanolu, vyznačujúci sa tým, že v stupni rektifikačného oddeľovania nezreagovaného metanolu od produktu sa na rozdeľovanú zmes metanol, formaldehyd a voda s obsahom metanolu od 12 do 33 % hmot., pôsobí pri absolútnom tlaku od 10 do 101,3 kPa plynom v množstve od  $3,3 \cdot 10^{-4}$  do  $0,33 \text{ N m}^3$  v prepočte na jeden kilogram oddeľovaného, do procesu recyklovaného nezreagovaného metanolu.

Plynom môže byť vzduch alebo iná látka, ktorá je ku rozdeľovanej zmesi inertná za podmienok práce stupňa rektifikačného oddeľovania metanolu a je za uvedeného tlaku neskondenzovateľná. Výhodne je, ak sa môže po kondenzačnom oddelení metanolu pridávať do stupňa absorpcie alebo do stupňa prípravy plynnej zmesi do reakcie.

Výhodou postupu podľa tohoto vynálezu je zvýšenie účinnosti práce stupňa rektifikačného oddeľovania metanolu od produktu. V závislosti od spôsobu prevádzkovania tohoto stupňa môže byť zníženie jeho energetickej náročnosti alebo zníženie energetickej náročnosti stupňa prípravy plynnej zmesi do reakcie pri súčasnom zvýšení selektivity premeny metanolu na formaldehyd v reakcii. Uvedené výhody možno ukázať pomocou uvedeného príkladu možného uskutočňovania procesu podľa tohoto vynálezu.

#### Príklad 1 (porovnávací)

Do sytiaceho zariadenia sa privádza 2514 kilogramov/h čerstvého metanolu a 2071 kilogramov/h recyklovaného metanolu s obsahom vody 5,85 % hmot. a formaldehydu 1,45 % hmot. Táto zmes sa splyňuje vzduchom pri teplote 316 K presávaným cez technologický proces o množstve 3 888 kg/h. Energia na jej vyparenie sa získava cirkuláciou kvapaliny cez kondenzátor reakčných splodín a v sytiacom zariadení sa dodáva nepriamo pomocou vodnej pary. Spotreba energie vo forme pary je 0,62 GJ/h. Vzniknutá plynná zmes prechádza katalytickým lôžkom z kryštalického striebra pri teplote 863 K. Reakčná zmes sa za katalytickým lôžkom ochladzuje v reaktore nepriamo kvapalinou cirkulovanou medzi reaktorom a stupňom rektifikačného oddeľovania nezreagovaného metanolu od produktu. Na teplotu 415 K ochladená reakčná zmes prechádza kondenzátorom reakčných splodín a

a stupňom absorpcie. V kondenzačno absorpčnom systéme sa vodou o množstve 2 649 kilogramov/h vypiera formaldehyd a nezreagovaný metanol a oddeľuje od odpľynu, ktorý sa pomocou turbokompresora odsáva z procesu do ovzdušia. V kondenzačno absorpčnom systéme sa získava 7 738 kg/h roztoku s obsahom formaldehydu 27,4 % hmot. a metanolu 25,7 hmot., vedie sa do stupňa rektifikačného oddeľovania nezreagovaného metanolu od produktu. Tento technologický stupeň je tvorený varákom, klobúčikovou kolónou s počtom osem teoretických rovnovážnych stupňov, kondenzačno refluxným zariadením a vývevou. Rektifikácia sa uskutočňuje pri absolútnom tlaku 45 kPa, meranom na výstupe destilačných pár do kondenzačno refluxného zariadenia, vytváraného vývevou. Pri uvedenom tlaku a refluxnom pomere 4 sa roztok rozdeľuje na 2 071 kilogramov/h metanolu s obsahom vody 5,85 % hmot. a formaldehydu 1,45 % hmot. a na 5 637 kg/h produktu s obsahom formaldehydu 37 % hmot. a metanolu 0,94 % hmot. Zvyšok 30 kg/h je vo forme pár o objeme 26,5 Nm<sup>3</sup>, ktoré prechádzajú vývevou do stupňa absorpcie alebo do stupňa prípravy plynnej zmesi. Výveva si ku uvedenému množstvu pár prisáva z okolia regulačný vzduch do hodnoty jej menovitého výkonu prietoku pár. Energia na prevádzku stupňa rektifikácie sa získava cirkuláciou vyparovaného roztoku medzi pätou kolóny a reaktorom a dodáva sa vo varáku nepriamo vodnou parou. Spotreba energie vo forme pary je 5,5 GJ/h. Spotreba metanolu na jednu tonu vyrobeného produktu je 446 kg.

#### Príklad 2

Do sytiaceho zariadenia sa privádza 2 572 kg/h čerstvého metanolu a 2 013 kg/h recyklovaného metanolu s obsahom vody 3,72 prec. hmot. a formaldehydu 0,92 % hmot. Táto zmes sa splyňuje vzduchom pri teplote 314 K presávaným cez technologický proces o množstve 3 888 kg/h. Energia na jej vyparenie sa získava cirkuláciou kvapaliny cez kondenzátor reakčných splodín a v sytiacom zariadení sa dodáva nepriamo pomocou vodnej pary. Spotreba energie vo forme pary je 0,51 GJ/h. Vzniknutá plynná zmes prechádza katalytickým lôžkom z kryštalického striebra pri teplote 863 K. Reakčná zmes sa za katalytickým lôžkom ochladzuje v reaktore nepriamo kvapalinou cirkulovanou medzi reaktorom a stupňom rektifikač-

ného oddeľovania nezreagovaného metanolu od produktu. Na teplotu 415 K ochladená reakčná zmes prechádza kondenzátorom reakčných splodín a stupňom absorpcie. V kondenzačno absorpčnom systéme sa vodou o množstve 2 728 kg/h vypiera formaldehyd a nezreagovaný metanol a oddeľuje od odpľynu, ktorý sa pomocou turbokompresora odsáva z procesu do ovzdušia. V kondenzačno absorpčnom systéme sa získava 7 871 kg/h roztoku s obsahom formaldehydu 27,6 % hmot. a metanolu 25,4 % hmot., vedie sa do stupňa rektifikačného oddeľovania nezreagovaného metanolu od produktu. Tento technologický stupeň je tvorený varákom, klobúčikovou kolónou s počtom osem teoretických rovnovážnych stupňov, kondenzačno refluxným zariadením a vývevou. Rektifikácia sa uskutočňuje pri absolútnom tlaku 45 kPa, meranom na výstupe destilačných pár do kondenzačno refluxného zariadenia vytváraného vývevou. Pri uvedenom tlaku a refluxnom pomere 3,5 sa roztok rozdeľuje na 2 013 kg/h metanolu s obsahom vody 3,72 perc. hmot. a formaldehydu 0,92 % hmot. a na 5 806 kg/h produktu s obsahom formaldehydu 37 % hmot. a metanolu 0,91 % hmot. Zvyšok 52 kg/h je vo forme pár o objeme 45,9 Nm<sup>3</sup>, ktoré prechádzajú vývevou do stupňa absorpcie alebo do stupňa prípravy plynnej zmesi. Výveva si ku uvedenému množstvu pár prisáva 33,4 Nm<sup>3</sup>/h vzduchu cez kolónu a kondenzačno refluxné zariadenie a z okolia zvyšok regulačného vzduchu jej menovitého výkonu prietoku pár. Energia na prevádzku stupňa rektifikácie sa získava cirkuláciou vyparovaného roztoku medzi pätou kolóny a reaktorom a dodáva sa vo varáku nepriamo vodnou parou. Spotreba energie vo forme pary je 3,6 GJ/h. Spotreba metanolu na jednu tonu vyrobeného produktu je 443 kg.

Z uvedených príkladov vyplýva, že pôsobením plynu na rozdeľovanú zmes v množstve  $1,66 \cdot 10^{-2}$  Nm<sup>3</sup> v prepočítaní na jeden kilogram, v postupnej rektifikačného oddeľovania získaného, nezreagovaného do procesu recyklovaného metanolu dochádza ku šetreniu energie v stupni prípravy plynnej zmesi vo výške 0,11 GJ/h v stupni rektifikačného oddeľovania nezreagovaného metanolu od produktu vo výške 1,9 GJ/h. Tiež vzhľadom na nižší obsah formaldehydu v recyklovanom metanole dochádza ku vzrastu selektivity katalytického procesu vyjadrenej nižšou spotrebou metanolu o 3 kg na jednu tonu vyrobeného produktu.

#### PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby formaldehydu oxidačnou dehydrogenáciou metanolu na striebornom katalyzátore s recykláciou nezreagovaného metanolu, vyznačujúci sa tým, že v stupni rektifikačného oddeľovania nezreagovaného metanolu od produktu sa na rozdeľovanú zmes metanol, formaldehyd a voda obsahu-

júcu od 12 do 33 % hmotnostných metanolu, pôsobí pri absolútnom tlaku od 10 do 101,3 kPa, plynom v množstve od  $3,3 \cdot 10^{-4}$  do 0,33 Nm<sup>3</sup> v prepočítaní na jeden kilogram oddeľovaného do procesu recyklovaného nezreagovaného metanolu.