



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **249 473 A1**4(51) C 07 C 47/052
C 07 C 47/055
B 01 J 10/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 290 642 6

(22) 28.05.86

(44) 09.09.87

(71) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig – Grimma, 7010 Leipzig, Brühl 76, DD

(72) Rost, Jochen, Dipl.-Chem.; Reichel, Erhard, Dipl.-Ing.; Bartosch, Imrich, Dipl.-Ing.; Frydrych, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.; John, Paul, Dr. Dipl.-Chem.; Kretschmar, Horst; Ost, Werner, Dipl.-Ing.-Ök., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd

(57) Die Erfindung ermöglicht die Umsetzung von Methanol an einem Silberkristallkontakt durch Luftoxydation mit hoher Ausbeute infolge Minimierung der Nebenreaktionen. Prinzip der Erfindung ist, daß die Hauptmenge des den Silberkristallkontakt verlassenden Reaktionsgases nach 0,001 bis 0,005 s auf den oberen Rohrboden eines Kühlsystems trifft, dessen Oberflächentemperatur max. 250 °C beträgt, dort um mind. 50 K gekühlt wird und nach 0,002 bis 0,01 s das gesamte Reaktionsgas in die Innenrohre des Kühlsystems eingetreten ist. Der Anteil des Gases, der durch Rückvermischung eine längere Verweilzeit erreicht, beträgt maximal 1 % der Gesamtmenge. Die Gasgeschwindigkeit bei Eintritt in die Innenrohre mit einem Innendurchmesser kleiner 25 mm beträgt vorzugsweise 12 bis 20 m/s. Die Ausbeute an Formaldehyd, bezogen auf Methanol, beträgt mind. 90%. Dieses Verfahren ist zur Herstellung von Formaldehyd durch Luftoxydation von Methanol mittels Silberkristallkontakt geeignet.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **249 473 A1**
 4(51) C 07 C 47/052
 C 07 C 47/055
 B 01 J 10/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 290 642 6

(22) 28.05.86

(44) 09.09.87

(71) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig – Grimma, 7010 Leipzig, Brühl 76, DD

 (72) Rost, Jochen, Dipl.-Chem.; Reichel, Erhard, Dipl.-Ing.; Bartosch, Imrich, Dipl.-Ing.; Frydrych, Hans-Joachim,
 Dipl.-Ing.; John, Paul, Dr. Dipl.-Chem.; Kretzschmar, Horst; Ost, Werner, Dipl.-Ing.-Ök., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd

(57) Die Erfindung ermöglicht die Umsetzung von Methanol an einem Silberkristallkontakt durch Luftoxydation mit hoher Ausbeute infolge Minimierung der Nebenreaktionen. Prinzip der Erfindung ist, daß die Hauptmenge des den Silberkristallkontakt verlassenden Reaktionsgases nach 0,001 bis 0,005 s auf den oberen Rohrboden eines Kühlsystems trifft, dessen Oberflächentemperatur max. 250°C beträgt, dort um mind. 50 K gekühlt wird und nach 0,002 bis 0,01 s das gesamte Reaktionsgas in die Innenrohre des Kühlsystems eingetreten ist. Der Anteil des Gases, der durch Rückvermischung eine längere Verweilzeit erreicht, beträgt maximal 1 % der Gesamtmenge. Die Gasgeschwindigkeit bei Eintritt in die Innenrohre mit einem Innendurchmesser kleiner 25 mm beträgt vorzugsweise 12 bis 20 m/s. Die Ausbeute an Formaldehyd, bezogen auf Methanol, beträgt mind. 90%. Dieses Verfahren ist zur Herstellung von Formaldehyd durch Luftoxydation von Methanol mittels Silberkristallkontakt geeignet.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. 249 473

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z. Pat.Ges.)

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch Luftoxydation von Methanol an einem Silberkristallkontakt, **gekennzeichnet dadurch**, daß das den Silberkristallkontakt (16) mit 600 bis 700 °C verlassende Reaktionsgas zu 70 bis 80 % nach 0,001 bis 0,005 s auf den oberen Boden 4 eines Kühlsystems 3 trifft, dessen Oberflächentemperatur 250 °C nicht übersteigt, dort um mindestens 50 K gekühlt wird und nach insgesamt 0,002 bis 0,010 s das gesamte Reaktionsgas in die Innenrohre (6) des Kühlsystems 3 eingetreten ist, wobei der Anteil des Reaktionsgases, welches durch Rückvermischung und Turbulenzen eine längere Verweilzeit als 0,01 s erreicht, maximal 1 % der Gesamtmenge beträgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Geschwindigkeit des Reaktionsgases bei Eintritt in die Innenrohre 6 des als stehenden Rohrbündelwärmeübertrager ausgebildeten Kühlsystems 3 zwischen 8 und 30 m/s, vorzugsweise 12 bis 20 m/s, beträgt, so daß bei einem Innenrohrdurchmesser ≤ 25 mm innerhalb dieses breiten Belastungsbereiches annähernd konstante Ausgangstemperaturen des Reaktionsgases am Reaktionsgemisch-Austritt (11) erzielt werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ermöglicht die Umsetzung von Methanol an einem Silberkristallkontakt durch Luftoxydation mit hoher Ausbeute infolge Minimierung der Nebenreaktionen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Formaldehyd läßt sich nach einer Vielzahl von Verfahren produzieren. Die technisch wichtigsten Verfahren gehen von Methanol aus, das durch partielle Oxydation zu Formaldehyd umgesetzt wird. Die eine Gruppe von Verfahren arbeitet mit Metalloxiden als Katalysator, wobei die Formaldehydbildung ausschließlich durch Oxydation erfolgt.

Die andere Gruppe von Verfahren arbeitet mit Silber-Katalysatoren, wobei die Formaldehydbildung außer durch Oxydation auch durch Dehydrierung des Methanols erfolgt. Die Umsetzung am Silberkristall-Kontakt verläuft bei 600 bis 700 °C sehr rasch und adiabatisch. Zur Aufnahme der Reaktionswärme muß das Reaktionsgas einen zusätzlichen Wärmeträger, wie Wasserdampf, überschüssiges Methanol oder zurückgeführtes Restgas enthalten. Es ist bekannt, daß Formaldehyd oberhalb 300 °C nicht stabil ist und zerfällt (Walker: „Formaldehyde“, 3. Aufl.). Dem Katalysator wird deshalb unmittelbar ein Kühlsystem für das Reaktionsgas nachgeschaltet.

Der Silberkristallkontakt befindet sich auf einer geeigneten Unterlage, z. B. Kupfer- oder Silbergaze. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, den Silberkontakt in einem Kontakttiegel unterzubringen (DE-PS 1 060 364), der bei Bedarf aus dem Reaktor ausgebaut werden kann. Das Kühlsystem kann aus einem stehenden Rohrbündelwärmeübertrager bestehen, bei dem das zu kühlende Gas durch die Innenrohre geleitet wird. Bei niedriger und mittlerer Kontaktbelastung, die eine längere Standzeit sichert, ist der Durchmesser des Kontaktbettes wesentlich größer als der Durchmesser des erforderlichen Rohrbündelwärmeübertragers. Daraus resultiert, daß die Weglänge der Teilströme bis zum Eintritt ins Kühlsystem unterschiedlich ist. Für eine gleichmäßige Kontaktbelastung ist es notwendig, daß sich der Druckverlust für die einzelnen Teilströme nicht merklich unterscheidet. Um dies zu gewährleisten, muß der Abstand zwischen Kontakttiegel und Kühlsystem relativ groß gewählt werden.

Damit ergibt sich eine unerwünschte Verlängerung der Verweilzeit des Reaktionsgases in der ungekühlten Zone. Außerdem weist in den relativ großen Toträumen mehr als 5 % des Reaktionsgases durch Turbulenzen und Rückvermischungen eine wenigstens verdoppelte Verweilzeit auf.

Eine andere Möglichkeit zum Kühlen beschreibt DE-AS 2 546 104.

Unterhalb einer geeigneten ebenen Katalysatorschicht mit 10° bis 25° Neigung sind parallel berippte Kühlrohre angeordnet. Das zu kühlende Reaktionsgas strömt um die Rohre. Die Katalysatorunterlage liegt unmittelbar auf den Rippen der oberen Rohrreihe. Ein Nachteil dieser Anordnung ist das Vorhandensein von Oberflächenteilen des Wärmetauschersystems mit Temperaturen größer 250 °C, die eine teilweise katalytische Zersetzung bewirken können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd nach dem Silberkristallverfahren zu entwickeln, bei dem die Verluste nach der Umsetzung am Silberkristallkontakt verringert und damit die Ausbeute erhöht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd zu entwickeln, bei dem der durch die Instabilität bei Temperaturen über 300 °C auftretende Ausbeuteverlust auch bei niedriger und mittlerer Kontaktbelastung verringert wird. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß 70 bis 80 % des den Silberkristallkontakt verlassende Reaktionsgases nach 0,001 bis 0,005 s auf den oberen Boden eines Kühlsystems trifft und dort um mindestens 50 K gekühlt wird. Die Oberflächentemperatur des Kühlsystems darf 250 °C nicht überschreiten, um Zersetzungen von Formaldehyd, welche durch Oberflächen über 300 °C-katalysiert wird, zu vermeiden. Nach 0,002 bis 0,01 s ist das gesamte Reaktionsgas in die Innenrohre des

Kühlsystems eingetreten, wo es auf Temperaturen von 150 bis 200 °C gekühlt wird. Der Anteil des Reaktionsgases, welches durch Rückvermischung und Turbulenzen eine längere Verweilzeit als 0,01 s erreicht, darf maximal 1 % der Gesamtmenge betragen. Die Eintrittsgeschwindigkeit des Reaktionsgases in die Innenrohre des als stehenden Rohrbündelwärmeübertrager ausgebildeten Kühlsystems liegt zwischen 8 und 30 m/s, vorzugsweise 12 bis 20 m/s. Dies gewährleistet bei einem Innenrohrdurchmesser ≤ 25 mm innerhalb dieses breiten Belastungsbereiches annähernd konstante Ausgangstemperaturen des Reaktionsgases und damit eine gleichmäßige gute Abwärmenutzung. Die geringe Verweilzeit und die Vorkühlung des Reaktionsgases in der Zwischenzone sind entscheidend für die Senkung der Ausbeuteverluste, da die Zerfallsrate mit steigender Temperatur stark zunimmt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden.

Die Figur zeigt die schematische Darstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren genutzten Vorrichtung.

Von einem Verdampfer gelangt pro Stunde ein Gemisch aus 2450 kg Methanol, 1410 kg Wasserdampf und 4040 kg Luft über den im Reaktor-Oberteil 1 befindlichen Reaktionsgemisch-Eintritt 10 in den Reaktor. Die Umsetzung erfolgt bei etwa 650 °C an dem Silberkristallkontakt 16, der sich im Kontakttiegel 2 befindet. Der Steigungswinkel α des Kontakttiegelbodens 15 beträgt am Außenrand des Silberkristallkontaktes 27°.

Die Kontaktbelastung beträgt 1225 kg Methanol pro Stunde und m².

Der Kontakttiegelboden 15 besitzt etwa 9000 Bohrungen à 12 mm.

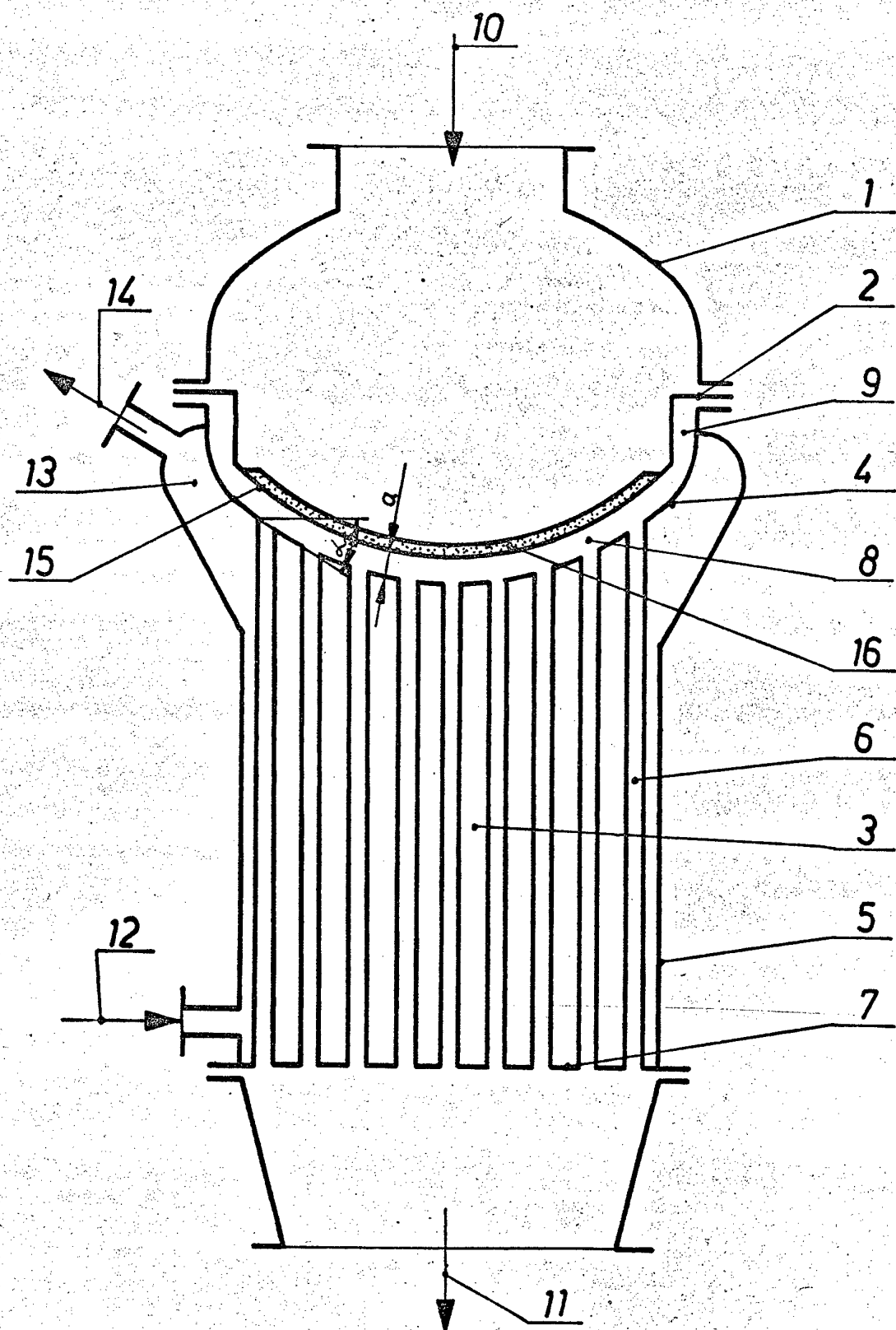
Die Verweilzeit des umgesetzten Reaktionsgases in der Zwischenzone 8 zwischen Kontakttiegelboden 15 und oberem gewölbten Rohrboden 4 des Kühlsystems 3 beträgt für alle Teilströme 0,007 s ($a = 20$ mm).

Der Anteil des Gases, welches durch Turbulenzen und Rückvermischungen im seitlichen Totraum 9 eine längere Verweilzeit aufweist, ist kleiner 0,5 %. Das Reaktionsgas wird im Zwischenraum 8 auf 580 °C abgekühlt, in dem 75 % der Einzelströme nach 0,003 s auf den oberen Rohrboden 4 trifft, dessen Oberflächentemperatur 200 °C beträgt.

Das vorgekühlte Reaktionsgas tritt mit einer Anfangsgeschwindigkeit von etwa 16 m/s in die Innenrohre 6 ein, die einen inneren Durchmesser von 16 mm haben. Nach 0,07 s ist das Reaktionsgas auf unter 300 °C abgekühlt. Am unteren Rohrboden 7 tritt es mit etwa 170 °C aus und verläßt den Reaktor am Reaktionsgemisch-Austritt 11.

Das Kühlmedium ist siedendes Wasser bei 0,45 MPa. Von einem hochliegenden Dampfsammler gelangt es über den Kühlmedium-Eintritt 12 in das Kühlsystem 3. Der gebildete Dampf sammelt sich in dem aus hochgezogenen oberen Rohrboden 4 und Außenmantel 5 gebildeten Dampfsammelraum 13, wo sich auch der Kühlmedium-Austritt 14 befindet.

Die Ausbeute an Formaldehyd, bezogen auf das eingesetzte Methanol, beträgt 87,5 %.



Figur