

(21)申請案號：102102163

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl. : C07C47/04 (2006.01)

C07C47/058 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/09 日本

2012-025841

(71)申請人：寶理塑料股份有限公司 (日本) POLYPLASTICS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：久保田 豊 KUBOTA, YUTAKA (JP)

(74)代理人：洪澄文

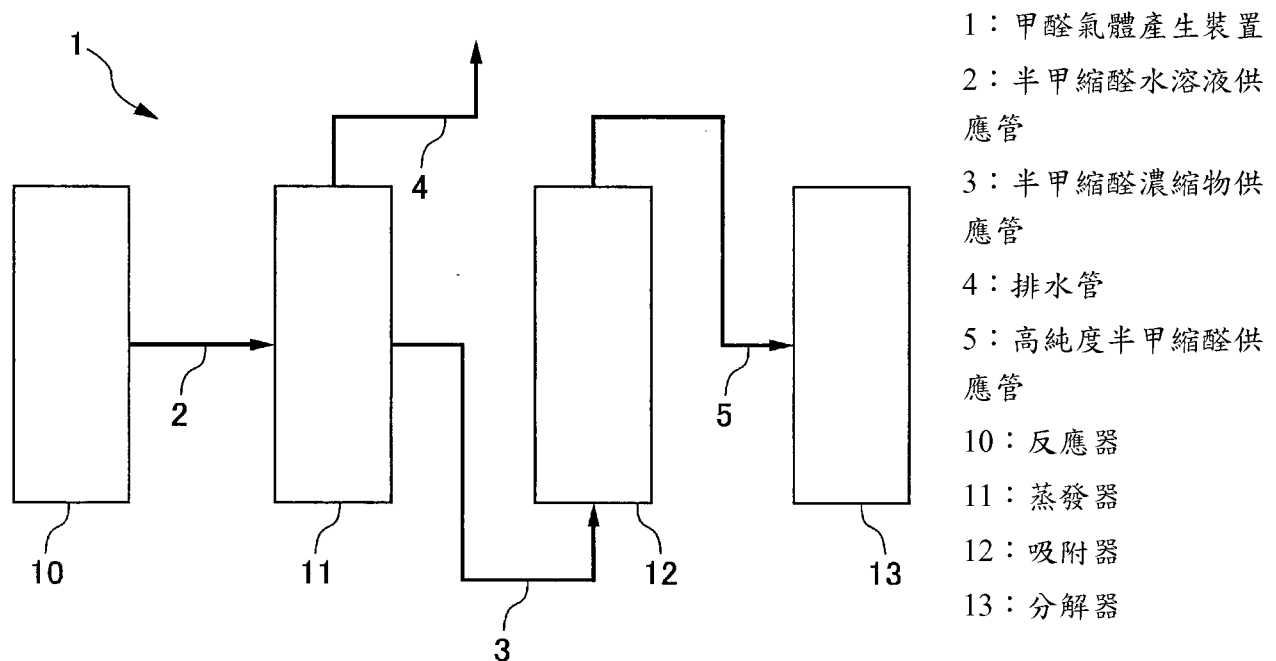
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 24 頁

(54)名稱

甲醛氣體製造方法及甲醛氣體製造裝置

(57)摘要

本發明提供不降低最終甲醛氣體純度或生產性，抑制生產成本大幅上升，以及降低甲醛氣體中含水量的技術。本發明為採用具有：使(A)醇類與(B)甲醛水溶液反應，以生成(C)半甲縮醛水溶液之第一步驟；將(C)半甲縮醛水溶液中所含的水分蒸發，以分離(D)半甲縮醛濃縮物與(E)水之第二步驟；藉由將(D)半甲縮醛濃縮物與多孔質吸附劑接觸，以去除(D)半甲縮醛濃縮物中的水分，分餾取得(F)高純度半甲縮醛濃縮物之第三步驟；以及熱分解(F)高純度半甲縮醛濃縮物，產生(G)甲醛氣體之第四步驟的甲醛氣體製造方法。



第1圖

(21)申請案號：102102163

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl. : C07C47/04 (2006.01)

C07C47/058 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/09 日本

2012-025841

(71)申請人：寶理塑料股份有限公司 (日本) POLYPLASTICS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：久保田 豊 KUBOTA, YUTAKA (JP)

(74)代理人：洪澄文

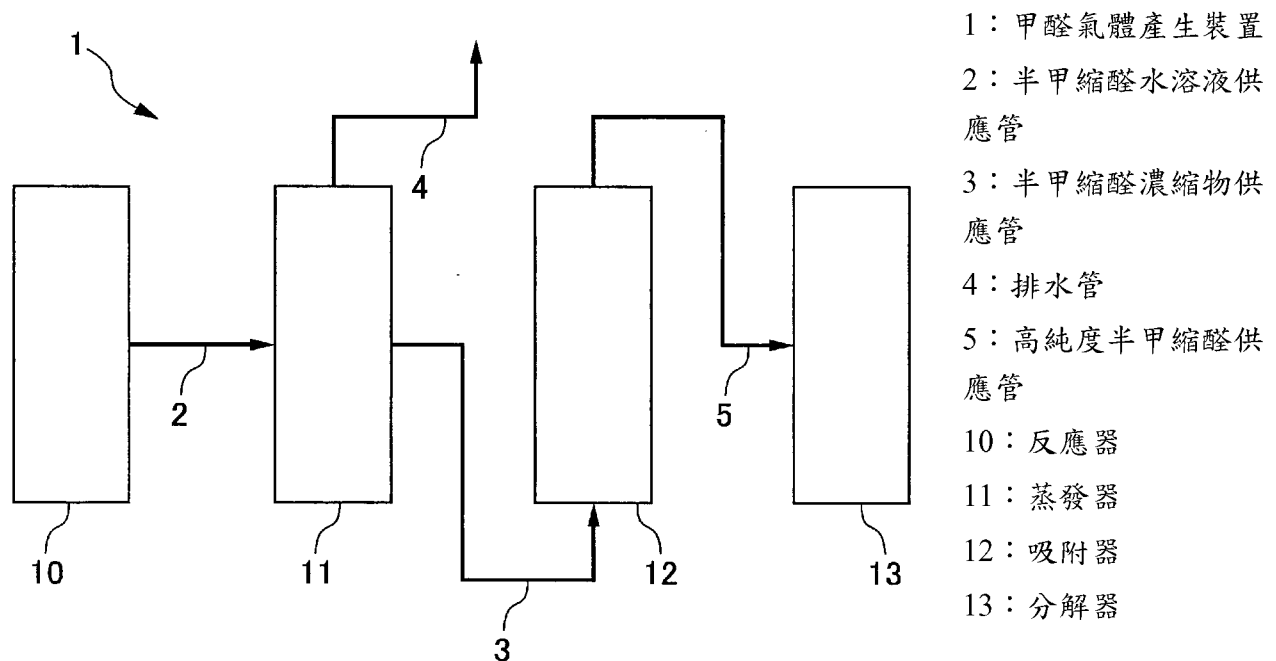
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 24 頁

(54)名稱

甲醛氣體製造方法及甲醛氣體製造裝置

(57)摘要

本發明提供不降低最終甲醛氣體純度或生產性，抑制生產成本大幅上升，以及降低甲醛氣體中含水量的技術。本發明為採用具有：使(A)醇類與(B)甲醛水溶液反應，以生成(C)半甲縮醛水溶液之第一步驟；將(C)半甲縮醛水溶液中所含的水分蒸發，以分離(D)半甲縮醛濃縮物與(E)水之第二步驟；藉由將(D)半甲縮醛濃縮物與多孔質吸附劑接觸，以去除(D)半甲縮醛濃縮物中的水分，分餾取得(F)高純度半甲縮醛濃縮物之第三步驟；以及熱分解(F)高純度半甲縮醛濃縮物，產生(G)甲醛氣體之第四步驟的甲醛氣體製造方法。



第1圖

發明摘要

※ 申請案號：102107163

※ 申請日：102.1.21

※IPC 分類：

C07C47/54 (2006.01)
47/58 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

甲醛氣體製造方法及甲醛氣體製造裝置

【中文】

本發明提供不降低最終甲醛氣體純度或生產性，抑制生產成本大幅上升，以及降低甲醛氣體中含水量的技術。

本發明為採用具有：使（A）醇類與（B）甲醛水溶液反應，以生成（C）半甲縮醛水溶液之第一步驟；將（C）半甲縮醛水溶液中所含的水分蒸發，以分離（D）半甲縮醛濃縮物與（E）水之第二步驟；藉由將（D）半甲縮醛濃縮物與多孔質吸附劑接觸，以去除（D）半甲縮醛濃縮物中的水分，分餾取得（F）高純度半甲縮醛濃縮物之第三步驟；以及熱分解（F）高純度半甲縮醛濃縮物，產生（G）甲醛氣體之第四步驟的甲醛氣體製造方法。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 甲醛氣體產生裝置
- 10 反應器
- 11 蒸發器
- 12 吸附器
- 13 分解器
- 2 半甲縮醛水溶液供應管
- 3 半甲縮醛濃縮物供應管
- 4 排水管
- 5 高純度半甲縮醛供應管

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

甲醛氣體製造方法及甲醛氣體製造裝置

【技術領域】

【0001】 本發明系有關於甲醛氣體的製造方法，以及甲醛氣體的製造裝置。

【先前技術】

【0002】 利用半甲縮醛化法來製造甲醛氣體的方法已為習知。此半甲縮醛化法以下述順序進行。首先，使甲醛水溶液與醇類反應，以獲得半甲縮醛水溶液。接著，將水分由半甲縮醛水溶液蒸發脫水以獲得半甲縮醛濃縮物。最後，將半甲縮醛濃縮物熱分解，以獲得甲醛氣體（例如，參照專利文獻 1）。

【0003】 已知上述半甲縮醛濃縮物中含有水分。若半甲縮醛濃縮物中含有水分，則熱分解半甲縮醛濃縮物所獲得的甲醛氣體也會變得含有水分。即使甲醛氣體中的含水量少，但在甲醛氣體的應用上，含有水分在許多情況下會產生問題。因此，期望可抑制半甲縮醛濃縮物中的含水量。

【0004】 抑制半甲縮醛濃縮物中含水量的方法，例如，提高將水分由半甲縮醛水溶液蒸發脫水時所設定的溫度。然而，此方法利用蒸發所分離的水分中含有許多的甲醛。當水中的甲醛含量多時，為了回收甲醛會產生大量的成本。

【0005】 一方面，將甲醛氣體中所含的水分直接去除的方法，如專利文獻 2、3 所示。然而，在實施專利文獻 2、3 所記

載的方法時，可能會產生多聚甲醛等副產物，以及甲醛的再半甲縮醛化。因為副產物的發生或甲醛的再半甲縮醛化會降低甲醛氣體的純度或生產性，不是好的方法。

【0006】 因此，不降低最終甲醛氣體的純度或生產性，抑制生產成本的大幅上升，且降低甲醛氣體中的含水量是非常困難的。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0007】

專利文獻 1：特開平 01-216950 號公報。

專利文獻 2：特開昭 57-081430 號公報。

專利文獻 3：特開平 01-287051 號公報。

【發明內容】

【發明所欲解決的問題】

【0008】 為解決上述問題，本發明的目的為提供不降低最終甲醛氣體的純度或生產性，抑制生產成本的大幅上升，且降低甲醛氣體中的含水量的技術。

【解決問題之技術手段】

【0009】 本發明人為解決上述問題進行大量研究。研究結果發現藉由將半甲縮醛濃縮物與多孔質吸附劑接觸，可不降低最終甲醛氣體的純度或生產性，抑制生產成本的大幅上升，且降低甲醛氣體中的含水量，至此完成本發明。更具體來說，本發明如下所述。

【0010】 (1) 一種甲醛氣體製造方法，包括：使 (A) 醇

類與（B）甲醛水溶液反應，以生成（C）半甲縮醛水溶液的第一步驟；蒸發該（C）半甲縮醛水溶液中所含的水分，以分離（D）半甲縮醛濃縮物與（E）水的第二步驟；藉由使該（D）半甲縮醛濃縮物與多孔質吸附劑接觸，以去除（D）半甲縮醛濃縮物中的水分，分餾取得（F）高純度半甲縮醛濃縮物的第三步驟；以及熱分解該（F）高純度半甲縮醛濃縮物，以生成（G）甲醛氣體的第四步驟。

【0011】（2）如（1）所述之甲醛氣體的製造方法，其中該多孔質吸附劑為合成沸石。

【0012】（3）如（1）或（2）所述之甲醛氣體的製造方法，其中該（F）高純度半甲縮醛濃縮物中所含的水分量為 100ppm 以下。

【0013】（4）一種甲醛氣體製造裝置，包括：反應器，用以使（A）醇類與（B）甲醛水溶液反應以生成（C）半甲縮醛水溶液；蒸發器，與該反應器連接，用以蒸發由該反應器所供應之該（C）半甲縮醛水溶液，分離（D）半甲縮醛濃縮物與（E）水；吸附器，與該蒸發器連接，其內部具有多孔質吸附劑，藉由該蒸發器所供應之該（D）半甲縮醛濃縮物與該多孔質吸附劑接觸，以去除該（D）半甲縮醛濃縮物中的水分，分餾取得（F）高純度半甲縮醛濃縮物；以及分解器，與該吸附器連接，用以熱分解由該吸附器所供應之該（F）高純度半甲縮醛濃縮物，以生成（G）甲醛氣體。

【0014】（5）如（4）所述之甲醛氣體製造裝置，其中該多孔質吸附劑為合成沸石。

【發明效果】

【0015】 根據本發明，可不降低最終甲醛氣體的純度或生產性，抑制生產成本的大幅上升，且降低甲醛氣體中的含水量。

【圖式簡單說明】

【0016】

第 1 圖顯示本發明裝置之模式示意圖。

第 2 圖顯示比較例 1 所使用之裝置 2 的模式示意圖。

【實施方式】

【0017】 以下對本發明的實施形態進行說明，且本發明並不限於下述實施形態。

【0018】 圖 1 顯示本實施形態之甲醛氣體製造裝置 1。甲醛氣體製造裝置 1 具有反應器 10，與反應器 10 連接之蒸發器 11，與蒸發器 11 連接之吸附器 12，與吸附器 12 連接之分解器 13。

【0019】 使用圖 1 所示之甲醛氣體製造裝置 1，對本實施形態之甲醛氣體製造方法進行說明。

< 第一步驟 >

【0020】 第一步驟為（A）醇類與（B）甲醛水溶液反應生成半甲縮醛水溶液之步驟。第一步驟在反應器 10 中進行。

【0021】 反應器 10 是爲了使（A）醇類與（B）甲醛水溶液反應的裝置，具有爲了供應（A）醇類與（B）甲醛水溶液至反應器 10 中的供應口（未圖示）。

【0022】 所供應的（A）醇類與（B）甲醛水溶液在反應器 10 中進行反應，生成（C）半甲縮醛水溶液。上述反應已爲習知的反應，反應器 10 具有上述反應中必要的一般設備（調整

反應溫度等反應條件的設備等)。

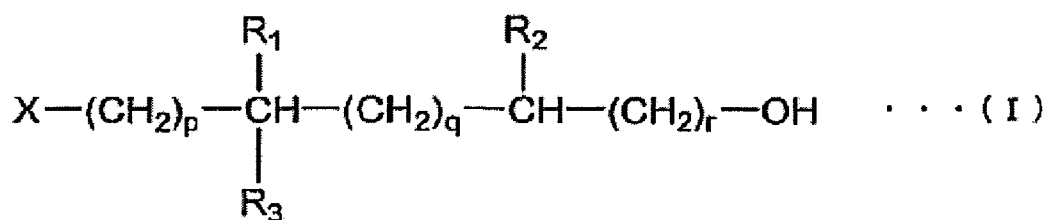
【0023】 此外，反應器 10 與爲了將所生成的 (C) 半甲縮醛水溶液輸送至蒸發器 11 之半甲縮醛水溶液供應管 2 連接，藉由此半甲縮醛水溶液供應管 2，使反應器 10 與蒸發器 11 連結。

[(A) 醇類]

【0024】 (A) 醇類的種類並無特別限制，疏水性醇類、親水性醇類任一種皆可使用。在本發明中，疏水性醇類係指在 20℃、760mmHg 的條件下，對 100g 水之溶解度爲 3.0g 以下的醇類。親水性醇類爲在 20℃、760mmHg 的條件下，對 100g 水之溶解度爲 3.0g 以上的醇類。

【0025】 在本發明中，醇類較佳爲下述式 (I) 所表示的一元醇、二元醇或多元醇。

(化 I)



(式 (I) 中，X 爲氫原子或氫氧基。R1、R2 與 R3 可爲氫原子、氫氧基、碳數 1 以上 10 以下的烷基、或碳數 1 以上 10 以下的羥烷基，R1、R2 與 R3 可爲相同，也可不同。此外，p、q、r 爲 0 以上 10 以下的整數，且 p+q+r=2 以上 20 以下。)

【0026】 碳數 1 以上 10 以下的烷基可分別爲直鏈狀的烷基、分支狀的烷基。直鏈狀的烷基可爲甲基、乙基、丙基、丁基等。分支狀的烷基可爲異丙基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基等。

基等。

【0027】 碳數 1 以上 10 以下的羥烷基可為羥甲基、1-羥乙基、2-羥乙基、1-羥基-n-丙基、2-羥基-n-丙基、3-羥基-n-丙基、1-羥基-n-丁基、2-羥基-n-丁基、3-羥基-n-丁基、4-羥基-n-丁基、5-羥基-n-戊基、6-羥基-n-己基。

【0028】 上述式 (I) 所示之疏水性醇類可擇自於 2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2,3-二乙基-1,5-戊二醇、1,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,5-二乙基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、3-乙基-1,3-己二醇、4-乙基-1,3-己二醇、辛醇。

【0029】 上述化學式所示之親水性醇類可擇自於 3-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,2,6-己二醇。此外，若使用親水性醇類，則在後述第二步驟中，水分難以由 (C) 半甲縮醛水溶液中去除。在本發明中，由於具有第三步驟，可抑制甲醛氣體中的含水量，因此也可使用親水性醇類。

【0030】 此外，雖然 (A) 醇類的沸點並無特別限制，但較佳為 150℃ 以上。更佳為 190℃ 以上。若提高醇類的沸點，可使第二步驟中未反應的醇類難以混入由 (C) 半甲縮醛水溶液移除之水中。

[(B) 甲醛水溶液]

【0031】 (B) 甲醛水溶液中的甲醛含量並無特別限制，較佳為 1 質量%以上 80 質量%以下。

[(C) 半甲縮醛水溶液]

【0032】 (C) 半甲縮醛水溶液為 (A) 醇類與 (B) 甲醛水溶液在反應器 10 內反應製造。在上述反應中，也具有所有

醇類與醛類不反應的情況，此情況為（C）半甲縮醛水溶液中
含有醇類、醛類。

【0033】 為獲得（C）半甲縮醛水溶液，投入反應器 10 內
之（A）醇類與（B）甲醛水溶液的混合比例並無特別限制，（A）
醇類氫氧基對甲醛的莫耳比較佳為 0.3 以上，5.0 以下。若在
0.3 以上，可降低後述（E）水中的甲醛含量，若在 5.0 以下，
每單位重量的（A）醇類與較多量的甲醛反應，有較佳的成本
效益。更佳為 0.5 以上，2.0 以下。

【0034】 反應條件並無特別限制，可使用與習知半甲縮醛
化法中醇類與甲醛水溶液相同的反應條件。例如，反應溫度較
佳為室溫（約 20℃）以上，90℃ 以下。此外，反應時間可依據
反應進行的情況做適當的調整。

【0035】 上述所獲得的，（C）半甲縮醛水溶液藉由通過半
甲縮醛水溶液供應管 2 由反應器 10 輸送至蒸發器 11。

< 第二步驟 >

【0036】 第二步驟為將（C）半甲縮醛水溶液中所含的水分
蒸發，以分離（D）半甲縮醛濃縮物與（E）水的步驟。第二步
驟在蒸發器 11 中進行。

【0037】 蒸發器 11 為將由反應器 10 所供應之（C）半甲縮
醛水溶液中所含有的水分蒸發，以分離（D）半甲縮醛濃縮物
與（E）水的部位。

【0038】 蒸發器 11 可為習知的蒸發罐或蒸餾塔。此外，蒸
發器 11 也可為連接數個蒸發罐的多階段蒸發罐，或連接數個
蒸餾塔的多階段蒸餾塔。在具備數個蒸發罐、或具備數個蒸餾

塔時，可改變各個蒸發罐、蒸餾塔中的蒸發條件。

【0039】 蒸發器 11 與爲了將所生成之 (D) 半甲縮醛濃縮物供應至吸附器 12 的半甲縮醛濃縮物供應管 3 連結，藉由半甲縮醛濃縮物供應管 3，使蒸發器 11 與吸附器 12 連結。此外，蒸發器 11 與爲了排出由 (C) 半甲縮醛水溶液蒸發之 (E) 水的排水管 4 連接。

[(D) 半甲縮醛濃縮物]

【0040】 (D) 半甲縮醛濃縮物爲由 (C) 半甲縮醛水溶液蒸發水所獲得。雖然由 (C) 半甲縮醛水溶液蒸發水時的條件並無特別限制，但因爲溫度條件或壓力條件會影響 (D) 半甲縮醛濃縮物中的含水量、(E) 水中的甲醛含量，因此可依據上述考量對上述蒸發條件進行適當的調整。

【0041】 溫度條件較佳可選擇 60℃ 以上 80℃ 以下的範圍。若在 60℃ 以上，可容易分離 (D) 半甲縮醛濃縮物與 (E) 水，若在 80℃ 以下，可降低蒸餾出 (E) 水中的甲醛量。較佳的溫度條件爲 60℃ 以上 70℃ 以下。

【0042】 此外，在使用多階段蒸發罐、蒸餾塔時，在給予 40℃ 以上，未滿 60℃ 的溫度條件後，給予 60℃ 以上 95℃ 以下的溫度條件，可使 (D) 半甲縮醛濃縮物的含水量在 2 質量% 以下，且 (E) 水中所含的甲醛量在 5 質量% 以下。

【0043】 壓力條件較佳可爲 100mmHg 以下的範圍。若爲 100mmHg 以下，可以上述較佳溫度範圍實施第二步驟。壓力條件更佳爲 50mmHg 以下。

【0044】 (C) 半甲縮醛水溶液滯留在蒸發器 11 中的平均

滯留時間並無特別限制。

【0045】 上述所獲得的 (D) 半甲縮醛濃縮物中含有微量的水分。若含水量在 2 質量%以下，則後述第三步驟可有效地將水分由 (D) 半甲縮醛濃縮物中去除。此外，(D) 半甲縮醛濃縮物中含有少量的醇類或甲醛。

[(E) 水]

【0046】 經分離的 (E) 水含有甲醛。若考慮由 (E) 水回收甲醛的成本等，較佳 (E) 水中的甲醛含量為少量。具體來說，(E) 水中的甲醛含量較佳為 5 質量%以下。

【0047】 此外，(E) 水中可能含有未反應的醇類。若含有大量的未反應醇類時，必須具有去除 (E) 水中醇類的程序，而將此醇類由 (E) 水中去除的程序需要大量的成本。為了降低成本，(E) 水中的醇類含量較佳為 0.5 質量%以下。

< 第三步驟 >

【0048】 第三步驟為利用 (D) 半甲縮醛濃縮物與多孔質吸附劑接觸，去除 (D) 半甲縮醛濃縮物中的水分，分餾取得 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物的步驟。第三步驟在吸附器 12 中進行。

【0049】 在本實施形態中，吸附器 12 在中空容器的內部中具有多孔質吸附劑，吸附器 12 的下部與半甲縮醛濃縮物供應管 3 連接，吸附器 12 的上部與高純度半甲縮醛供應管 5 (為了由吸附器 12 向分解器 12 供應 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物的管線) 連接。

【0050】 在吸附器 12 中，由半甲縮醛濃縮物供應管 3 向吸附器 12 下部供應之 (D) 半甲縮醛濃縮物在向吸附器 12 上部

移動的過程中與多孔質吸附劑接觸，以去除（D）半甲縮醛濃縮物中所含的水分。

【0051】 （D）半甲縮醛濃縮物在吸附器 12 內部與多孔質吸附劑接觸，移除水分後變為（F）高純度半甲縮醛濃縮物，（F）高純度半甲縮醛濃縮物由連結於吸附器 12 上部之高純度半甲縮醛供應管 5 向分解器 13 輪送。

【0052】 在第三步驟中，（D）半甲縮醛濃縮物滯留於吸附器 12 中的平均滯留時間並無特別限制，較佳為 60 分鐘以上。
[多孔質吸附劑]

【0053】 多孔質吸附劑可為沸石、矽膠、氧化鋁、活性碳、海泡石等。

【0054】 使用多孔質吸附劑，可選擇性地去除（D）半甲縮醛濃縮物中的水分。在具有多孔質吸附劑之細孔內中，即使會少量吸附水分以外的半甲縮醛或醛類等其它成分，但最終也會置換為最容易吸附的水分。若使用合成沸石作為多孔質吸附劑，則可充分地去除水分。

【0055】 多孔質吸附劑的孔徑並無特別限制，較佳為 4Å 以下。若為 4Å 以上，由於作為有效成分之半甲縮醛或醛類被吸收的可能性高，較不適當。

【0056】 多孔質吸附劑的使用量並無特別限制，由提高上述效果的觀點來看，對經處理之（D）半甲縮醛濃縮物使用 10 體積%以上的多孔質吸附劑。

【0057】 多孔質吸附劑的使用溫度較佳為 100℃ 以下。若為 100℃ 以下，則可充分地去除水分。溫度條件更佳為 80℃ 以下。

[(F) 高純度半甲縮醛濃縮物]

【0058】 由第三步驟所獲得的 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物幾乎沒有水分。具體來說，(F) 高純度半甲縮醛濃縮物僅含有 100 質量 ppm 以下的水分。較佳為 50 質量 ppm 以下。

【0059】 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物在經最後的脫水步驟後（具有複數個脫水步驟以蒸發水溶液等中的水分之最後脫水步驟後）獲得。在本發明中，可獲得含有幾乎與充填之 HCHO 量相同 HCHO 量之 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物。根據本發明，例如，下述最終脫水步驟後的 HCHO 保持量（質量%）為 95 質量%以上。

最終脫水步驟的 HCHO 保持量（質量%）=（高純度半甲縮醛濃縮物中的 HCHO 含量（g）/充填之 HCHO 量（g））x 100

< 第四步驟 >

【0060】 第四步驟為熱分解 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物，產生 (G) 甲醛氣體之步驟。第四步驟在分解器 13 中進行。

【0061】 在分解器 13 中，利用熱分解 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物，產生 (G) 甲醛氣體。對此，一般的分解器具有對 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物加熱的加熱部，與控制加熱條件（壓力、加熱環境（惰性氣體）、加熱時間）的控制部（未圖示）。此外，為了供應 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物至分解器 13 中，分解器 13 與高純度半甲縮醛供應管 5 連接。

【0062】 加熱溫度通常為 140℃ 以上。較佳為 150℃ 以上。此外，可適當地設定壓力、環境等加熱條件。

[(G) 甲醛氣體]

【0063】 由上述可知，(G) 甲醛氣體是 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物在高於 100℃ 的高溫下所分解獲得。因此，若 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物中含有水分，則水分也會混入 (G) 甲醛氣體中。然而，由於本發明 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物的含水量非常少，所以 (G) 甲醛氣體中的含水量也非常少。

【0064】 此外，由於在第三步驟中，多孔質吸附劑不會吸附半甲縮醛或未反應的甲醛，因此也不會產生 (G) 甲醛氣體回收率低的問題。

【0065】 由上述可知，本發明的製造方法，使用製造裝置所製造之 (G) 甲醛氣體的含水量非常少。因此，在使用含水量少之甲醛氣體進行應用是個問題時，適合使用上述 (G) 甲醛氣體。不適合使用含水量少之甲醛氣體的應用是爲了獲得用於製造聚縮醛樹脂之三聚甲醛的甲醛氣體。

【實施例】

【0066】 以下，顯示實施例與比較例，具體說明本發明，但這些實施例不可用於限制本發明。

【0067】 < 材料 >

醇類 1：2,4-二乙基-1,5-戊二醇 (DEPD)，對 100g 水的溶解度 (20℃，760mmHg) 爲 1.9g，沸點爲 264℃ (760mmHg 下)。

醇類 2：3-甲基-1,5-戊二醇 (MPD)，對 100g 水的溶解度 (20℃，760mmHg) 爲無限大，沸點爲 250℃ (760mmHg 下)。

甲醛水溶液：含 50 質量%甲醛的甲醛水溶液。

多孔質吸附劑；合成沸石 (和光純藥社製，商品名：分子

篩 3A，孔徑：平均 4Å 以下）。

脫水劑：硫酸鎂

< 裝置 >

【0068】 實施例中所使用的甲醛氣體製造裝置如圖 1 所示，使用具有連接 2 個蒸發罐的 2 階段蒸發罐裝置（裝置 1）。此外，吸附器的內部具有爲了充填多孔質吸附劑的空間（ 1100cm^3 ），充填約 800～1000g 的多孔質吸附劑。

【0069】 比較例 1 中所使用的甲醛氣體製造裝置不具有吸附器，且蒸發器與分解器以管線連接的裝置（裝置 2（參照圖 2））。除了不具有吸附器之外，使用與實施例中相同的裝置。

【0070】 比較例 2 中所使用的甲醛氣體製造裝置，除了將多孔質吸附劑變爲脫水劑 1（硫酸鎂）之外，使用與實施例中相同的裝置（裝置 3）。

< 實施例 1 >

【0071】 將含 50 質量%甲醛的（B）甲醛溶液、2,4-二乙基-1,5-戊二醇（DEPD）混合，甲醛的莫耳數與 DEPD 氫氧基的莫耳數比（DEPD 氫氧基的莫耳數/甲醛基的莫耳數）爲 1.3，於室溫、反應時間爲 12 小時的反應條件下，進行第一步驟。

【0072】 反應變終了後，反應物（C）半甲縮醛水溶液，以 1000g/hr 連續地向蒸發罐輸送，2 階段蒸發罐（第 1 階段的溫度條件爲 48℃，第 2 階段的溫度條件爲 47℃～89℃之間的 6 個條件），在操作壓力 35mmHg、平均滯留時間 70 分鐘的條件下，進行第二步驟。（D）半甲縮醛濃縮物中的含水量（質量%）使用卡爾費休水分測定計進行測定。測定結果如表 1 所示。此

外，第 2 階段的溫度越高，則含水量越少（後述之實施例 2、比較例 1 也具有相同的傾向）。

【0073】 上述（D）半甲縮醛濃縮物的一部分，以 300g/hr 連續地向吸附器的下部輸送，在溫度 60℃、常壓、平均滯留時間 180 分鐘的條件下，進行第三步驟。第三步驟所獲得的（F）高純度半甲縮醛濃縮物中的 HCHO 含量（質量%）使用亞硫酸鈉以滴定法測定。此外，使用卡爾費休水分測定計測定含水量（質量%）。最終脫水步驟後的 HCHO 保持量（質量%）利用下列算式計算出分析值。測定結果如表 1 所示。

最終脫水步驟後的 HCHO 保持量（質量%）＝（高純度半甲縮醛濃縮物的 HCHO 含量（g））／（充填的 HCHO 量（g））
x 100

【0074】 由第三步驟所獲得的高純度半甲縮醛濃縮物，在 300g/hr 的條件下由吸附器的上部向分解器輸送，在惰性氣體的環境下、溫度 170℃、常壓、平均滯留時間 70 分鐘的條件下，進行第四步驟。獲得甲醛氣體。

< 實施例 2 >

【0075】 除了將 DEPD 置換為 3-甲基-1,5-戊二醇（MPD）之外，利用與實施例 1 相同的方式（但（C）半甲縮醛水溶液中水分的蒸發以 2 階段蒸發罐進行，第 1 階段的溫度條件為 48℃，第 2 階段的溫度條件為 70℃～80℃之間的 3 個條件），計算（D）半甲縮醛濃縮物的含水量（質量%）、（F）高純度半甲縮醛濃縮物中的 HCHO 含量（質量%）、水分量（質量%）與最終脫水步驟後的 HCHO 保持量（質量%）。測定結果如表 1 所

示。

< 比較例 1 >

【0076】 除了使用裝置 2 之外，使用與實施例 1 相同的方法（但（C）半甲縮醛水溶液中水分的蒸發以 2 階段蒸發罐進行，第 1 階段的溫度條件為 48℃，第 2 階段的溫度條件為 95℃～105℃之間的 3 個條件），計算（D）半甲縮醛濃縮物中的 HCHO 量（質量％）、水分量（質量％）與最終脫水步驟後的 HCHO 保持量（質量％）。最終脫水步驟後的 HCHO 保持量（質量％）利用下列算式計算出分析值。測定結果如表 1 所示。

最終脫水步驟後的 HCHO 保持量（質量％）＝（半甲縮醛濃縮物的 HCHO 含量（g））／（充填的 HCHO 量（g））× 100

< 比較例 2 >

【0077】 除了使用裝置 3 之外，使用與實施例 1 相同的方法，計算（D）半甲縮醛濃縮物的含水量（質量％）、（F）高純度半甲縮醛濃縮物中的 HCHO 含量（質量％）、含水量（質量％）與最終脫水步驟後的 HCHO 保持量（質量％）。測定結果如表 1 所示。

【0078】

【表 1】

實施例	醇類	(C)半甲縮醛水溶液的脫水方法	吸附劑或脫水劑的種類	(D)半甲縮醛濃縮物的水分量(質量%)	最終脫水步驟後半甲縮醛濃縮物中的水分量((D)或(F))(ppm)	最終脫水步驟後 HCHO 保持量(質量%)
實施例 1	DEPD	藉由 2 階段蒸發罐 + 分子篩 3A 脫水	分子篩 3A	1.60	25	97.8
				1.05	24	97.4
				0.88	24	97.3
				0.69	32	97.0
				0.53	21	96.3
				0.32	20	95.0
實施例 2	MPD	藉由 2 階段蒸發罐 + 分子篩 3A 脫水	分子篩 3A	1.41	33	96.5
				0.90	46	96.0
				0.72	45	96.0
比較例 1	DEPD	2 階段蒸發罐	未使用	0.21	2141	94.5
				0.16	1635	93.9
				0.12	1205	93.4
比較例 2	DEPD	藉由 2 階段蒸發罐 + 硫酸鎂脫水	硫酸鎂	0.69	4140	97.1

【0079】 由表 1 結果可知，藉由使半甲縮醛濃縮物與多孔質吸附劑接觸，可大量地去除半甲縮醛濃縮物中的水分。因此，甲醛氣體中的含水量亦大幅降低。

【符號說明】

【0080】

- 1 甲醛氣體製造裝置
- 10 反應器
- 11 蒸發器
- 12 吸附器
- 13 分解器
- 2 半甲縮醛水溶液供應管
- 3 半甲縮醛濃縮物供應管
- 4 排水管
- 5 高純度半甲縮醛供應管

申請專利範圍

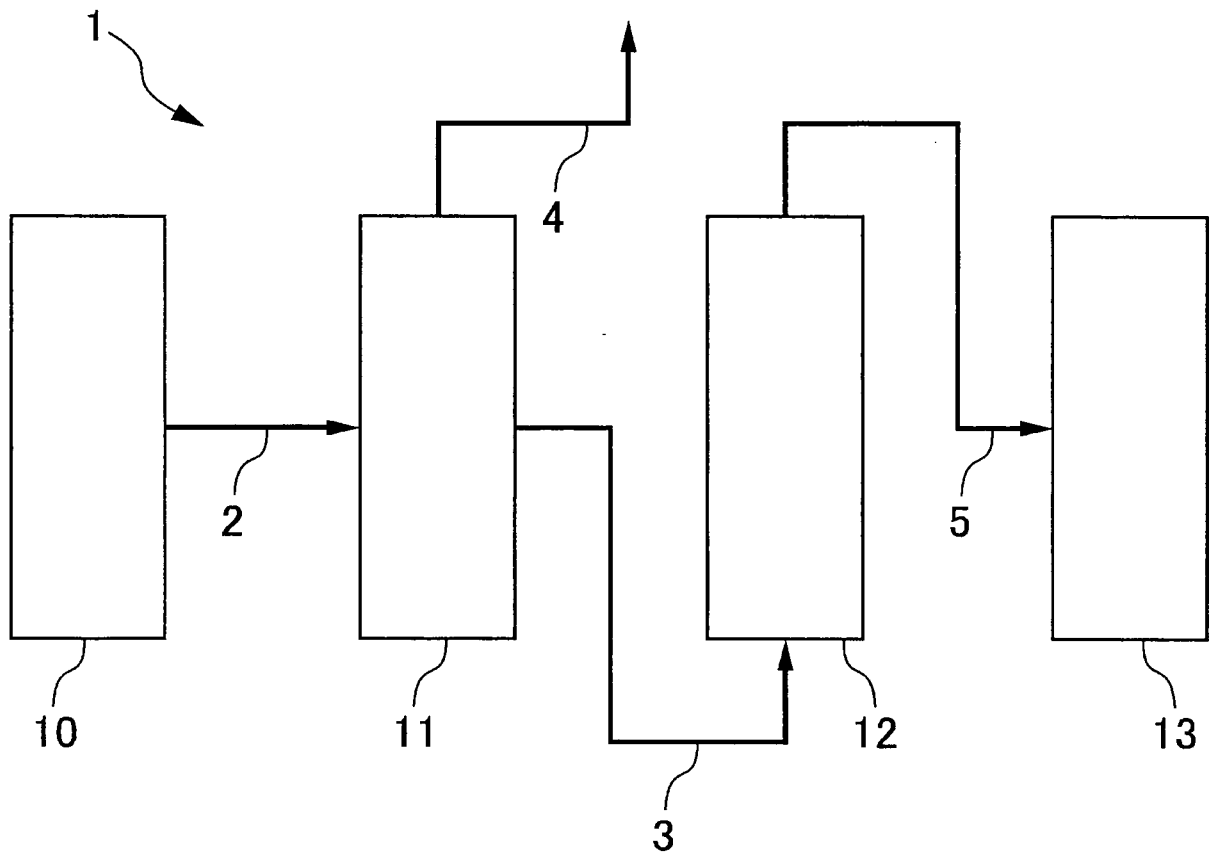
1. 一種甲醛氣體製造方法，包括：
 - 使（A）醇類與（B）甲醛水溶液反應，以生成（C）半甲縮醛水溶液的第一步驟；
 - 蒸發該（C）半甲縮醛水溶液中所含的水分，以分離（D）半甲縮醛濃縮物與（E）水的第二步驟；
 - 藉由使該（D）半甲縮醛濃縮物與多孔質吸附劑接觸，以去除（D）半甲縮醛濃縮物中的水分，分餾取得（F）高純度半甲縮醛濃縮物的第三步驟；以及
 - 熱分解該（F）高純度半甲縮醛濃縮物，以生成（G）甲醛氣體的第四步驟。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之甲醛氣體的製造方法，其中該多孔質吸附劑為合成沸石。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之甲醛氣體的製造方法，其中該（F）高純度半甲縮醛濃縮物中所含的水分量為 100ppm 以下。
4. 一種甲醛氣體製造裝置，包括：
 - 反應器，用以使（A）醇類與（B）甲醛水溶液反應以生成（C）半甲縮醛水溶液；
 - 蒸發器，與該反應器連接，用以蒸發由該反應器所供應之該（C）半甲縮醛水溶液，並分離（D）半甲縮醛濃縮物與（E）水；
 - 吸附器，與該蒸發器連接，其內部具有多孔質吸附劑，由該蒸發器所供應之該（D）半甲縮醛濃縮物與該多孔質吸附

劑接觸，以去除該（D）半甲縮醛濃縮物中的水分，分餾取得（F）高純度半甲縮醛濃縮物；以及

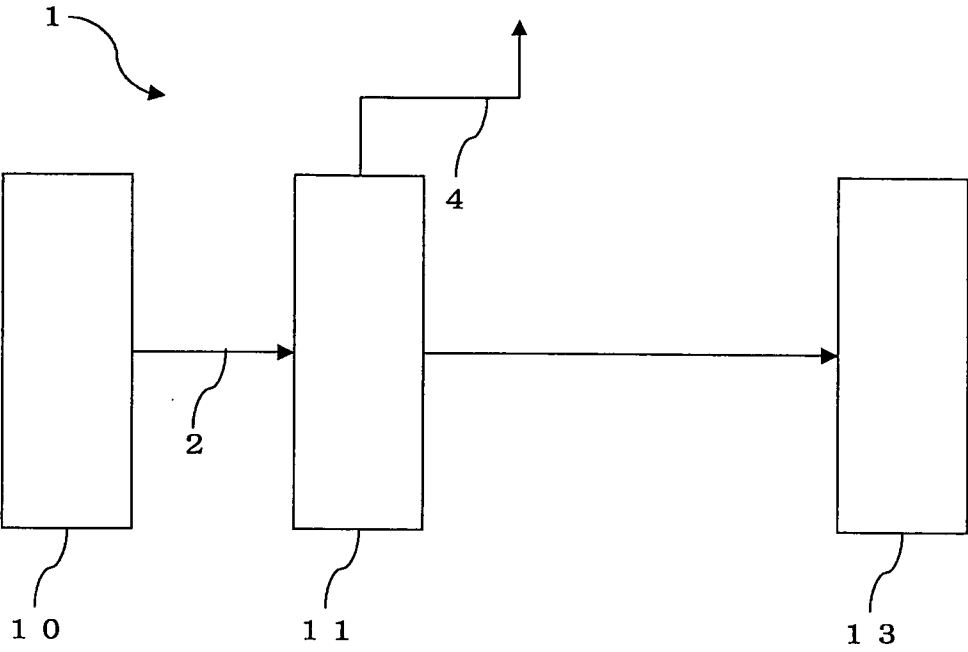
分解器，與該吸附器連接，用以熱分解由該吸附器所供應之該（F）高純度半甲縮醛濃縮物，以生成（G）甲醛氣體。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之甲醛氣體製造裝置，其中該多孔質吸附劑為合成沸石。

圖式



第1圖



第2圖

201343618

滯留時間並無特別限制。

【0045】 上述所獲得的 (D) 半甲縮醛濃縮物中含有微量的水分。若含水量在 2 質量%以下，則後述第三步驟可有效地將水分由 (D) 半甲縮醛濃縮物中去除。此外，(D) 半甲縮醛濃縮物中含有少量的醇類或甲醛。

[(E) 水]

【0046】 經分離的 (E) 水含有甲醛。若考慮由 (E) 水回收甲醛的成本等，較佳 (E) 水中的甲醛含量為少量。具體來說，(E) 水中的甲醛含量較佳為 5 質量%以下。

【0047】 此外，(E) 水中可能含有未反應的醇類。若含有大量的未反應醇類時，必須具有去除 (E) 水中醇類的程序，而將此醇類由 (E) 水中去除的程序需要大量的成本。為了降低成本，(E) 水中的醇類含量較佳為 0.5 質量%以下。

< 第三步驟 >

【0048】 第三步驟為利用 (D) 半甲縮醛濃縮物與多孔質吸附劑接觸，去除 (D) 半甲縮醛濃縮物中的水分，分餾取得 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物的步驟。第三步驟在吸附器 12 中進行。

【0049】 在本實施形態中，吸附器 12 在中空容器的內部中具有多孔質吸附劑，吸附器 12 的下部與半甲縮醛濃縮物供應管 3 連接，吸附器 12 的上部與高純度半甲縮醛供應管 5 (為了由吸附器 12 向分解器 13 供應 (F) 高純度半甲縮醛濃縮物的管線) 連接。

【0050】 在吸附器 12 中，由半甲縮醛濃縮物供應管 3 向吸附器 12 下部供應之 (D) 半甲縮醛濃縮物在向吸附器 12 上部

移動的過程中與多孔質吸附劑接觸，以去除（D）半甲縮醛濃縮物中所含的水分。

【0051】 （D）半甲縮醛濃縮物在吸附器 12 內部與多孔質吸附劑接觸，移除水分後變為（F）高純度半甲縮醛濃縮物，（F）高純度半甲縮醛濃縮物由連結於吸附器 12 上部之高純度半甲縮醛供應管 5 向分解器 13 輪送。

【0052】 在第三步驟中，（D）半甲縮醛濃縮物滯留於吸附器 12 中的平均滯留時間並無特別限制，較佳為 60 分鐘以上。
[多孔質吸附劑]

【0053】 多孔質吸附劑可為沸石、矽膠、氧化鋁、活性碳、海泡石等。

【0054】 使用多孔質吸附劑，可選擇性地去除（D）半甲縮醛濃縮物中的水分。在具有多孔質吸附劑之細孔內中，即使會少量吸附水分以外的半甲縮醛或醛類等其它成分，但最終也會置換為最容易吸附的水分。若使用合成沸石作為多孔質吸附劑，則可充分地去除水分。

【0055】 多孔質吸附劑的孔徑並無特別限制，較佳為 4Å 以下。若為 4Å 以上，由於作為有效成分之半甲縮醛或醛類被吸收的可能性高，較不適當。

【0056】 多孔質吸附劑的使用量並無特別限制，由提高上述效果的觀點來看，對經處理之（D）半甲縮醛濃縮物使用 10 體積%以上的多孔質吸附劑。

【0057】 多孔質吸附劑的使用溫度較佳為 100℃ 以下。若為 100℃ 以下，則可充分地去除水分。溫度條件更佳為 80℃ 以下。