

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202390795 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2023.06.20(51) Int. Cl. C07C 45/38 (2006.01)  
C07C 47/04 (2006.01)  
B01J 23/885 (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2021.10.13

## (54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ФОРМАЛЬДЕГИДА

(31) 2016230.1

(72) Изобретатель:

(32) 2020.10.13

Эванс Гэри (GB), Хеггблад Роберт,  
Киско Кауса (SE)

(33) GB

(86) PCT/GB2021/052647

(74) Представитель:

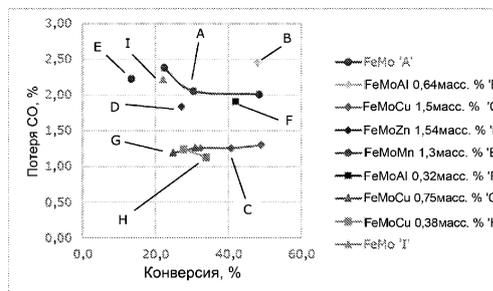
(87) WO 2022/079434 2022.04.21

Нагорных И.М. (RU), Дунай Д.М.  
(BY), Куликова Т.А. (RU)

(71) Заявитель:

ДЖОНСОН МАТТИ ПАБЛИК  
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)

(57) Описан способ производства формальдегида из метанола. Способ включает следующие стадии: подача в формальдегидный реактор питающего потока, содержащего метанол и кислородсодержащий газ; взаимодействие метанола в газовой фазе с кислородсодержащим газом в реакторе в присутствии катализатора, содержащего оксиды железа и молибдена; и извлечение выходного потока формальдегидного реактора из реактора, причем выходной поток формальдегидного реактора содержит формальдегид и монооксид. Способ отличается тем, что катализатор содержит медь в количестве по меньшей мере 0,025 мас.% или по меньшей мере 0,05 мас.% катализатора и при этом молярное соотношение монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора по меньшей мере на 5% меньше молярного соотношения монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора в том же процессе с использованием катализатора, по существу, не содержащего меди. Также раскрыто применение катализатора, содержащего оксиды железа и молибдена и медь в количестве по меньшей мере 0,025 мас.% или по меньшей мере 0,05 мас.% катализатора, для снижения потери CO и/или потери метилформиата в способе производства формальдегида из метанола.



A1

202390795

202390795

A1

## СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ФОРМАЛЬДЕГИДА

### Область применения изобретения

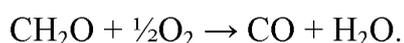
Изобретение относится к способу, в частности, окисления метанола для получения формальдегида.

### Предпосылки создания изобретения

Способы производства формальдегида, в которых метанол окисляют над катализатором, хорошо известны уже много лет. Один хорошо известный способ включает окисление метанола над смешанным оксидным катализатором, обычно содержащим оксиды железа и молибдена:  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Установки, выполняющие этот процесс, обычно работают при манометрическом давлении на входе в реактор около 1 бар или менее. Хотя было бы желательно увеличить производительность установки путем повышения давления, при котором осуществляется процесс, это может привести к проблемам из-за потери селективности катализатора. В результате увеличивается образование нежелательных побочных продуктов. Одним из таких побочных продуктов является диметиловый эфир (ДМЭ), который, как полагают, образуется в результате увеличения концентрации метоксигрупп, адсорбированных на поверхности катализатора:



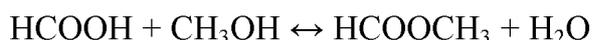
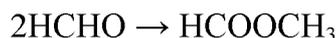
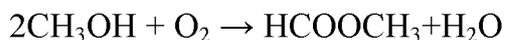
Другим возможным побочным продуктом является монооксид углерода, который образуется в результате реакции формальдегида и кислорода:



Потеря формальдегида в результате образования монооксида углерода может быть количественно определена как «потеря CO», которая определяется как молярное отношение монооксида углерода к формальдегиду в выходящем потоке реактора. В типичном способе ожидаемая потеря CO составляет от около 4% до около 6% (т. е. молярное соотношение монооксида углерода к формальдегиду около 4% или

1 : 25). Желательно снизить потерю СО, чтобы увеличить выход формальдегида и, следовательно, повысить рентабельность способа для оператора.

Другим возможным побочным продуктом является метилформиат, который образуется в соответствии с реакциями:



Желательно уменьшить количество метилформиата, поскольку это также снижает выход формальдегида и рентабельность оператора и приводит к получению муравьиной кислоты в соответствии с равновесной реакцией, описанной выше, что является проблематичным для производителей клеев и карбамидоформальдегидных смол, а также приводит к необходимости добавления буферов в раствор формалина.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения направлены на преодоление одного или более из вышеуказанных недостатков предшествующего уровня техники. В частности, предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения направлены на снижение потери СО в способах производства формальдегида.

#### Изложение сущности изобретения

Согласно изобретению, способ производства формальдегида из метанола включает стадии подачи в реактор питающего потока, содержащего метанол и кислородсодержащий газ; взаимодействия метанола в газовой фазе с кислородсодержащим газом в реакторе в присутствии катализатора, содержащего оксиды железа и молибдена, и извлечения выходного потока формальдегидного реактора, содержащего формальдегид и монооксид углерода, из реактора, характеризующегося тем, что катализатор включает медь (Cu) в количестве по меньшей мере 0,025 масс. % катализатора или по меньшей мере 0,05 масс. % катализатора.

Согласно изобретению также предложено применение катализатора, содержащего оксиды железа и молибдена и медь в количестве по меньшей мере 0,025 масс. % катализатора или по меньшей мере 0,05 масс. % катализатора, для снижения потери СО в способе производства формальдегида из метанола. Предпочтительно способ включает стадии подачи в формальдегидный реактор питающего потока, содержащего метанол и кислородсодержащий газ; взаимодействия метанола в газовой фазе с кислородсодержащим газом в реакторе в присутствии катализатора и извлечения выходного потока формальдегидного реактора из реактора, причем выходной поток формальдегидного реактора содержит формальдегид и монооксид углерода, при этом потеря СО снижается таким образом, что молярное соотношение монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора в абсолютном выражении по меньшей мере на 0,25% меньше, по меньшей мере на 0,5% меньше, по меньшей мере на 5% меньше, по меньшей мере на 7% меньше или по меньшей мере на 10% меньше молярного соотношения монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора в том же способе при использовании катализатора, по существу не содержащего меди. Например, для способа, в котором молярное соотношение монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора составляет 5% при использовании катализатора, по существу не содержащего меди, использование катализатора в соответствии с настоящим изобретением могло бы уменьшить молярное соотношение монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора до 4,5% или менее. В таком примере потеря СО снижается таким образом, что молярное соотношение монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора в абсолютном выражении по меньшей мере на 0,5% меньше молярного соотношения монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора в том же способе при использовании катализатора, по существу не содержащего меди.

Также было обнаружено, что использование катализатора, содержащего оксиды железа и молибдена и медь в количестве по меньшей мере 0,025 масс. % катализатора или по меньшей мере 0,05 масс. % катализатора, может снижать образование метилформиата. Предпочтительно способ включает стадии подачи в

формальдегидный реактор питающего потока, содержащего метанол и кислородсодержащий газ; взаимодействия метанола в газовой фазе с кислородсодержащим газом в формальдегидном реакторе в присутствии катализатора и извлечения выходного потока формальдегидного реактора из формальдегидного реактора, причем выходной поток формальдегидного реактора содержит формальдегид и метилформиат, при этом потеря метилформиата снижается таким образом, что молярное соотношение метилформиата и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора в абсолютном выражении по меньшей мере на 0,01% меньше, по меньшей мере на 0,05% меньше, по меньшей мере на 0,1% меньше, по меньшей мере на 0,5% меньше, по меньшей мере на 5% меньше, по меньшей мере на 7% меньше, по меньшей мере на 10% меньше, по меньшей мере на 15% меньше или по меньшей мере на 20% меньше молярного соотношения метилформиата и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора в том же способе при использовании катализатора, по существу не содержащего меди. Например, для способа, в котором молярное соотношение метилформиата и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора составляет 0,10% при использовании катализатора, по существу не содержащего меди, использование катализатора в соответствии с настоящим изобретением могло бы уменьшить молярное соотношение метилформиата и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора до 0,09% или менее; так, потеря метилформиата снижается таким образом, что молярное соотношение метилформиата и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора в абсолютном выражении по меньшей мере на 0,01% меньше молярного соотношения метилформиата и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора в том же способе при использовании катализатора, по существу не содержащего меди.

Реактор может работать при давлении на входе, соответствующем конкретному способу и имеющемуся оборудованию на предприятии. Специалист в данной области должен выбрать подходящее давление реактора в зависимости от предприятия и желаемого результата. Типичную технологическую установку для производства формальдегида с использованием смешанного катализатора оксида железа-молибдена можно использовать при манометрическом давлении на входе в

реактор около 0 бар. «Манометрическое давление» обозначает давление, измеренное манометром в единицах измерения «бар», т. е. давление выше атмосферного. Манометрическое давление может быть преобразовано в абсолютное давление (бар абсолют.) путем добавления значения местного атмосферного давления в единицах измерения «бар». При использовании способа по настоящему изобретению манометрическое давление на входе в реактор может составлять по меньшей мере 0,4 бар. Особым преимуществом способа по настоящему изобретению является то, что давление на входе в реактор может быть увеличено без увеличения или даже при сохранении снижения потерь СО и/или метилформиата. Другими словами, поскольку настоящее изобретение снижает потери СО и/или метилформиата по сравнению со способами предшествующего уровня техники при том же давлении, настоящее изобретение можно применить в способе предшествующего уровня техники и повысить давление, при этом сохранив такие же показатели потери СО и/или метилформиата или улучшить их. Таким образом, манометрическое давление на входе в реактор предпочтительно может составлять по меньшей мере 0,4 бар, более предпочтительно по меньшей мере 1,0 бар, еще более предпочтительно более 1,5 бар и еще более предпочтительно более 3 бар. Манометрическое давление на входе в реактор может составлять до 10 бар или более 10 бар.

Кислородсодержащий газ может представлять собой любой подходящий газовый поток. Концентрацию кислорода в реакторе обычно выбирает разработчик способа в соответствии с задуманным способом. Например, концентрация кислорода может быть выбрана таким образом, чтобы смесь кислорода и органических соединений не была взрывоопасной. В типичном способе производства формальдегида кислородсодержащий газ представляет собой воздух. Кислородсодержащий газ может быть смешан с метанолом и другими компонентами питающего потока, такими как рециркулированный поток, либо внутри реактора, либо на входе в реактор, либо перед подачей питающего потока через впускное отверстие реактора.

Питающий поток может содержать метанол в концентрации от 1% до 20% по объему от указанного питающего потока. Питающий поток может содержать от 3% до 15% по объему метанола, например от около 6 об. % до около 12 об. %.

В типичном способе продукты реакции, которые выходят из реактора и содержат некоторое количество формальдегида, подвергают обработке для удаления части формальдегида из выходного потока формальдегидного реактора. В результате образуется поток формальдегидного продукта, содержащий удаленный формальдегидный продукт, и обработанный поток, содержащий некоторое количество формальдегида вместе с другими побочными продуктами, такими как монооксид углерода, а также обычно непрореагировавший метанол, воду и диметиловый эфир (ДМЭ). Другие побочные продукты могут также содержать азот, например, если используемый кислородсодержащий газ представляет собой воздух. Часть обработанного потока может быть возвращена в реактор. В таком случае питающий поток реактора может содержать диметиловый эфир, полученный в виде побочного продукта в реакторе. Известно, что когда в реактор добавляют диметиловый эфир, то количество диметилового эфира, полученного в ходе реакции, как правило, меньше. Питающий поток может, например, содержать до приблизительно 0,7 об. % диметилового эфира. Как правило, питающий поток может содержать от приблизительно 0,1 до приблизительно 0,6 об. % диметилового эфира. Преобразование метанола в диметиловый эфир является известной проблемой, которая влияет на производительность способов получения формальдегида, в частности при более высоких показателях давления на входе. Присутствие воды в питающем потоке, поступающем в реактор, может снижать количество образованного диметилового эфира. Воду можно добавлять, как описано в WO2016/177999. Предпочтительно в питающий поток добавляют достаточное количество воды для доведения количества воды в питающем потоке до значения в диапазоне от 3,0 до 15,0 об. % воды, предпочтительно от 3,5 до 10,0 об. %.

Катализатор содержит оксиды железа и молибдена и по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди. Типичный катализатор, используемый в оксидном способе, представляет собой смесь молибдата железа ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) и триоксида молибдена ( $\text{MoO}_3$ ) с атомным соотношением Mo : Fe от 2 до 3, с по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди. Медь может быть включена в состав катализатора в процессе его производства. Например, когда катализатор получают

осаждением из раствора растворимых солей железа и молибдена, медь может быть добавлена в раствор в виде соли меди, такой как нитрат меди, хлорид меди, ацетат меди, карбонат меди или любая другая соль меди. В некоторых способах медь может быть добавлена к текучей среде, такой как вода, используемой для промывания катализатора после осаждения. В других способах медь могут растворять в водном растворе и добавлять в сухой порошок катализатора перед прокаливанием. После последующего прокаливании катализатора медь может быть преобразована в оксид и может образовывать смешанный оксид с железом и/или молибденом или другим присутствующим металлом. Медь также может заменять железо или молибден, предпочтительно железо, в структуре молибдата железа с образованием легированного смешанного оксида металла. Медь могут добавлять в состав катализатора после его производства. Например, медь может быть добавлена в катализатор путем распылительной сушки или пропитки раствором растворимой соли меди, такой как нитрат меди. Затем катализатор может быть необязательно прокален.

Катализатор может необязательно содержать оксиды других металлов, таких как ванадий, алюминий, кремний, кальций, кобальт, хром, магний, марганец, никель, цинк, серебро и титан.

Подходящие катализаторы могут иметь удельную площадь поверхности приблизительно  $1\text{--}20\text{ м}^2/\text{г}$  или  $2\text{--}20\text{ м}^2/\text{г}$ , например  $3\text{--}10\text{ м}^2/\text{г}$ . Такие катализаторы могут обеспечивать хорошую активность при разумных производственных затратах.

Катализатор может принимать любую стандартную физическую форму. Примерами форм частиц катализатора, известных и используемых в данной области, являются кольца, цилиндры с отверстиями, седловидная форма и сферы. Типичный коммерческий катализатор содержит кольца или цилиндры с отверстиями с внешним диаметром приблизительно  $4\text{--}6\text{ мм}$  и длиной приблизительно  $2\text{--}5\text{ мм}$ .

Катализатор может содержать щелочной металл или щелочноземельный металл, такой как натрий, калий, магний и кальций. Щелочной металл (или

щелочноземельный металл) можно добавлять в катализатор любым подходящим способом, например, как описано в WO2016/177999.

Традиционный катализатор, как правило, может быть прокален при температуре выше 440 °C, например при 500 °C. Для поддержания хорошего уровня активности катализатор по настоящему изобретению, содержащий по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди, может быть прокален при температуре не более 525 °C, не более 500 °C, не более 475 °C, не более 450 °C или не более 440 °C. Предпочтительно, чтобы катализатор, содержащий по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди, был прокален по меньшей мере при 425 °C, что может обеспечить наличие правильных фаз материала. Температура прокаливанию оставляет заметную разницу в производимом катализаторе, поскольку производимый катализатор имеет различные, измеримые уровни активности и снижения потери CO при прокаливании катализатора при разных температурах. В данной области техники принято описывать катализатор, ссылаясь на его температуру прокаливанию, а не пытаться описать физические различия в катализаторе, возникающие в результате различных температур прокаливанию.

Температура реакции метанола в газовой фазе с кислородсодержащим газом в реакторе обычно превышает 250 °C, обычно от 250 °C до 400 °C. Температура на входе в реактор может обычно составлять от около 60 °C до около 220 °C. Температура реакции может изменяться по длине слоя реактора. Обычно реактор работает таким образом, что температура находится на максимуме в месте между впускными и выпускными частями реактора. На температуру реакции в разных частях реактора может влиять композиция катализатора в слое катализатора. Можно использовать смешанный слой катализатора, в котором катализатор может быть смешан с инертным материалом или с катализатором с другой композицией и активностью для обеспечения желаемого профиля активности по всему слою катализатора. В частности, катализатор, содержащий по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди, можно использовать только в части реактора. Реактор может содержать слой катализатора, как, например, в реакторе с фиксированным слоем. Реактор, как правило, состоит из

множества параллельных слоев катализатора, например, в трубчатом реакторе, где множество трубок, каждая из которых содержит слой катализатора, окружены жидким теплоносителем. Трубчатый реактор обычно может содержать сотни или тысячи таких трубок. В предпочтительных вариантах осуществления третья часть слоя или слоев катализатора ниже по потоку может включать катализатор, содержащий по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди. Половина слоя или слоев катализатора ниже по потоку может включать катализатор, содержащий по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди. Катализатор, содержащий по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди, можно использовать в частях слоя или слоев катализатора ниже по потоку, так как именно там образуется большая часть монооксида углерода. В некоторых вариантах осуществления катализатор, содержащий по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди, можно использовать на протяжении всего слоя или слоев катализатора или в расположенной выше по потоку части слоя или слоев катализатора. Использование катализатора, содержащего по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди только в части слоя или слоев катализатора может быть особенно выгодным, если активность катализатора, содержащего по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди, отличается от активности стандартных катализаторов предшествующего уровня техники.

Температуру реакции можно контролировать с помощью системы теплопередачи. Температура реактора может изменяться с течением времени. Обычный катализатор имеет тенденцию терять активность в течение срока службы. Температуру реактора можно изменять с учетом такой потери активности.

Катализатор содержит медь в количестве по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди относительно катализатора. Предпочтительно катализатор содержит медь в количестве по меньшей мере 0,025 масс. % катализатора; по меньшей мере 0,05 масс. % катализатора; по меньшей мере 0,075 масс. % катализатора, по меньшей мере 0,1 масс. % катализатора, более предпочтительно по меньшей мере 0,15 масс. % катализатора. Катализатор может

содержать медь в количестве по меньшей мере 1 масс. % катализатора. В некоторых вариантах осуществления катализатор может содержать медь в количестве не более 2 масс. % катализатора, или не более 10 масс. % катализатора, или не более 15 масс. % катализатора, или не более 20 масс. % катализатора.

Предпочтительно молярное соотношение монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора составляет менее 6%, менее 5%, менее 4%, менее 3%, менее 2% или менее 1,5%.

Предпочтительно способ обеспечивает по меньшей мере 7,4 метр.т/сут, по меньшей мере 500 метр.т/сут. или по меньшей мере 1000 метр.т/сут. формальдегида. Формальдегид предпочтительно получают в виде по меньшей мере 20 метр.т/сут 37 масс. % раствора формальдегида в воде.

Следует понимать, что элементы, описанные применительно к одному аспекту изобретения, в равной степени применимы и к другому аспекту изобретения. Например, признаки, описанные в отношении способа по настоящему изобретению, могут быть в равной степени применимы к применению по настоящему изобретению и наоборот. Некоторые признаки могут быть неприменимы к конкретным аспектам настоящего изобретения и могут быть исключены из них.

#### Описание графических материалов

Варианты осуществления настоящего изобретения будут описаны далее с помощью не имеющих ограничительного характера примеров со ссылкой на прилагаемые фигуры.

На Фиг. 1 показано схематическое изображение способа производства формальдегида;

на Фиг. 2 представлен график зависимости потери CO от конверсии для различных образцов катализатора; и

на Фиг. 3 представлен график зависимости потери CO от конверсии для различных образцов катализатора.

На Фиг. 4 представлен график зависимости потери метилформиата от конверсии для различных образцов катализатора.

На Фиг. 5 представлен график зависимости потери CO от конверсии образцов S и T.

### Подробное описание

Формальдегид можно производить каталитическим окислительным дегидрированием метанола. Способы организации такого производства описаны, например, в WO9632189 или US2504402. Хорошо известным способом производства формальдегида является способ Formox, предлагаемый компанией Johnson Matthey. Способ Formox схематически показан на Фиг. 1. В представленном способе 1 Formox поток 5 свежего воздуха пропускают через нагнетательный вентилятор 4 и затем смешивают с рециркуляционным потоком 22 для получения смешанного потока 23 перед подачей через рециркуляционный вентилятор 3 в испаритель 10. В испарителе 10 смешанный поток 23 объединяют с потоком 2 метанола и испаряют с использованием тепла потока 24 из формальдегидного реактора, выходящего из реактора 9. Полученный питающий поток 25 подают в реактор 9, который в данном варианте осуществления представляет собой изотермический реактор, охлаждаемый испарением жидкого теплоносителя 32. Жидкий теплоноситель 32 поступает в конденсатор 8, где происходит его конденсация и обеспечение пара 6 из подпиточной воды 7 для котла, а затем поступает обратно в реактор 9. В реакторе 9 метанол в питающем потоке 25 вступает в реакцию на слоях катализатора с получением формальдегида, который выходит из реактора 9 в выходном потоке 24 формальдегидного реактора, содержащем формальдегид (ФА), монооксид углерода (CO), полученный в виде побочного продукта, воду, другие побочные продукты (такие как диметиловый эфир (ДМЭ), метилформиат (МФ), диоксид углерода и/или диметоксиметан (ДММ)) и непрореагировавшие части питающего потока 25. В процессах в соответствии с настоящим изобретением слои катализатора содержат катализатор, содержащий по меньшей мере 0,025 масс. % меди или по меньшей мере 0,05 масс. % меди, и молярное соотношение монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке 24 формальдегидного реактора составляет предпочтительно

менее 6%, менее 5%, менее 4% или менее 3%. Выходной поток 24 формальдегидного реактора проходит через испаритель 10, в котором тепло выходного потока 24 формальдегидного реактора используют для испарения питающего потока 25, и подается в абсорбер 11. В абсорбере 11 идущий вниз поток технологической воды 12 и необязательно мочевины 13 извлекает формальдегид из технологического потока 24, идущего вверх по абсорберу 11. Технологическая вода 12 и необязательно мочевина 13 вместе с формальдегидом выходят в нижней части абсорбера в качестве потока 21 продукта. Данный поток 21 продукта обычно содержит 55% формалина, при использовании только технологической воды 12, или UFC, при использовании мочевины 13. Оставшаяся часть выходного потока 24 формальдегидного реактора выходит в верхней части абсорбера в качестве потока 26 отходящего газа. Данный поток 26 отходящего газа частично рециркулируют как рециркуляционный поток 22, а оставшуюся часть направляют в систему 16 контроля выбросов. В системе 16 контроля выбросов поток 26 отходящего газа сначала нагревают в нагревателе 14 предварительного нагрева с использованием энергии из прошедшего дожигание потока 27 отходящего газа, выходящего из системы 16 контроля выбросов, а затем сжигают на слое 15 катализатора, состоящем из катализатора, содержащего структурированный или нанесенный на подложку Pd на  $Al_2O_3$  и/или Pt на  $Al_2O_3$ , с образованием прошедшего дожигание потока 27 отходящего газа. Прошедший дожигание поток 27 отходящего газа, выходящий со слоя 15 катализатора, имеет температуру приблизительно от 500 °C до 540 °C, и его подают в генератор 20 пара, где прошедший дожигание поток 27 отходящего газа охлаждают, а подпиточная вода 19 для котла превращается в пар 18, а затем подают обратно в нагреватель 14 предварительного нагрева системы 16 контроля выбросов для нагрева поступающего потока 26 отходящего газа. Прошедший дожигание поток 27 отходящего газа, выходящий из нагревателя 16 предварительного нагрева, направляют в дымоход 17.

Специалистам в данной области будет понятно, что приведенные выше варианты осуществления описаны только в качестве примера, а не в каком-либо ограничивающем смысле, и что возможны различные изменения и модификации без отступления от объема изобретения, определенного в прилагаемой формуле изобретения.

Примеры

## Пример 1

Следующие образцы катализатора получали с использованием способа, описанного ниже.

A — золь-гелевый молибдат железа

B — молибдат железа с 0,64 масс. % Al (10 мол. % содержания Fe в «A» замещено Al)

C — молибдат железа с 1,5 масс. % Cu (10 мол. % содержания Fe в «A» замещено Cu)

D — молибдат железа с 1,54 масс. % Zn (10 мол. % содержания Fe в «A» замещено Zn)

E — молибдат железа с 1,3 масс. % Mn (10 мол. % содержания Fe в «A» замещено Mn)

F — молибдат железа с 0,32 масс. % Al (5 мол. % содержания Fe в «A» замещено Al)

G — молибдат железа с 0,75 масс. % Cu (5 мол. % содержания Fe в «A» замещено Cu)

H — золь-гелевый молибдат железа с 0,38 масс. % Cu (2,5 мол. % содержания Fe в «A» замещено Cu)

I — золь-гелевый молибдат железа, повтор A

Образцы A и I получали следующим образом. 7,5 г нонагидрата нитрата железа растворяли в 100 мл H<sub>2</sub>O и добавляли 10 г лимонной кислоты. Затем добавляли раствор 7,54 г парамолибдата аммония в 100 мл и раствор высушивали на конфорке при 80 °C до образования стеклообразной текстуры. Сушку выполняли в вакуумной печи в течение ночи при 70 °C. Полученный стеклообразный материал разбивают в ступке, а затем прокаливают. Процедура прокаливания выглядит

следующим образом: с шагом 2 °C/мин до 230 °C, выдержка в течение 30 минут, 10 °C/мин до 350 °C, выдержка в течение 1 минуты, 2 °C/мин до 450 °C, выдержка в течение 30 минут, 10 °C/мин до 500 °C выдержка в течение 2 часов, охлаждение до комнатной температуры с шагом 20 °C/мин.

Образцы В, С, D и E получали, как описано выше, за исключением того, что 6,7484 г нонагидрата нитрата железа смешивали со следующими веществами:

В — 0,6962 г нонагидрата нитрата алюминия

С — 0,4317 г гемипентагидрата нитрата меди

D — 0,4852 г тетрагидрата нитрата цинка

E — 0,4658 г тетрагидрата нитрата марганца

Образцы F и G получали, как описано выше для образцов А и I, за исключением того, что 7,125 г нитрата железа смешивали с:

F — 0,3482 г нонагидрата нитрата алюминия

G — 0,2159 г гемипентагидрата нитрата меди

Образец H получали, как описано выше для образцов А и I, за исключением того, что 7,3515 г нитрата железа смешивали с 0,1079 г гемипентагидрата нитрата меди

Все образцы катализатора гранулировали до 250–470 микрон для проведения испытаний и смешивали с карбидом кремния (450 мг SiC на 100 мг катализатора) со слоем SiC 300 мг на верхней части слоя катализатора. Для нескольких катализаторов изменяли нагрузку катализатора для достижения различных уровней конверсии и обеспечения сравнения катализаторов при одинаковой конверсии (в частности, если сравнивать с эталонным катализатором, содержащим только молибден и железо).

Испытания проводили в реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 5 мм, при этом реактор устанавливали на 310 °C. Поток метанол-вода-

формальдегид пропускали над катализатором, а продукты анализировали с помощью ГХ. Состав газового потока представлял собой следующее:

90 мл/мин воздуха

90 мл/мин гелия

40 мл/мин азота

скорость насоса 38 мкл/мин

В результате содержание кислорода составило приблизительно 7,38%, концентрация метанола — приблизительно 4,9%, воды — приблизительно 5,7% и формальдегида — приблизительно 2,2%. Точную концентрацию метанола определяли путем отбора проб через обходный контур реактора в начале каждого эксперимента и после корректировки на конверсию реактора определяли характеристики катализатора.

Результаты испытаний на окисление метанола представлены в обобщенном виде на Фиг. 2. Точки данных помечены буквой, соответствующей образцу катализатора.

Результаты показывают, что добавление меди, в диапазоне нагрузок, приводит к постоянному снижению потери СО по сравнению с эквивалентным катализатором, содержащим только оксид железа-молибдена.

Потеря СО снижается на приблизительно 0,75% в абсолютном выражении. Другие металлы менее эффективны, алюминий оказывает незначительное влияние при 5% замещении и увеличивает потерю СО на 10%. Цинк приводит к небольшому снижению потери СО, в то время как марганец по существу снижает активность катализатора и не позволяет достичь конверсии, сопоставимой со стандартными катализаторами.

Таким образом, добавление меди демонстрирует неожиданное снижение потери СО как по сравнению со стандартными катализаторами, так и по сравнению с добавлением других металлов.

Пример 2

Было проведено дополнительное испытание, в котором образцы катализатора получали путем осаждения, а не способа золь-гель. Способ осаждения чаще используют для коммерческого производства катализаторов предшествующего уровня техники. В этом примере медь добавляют к промывочной воде катализатора после осаждения, а содержание железа не снижается за счет добавления меди.

Осадок (FeMo) получали в соответствии с работой Soederhjelm, et al., “On the Synergy Effect in  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Catalysts for Methanol Oxidation to Formaldehyde,” *Top Catal* (2008) 50:145-155.

После добавления осадок выдерживали в течение 2 часов при 60 °C перед фильтрацией, промывали 250 мл дистиллированной воды и снова фильтровали.

После четвертой фильтрации определяли содержание твердых веществ на фильтре, осадок на фильтре взвешивали, а количество присутствующего катализатора определяли на основе общей массы, содержания твердых веществ и с учетом 10% потери массы при прокаливании. Количество гемипентагидрата нитрата меди (II), добавленного к катализатору, для каждого образца составляло:

Образец J — FeMo + Cu (0,0052 г Cu-нитрата на г катализатора)

Образец K — FeMo + Cu (0,0260 г Cu-нитрата на г катализатора)

Образец L — FeMo + Cu (0,0520 г Cu-нитрата на г катализатора)

Образец M — FeMo + Cu (0,00904 г Cu-нитрата на г катализатора)

Образец N — FeMo + Cu (0,0025 г Cu-нитрата на г катализатора)

Образец O — FeMo + Cu (0,0013 г Cu-нитрат на г катализатора)

Образец P — FeMo + Cu (0,0071 г Cu-нитрата на г катализатора)

Cu добавляли в форме раствора Cu-нитрата путем диспергирования осадка на фильтре в растворе с последующей фильтрацией.

Cu-содержащий осадок на фильтре извлекали, высушивали при 100 °С в течение ночи, а затем прокаливали при 500 °С в течение 2 часов (скорость повышения и снижения 10 °С/мин).

Эталонный образец Q получали аналогичным образом, за исключением того, что не добавляли нитрат меди (II).

Катализаторы гранулировали до 250–470 микрон для проведения испытаний и смешивали с карбидом кремния (450 мг SiC на 100 мг катализатора) со слоем SiC 300 мг на верхней части слоя катализатора. Для нескольких катализаторов изменяли нагрузку катализатора для достижения различных уровней конверсии и обеспечения сравнения катализаторов при одинаковой конверсии (в частности, если сравнивать с эталонным катализатором, содержащим только молибден и железо).

Испытания проводили в реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 5 мм, при этом реактор устанавливали на 310 °С. Поток метанол-вода-формальдегид пропускали над катализатором, а продукты анализировали с помощью ГХ. Состав газового потока представлял собой следующее:

90 мл/мин воздуха

90 мл/мин гелия

40 мл/мин азота

скорость насоса 38 мкл/мин

В результате содержание кислорода составило приблизительно 7,38%, концентрация метанола — приблизительно 4,9%, воды — приблизительно 5,7% и формальдегида — приблизительно 2,2%. Точную концентрацию метанола определяли путем отбора проб через обходный контур реактора в начале каждого эксперимента и после корректировки на конверсию реактора определяли характеристики катализатора.

Результаты ICP представлены ниже:

Образец	Mo/масс. %	Fe/масс. %	Cu/масс. %
J	53,1	14	0,11
K	52,9	14,3	0,32
L	52,5	14,3	0,51
M	53,1	14,6	0,21
N	53,4	14,6	0,07
O	52,8	14,7	0,04
P	52,6	14,7	0,18
Q	53,4	13,8	0

Измерения площади поверхности по методу БЭТ проводили на образцах:

Образец	Площадь поверхности по результатам определения методом БЭТ (м <sup>2</sup> /г)
J	10,21
K	9,9
L	10,08
M	9,61
N	11,04
O	11,06
P	10,49
Q	10,55

Результаты испытаний катализатора для образцов показаны на Фиг. 3 и 4 и демонстрируют заметное снижение потери СО и потери метилформиата, соответственно, для катализаторов, в которых добавляли медь. Результаты показывают, что потеря СО была приблизительно на 1% меньше, а потеря метилформиата была на 0,4% меньше, в абсолютном выражении, для катализаторов, содержащих медь, хотя активность катализатора снижалась при  $\sim 2,14$  мкмоль  $m^{-2}s^{-1}$  по сравнению с  $\sim 2,65$  мкмоль  $m^{-2}s^{-1}$  для катализатора без меди. Обратите внимание, что катализаторы испытывают в одинаковых диапазонах конверсии, что делает результаты сопоставимыми.

Пример 3

Был проведен дополнительный тест, в котором масштабировали препарат катализатора из примера 2 (образец S). 1 кг катализатора получали методом осаждения, а затем промывали и фильтровали. Осадок на фильтре диспергировали раствором, а медь добавляли в виде раствора Си-нитрата. Осадок на фильтре, содержащий медь, извлекали, высушивали при 100 °С в течение ночи.

Осадок на фильтре, содержащий медь, смешивали с добавками для таблетирования, предварительно уплотняли, гранулировали и пеллетировали с использованием однопуансонной таблетующей машины. Таблетки формировали в виде колец Рашига с размерами 5,0 мм (наружный диаметр), 2,7 мм (внутренний диаметр) и 2,7 мм (высота) после прокаливания.

Таблетки прокаливали при 473 °С в течение 4 часов.

Ниже приведены данные по площади поверхности по результатам рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и метода БЭТ:

Образец	Элементная композиция (РФА)			Площадь поверхности по результатам определения методом БЭТ (м <sup>2</sup> /г)
	о/масс. %	е/масс. %	и/масс. %	
Образец S	53,39	13,60	0,07	5,9

Тестирование проводили на экспериментальной установке в реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 21 мм с использованием стандартного плана загрузки компании Johnson Matthey, при этом реактор нагревали до 267 °С с использованием системы жидкого теплоносителя (HTF). Давление на входе в реактор устанавливали на уровне 1,68 бар. Поток метанола пропускали над катализатором, а продукты анализировали с помощью ГХ. Газ состоял из приблизительно 10,0% метанола, 2,7% воды, 9,6% кислорода и 77,7% азота. Общий поток составлял 66,9 нл/мин.

Образец S сравнивали с коммерческим эталонным катализатором («стандартный FeMo»). См. также Фиг. 5.

Образец	Конверсия MeOH (%)	Выход (%)				
		ФА	СО	ДМЭ	МФ	ДММ
Стандартный FeMo	97,04	88,19	5,17	3,14	0,19	0,11
Образец S	96,94	88,90	4,32	3,28	0,16	0,03

#### Пример 4

Было проведено экспериментальное испытание с использованием медьсодержащего катализатора, который был получен методом начальной влажной пропитки (образец T). В данном случае процесс получения соответствует примеру 3, т. е. этапы осаждения, промывки и фильтрации одинаковы. После сушки при 110 °C в течение 24 ч, порошок с содержанием влаги < 3% диспергировали в кристаллизационной посуде. Затем водный раствор меди (хлорид меди, 0,21 масс. % для конечного высушенного катализатора) выливали на сухой порошок. После сушки на воздухе в условиях окружающей среды порошок снова сушили при 110 °C в течение 24 ч.

Порошок, содержащий медь, смешивали с добавками для таблетирования, предварительно уплотняли, гранулировали и пеллетировали с использованием однопуансонной таблетировающей машины. Таблетки формировали в виде колец Рашига с размерами 5,0 мм (наружный диаметр), 2,7 мм (внутренний диаметр) и 2,7 мм (высота) после прокаливания.

Таблетки прокаливали при 460 °C в течение 4 часов.

Ниже приведены данные по площади поверхности по результатам рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и метода БЭТ:

Образец	Элементная композиция (РФА)			Площадь поверхности по результатам определения методом БЭТ (м <sup>2</sup> /г)
	Mo/масс. %	Fe/масс. %	Cu/масс. %	
Образец T	53,08	13,71	0,21	6,5

Тестирование проводили на экспериментальной установке в реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 21 мм с использованием стандартного плана загрузки компании Johnson Matthey, при этом реактор нагревали до 267 °С с использованием системы жидкого теплоносителя (HTF). Давление на входе в реактор устанавливали на уровне 1,68 бар. Поток метанола пропускали над катализатором, а продукты анализировали с помощью ГХ. Газ состоял из приблизительно 10,0% метанола, 2,7% воды, 9,6% кислорода и 77,7% азота. Общий поток составлял 66,9 нл/мин.

Образец Т сравнивали с коммерческим эталонным катализатором («стандартный FeMo»). См. также Фиг. 5.

Образец	Конверсия MeOH (%)	Выход (%)				
		ФА	СО	ДМЭ	МФ	ДММ
Стандартный FeMo	97,04	88,19	5,17	3,14	0,19	0,11
Образец Т	94,99	84,66	3,86	3,45	0,29	2,52

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ производства формальдегида из метанола, включающий следующие стадии: подача в реактор потока сырья, содержащего метанол и кислородсодержащий газ; взаимодействие метанола в газовой фазе с кислородсодержащим газом в реакторе в присутствии катализатора, содержащего оксиды железа и молибдена; и извлечение выходного потока формальдегидного реактора, содержащего формальдегид и монооксид углерода, из реактора; отличающийся тем, что катализатор содержит медь в количестве по меньшей мере 0,025 масс. % катализатора.
2. Способ по п. 1, в котором катализатор содержит медь в количестве по меньшей мере 0,05 масс. % катализатора.
3. Способ по п. 1, в котором реактор работает при манометрическом давлении на входе по меньшей мере 0 бар.
4. Способ по п. 3, в котором реактор работает при манометрическом давлении на входе по меньшей мере 1 бар.
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный кислородсодержащий газ представляет собой воздух.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором часть указанного питающего потока содержит рециркулированную часть выходного потока формальдегидного реактора.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанный питающий поток содержит метанол в концентрации от 1% до 20% по объему от указанного питающего потока.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором молярное соотношение монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора составляет менее 6%.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором способ обеспечивает по меньшей мере 7,4 метр. т/сут. формальдегида.

10. Способ по п. 9, в котором по меньшей мере 7,4 метр. т/сут. формальдегида получают в виде по меньшей мере 20 метр. т/сут. 37 масс. % раствора формальдегида в воде.

11. Способ по любому из пп. 1–10, в котором катализатор прокаливают при температуре не более 525 °С, не более 500 °С или не более 475 °С.

12. Способ по п. 11, в котором катализатор прокаливают при температуре по меньшей мере 425 °С.

13. Применение катализатора, содержащего оксиды железа и молибдена и медь в количестве по меньшей мере 0,025 масс. % катализатора, для снижения потери СО в способе производства формальдегида из метанола.

14. Применение по п. 13, в котором способ включает следующие стадии: подача в реактор питающего потока, содержащего метанол и кислородсодержащий газ; взаимодействие метанола в газовой фазе с кислородсодержащим газом в реакторе в присутствии катализатора; и извлечение выходного потока формальдегидного реактора из реактора, причем выходной поток формальдегидного реактора содержит формальдегид и монооксид углерода; при этом потеря СО снижается таким образом, что молярное соотношение монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора по меньшей мере на 0,25% меньше молярного соотношения монооксида углерода и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора в том же способе при использовании катализатора, по существу не содержащего меди.

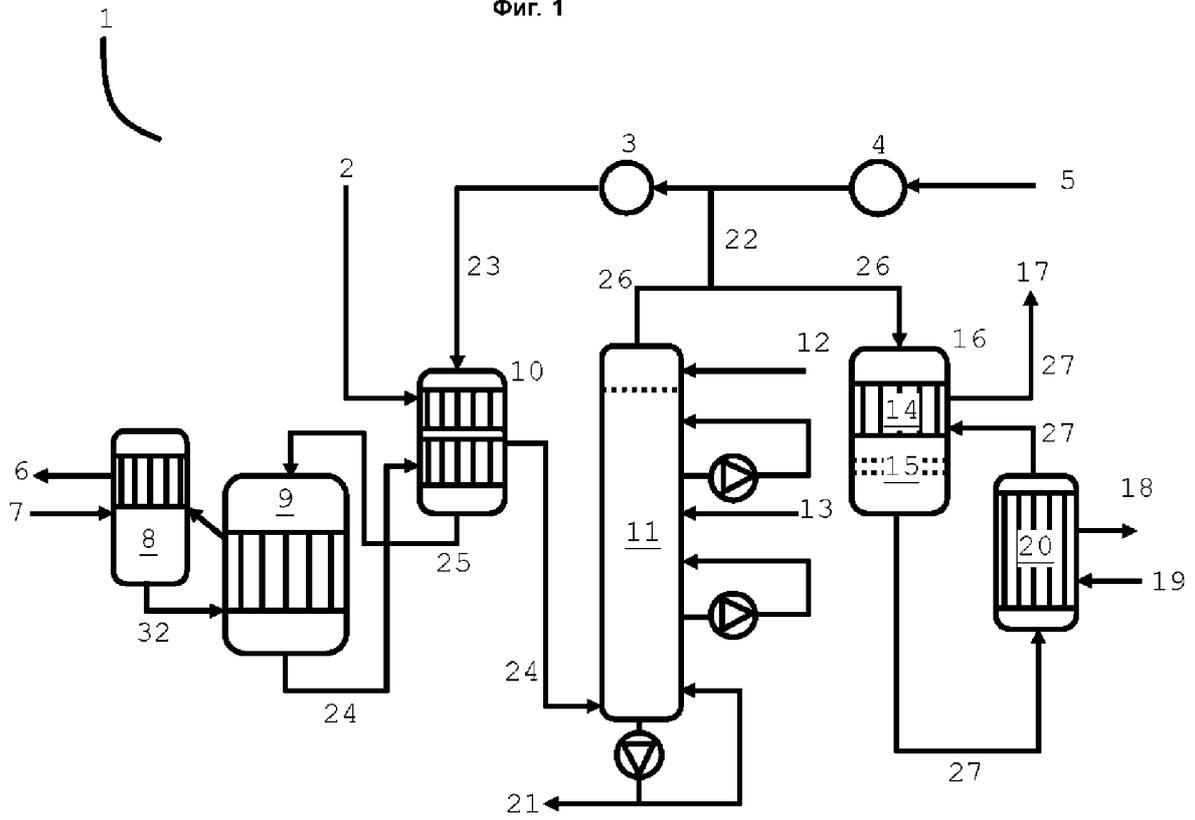
15. Применение по п. 13 или п. 14, в котором способ соответствует любому из пп. 2–12.

16. Применение катализатора, содержащего оксиды железа и молибдена и медь в количестве по меньшей мере 0,025 масс. % катализатора, для снижения потери метилформиата в способе производства формальдегида из метанола.

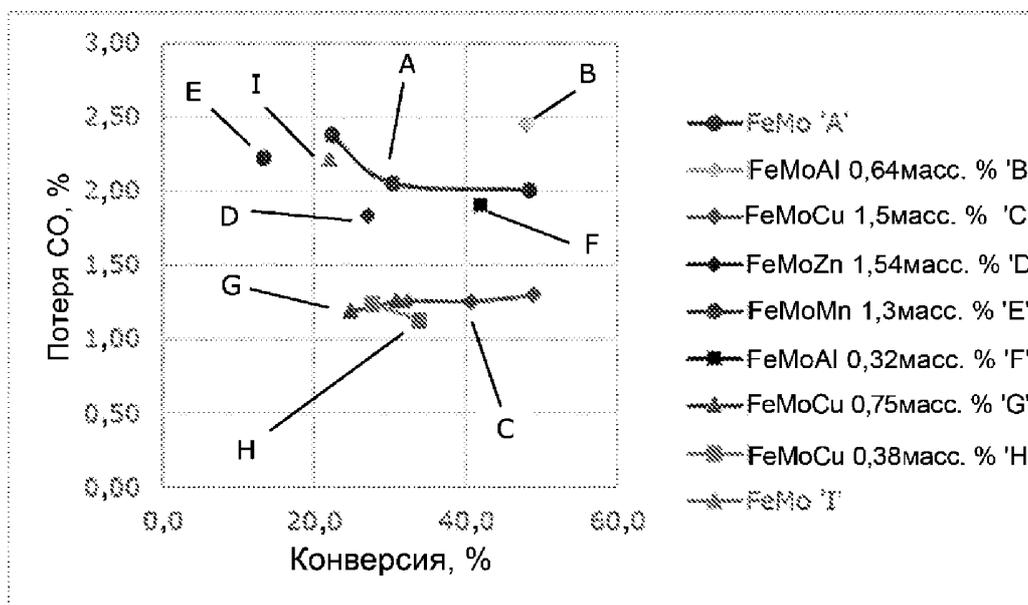
17. Применение по п. 16, в котором способ включает следующие стадии: подача в реактор питающего потока, содержащего метанол и кислородсодержащий газ; взаимодействие метанола в газовой фазе с кислородсодержащим газом в реакторе в присутствии катализатора; и извлечение выходного потока формальдегидного реактора из реактора, причем выходной поток формальдегидного реактора содержит формальдегид и монооксид углерода; при этом молярное соотношение метилформиата и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора по меньшей мере на 0,01% меньше молярного соотношения метилформимата и формальдегида в выходном потоке формальдегидного реактора в том же способе при использовании катализатора, по существу не содержащего меди.

18. Применение по п. 16 или п. 17, в котором способ соответствует любому из пп. 2–12.

Фиг. 1

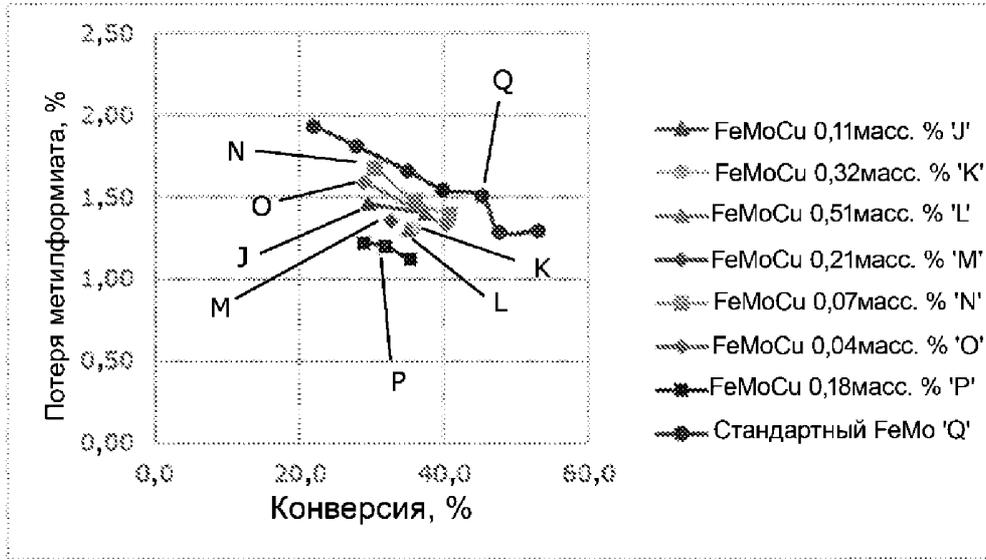


Фиг. 2





Фиг. 4



Фиг. 5

