



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

для служебного пользования экз. № 226101

(19) **SU** (11) **1512046** **A1**

(5D) 4 С 07 С 47/048

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4350363/31-04

(22) 28.12.87

(71) Институт общей и неорганической химии АН УССР

(72) В.А. Бандур, Н.И. Бурак
и С.В. Волков

(53) 547.281.1.07 (088.8)

(56) Авторское свидетельство СССР
№ 132623, кл. С 07 С 47/04, 1960.

В.Е. Леонов и др. Исследование гетерогенно-каталитического окисления метана до метанола. - Ст. Катализ и катализаторы, Киев: Наукова Думка, 1977, № 15, с. 6-11.

Авторское свидетельство СССР
№ 1216945, кл. С 07 С 47/048, 1984
(непубликуемое).

(54) СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ
МЕТАНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

(57) Изобретение касается низких алифатических спиртов и альдегидов, в

частности способа совместного получения метанола и формальдегида, используемых в производстве синтетических смол, полимерных материалов, взрывчатых и лекарственных веществ, а также в качестве растворителей и высокооктановых составляющих топливных композиций. Цель - повышение производительности процесса и его упрощение. Процесс ведут окислением метана кислородом воздуха при 700-850°C и их объемном соотношении 2-4:1. Смесь метана и воздуха барботируют через расплав метафосфорнокислого натрия, содержащего хромат натрия в количестве 2-8 мас.%. Способ позволяет повысить производительность процесса в ~1000 раз, упростить его за счет понижения температуры и использования более дешевого катализатора и получить стабильный раствор формальдегида в метаноле. 4 табл.

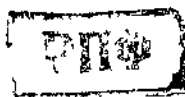
(19) **SU** (11) **1512046** **A1**

Изобретение относится к области получения низших алифатических спиртов и альдегидов, а именно к усовершенствованному способу совместного получения метанола и формальдегида, которые широко используют в производстве синтетических смол, полимерных материалов, взрывчатых и лекарственных веществ, в качестве растворителя, как высокооктановую составляющую топливных композиций.

Цель изобретения - повышение производительности процесса, его упрощение.

36-89

Пример 1. При температуре 800°C пропускают смесь метана и кислорода воздуха в соотношении 2:1 с объемной скоростью 45000-60000 ч⁻¹ (оптимально 50000 ч⁻¹) через расплав метафосфора натрия (NaPO₃), содержащий 4 мас.% хромата натрия (Na₂CrO₄). Суммарная селективность по метанолу и формальдегиду составляет 89,3%. Материальный баланс процесса получения метанола и формальдегида по примеру 1 (оптимальные условия) приведен в табл. 1.



Примеры 2-6. Повторяют пример 1 с тем отличием, что концентрацию хромата натрия (Na_2CrO_4) меняют до 1, 2, 3, 4, 5, 8. Материальный баланс процесса получения метанола и формальдегида по примерам приведен в табл. 2.

Дальнейшее повышение концентрации хромата натрия (Na_2CrO_4) нецелесообразно из-за его нерастворимости в расплаве.

Примеры 7-11. Повторяют пример 1 с тем отличием, что температуру расплава меняют и делают 700, 750, 850, 900, 950°C. Материальный баланс процесса получения метанола и формальдегида по примерам приведен в табл. 3.

Примеры 12-14. Повторяют пример 1 с тем отличием, что соотношение метана и кислорода воздуха меняют и делают их 4:1, 3:1, 1,5:1. Материальный баланс процесса получения метанола и формальдегида по примерам приведен в табл. 4.

Дальнейшее увеличение концентрации кислорода приводит к полному окислению метана до CO и CO_2 .

Прототип. Максимальный выход формальдегида 31% при селективности 90%, скорость барботажа газовой смеси 8 л/ч, соотношение метана и кислорода воздуха 2:1, количество расплавленного катализатора 300 см^3 , производительность катализатора составляет $9 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-6}$ г $\text{CH}_2\text{O}/\text{см}^3 \cdot \text{с}$.

В предложенном способе объемная скорость газовой смеси 50000 ч^{-1} ,

пропущено 25,71 г метана, выход формальдегида и метанола при максимальной селективности 89,3% составил 12% (5,8 г) и 5% (2,57 г), соответственно производительность катализатора по формальдегиду составляет $6,4 \cdot 10^{-4}$ г $\text{CH}_2\text{O}/\text{см}^3 \cdot \text{с}$, а по метанолу $2,8 \cdot 10^{-4}$ г $\text{CH}_3\text{OH}/\text{см}^3 \cdot \text{с}$.

Таким образом, суммарная производительность катализатора в предложенном способе составляет $9,2 \cdot 10^{-4} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ г $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}/\text{см}^3 \cdot \text{с}$ и превышает производительность катализатора по известному способу ~1000 раз.

Кроме того, предложенный способ позволяет упростить процесс за счет понижения температуры и использования более дешевого катализатора и получить стабильный раствор формальдегида в метаноле.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ совместного получения метанола и формальдегида окислением метана кислородом воздуха при повышенной температуре и их объемном соотношении 2-4:1 при барботаже смеси метана и воздуха через расплав метафосфорнокислого натрия, содержащего соединение металла, отличающийся тем, что, с целью повышения производительности процесса, его упрощения, в качестве соединения металла используют хромат натрия в количестве 2-8 мас.%, и процесс ведут при 700-850°C.

Т а б л и ц а 1

Берут исходных веществ, г		Получают продукты реакции											
		CH ₂ O		CH ₃ OH		CO		CO ₂		Σ се- лектив- ность CH ₃ OH+ +CH ₂ O, %	непрореагиро- вавшие исход- ные вещества, г		произво- дитель- ность, г продук- та/см ³ · с·10 ⁴
CH ₄	O ₂	%	г	%	г	%	г	%	г		CH ₄	O ₂	
25,71	25,71	12	5,8	5	2,57	1,1	0,5	0,7	0,5	89,3	20,85	16,63	9,2

Таблица 2

При- мер	Взвешивание исходных веществ, г		Концент- рация $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, мас. %	Получают продукты реакции								Σ селек- тивность $\text{CH}_3\text{OH} +$ $+\text{CH}_3\text{CO}_2$, %	Непрореагировавшие исходные вещества, г		Произво- дитель- ность, г продукта/ $\text{cm}^3 \cdot \text{с} \cdot 10^4$
	CH_4	O_2		CH_3O		CH_3OH		CO		CO_2			CH_4	O_2	
				г	г	г	г	г	г	г	г				
2			1	4	1,92	0,5	0,31	1,9	0,86	1,8	1,28	51	23,72	20,22	2,3
3			2	6	2,9	1,8	0,9	0,69	0,31	0,7	0,47	83	23,36	20,95	4,2
4	25,71	25,71	3	8	3,9	3,4	1,7	0,76	0,34	0,71	0,5	87	21,44	19,39	6,2
5			5	10,4	5,0	4,4	2,3	1,1	0,5	1	0,7	86	21,35	17,37	8,0
6			8	3	1,4	1,2	0,6	0,67	0,3	0,8	0,56	70	24,29	22,59	2,25

Таблица 3

При- мер	Взвешивание исходных веществ, г		Темпера- тура, °C	Получают продукты реакции								Σ се- лекти- вость CH ₃ OH+ CH ₃ CO ₂ , %	Непрореагировавшие исходные вещества, г		Произво- дитель- ность, г продукта/см ³ ·с·10 ⁴
				CH ₂ O		CH ₃ OH		CO		CO ₂					
	CH ₄	O ₂		г	г	г	г	г	г	г	г		CH ₄	O ₂	
7			700	3	1,45	2	1,03	0,4	0,18	0,04	0,03	92,1	24,2	23,3	2,7
8			750	10,4	5,01	2,9	1,49	0,96	0,43	0,3	0,21	91	22	19,1	7,2
9	25,71	25,71	850	10	4,82	2,5	1,29	1,13	0,51	1,53	1,08	79,3	21,8	17,5	6,7
10			900	4	1,93	0,6	0,31	0,27	0,12	2,89	2,04	50,9	23,7	20,3	2,3
11			950	2	0,96	0,1	0,05	0,18	0,08	3,83	2,71	26,6	24,1	20,6	1,13

Таблица 4

При- мер	Взвешивание исходных веществ, г		Соотно- шение $\text{CH}_4:\text{O}_2$	Получают продукты реакции								Σ селек- тивность $\text{CH}_3\text{OH} +$ $+\text{CH}_3\text{CO}_2$, %	Непрореагировавшие исходные вещества, г		Произво- дитель- ность, г продукта $\text{cm}^3/\text{с} \cdot 10^4$
				CH_2O		CH_3OH		CO		CO_2					
	CH_4	O_2		г	г	г	г	г	г	г	г				
12	12,86		4:1	8,1	3,9	1,9	0,98	4,65	2,09	1,56	1,1	60,5	19,6	3,29	8,5
13	25,71	14,14	3:1	10,5	5,1	2,3	1,2	1,13	0,51	1,84	1,3	77,8	21,6	5,34	7,9
14	34,3		1,5:1	7,7	3,7	2,1	1,1	0,82	0,37	4,5	3,2	57,6	21,8	24,32	4,7

Составитель Н. Куликова

Редактор Л. Герасимова

Техред М. Моргентал

Корректор Т. Малец

Заказ 1830/ДСП

Тираж 205

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101

