

En "forsømt proces"

- selektiv oxidation af metanol til formaldehyd
Kort katalysatorlevetid, stort produktionsvolumen og det evige behov for procesforbedringer har øget behovet for at forstå deaktivering af den industrielle jernmolybdat-katalysator samt udvikling af nye, mere stabile katalysatorer til selektiv oxidation af metanol til formaldehyd.

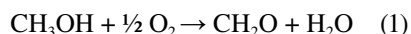
Af Joachim Thrane¹, Uffe Vie Mentzel², Max Thorhauge², Martin Høj¹ og Anker Degn Jensen¹

¹ DTU Kemiteknik

² Haldor Topsøe A/S

Formaldehyd er, som det mindste aldehyd med en høj reaktivitet, en vigtig C₁ byggesten til en lang række produkter baseret på resiner (krydsfiner, lim og plastik), samt stof-, bil-, luftfart- og energiindustrien foruden personlig hygiejne [1,2]. Det betyder, at formaldehyd, målt på volumen, er det 9. mest producerede kemikalie i USA med en global markedsvækst på nær seks procent og en forventet årlig produktion på mere end 60 millioner tons formalin, som er det kommercielle produkt (typisk 37 vægt% formaldehyd i vandig opløsning).

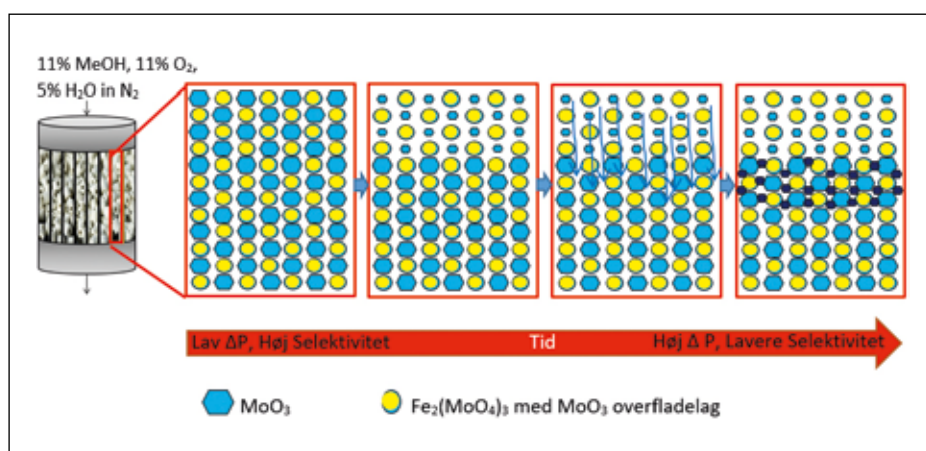
Formaldehyd produceres hovedsageligt ved to forskellige industrielle processer ved katalytisk selektiv oxidation af metanol (1) [2]



Den mest anvendte proces er Formox-processen, som står for 2/3 af verdens samlede produktion. Med et så stort marked og volumen, kunne det tænkes, at der ville være stor opmærksomhed på forbedring og optimering i den videnskabelige litteratur. Dette er imidlertid ikke tilfældet med kun få publicerede forskningsgrupper de seneste år (<10 artikler om året fra 2017-2019). Dette kunne indikere, at der ikke er noget at forbedre og at alt er forstået, hvilket ikke er tilfældet.

Katalysatoren er ustabil

Siden år 1952 har en katalysator, baseret på molybdæntrioxid og jernmolybdat, været anvendt i Formox-processen, da den med en selektivitet på ~95 procent og en omsætningsgrad på over 99



Figur 1. Molybdæn-fordampning og -udfældning i katalysatorlejet.

procent er svært at slå [2,3]. Et antal procesforbedringer de sidste 60 år har forøget koncentrationen af metanol i føden fra 6,5 vol% ved atmosfærisk tryk til 11 vol% ved 0,5 bars overtryk. Dette har givet en produktivitetsforøgelse af formaldehyd på over 300 procent, men det er også stærkt problematisk for katalysatorens levetid, der, afhængig af procesbetingelserne, kun er 6-18 måneder, og derfor giver hyppig nedlukning af Formox-anlæggene [3]. Årsagen er, at den katalytisk aktive MoO₃-fase danner flygtige forbindelser og fordamper i kontakt med metanol-føden for at udfælde længere nede i reaktoren, hvor metanolkoncentrationen er lavere, hvilket giver et stigende tryktab og en faldende selektivitet, figur 1 [1].

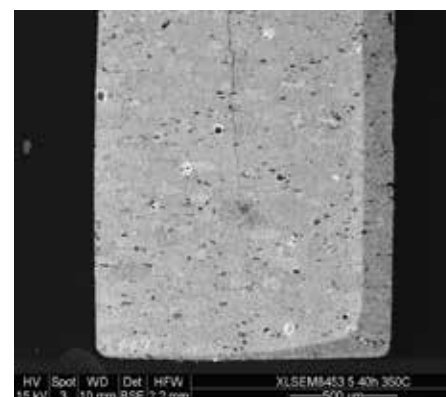
Deaktivering af jernmolybdat-katalysatoren

Jernmolybdat-katalysatoren syntetiseres med et overskud af molybdæn for at forbedre selektiviteten, forlænge katalysatorens levetid og forbedre den mekaniske stabilitet. Imidlertid viser katalytiske tests på pulver, at overskudsmolybdænen er fordampet allerede indenfor 10 timer [4].

Fordampningen tager imidlertid meget

længere tid på de industrielle katalysatorpiller [5], hvor en fordampningsfront kan ses ved SEM efter eksponering ved reaktionsbetingelser, figur 2.

Sammen med resultater fra synkrotron-målinger er det ved matematisk modellering af fænomenerne på katalysatorpillen fundet, at molybdænfordampningen er diffusionsbegrænset, stiger med stigende temperatur og stigende metanolkoncentration, men falder med stigende oxygen og vandkoncentration, hvilket kan tages i betragtning, når procesparametre besluttet.



Figur 2. Axielt SEM-billede af industriel katalysatorpille efter eksponering til reaktionsbetingelser. Gentrykt fra SM i [5].

Alternative katalysatormaterialer

I 70'erne og 80'erne var der stort fokus på udviklingen af alternative katalysatorer til jernmolybdat-katalysatoren, dog uden den store succes. Det ledte jf. Ivanov [6] til et skarpt fald i interessen og i antallet af artikler, som også skiftede fokus til at være rent teoretiske, hvilket også er tilfældet i dag.

Behovet for en mere stabil katalysator er dog kun blevet større. Omkring 10 vægt% molybdæntrioxid på en hydroxyapatit (hovedbestanddelen i knogle), udviklet i forfatterens laboratorium, har vist sig at være en mere stabil katalysator end jernmolybdat som pulver, men med et mindre tab af selektivitet.

Stabilitetsforskellen er mindre, når katalysatoren er formet som industrielle piller grundet førnævnte diffusionsbegrænsninger ud af pillen for Mo-methoxy-specien, dog med et væsentligt lavere molybdæntab på grund af det relativt lave Mo-indhold.

Grundet den lavere selektivitet er en total erstatning af jernmolybdat ikke realistisk, men et scenarie, hvor den øverste del af katalysatorlejet erstattes med denne/eller en anden mere stabil, men lidt mindre selektiv katalysator, bør undersøges nærmere i pilotskala. En sådan kombination sænker den metanolkoncentration, som jernmolybdat-katalysatoren udsættes for downstream i reaktoren. På den måde forlænges katalysatorens levetid med samme produktivitet, og uden at der mistes for meget selektivitet.

Andre muligheder?

Fokus i litteraturen og i vores gruppe har været på at forbedre levetiden af jernmolybdat-katalysatoren og at udvikle nye katalytiske materialer, som fuldt/delvist kan bruges i de eksisterende Formox-anlæg.

Netop anvendeligheden i de eksisterende anlæg er vigtig, da anlæggene ofte er relativt små og placeret tæt på anvendelsen af formaldehyd, hvilket betyder, at der er rigtig mange. Hvis man ønsker at udvikle en ny teknologi, kunne en reaktor med et fluidiseret katalysatorleje være at foretrække i stedet for det fikserede katalysatorleje. Det ville løse problemet med tryktabsstigning, og deaktivering ville ske på den totale katalysatormængde og ikke kun starten af lejet.

Jernmolybdat-katalysatoren er ikke mekanisk stærk og kan derfor ikke bruges i et fluidiseret leje, men det er muligvis tilfældet for den hydroxyapatit-baserede katalysator. Dette leder tilbage til kernen af problemet, behovet for at forstå deaktiveringsprocessen og udvikle bedre katalysatorer til den selektive oxidation af metanol til formaldehyd.

E-mail:

Anker Degn Jensen: aj@kt.dtu.dk

Referencer

1. A.P.V. Soares *et al.*, "Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde over Iron-Molybdate Catalysts", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, vol. 47, no. 1, pp. 125-174, Oct. 2005.
2. A. W. Franz *et al.*, "Formaldehyde", *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp. 1-34, 2016.
3. A. Andersson, J. Holmberg, and R. Häggblad, "Process Improvements in Methanol Oxidation to Formaldehyde: Application and Catalyst Development", *Top. Catal.*, vol. 59, no. 17-18, pp. 1589-1599, 2016.
4. K.V. Raun *et al.*, "Deactivation behavior of an iron-molybdate catalyst during selective oxidation of methanol to formaldehyde", *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 18, pp. 4626-4637, 2018.
5. K.V. Raun *et al.*, "Modeling of the molybdenum loss in iron molybdate catalyst pellets for selective oxidation of methanol to formaldehyde", *Chem. Eng. J.*, vol. 361, no. October 2018, pp. 1285-1295, Apr. 2019.
6. K. Ivanov, "Preparation of an active and very selective iron-molybdenum catalyst for methanol oxidation", *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 116, no. 1-2, p. L1, 1994.

HUSK

Dansk Kemi kan også læses online

Få besked hver gang en ny udgave er tilgængelig.

Tilmeld dig på TechMedia.dk

Nyttig viden fra TechMedia

DEN ENESTE ØJENSKYL I VERDEN DER HOLDER DINE ØJNE ÅBNE UNDER SKYLNING

– op til 15 minutters skyl i en flaske



HELP CARE COMPANY



Industrivej 19 · 8881 Thorsø
Tlf: +45 2220 3064 · www.eyeaide.dk

