

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

79800

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,5/01
12o,11

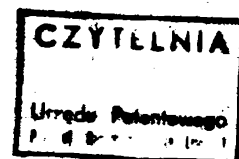
Zgłoszono: 25.07.1970 (P. 142 266)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 27/06

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1975



Twórcy wynalazku: Bogusław Grochowski, Włodzimierz Kotowski, Zbigniew Kuenstler,
Jerzy Kurzewski, Bolesław Mazurek, Roman Pawłowski,
Kazimierz Reychman, Antoni Różycki, Andrzej Rymarowicz
Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”,
Oświęcim (Polska)

Sposób równoczesnego wytwarzania metanolu i mrówczanu metylu

Przedmiotem wynalazku jest sposób równoczesnego wytwarzania metanolu i mrówczanu metylu z mieszaniny tlenku węgla, dwutlenku węgla i wodoru w obecności katalizatora

Według znanych sposobów, każdy z wymienionych produktów wytwarza się w oddzielnej aparaturze. Przemysłową syntezę metanolu prowadzi się na katalizatorach cynkowo-chromowych lub miedziowo-cynkowych, stosując jako surowiec gaz syntezowy, o wahającej się w szerokich granicach zawartości tlenku węgla, dwutlenku węgla i wodoru, podawany na katalizator pod ciśnieniem w zakresie 100–350 atn, w temperaturze 200–440°C. W ostatnich latach możliwość uzyskania pozbawionego zanieczyszczeń gazu syntezowego, stworzyła podstawy do szerszego wprowadzenia w syntezie metanolu coraz aktywniejszych układów katalitycznych, umożliwiających obniżenie ciśnienia syntezy do 30 atn. Jeden z takich układów został opracowany w Polsce i opatentowany za nr 34000. Jest to katalizator miedziowo-cynkowo-glinowy, który pozwala na prowadzenie, z dobrymi wydajnościami, procesu syntezy metanolu w systemie przepływowym lub cyrkulacyjnym, w zakresie temperatur 200–250°C i pod ciśnieniem 30–250 atn.

Syntezę mrówczanu metylu prowadzi się dotychczas w sposób periodyczny, działając na metanолоwый roztwór metalicznego sodu tlenkiem węgla pod ciśnieniem 30–150 atn, w temperaturze 70–150°C. Sposób ten pociąga za sobą wysokie nakłady inwestycyjne, duże koszty ruchowe, jak również konieczność stosowania kosztownego oraz wymagającego dużej ostrożności w postępowaniu – metalicznego sodu.

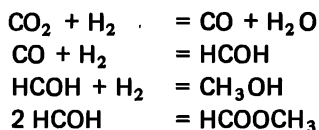
Stwierdzono, że czystość produkowanego metanolu na katalizatorze miedziowo-cynkowo-glinowym zależy od wysokiej czystości tego katalizatora. Obecność w nim jednak śladowych ilości metali alkalicznych, jako pozostałości z procesu preparowania, sprzyja reakcjom ubocznym, prowadzącym do powstawania obok metanolu, niewielkich ilości mrówczanu metylu, mrówczanu etylu, octanu metylu, octanu etylu, octanu butylu, alkoholi, węglowodorów i śladowych ilości kwasów. Stąd też, dla procesu otrzymywania czystego metanolu, katalizator poddawano wielokrotnemu przemycaniu, do całkowitego niemal usunięcia z niego metali alkalicznych.

Badania nad wynalazkiem szły w kierunku zmiany funkcji katalizatora, dla łącznego procesu otrzymywania metanolu i mrówczanu metylu, przy takiej procentowej zawartości drugiego produktu, aby przemysłowe jego wydzielanie stało się opłacalne. Nieoczekiwanie okazało się, że aktywowanie katalizatora miedziowo-cynkowo-

glinowego tlenkiem sodu lub potasu, przesuwając reakcję syntezy metanolu w kierunku równoczesnego tworzenia się mrówczanu metylu w ilości kilku do kilkunastu procent wagowych, nie powodując przy tym zwiększenia pozostałych ilości produktów ubocznych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że mieszaninę tlenku węgla, dwutlenku węgla i wodoru, w temperaturze 150–300°C, pod ciśnieniem poniżej 150 atn przepuszcza się przez katalizator, zawierający w stanie niezredukowanym tlenki miedzi, cynku i glinu i/lub chromu lub manganu oraz niewielkie ilości metali alkalicznych, przy czym katalizator ten jest aktywowany tlenkiem sodu lub potasu w ilości 0,1–0,5% wagowych. Wzajemny stosunek tlenków metali w katalizatorze może wahać się w szerokich granicach, przy czym najkorzystniejszy jest układ, w którym zawartość tlenku miedzi w niezredukowanym katalizatorze wynosi 40–70% wagowych, tlenku cynku 25–50% wagowych, tlenku glinu 3–20% wagowych, tlenku chromu 0–10% wagowych, tlenku manganu 0–8% wagowych i tlenku sodu lub potasu 0,1–0,5% wagowych. Katalizator jest pozbawiony nośnika, wobec czego przygotowaną mieszaninę tlenków można bezpośrednio formować i pastylkować z dodatkiem grafitu. Cylindryczne pastylki, najkorzystniej o wymiarach: średnica 3–10 mm, wysokość 5–10 mm, cechować powinna duża wytrzymałość na zgniatanie i niska ścieralność.

Wsad katalityczny poddaje się redukcji w reaktorze bezpośrednio przed procesem syntezy, zazwyczaj gazem o składzie takim, jaki ma stosowany następnie gaz syntezowy. Otrzymany w wyniku redukcji układ katalityczny katalizuje następujące reakcje:



Po jednorazowym przejściu gazu syntezowego przez wsad katalityczny uzyskuje się zazwyczaj 15% przereagowanie tlenków węgla do metanolu i mrówczanu metylu. Względnie ekonomiczne dyktują konieczność pełniejszego wykorzystania gazu syntezowego. W tym celu stosuje się obieg gazu względnie szeregowy układ reaktorów i międzystopniowe wydzielanie produktów syntezy. Przy stosowaniu szeregowego układu reaktorów lub obiegu gazu, zużycie gazu syntezowego o składzie (w procentach objętościowych): 5–8% CO₂, 20–24% CO, 65–70% H₂, 1–3% N₂ + CH₄ na 1 tonę bezwodnej mieszaniny metanolu i mrówczanu metylu, wynosi poniżej 3000 Nm³. Ciepłe produkty syntezy wydzielają się z gazu metodą kondensacyjną, a następnie rozdzielają się przez destylację w układzie dwukolumnowym. W kolumnie wstępnej prowadzi się destylację ekstrakcyjną, odbierając mrówczan metylu, natomiast metanol o wysokim stopniu czystości odbiera się z półek podszczytowych kolumny rektyfikacyjnej.

Wzajemny stosunek obu wytwarzanych produktów można łatwo regulować odpowiednio do zapotrzebowania, zmieniając zawartość tlenku sodu lub potasu w katalizatorze. Ze wzrostem zawartości tlenku sodu lub potasu w granicach 0,1–0,5% wagowych, wzrasta zawartość mrówczanu metylu w mieszaninie poreakcyjnej. Dalszy wzrost zawartości tlenku metalu alkalicznego w katalizatorze, prowadzi do dalszego wzrostu zawartości mrówczanu metylu, ale równocześnie maleje selektywność procesu. W reakcjach ubocznych tworzy się zauważalna ilość produktów dodatkowych, typu wyższych alkoholi, aldehydów i ketonów, których powstawanie pogarsza ekonomikę procesu i utrudnia wyizolowanie cennych produktów podstawowych, to jest metanolu i mrówczanu metylu.

W warunkach porównywalnych, w instalacji pracującej w systemie obiegowym, ilość mrówczanu metylu w mieszaninie poreakcyjnej wzrasta od około 3,5% wagowych przy zawartości 0,1% wagowych tlenku sodu lub potasu do około 18% wagowych, przy zawartości 0,5% wagowych tlenku sodu lub potasu w katalizatorze.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskiwanie znacznych korzyści ekonomicznych w przemysłowej produkcji metanolu i mrówczanu metylu. Wytwarzanie obu związków w jednej instalacji upraszcza technologię i obniża nakłady inwestycyjne.

P r z y k ł a d. Do reaktora syntezy wprowadza się katalizator zawierający 61,2% wagowych CuO, 26,2% wagowych ZnO i 9,4% wagowych Al₂O₃ oraz 0,2% wagowych Na₂O, przygotowany przez strącenie przy pomocy wodorotlenku sodowego mieszaniny tlenków i wodorotlenków wymienionych metali z roztworu ich rozpuszczalnych soli, przemyty wodą do uzyskania żądanej zawartości wodorotlenku sodu, a następnie suszony i pastylkowany w postaci cylindrycznych tabletek o wymiarach 6 x 6 mm. Katalizator redukuje się gazem stosowanym następnie do syntezy, o składzie (w procentach objętościowych): 7,4% CO₂, 21,8% CO, 68,1% H₂, 2,7% CH₄ + N₂. Stosując system obiegowy obciąża się katalizator gazem w ilości 7000 Nm³/m³ katalizatora/godzinę. Po wyjściu ze strefy reakcji, schładza się mieszaninę poreakcyjną do temperatury około 25°C i oddziela od cieplutkich produktów reakcji w separatorze. Z 1 m³ katalizatora pod ciśnieniem 50 atn i w temperaturze 220°C otrzymuje się 395 kg/godzinę produktu zawierającego 76% wagowych metanolu i 12,6% wagowych mrówczanu metylu. Produkty syntezy, po rozprężeniu, rozdzielają się metodą destylacyjną.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób równoczesnego wytwarzania metanolu i mrówczanu metylu z mieszaniny tlenku węgla, dwutlenku węgla i wodoru, w temperaturze 150–300°C, pod ciśnieniem poniżej 150 atm, w obecności katalizatora, zawierającego w stanie niezredukowanym tlenki miedzi, cynku, glinu i/lub chromu i/lub manganu oraz metale alkaliczne, znamienny tym, że stosuje się katalizator, aktywowany tlenkiem sodu lub potasu w ilości 0,1–0,5% wagowych.

