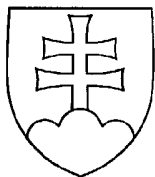


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **722-91**
(22) Dátum podania: **19.03.1991**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **0710/90**
(32) Dátum priority: **19.03.1990**
(33) Krajina priority: **DK**
(40) Dátum zverejnenia: **15.10.1991**
(45) Dátum zverejnenia udelenia
vo Vestníku: **12.03.2001**
(86) Číslo PCT:

(11) Číslo dokumentu:

281 452

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl⁷:

C 07C 29/151

(73) Majiteľ patentu: HALDOR TOPSØE A/S, Lyngby, DK;

(72) Pôvodca vynálezu: Topsøe Haldor Frederik Axel, Vedbaek, DK;
Hansen John Bøgild, Helsingør, DK;

(74) Zástupca: Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: **Spôsob prípravy metanolu**

(57) Anotácia:

Výroba metanolu reakciou syntézneho plynu obsahujúceho vodík a oxidy uhlíka, t. j. oxid uhoľnatý a oxid uhličitý, na pevnom lôžku katalyzátora na syntézu metanolu, pri ktorom syntézny plyn zreaguje za takých podmienok, za ktorých nastane kondenzácia metanolu na katalyzátore. Časť skondenzovaného metanolu sa môže recyklovať do nástrekového prúdu syntézneho plynu. Syntézny plyn obsahuje výhodne oxid uhoľnatý v množstve 0 až 70 % obj., oxid uhličitý v množstve 0 až 25 % obj. a vodík v množstve 25 až 75 % obj. Reakčné podmienky výhodne zahŕňujú teplotu v rozmedzí od 170 do 240 °C a tlak v rozmedzí od 5 do 20 MPa. Úroveň konverzie oxidu uhličitého a oxidu uhoľnatého v použitom syntéznom plyne je výhodne najmenej 20 %.

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu prípravy metanolu reakciou syntézneho plynu, ktorý obsahuje vodík a oxidy uhlíka (to znamená oxid uhoľnatý a oxid uhličitý) v prítomnosti katalyzátora na syntézu metanolu.

Doterajší stav techniky

Priemyselná výroba metanolu je založená na silno exotermickej rovnovážnej reakcii:

$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$; $-\Delta H(298 \text{ K}) = 91 \text{ kJ/mol}$ (1), pričom táto reakcia je termodynamicky menej priaznivá na tvorbu metanolu, takže z uvedeného je zrejmé, že na to, aby boli dosiahnuté prijateľné reakčné výťažky, vedie jediná možná cesta, a sice použitie selektívnych katalyzátorov, ktoré promotujú priebeh žiadanej reakcie a ktoré inhibujú priebeh nežiaducich vedľajších reakcií. V súčasnosti sa na priemyselnú výrobu metanolu používajú iba katalyzátory na báze oxidu meďnatého, oxidu zinočnatého a oxidu hlinitého, čiže katalyzátorov $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Pri bežne vykonávaných postupoch výroby metanolu sa syntézny plyn obsahujúci vodík a uvedené oxidy uhlíka (oxid uhoľnatý a oxid uhličitý) zvyčajne získava parným reformovaním alebo autotermálnym reformovaním uhľovodíkového nástrekového materiálu, čo sa vykonáva v zariadení na výrobu metanolu, v jeho prvom stupni. Takto získané reformované plyny sa chladia a ich zloženie sa upravuje na zloženie syntézneho plynu na výrobu metanolu, to znamená na pomer vodíka k oxidu uhoľnatému, ktorý sa zvyčajne pohybuje v hodnotách asi $\text{H}_2 : \text{CO} = 2,25 : 1$. Takto získaný syntézny plyn sa predhrieva a stlačí na takú teplotu a tlak, pri ktorom tento plyn reaguje v následne zaradenom konvertore na výrobu metanolu. Tieto konvertory na výrobu metanolu pozostávajú z tlakovej nádoby, v ktorej je vytvorené katalytické lôžko na prípravu metanolu, z jednotky na rýchle ochladzovanie plynu a ďalej z prípadne použitých tepelných výmenníkov na predhrievanie syntézneho plynu a na kontrolovanie teploty prebiehajúcej reakcie. Tento plyn sa privádza do katalytického lôžka v bežnom vyhotovení pri teplote asi v rozmedzí od 200°C do asi 300°C a pri štandardnej prietokovej rýchlosti asi $2,22 \text{ Nm}^3/\text{sek}$. Zo surového plynu odvádzaného z konvertora na výrobu metanolu potom vykondenzuje metanol a nezreagované plyny sa recyklujú do vstupnej časti uvedeného reaktora na výrobu metanolu.

Bolo navrhnutých veľa alternatívnych postupov na konverziu syntézneho plynu na metanol, ktorých cieľom bolo zlepšiť reakčné podmienky používané pri tejto konverzii vrátane navrhnutia rôznych typov katalytických prostriedkov a inertných riedidiel používaných na ponáranie katalyzátorov do týchto riedidiel a na chladenie týchto katalyzátorov (pozri napríklad patent Spojených štátov amerických č. 4 529 738, DOS patent 3 522 302 a nórska patentová prihláška č. 84.4675).

Ale hlavná oblasť zlepšenia účinnosti syntézy metanolu spočíva v prekonaní obmedzení týkajúcich sa rovnovážneho stavu, pričom toto obmedzenie vyplývajúce z rovnovážneho stavu je možné prekonať oddeľovaním reakčných zložiek a produkovaného metanolu súčasne s tým, ako sa tento metanol tvorí v katalytickom lôžku.

Tento postup oddeľovania reakčných zložiek a metanolu in situ je opisovaný v patente Spojených štátov amerických č. 4 731 387. Podľa tohto postupu sa produkovaný metanol v reaktore s kropenou vrstvou pracujúcou vo fáze plyn - pevná látka odstraňuje v katalytickom lôžku adsorp-

ciou na amorfnom krakovacom katalyzátore s nízkym obsahom alumíny (oxidu hlinitého), ktorá sa privádza do tohto reaktora zo zásobníka umiestneného hore na uvedenom reaktore a systém pracuje vsádzkovým spôsobom. Tento použitý adsorbent sa vedie cez uvedené pevné lôžko bežne používaného syntézneho katalyzátora na výrobu metanolu na báze meď, oxidu zinočnatého a oxidu hlinitého, t. j. $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, pričom sa odstraňuje metanol vytvorený v tomto katalytickom lôžku, a tým sa oddeľuje od nezreagovaného syntézneho plynu. Tento adsorpčný prostriedok sa potom odvádza z reaktora do chladiaceho zariadenia na tento adsorpčný prostriedok a do nádoby umiestnenej v spodnej časti tohto zariadenia, pričom potom sa z tohto adsorpčného prostriedku odstráni metanol. Podľa popisej časti tohto patentu Spojených štátov amerických č. 4 731 387 sa z uvedeného katalytického lôžka adsorpciou odstráni v podstate všetok metanol vytvorený v katalytickom lôžku, pričom sa pri tomto postupe dosahuje výťažok metanolu takmer 100 %.

Nevýhody tohto reaktora s kropenou vrstvou spočívajú v prevádzkových problémoch objavujúcich sa v systéme s cirkuláciou pevného materiálu, čo sa prejavuje v nutnosti používať veľké zásobné nádoby na použitý adsorpčný prostriedok, ktoré pracujú vsádzkovým spôsobom a ďalej v spätnom získavaní spotrebovanej energie viazanej v absorbovanom metanole z použitého adsorbentu.

Podstata vynálezu

Podľa vynálezu bolo zistené, že uvedené nedostatky je možné odstrániť tak, že sa tento postup výroby metanolu vykonáva za takých reakčných podmienok, keď sa tvorí kvapalný metanol in situ na katalyzátore kvôli syntéze metanolu počas vykonávania syntézneho postupu.

Podstata tohto postupu výroby metanolu, pri ktorom sa do reakcie uvádza syntézny plyn obsahujúci vodík a oxidy uhlíka (to znamená oxid uhoľnatý a oxid uhličitý) s pevným lôžkom katalyzátora na výrobu metanolu, napríklad katalyzátora na báze oxidov zinku a meď, spočíva v tom, že syntézny plyn reaguje za reakčných podmienok zahrnujúcich výstupnú teplotu z katalytického lôžka v rozmedzí od 170°C do 240°C a tlak v rozmedzí od 5 do 20 MPa, za súčasnej kondenzácie metanolu na katalyzátore.

Výhodné reakčné podmienky zahrnujú výstupnú teplotu z katalytického lôžka v rozmedzí od 180°C do 220°C a tlak v rozmedzí od 7 do 13 MPa.

Ešte výhodnejšie reakčné podmienky zahrnujú výstupnú teplotu v katalytickom lôžku v rozmedzí od 190°C do 210°C a tlak od 9 do 11 MPa.

Za týchto kondenzačných podmienok sa prekoná termodynamická hranica na rovnováhu plynovej fázy pri výrobe metanolu, pričom pri jednorazovom postupe je možné v prúde odvádzanom z katalytického lôžka dosiahnuť výťažok metanolu približujúci sa 100 %.

Na postup podľa vynálezu je možné ako vhodné katalyzátory použiť ľubovoľné bežne známe katalyzátory používané na syntézu metanolu, ktoré sa zvyčajne používajú na procesy prebiehajúce v pevnom lôžku. Vo výhodnom vyhotovení podľa vynálezu sa používajú katalyzátory na báze oxidov zinku a meď, ako sú napríklad bežne známe katalyzátory na syntézu metanolu, vyrábané firmou Haldor Topsøe A/S, Dánsko pod obchodným označením „MK-101“. Tieto katalyzátory môžu byť vo forme ľubovoľnej, ako sú napríklad častice, pelety alebo tabletky, ktoré sa zvyčajne používajú v konvertoch na výrobu metanolu s pevným lôžkom.

Chladienie katalytického lôžka je možné vykonať vonkajším chladiením konvertora na výrobu metanolu, pričom pri tomto chladiení je možné dosiahnuť v podstate izotermický priebeh postupu, alebo je možné použiť medziľahlé chladienie medzi dvoma za sebou zaradenými katalytickými lôžkami, v ktorých prebieha adiabatická operácia, čo je možné vykonať v jednom alebo viacerých konvertoch na výrobu metanolu.

Za určitých reakčných podmienok môže teplota v katalytickom lôžku prevýšiť prijateľnú úroveň. Napríklad je možné uviesť, že pri vykonávaní tohto postupu v jednopriechodovom vyhotovení s použitím syntézneho plynu bohatého na oxid uhoľnatý CO môžu vysoké teploty na vstupe do katalytického lôžka, ktoré sa môžu vyskytnúť v dôsledku vysokej reakčnej rýchlosti, spôsobiť poškodenie alebo zničenie katalyzátora, alebo môžu tieto vysoké teploty viesť k nežiaducej a neprijateľnej vysokej úrovni tvorby vedľajších produktov. S cieľom znížiť reakčnú rýchlosť, a tým zamedziť zvyšovaniu teploty, ktorá by mohla spôsobiť uvedené škody, je v niektorých prípadoch vhodné za určitých podmienok zavádzať do reaktora na syntézu metanolu spoločne so syntéznym plynom metanol.

Podľa jedného vyhotovenia postupu vynálezu sa časť zo skondenzovaného metanolu, ktorý vzniká v katalytickom lôžku, recykluje z prúdu vystupujúceho z katalytického lôžka do vstupného prúdu zavádzaného do katalytického lôžka. Toto množstvo recyklovaného kvapalného metanolu závisí od teploty v katalytickom lôžku.

Vzhľadom na uvedené nie je nutné recyklovať prúd kvapalného metanolu chladiť ani späť ohrievať, iba sa späť odparí pred zavedením tohto prúdu do reaktora na syntézu metanolu. Toto recyklovanie kvapalného metanolu vyžaduje iba malé prevádzkové náklady na opätovné stláčanie, lebo metanol je prečerpávaný v kvapalnom stave.

Kvapalný metanol ako produkt postupu sa oddeľuje z prúdu vystupujúceho z katalytického lôžka ochladením a potom rozdelením fáz, resp. oddelením od neskonvertovaného syntézneho plynu.

Reakčné podmienky, za ktorých metanol kondenzuje v katalytickom lôžku, závisia od okamžitého zloženia syntézneho plynu privádzaného do katalytického lôžka. To znamená, že tlak, teplota a/alebo prietoková rýchlosť plynu na výstupe z katalytického lôžka sa upravuje na kritické hodnoty, pri ktorých úroveň konverzie daného plynu vedie k tvorbe kvapalného metanolu v katalytickom lôžku v dôsledku prekročenia rosného bodu tejto reakčnej zmesi.

Z uvedených tabuliek 1 až 3 a z pripojených obrázkov je zjavné, pri ktorých tlakoch a teplotách na výstupe dochádza ku kondenzácii metanolu v katalytickom lôžku v prípade troch rôznych zložení syntézneho plynu.

Tabuľka č. 1

Zloženie syntézneho plynu:			
CO	29,2 % obj.		
CO ₂	3,0 % obj.		
CH ₄	0,3 % obj.		
H ₂	67,5 % obj.		
Objemový pomer: CO : CO ₂ : H ₂ = 1 : 0,1 : 2,3			
Tlak (MPa)	Teplota na výstupe z reaktora (°C)	Rosný bod (°C)	Konverzia CO+CO ₂ na metanol pri rovnováhe plynnej fázy (%)
12,5	170	238,8	90,96
12,5	180	239,1	90,37
12,5	190	239,3	89,60
12,5	200	238,4	88,57
12,5	210	236,5	87,23
12,5	220	233,8	85,51
12,5	230	230,6	83,47
12,5	240	226,5	80,90
10,0	170	229,9	90,22
10,0	180	228,5	89,44
10,0	190	226,7	88,38
10,0	200	224,3	86,97
10,0	210	221,4	85,15
10,0	220	217,8	82,87
10,0	230	213,7	80,21
10,0	240	208,7	76,92
7,5	170	212,1	89,11
7,5	180	210,2	87,93
7,5	190	207,7	86,34
7,5	200	204,7	84,29
7,5	210	200,9	81,71
7,5	220	196,5	78,57
7,5	230	191,5	74,95
7,5	240	185,6	70,60

Tabuľka č. 2

Zloženie nasťrekovaného plynu:			
CO	0 % obj.		
CO ₂	25 % obj.		
CH ₄	0 % obj.		
H ₂	75 % obj.		
Objemový pomer: CO ₂ : H ₂ = 1 : 3			
Tlak na výstupe z reaktora (MPa)	Teplota na výstupe z reaktora (°C)	Rosný bod (°C)	Konverzia CO+CO ₂ na metanol pri rovnováhe plynnej fázy (%)
10,0	170	225,8	60,48
10,0	180	221,8	57,42
10,0	190	217,8	54,32
10,0	200	213,7	51,18
10,0	210	209,6	48,03
10,0	220	205,8	44,86
10,0	230	201,8	41,94
10,0	240	197,8	38,73
10,0	250	194,0	35,50
10,0	260	109,0	32,74
10,0	270	186,8	28,94
10,0	280	183,6	25,63
10,0	290	180,8	22,35
10,0	300	178,4	19,17

Tabuľka č. 3

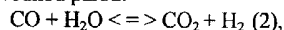
Zloženie nasťrekovaného plynu:			
CO	49 % obj.		
CO ₂	2 % obj.		
CH ₄	0 % obj.		
H ₂	49 % obj.		
Objemový pomer: CO : CO ₂ : H ₂ = 1 : 0,04 : 1			
Tlak na výstupe z reaktora (MPa)	Teplota na výstupe z reaktora (°C)	Rosný bod (°C)	Konverzia CO + CO ₂ na metanol pri rovnováhe plynnej fázy (%)
10,0	170	204,3	46,87
10,0	180	203,4	46,46
10,0	190	202,2	45,93
10,0	200	200,6	45,26
10,0	210	198,7	44,42
10,0	220	196,4	43,38
10,0	230	193,6	42,15
10,0	240	190,2	40,61
10,0	250	186,2	38,77
10,0	260	181,5	36,61
10,0	270	176,0	34,11
10,0	280	169,8	31,30
10,0	290	162,9	28,20
10,0	300	155,4	24,91

Prehľad obrázkov na výkresoch

Postup podľa uvedeného vynálezu bude bližšie vysvetlený na priložených výkresoch, na ktorých sú na obr. 1 až 3 grafické závislosti konverzie oxidu uhoľnatého a oxidu uhličitého od výstupnej teploty v reaktore, na obr. 4 je schéma zariadenia na výrobu metanolu, resp. prietoková schéma postupu vykonávania výroby metanolu podľa vynálezu a na obr. 5 je znázornený priebeh rovnovážnej krivky v diagrame závislosti stupňa konverzie od teploty.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Na priložených obr. 1 až 3 sú znázornené fázové diagrame zobrazujúce závislosť rosného bodu od výstupnej teploty v reaktore a od tlakov pre určité zloženie syntézneho plynu uvedené v predchádzajúcich tabuľkách 1 - 3. Tieto hodnoty zodpovedajú teplotám rosného bodu a hodnotám konverzie CO + CO₂ vypočítaným za rovnovážnych podmienok z reakcie (1) a z reakcie konverzie oxidu uhoľnatého vodnou parou:



pričom tieto hodnoty platia pre syntézny plyn špecifikovaný v uvedených tabuľkách. V uvedených obrázkoch sú krivky teploty rosného bodu reprezentované prerušovanými čiarami A, B a C, ktoré predstavujú rosný bod reakčnej zmesi v katalytickom lôžku pri tlakoch 7,5 MPa, 10 MPa a 12,5 MPa.

Z hodnôt uvedených v tabuľke č. 1 a zo zodpovedajúceho obr. 1 je zrejme, že teplota rosného bodu metanolu je prekročená s použitím syntézneho plynu obsahujúceho CO, CO₂ a H₂ v objemovom pomere CO : CO₂ : H₂ = 1 : 0,1 : 2,3 za stupňa konverzie CO + CO₂ nad 87 % pri 7,5 MPa, nad 76 % pri 10,0 MPa a nad 70 % pri 12,5 MPa a pri teplote na výstupe z reaktora 210 °C.

Tieto uvedené znaky a aspekty postupu podľa uvedeného vynálezu sú ďalej ilustrované pomocou nasledujúcich

príkladov, ktorých výsledky sú ilustrované na priloženom obrázku 5, pričom na obr. 4 sú ilustrované znaky postupu podľa vynálezu vo forme zjednodušenej prietokovej schémy vhodnej na vykonávanie syntézy metanolu podľa jedného možného vyhotovenia postupu podľa vynálezu s použitím daného reaktorového systému.

Na obr. 5 je znázornená rovnovážna krivka plynovej fázy na reakciu syntézy metanolu spoločne s rosným bodom a výťažkom metanolu získaným pri vykonávaní postupov podľa ďalej uvedených príkladov.

Pokiaľ sa týka obr. 4, kde je znázornená prietoková schéma výroby metanolu podľa vynálezu, vedie sa syntézny plyn na výrobu metanolu, ktorý obsahuje oxid uhoľnatý CO, oxid uhličitý CO₂, vodík H₂ a malé množstvo inertných plynov potrubím 2 na prívod syntézneho plynu do predhrievacej jednotky 4 a z tejto predhrievacej jednotky do reaktora 6. Tento reaktor 6, v ktorom je umiestnený katalyzátor na syntézu metanolu 7 MK-101, môže byť prevádzkovaný za izotermických alebo za adiabatických podmienok.

Teplota, tlak a priestorová rýchlosť tohto syntézneho plynu sa upravujú na také hodnoty, pri ktorých dochádza ku kondenzácii produkovaného metanolu v reaktore 6 na uvedenom katalyzátore 7.

Kvapalný metanol produkovaný v tomto reaktore sa odvádza spoločne s neskonvertovaným syntéznym plynom a s plyným metanolom potrubím 8 na odvádzanie plynu z reaktora a táto zmes sa vedie do zariadenia 10 na oddeľovanie fáz. V tomto zariadení 10 na rozdeľovanie fáz sa oddeľuje kvapalný metanol od zvyšného výstupného plynu a metanolu v plynnej fáze, pričom tieto plyné zvyšky a plyný metanol sa odvádzajú z tejto jednotky prostredníctvom potrubia 18 z tohto zariadenia 10. Kvapalný metanol sa odvádza z tohto zariadenia 10 na rozdeľovanie fáz prostredníctvom potrubia 12 a vedie sa do potrubia 13 a do chladiacej jednotky 14, ktorá je priamo napojená na toto potrubie.

Plyný metanol sa odvádza, ako už bolo uvedené, prostredníctvom potrubia 18, pričom sa skvapalňuje ochladením v chladiacej jednotke 20, a potom sa tento podiel spája s kvapalným metanolom postupujúcim v potrubí 13. Takto získaný spojený kvapalný metanol sa ako produkt odvádza prostredníctvom potrubia 24 po ďalšom oddeľovaní plynnej a kvapalnej fázy, ktorá prebieha v druhej jednotke 16 na rozdeľovanie fáz. Zvyšné plyny sa vypúšťajú z druhej jednotky 16 prostredníctvom odvetrávacieho potrubia 22.

V prípade potreby je možné malé množstvo kvapalného metanolu recyklovať z potrubia 12 prostredníctvom potrubia 30 späť do potrubia 2 na prívod syntézneho plynu do reaktora. V tomto prípade sa kvapalný metanol opätovne komprimuje v kvapalinovom čerpadle 32, a potom sa spätne odparuje v predhrievacej jednotke 4 predtým, ako sa zavádza spoločne so syntéznym plynom do reaktora 6.

Príklad 1

Pri vykonávaní postupu podľa tohto vyhotovenia bolo 2,4 gramov rozdrveného katalyzátora na syntézu metanolu s obchodným označením MK-101 vložených do reaktora 6 (pozri obr. 4), ktorý bol prevádzkovaný za izotermických podmienok.

Do tohto reaktora bol potom privádzaný syntézny plyn s nasledujúcim zložením (% obj.):

H ₂	66,51
CO	29,70
CO ₂	2,08
MeOH	0,08

Ar 1,62,
pričom tento plyn bol do uvedeného reaktora privádzaný v prietokovom množstve 0,713 Nm³/sek.

Teplota na výstupe z reaktora bola pri tomto postupe 189,9 °C a tlak 9,5 MPa, pričom za týchto prevádzkových podmienok bola dosiahnutá 86,57 %-ná konverzia oxidu uhoľnatého a oxidu uhličitého CO + CO₂ na metanol. Parná frakcia na výstupe z reaktora zodpovedala 58,4 %, čo naznačuje, že v katalytickom lôžku bol rosný bod prekročený. Výsledky dosiahnutia pri vykonávaní postupu podľa tohto príkladu sú ďalej ilustrované na obr. 5, kde je rovnako uvedený výťažok metanolu dosiahnutý pri vykonávaní tohto postupu, čo je označené značkou 01.

Príklad 2

Pri vykonávaní postupu podľa tohto príkladu sa postupovalo rovnakým spôsobom ako v príklade 1, pričom podľa tohto vyhotovenia bol do reaktora zavádzaný syntézny plyn s nasledujúcim zložením (% obj.):

H ₂	66,37
CO	29,72
CO ₂	2,15
MeOH	0,08
Ar	1,64,

pričom tento plyn bol do reaktora zavádzaný v prietokovom množstve 0,713 Nm³/sek.

Pri vykonávaní postupu podľa tohto vyhotovenia bola teplota na výstupe z reaktora 210,0 °C a tlak v reaktore bol 9,5 MPa, pričom za týchto podmienok bola dosiahnutá 92,16 %-ná konverzia syntézneho plynu (oxid uhoľnatý a oxid uhličitý CO + CO₂) na metanol. Objemový podiel parnej frakcie na výstupe z reaktora bol podľa tohto vyhotovenia 58,2 %, čo naznačuje, že rosný bod v katalytickom lôžku bol prekročený, ako je to ilustrované na obr. 5 značkou 02.

Ako je ďalej zrejme z grafického znázornenia na obr. 5, bola podľa tohto vyhotovenia rovnovážna krivka pre plynovú fázu (EQ) na metanolovú reakciu (1) a na reakciu konverzie oxidu uhoľnatého vodnou parou (2) prekročená, čo sa prejavilo vo vyššej hodnote konverzie CO + CO₂, ako by bolo možné predpokladať z termodynamiky plynnej fázy.

Príklad 3

Pri vykonávaní postupu podľa tohto príkladu bolo postupované rovnakým spôsobom, ako je opísané v príklade 1, pričom bol použitý syntézny plyn s nasledujúcim zložením (% obj.):

H ₂	66,42
CO	29,68
CO ₂	2,13
MeOH	0,10
Ar	1,65

a tento syntézny plyn bol privádzaný do reaktora v prietokovom množstve 0,713 Nm³/sek.

Pri tomto postupe bola výstupná teplota v reaktore 229,9 °C a tlak v reaktore bol 9,5 MPa, pričom za týchto podmienok bola dosiahnutá konverzia syntézneho plynu (oxidu uhličitého a oxidu uhoľnatého CO + CO₂) na metanol 82,57 %.

Podiel parnej frakcie na výstupe z reaktora bol podľa tohto vyhotovenia 100 %, čo naznačuje, že k žiadnej kondenzácii metanolu na katalyzátore nedošlo. Z uvedeného vyplýva, že krivka rosného bodu nebola prekročená, ako je to znázornené na obr. 5 značkou 03.

Príklad 4

Podľa tohto príkladu bol použitý chladený poloprevádzkový reaktor Dowtherm, pričom do tohto reaktora 6 bolo vložených 3,32 kilogramov katalyzátora na syntézu metanolu MK-101 vo forme peliet, to znamená vo forme dodávanej výrobcom Haldor Topsøe A/S, Dánsko.

Pri vykonávaní postupu podľa tohto vyhotovenia bol použitý syntézny plyn nasledujúceho zloženia (% obj.):

H ₂	58,21
CO	25,20
CO ₂	1,70
MeOH	13,94,

pričom tento plyn bol privádzaný do reaktora v prietokovom množstve 1,075 Nm³/sek. Teplota v tomto reaktore Dowtherm bola udržiavaná na 194 °C a tlak v reaktore bol 9,2 MPa.

Prúd vystupujúci z reaktora bol analyzovaný, pričom bolo zistené nasledujúce zloženie: 12,8 % obj. vodíka, 4,62 % obj. oxidu uhoľnatého, 3,04 % obj. oxidu uhličitého a 80,64 % obj. metanolu, čo zodpovedá konverzii oxidu uhoľnatého a oxidu uhličitého CO + CO₂ na metanol podľa tohto vyhotovenia 92,6 %.

Výsledok tohto postupu je zobrazený v grafe na obr. 5, kde je stupeň konverzie 92,6 % označený značkou +4 a z tohto znázornenia je rovnako zrejme, že rosný bod reakčnej zmesi bol prekročený, čo viedlo ku kondenzácii metanolu v použitom katalyzátore. Okrem toho je nevyhnutné uviesť, že pri vykonávaní postupu podľa tohto príkladu bola prekonaná rovnovážna krivka na plynovú fázu (EQ), čo sa prejavilo v dosahovaných vyšších úrovniach konverzie, ako by bolo možné vopred určiť z termodynamiky plynnej fázy.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob prípravy metanolu reakciou syntézneho plynu obsahujúceho vodík a oxidy uhlíka, t. zn.oxid uhoľnatý CO a/alebo oxid uhličitý CO₂ na pevnom lôžku katalyzátora na syntézu metanolu, napríklad katalyzátora na báze oxidov zinku a medi, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že syntézny plyn reaguje za reakčných podmienok zahrnujúcich výstupnú teplotu z katalytického lôžka v rozmedzí od 170 do 240°C a tlak v rozmedzí od 5 do 20 MPa, za súčasnej kondenzácie metanolu na katalyzátore.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že reakčné podmienky zahrnujú výstupnú teplotu z katalytického lôžka v rozmedzí od 180 do 220 °C a tlak v rozmedzí od 7 do 13 MPa.

3. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že reakčné podmienky zahrnujú výstupnú teplotu v katalytickom lôžku v rozmedzí od 190 do 210 °C a tlak od 9 do 11 MPa.

4. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že skondenovaný metanol vzniknutý na katalytickom lôžku čiastočne recykluje ako výstupný prúd z katalytického lôžka do vstupného prúdu zavádzaného do tohto katalytického lôžka.

5. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedený syntézny plyn obsahuje:

oxid uhoľnatý CO v množstve až 70 % obj.,
oxid uhličitý CO₂ v množstve až 25 % obj. a
vodík H₂ v množstve 25 až 75 % obj..

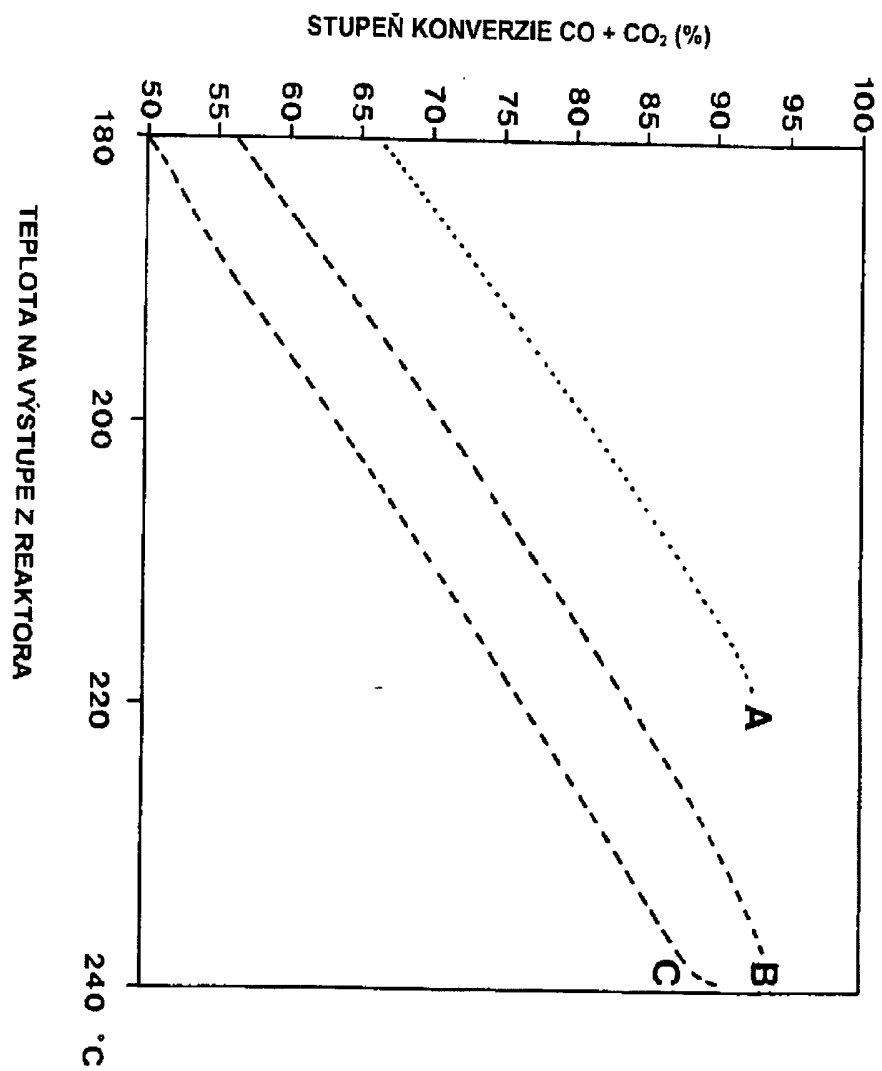
6. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedený syntézny plyn obsahuje:
oxid uhoľnatý CO v množstve 10 až 60 % obj.,
oxid uhličitý CO₂ v množstve od 2 do 15 % obj. a

vodík H_2 v množství 30 až 60 % obj..

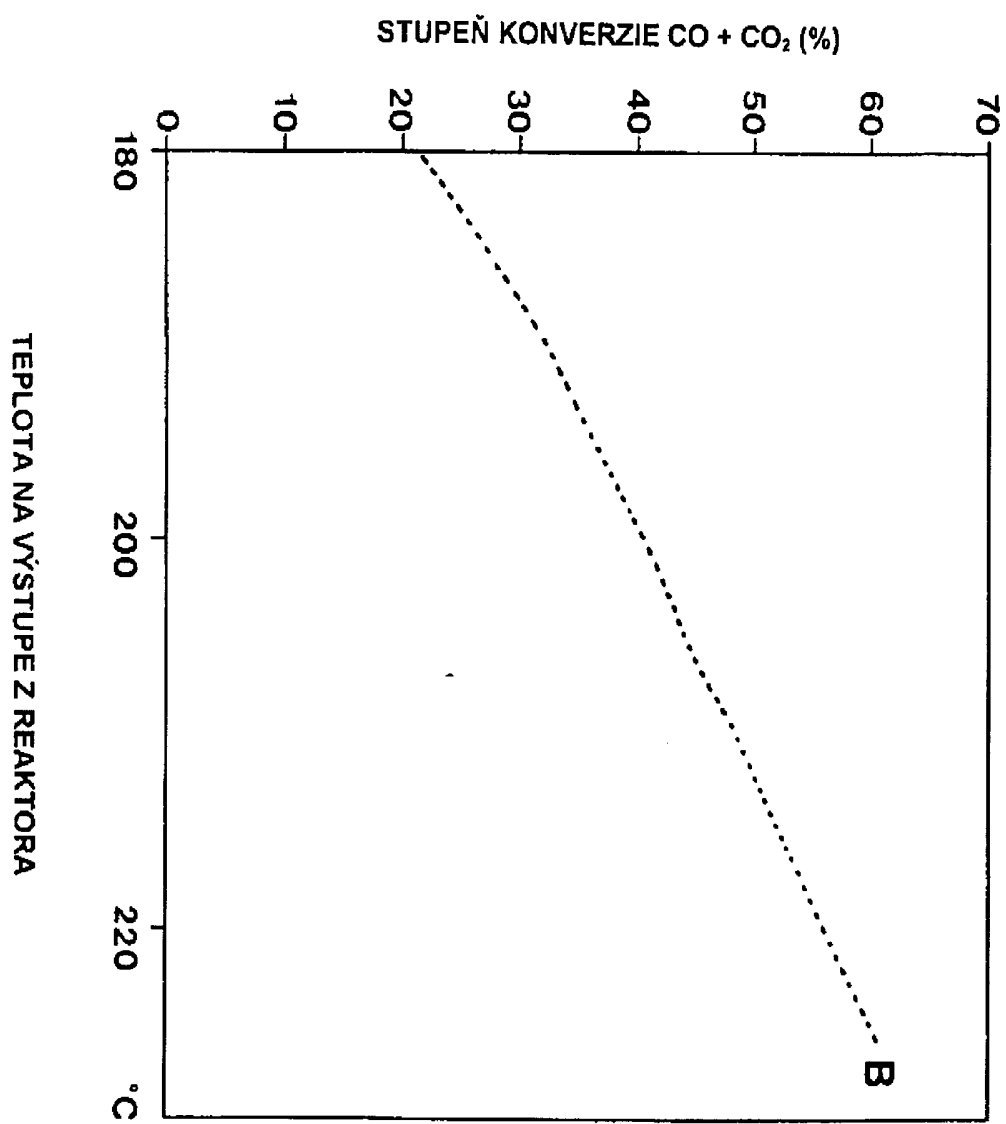
7. Spůsob podľa nároku 5, **v y z n a ě u j í c í s a**
t ý m , že uvedený syntézny plyn obsahuje:
oxid uhoľnatý CO v množství 31 % obj.,
oxid uhličitý CO_2 v množství 2 % obj. a
vodík H_2 v množství 67 % obj..

5 výkresov

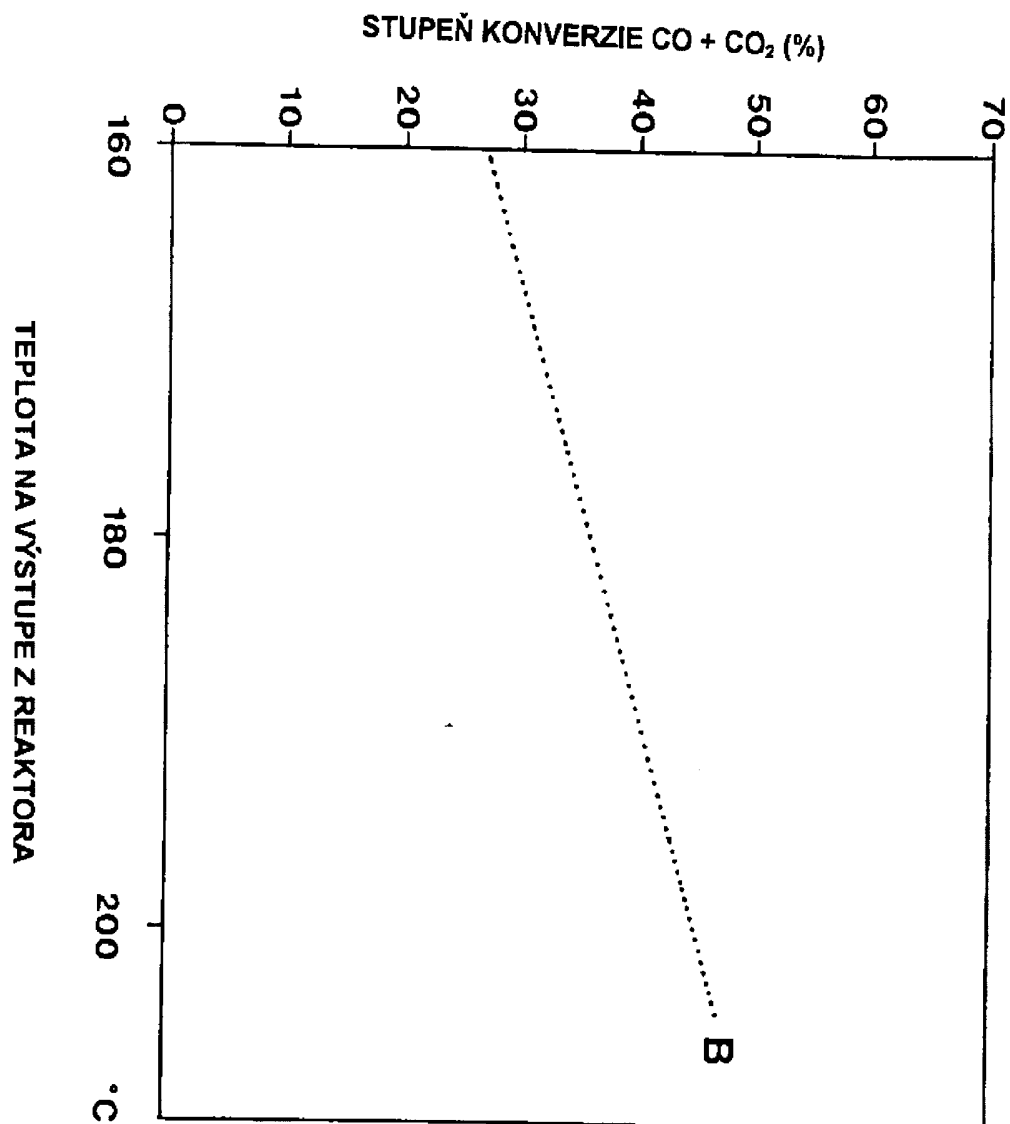
Obr. 1



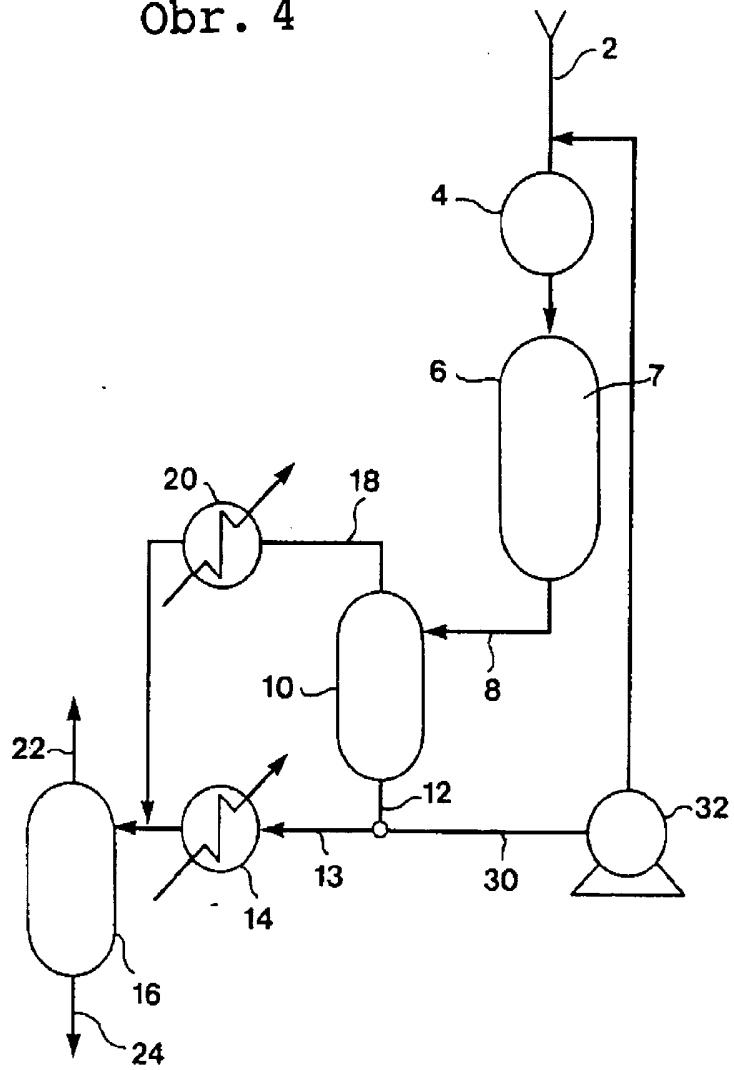
Obr. 2

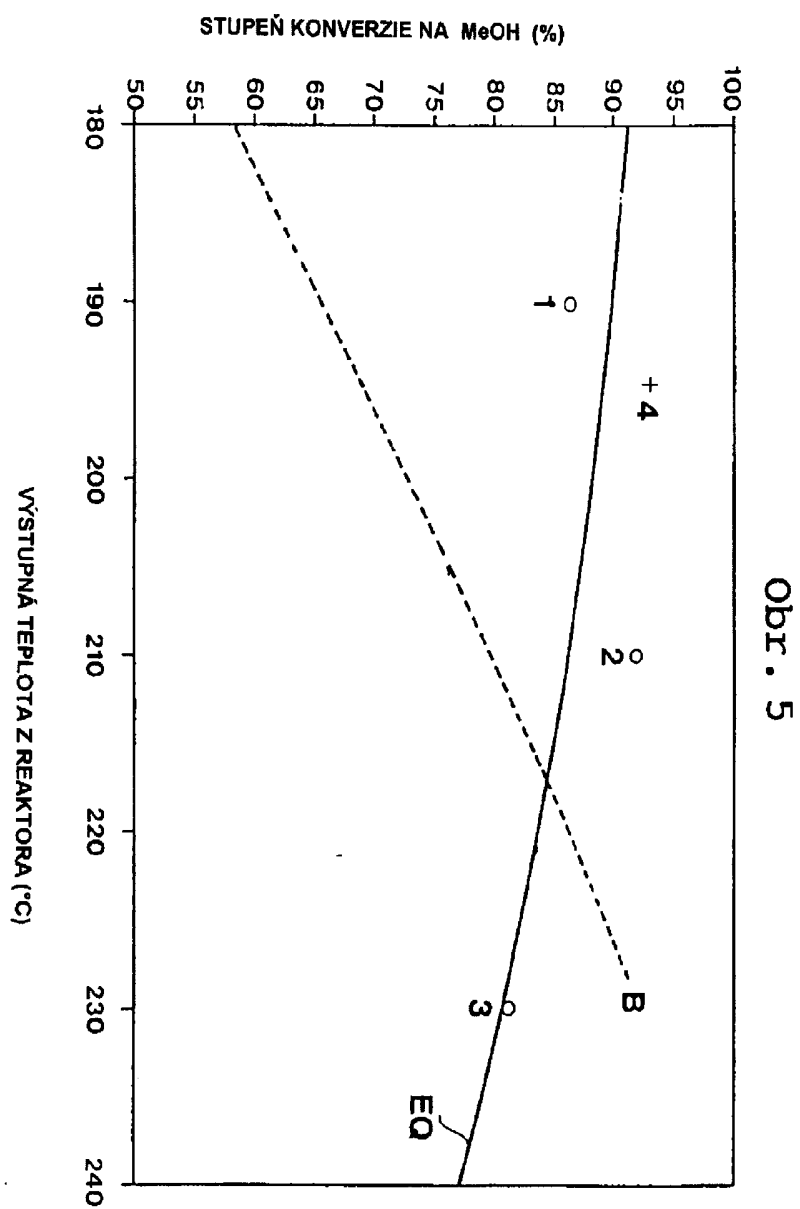


Obr. 3



Obr. 4





Koniec dokumentu
