



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1428187** **A3**

(51) 4 C 07 C 31/02, 29/15, 27/06

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(21) 3280252/23-04
(22) 11.05.81
(31) 22116A/80
(32) 16.05.80
(33) IT
(46) 30.09.88. Бюл. № 36
(71) Снампрогетти С.п.А. (ИТ)
(72) Рафаэле ди Пиетро, Альберто
Паггини и Винченцо Лагана (ИТ)
(53) 547.26.07 (088.8)
(56) Патент США № 2490488,
кл. 260-449.6, опублик. 1949.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕСИ МЕТАНОЛА
И C_2 - C_4 -СПИРТОВ ТОПЛИВНОГО СОРТА
(57) Изобретение касается производ-
ства спиртов, в частности получения
смеси C_4 - C_3 -алканолов, которая может
быть использована как топливо в чис-
том виде либо в смеси с бензином.
Цель изобретения - повышение выхода
и качества целевого продукта. Синтез
последнего ведут реакцией CO и H_2

(41,4-43,5 об.% CO и 53-58,1 об.% H_2)
при 360-415°C, давлении 100-260 атм
в присутствии катализатора (КТ). В
состав КТ входят, мас.% а) ZnO 59,8-
72,18; Cr_2O_3 25,4-37,7; K_2O 1,45-4
или б) ZnO 65,8; Cr_2O_3 28,3; CuO 1,7;
 K_2O 0,9; MnO_3 3,3. Полученную смесь
охлаждают и контактируют при 165 -
200°C и давлении 100-260 атм с КТ
состава, мас.%: а) ZnO 25,9-31,4;
 Cr_2O_3 36,7-49,9; CuO 18,7-38,4 или
б) ZnO 53,7; CuO 32,8; Al_2O_3 13,5,
с последующим охлаждением, отделени-
ем жидкой смеси целевых спиртов и
рециркуляцией газовой фазы в начало
процесса. Эти условия обеспечивают
повышение выхода до 58000 кг/ч смеси
спиртов топливного сорта, содержащего
66,28% CH_3OH , 13,5% C_2 - C_4 -спиртов,
20,06% спиртов с C_5 и выше с приме-
сями воды (0,01%), CO_2 (0,08%) и CH_4
(0,07%). 1 ил., 2 табл.

(19) **SU** (11) **1428187** **A3**

Изобретение относится к алифатическим спиртам, а именно к способу получения смеси метанола и C_2-C_4 -спиртов, которая может быть использована как топливо в чистом виде или в смеси с бензином.

Целью изобретения является повышение выхода и качества целевого продукта.

Цель достигается взаимодействием газовой смеси, содержащей 41,4 - 43,5 об.% CO и 53-58,1 об.% H_2 , при 360-415°C, давлении 100-260 атм в присутствии катализатора, состава, мас. %: ZnO 59,80-72,18; Cr_2O_3 25,4-37,7; K_2O 1,45-4,0, или катализатора состава, мас. %: ZnO 65,8; Cr_2O_3 28,3; CuO 1,7; K_2O 0,9; MnO_3 3,3, с последующим охлаждением полученной смеси и ее взаимодействием при 165-200°C и давлении 100-260 атм в присутствии катализатора состава, мас. %: ZnO 25,9-31,4; Cr_2O_3 36,7-49,9; CuO 18,7-38,4, или катализатора состава, мас. %: ZnO 53,7; CuO 32,8 - Al_2O_3 13,5, с последующим охлаждением реакционной смеси, отделением жидкой смеси метанола и C_2-C_4 -спиртов и рециркуляцией газовой смеси на первую стадию.

На чертеже представлена технологическая схема для осуществления способа.

Синтезный 1 и рециркулируемый 3 газы сжимают до рабочего давления и подают через трубопровод 2 в реактор 7, реакционный продукт выходит из реактора синтеза по трубопроводу 4 и после охлаждения в рекуператоре 15 направляют в конверсионный реактор 16, где содержание воды в нем заметно уменьшается.

Прореагировавший газ выводят из конверсионного реактора по трубопроводу 5, направляют сначала в тепловой рекуператор 14, затем в конденсатор 11 и затем в сепаратор 12, из основания которого через трубопровод 10 извлекают спиртовую смесь топливного сорта, а из насадки 6 - газовую фазу, которую частично удаляют через деталь 8, а частично через деталь 9 направляют в секцию абсорбции CO_2 13, а затем возвращают в реактор 7 синтеза.

Пример 1. В соответствии с технологической схемой в реактор синтеза вместе с рециркулируемым газом подают газовую смесь, состоящую из:

	нм ³ /ч	об. %
CO	6055,9	41,40
CO ₂	0,27	Незначительное количество

H_2	8509,2	58,10
N_2	55,72	0,38

Реакция синтеза. Катализатор имеет следующий состав, мас. %: ZnO 72,18; Cr_2O_3 25,98; K_2O 2,08. Объем катализатора 10 м³, температура 410°C, давление 260 атм.

Состав в точке 2 на чертеже следующий:

CO	46,985 об. %	33190,4 норм. куб. м/ч
CO ₂	0,04 об. %	30 норм. куб. м/ч
H_2	46,485 об. %	33190,4
N_2	5,14 об. %	3636,1
CH ₄	0,85 об. %	601,1
CH ₃ OH	следы	следы/всего 70648,82 норм. куб. м

ghSV (часовая скорость потока газа) 7064,9/ч

Реакция конверсии. Используют 20 м³ катализатора, который имеет состав, мас. %: ZnO 31,4, Cr_2O_3 49,9, окись меди 18,7, ghSV 3073,4/ч, давление 260 атм, температура 200°C.

После реакции синтеза в реакторе 7 тепловой рекуперации в 15 и конверсионной реакции в реакторе 16 получают продукт, состоящий:

	нм ³ /ч	об. %
CO	27599,2	44,84
CO ₂	1031,7	1,68
H_2	25013,1	40,80
N_2	3636,1	5,92
CH ₄	601,1	0,97
CH ₃ OH	3159,8	5,10
C_2H_5OH	67,2	0,11
C_3H_7OH	119,5	0,19
C_4H_9OH	234,4	0,38
H_2O	7,7	0,01

Этот реакционный продукт после предварительного охлаждения направляют в сепаратор 12, из основания которого через трубопровод 10 выводят спиртовую смесь топливного сорта следующего состава:

	кг/ч	об. %
CH ₃ OH	4508	78,5
C_2H_5OH	138	2,4

C_3H_7OH	320	5,57
C_4H_9OH	773	13,4
H_2O	6	0,1

Пример 2 (сравнительный).

Этот пример показывает, как важен выбор режима работы конверсионного реактора. Если бы температура этого реактора была равна температуре реактора синтеза, то оператор получил бы спиртовую смесь, содержащую воды 7,600 ч/млн, т.е. слишком большое количество, чтобы эта смесь была топливного сорта.

Для простоты из приведенной технологической схемы исключен тепловой рекуператор 15, а реакцию синтеза осуществляют в одном реакторе 7 с реакцией конверсии.

В реактор синтеза совместно с возвращаемым газом подают газовую смесь состава:

	нм ³ /ч	об. %
CO	6008,2	41,14
CO ₂	0,27	Незначительное количество
H_2	8556,9	58,45
N_2	55,72	0,38
CH ₄	18,3	0,12

Катализатор синтеза аналогичен примеру 1, с такой же температурой, давлениями и часовой скоростью потока газа (ghSV), где катализатор конверсии является промышленным катализатором SK-12, сделанным легкой фракцией (окись железа с окисью хрома).

Температура 410°C, давление 260 атм, объем 20 м³, ghSV 3073,4/ч.

Из реактора извлекают продукт реакции следующего состава:

	нм ³ /ч	об. %
CO	27646,9	44,98
CO ₂	984	1,61
H_2	24965,4	40,62
N_2	3636,1	5,92
CH ₄	601,1	0,97
CH ₃ OH	3159,82	5,14
C_2H_5OH	67,24	0,1
C_3H_7OH	119,5	0,19
C_4H_9OH	234,38	0,38
H_2O	55,38	0,09

который после охлаждения дает спиртовую смесь следующего состава:

	кг/ч	об. %
CH ₃ OH	4508	77,98
C_2H_5OH	138	2,38
C_3H_7OH	320	5,51

C_4H_9OH	773,8	13,37
H_2O	44,5	0,76

Пример 3. Этот пример показывает, что для получения спиртовой смеси с более высоким содержанием высших спиртов, то в соответствии с изобретением все равно можно получить смесь топливного сорта.

В реактор синтеза подают рециркуляционный газ вместе с газовой смесью состава:

	нм ³ /ч	об. %
CO	6341,2	43,32
CO ₂	0,27	Незначительное количество
H_2	8223,9	56,17
N_2	55,72	0,38
CH ₄	18,3	0,12

Для синтеза используют 12 м³ катализатора следующего состава, мас. %: ZnO 70,6; Cr₂O₃ 25,4; K₂O 4,0, давление 200 атм, температура 400°C, ghSV 5887/ч. Для реакции конверсии используют 20 м³ катализатора, состава, мас. %: ZnO 53,7; окись меди 32,8; Al₂O₃ 13,5. Температура 180°C, давление 200 атм, ghSV 3073,4/ч.

После реакции синтеза в реакторе 7, тепловой рекуперации в 15 и конверсионной реакции в реакторе 16 получают продукт состава:

	нм ³ /ч	об. %
CO	27313,9	44,45
CO ₂	1317	2,16
H_2	25298,4	41,15
N_2	3636,1	5,92
CH ₄	601,1	0,97
CH ₃ OH	2702,8	4,39
C_2H_5OH	134,3	0,21
C_3H_7OH	205,8	0,33
C_4H_9OH	250,4	0,40
H_2O	10	0,02

В конденсированном виде этот продукт дает спиртовую смесь следующего состава:

	кг/ч	об. %
CH ₃ OH	3855,5	69,88
C_2H_5OH	275,5	4,99
C_3H_7OH	551	9,99
H_2O	8,03	0,16
C_4H_9OH	826,6	14,98

Пример 4. а) Реактор синтеза. Состав катализатора, мас. %: ZnO 65,8; Cr₂O₃ 28,3; CuO 1,7; K₂O 0,9; MnO₃ 3,3, давление 100 ата, температура 375-415°C, объемная скорость 25 м³/7200 ч.

б) Реактор конверсии. Состав катализатора, мас. %: ZnO 24,9; Cr_2O_3 36,7; CuO 38,4, давление 100 ата, температура 165–168°C, объемная скорость 20 м³/6000 ч.

Составы исходных потоков реагентов, промежуточных и конечных даны в табл. 1.

Пример 5. а) Реактор синтеза. Состав катализатора, мас. %: ZnO 59,8; Cr_2O_3 37,7; K_2O 1,45, давление 150 ата, температура 360–410°C, объемная скорость 13 м³/10500 ч.

б) Реактор конверсии. Состав катализатора, мас. %: ZnO 28,6; Cr_2O_3 40,7; CuO 30,7, давление 150 ата, температура 195–198°C, объемная скорость 20 м³/6800 ч.

Составы исходных потоков реагентов, потоков после реактора синтеза и конверсии и целевого продукта даны в табл. 2.

Предложенный способ позволяет повысить выход спиртов топливного сорта при высоком их качестве: малом содержании воды (менее 2000 ч/млн).

Формула изобретения

Способ получения смеси метанола и C_2 – C_4 -спиртов топливного сорта на основе взаимодействия моноокси углерода

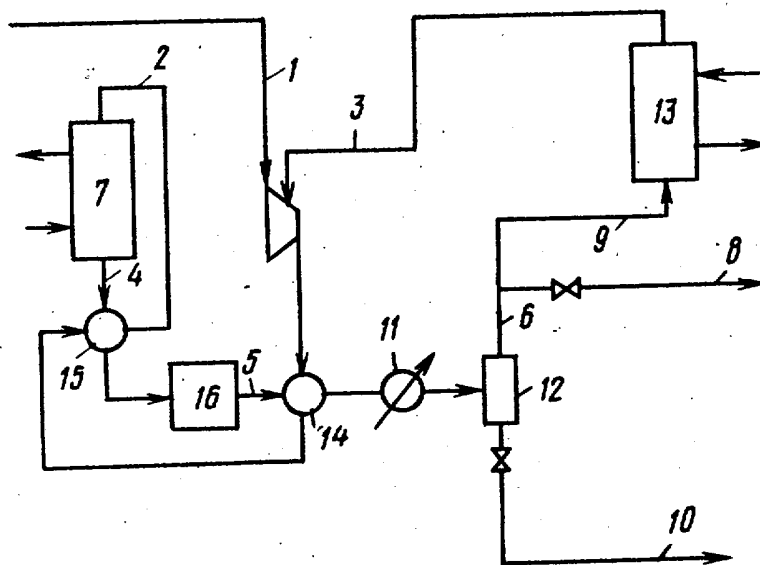
и водорода при повышенных температуре и давлении в присутствии катализатора, содержащего соединение щелочного металла, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода и качества целевого продукта, газовую смесь, содержащую 41,4 – 43,5 об. % CO и 53,0–58,1 об. % H_2 , подвергают взаимодействию при 360 – 415°C и 100–260 атм в присутствии катализатора состава, мас. %: ZnO 59,80–72,18; Cr_2O_3 25,4–37,7; K_2O 1,45–4,0 или катализатора состава, мас. %: ZnO 65,8; Cr_2O_3 28,3; CuO 1,7; K_2O 0,9 и MnO_3 3,3, полученную реакционную смесь, состоящую из метанола, C_2 – C_4 -спиртов, воды и непрореагировавших газов, охлаждают, а затем подвергают взаимодействию при 165–200°C и 100–260 атм в присутствии катализатора состава, мас. %: ZnO 25,9–31,4; Cr_2O_3 36,7–49,9; CuO 18,7–38,4 или катализатора состава, мас. %: ZnO 53,7; CuO 32,8; Al_2O_3 13,5 с последующим охлаждением реакционной смеси, состоящей из метанола C_2 – C_4 -спиртов, непрореагировавших газов CO_2 и незначительного количества воды, отделением жидкой смеси метанола C_2 – C_4 -спиртов топливного сорта и рециркуляцией газовой смеси, состоящей в основном из CO , H_2 и CO_2 , после удаления из нее CO_2 на первую стадию.

Таблица 1

Синтез-газ	Исходная смесь для реактора синтеза		Смесь после реактора синтеза		Исходная смесь для реактора конверсии		Смесь после реактора конверсии		Целевая смесь	
	м ³ /ч	об. %	м ³ /ч	об. %	м ³ /ч	об. %	м ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %
H_2O	27,1	15	38,4	0,2	444,3	0,27	444,3	0,27	11,73	0,007
H_2	9572,5	53,0	99587,0	56,46	90749,9	54,64	90149,9	54,67	91182,25	54,91
CO	7856,7	43,5	44592,1	25,28	37849,6	22,19	37849,6	22,79	37417,0	22,53
CO_2	18,1	0,1	27,9	0,2	1613,8	0,97	1613,8	0,97	2076,4	1,23
N_2	27,1	0,15	1424,7	0,81	1424,7	0,86	1224,7	0,06	1424,7	0,86
CH_4	559,9	3,10	29818,6	16,9	29927,6	18,02	29927,6	18,02	29927,6	18,02
CH_3OH	–	–	864,1	0,49	3565,0	2,15	3565,0	2,15	3565,0	2,15
C_2H_5OH	–	–	5,9	0,0	37,6	0,4	37,6	0,2	37,6	0,02
C_3H_7OH	–	–	3,4	0,0	37,2	0,2	27,2	0,2	27,2	0,02
C_4H_9OH	–	–	18,2	0,01	208,3	0,12	208,3	0,12	208,3	0,12
Спирт с более чем C_4	–	–	7,4	0,0	215,1	0,14	215,1	0,14	215,1	0,14
Всего	18061,4	100	176387,7	100,0	166043,4	100,0	166073,4	100,0	166073,4	100,0
Температура, °C	40 (пар)		375 (пар)		415 (пар)		165 (пар)		168 (пар)	40 (жидкость)
Давление, ата	3		100		100		100		100	5

Т а б л и ц а 2

Синтез-газ	Исходная смесь для реактора синтеза		Смесь после реактора синтеза		Исходная смесь для реактора конверсии		Смесь после реактора конверсии		Целевая смесь	
	нм ³ /ч	об. %	нм ³ /ч	об. %	нм ³ /ч	об. %	нм ³ /ч	об. %	кг/ч	мас. %
H ₂ O	27,2	0,15	43,5	0,3	342,0	0,25	342,0	0,25	17,6	0,013
H ₂	9610,8	53,00	75440,8	50,89	66801,2	48,4	66801,2	48,4	67125,6	48,63
CO	7888,1	43,5	42154,7	28,43	35558,5	25,62	35358,5	25,62	35034,1	25,38
CO ₂	18,1	0,1	27,9	0,2	1713,1	1,24	1713,1	1,24	2037,4	1,48
N ₂	27,2	0,15	1164,9	0,79	1164,9	0,84	1164,9	0,84	1164,9	0,84
CH ₄	562,1	3,1	28692,3	19,35	28794,9	20,86	28794,9	20,86	28794,9	20,86
CH ₃ OH	-	-	696,2	0,47	3359,2	2,43	3359,2	2,43	3359,2	2,43
C ₂ H ₅ OH	-	-	5,1	0,0	36,7	0,03	36,7	0,03	36,7	0,03
C ₃ H ₇ OH	-	-	3,0	0,0	35,6	0,03	35,6	0,03	35,6	0,03
C ₄ H ₉ OH	-	-	17,0	0,01	208,0	0,15	208,0	0,15	208,0	0,15
Спирт более C ₄	-	-	7,5	0,0	216,9	0,15	216,9	0,16	216,9	0,15
Всего	18133,5	100	148252,9	100,0	138031,0	100,0	138031,0	100	138031,0	100,0
Температура, °C	40 (пар)		360 (пар)		410 (пар)		195 (пар)		198 (пар)	
Давление, ата	3		150		150		150		150	
	3		150		150		150		5	



Редактор М.Келемеш Составитель Н.Капитанова Техред А.Кравчук Корректор В.Романенко

Заказ 4869/58

Тираж 370

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4