



(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **95-00145**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **01.02.95**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.12.95 BOPI nr. 12795

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 287151, 289067

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **S.C. AZOCHIM S.A. Piatra Neamț, Săvinești, județul Neamț, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Telembici Emil, Vâlceanu Marin, Cîrlan Sandu, RO**

(54) Procedeu de fabricare a metanolului

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la un nou procedeu de fabricare a metanolului din gaz natural, oxigen și vapori de apă prin conversia catalitică a celor trei componente în gaz convertit, urmată de comprimarea acestora și spălarea cu apă a excesului de CO₂ conținut, purificarea de oxizi de

azot, hidrogen sulfurat, amoniac și oxigen, o nouă etapă de comprimare și în final, sinteza metanolului.

Revendicări: 6
Figuri: 2

RO 110330 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de fabricare catalitică a metanolului din gaz natural, vapori de apă și oxigen, produs care se utilizează în industria chimică de sinteză, precum și ca solvent sau combustibil.

În prezent, se cunoaște și se aplică curent procedeu de fabricare catalitică oxidativă a metanolului, prezentat în schema fig.1, în care un amestec format din gaz natural, vapori de apă și bioxid de carbon în raport volumetric de 1 : 0,675:0,325, reacționează într-un convertor cu oxigen de 95% volumetric, la presiunea de 1,7 at și temperatura cuprinsă între 850...900°C, pe un catalizator de nichel pe suport de caolin.

Raportul volumetric între gazul natural și oxigenul care reacționează este de 1 : 0,65.

Gazul convertit obținut se răcește la 35...40°C, recuperându-se o parte însemnată din căldura fizică, conținută sub formă de abur, care se utilizează astfel: o parte pentru procesul de conversie a gazului natural și restul la spălarea CO₂ din gazul convertit cu soluție de monoetanolamina.

Excesul de CO₂ din gazul convertit se reține, prin spălarea lui cu o soluție de monoetanolamină și se recirculă la faza de conversie, conform schemei fig.1.

Gazul convertit, spălat de CO₂, se comprimă de la 1,02 la 300 at, după care intră într-un circuit de sinteză al metanolului, care are loc la presiuni cuprinse între 250 și 300 at și temperaturi între 335 și 390°C, pe un catalizator pe bază de crom și nichel.

Gazul rezultat după reactorul de sinteză a metanolului, cu un conținut în metanol de 4...5% volume, se răcește cu apă la 35°C, când se condensează întreaga cantitate de metanol, care se separă în tancul de producție, sub formă de metanol brut.

Gazele nereacționate, la prima trecere prin reactor, se recirculă cu un compresor de recirculație, se amestecă cu gazul proaspăt, filtrat în prealabil de ulei și hidrogen sulfurat, în două filtre, din care un filtru mecanic, pentru reținerea particulelor groșiere și un al doilea filtru, pentru separarea uleiului antrenat de gaz, prin trecerea lui printr-un strat cu cărbune activ.

Gazul recirculat împreună cu gazul proaspăt filtrat trece printr-un al treilea filtru,

în care se rețin urmele de ulei, hidrogen sulfurat și pentacarbonilul de fier, care sunt otrăvuri pentru catalizatorul de sinteză a metanolului, după care gazul reintră în reactorul de sinteză, circuitul fiind reluat.

Gazele inerte care nu participă la reacție, ca N₂, Ar și CH₄, precum și reactanții, ca H₂, CO și CO₂, aflați în exces, față de raporturile stoichiometrice, se purjează din instalație și se valorifică drept gaze de combustie.

Pentru realizarea raportului de reacție al componentelor ce reacționează cu oxigenul la faza de conversie, se utilizează atât bioxidul de carbon rezultat de la spălarea gazului convertit cu soluție de monoetanolamină, cât și bioxidul de carbon disponibil pe platformă, provenit din alte resurse.

Acest procedeu prezintă dezavantaje:

- nu utilizează pentru proces gazele de tanc rezultate de la destinderea metanolului brut;

- nu utilizează ca producție marfă, excesul de bioxid de carbon care apare în gazul convertit, ca urmare a conversiei gazului natural cu oxigen și vapori de apă;

- nu utilizează ca producție marfă, hidrogenul din gazul de purje, rezultat de la sinteza metanolului, gazele de purje fiind utilizate la combustie;

- nu realizează o purificare avansată a gazului convertit de oxizii de azot, hidrogen sulfurat, amoniac, oxigen și ulei de ungere, atât pe fazele de fabricație, cât și la sinteza propriu-zisă, ceea ce are ca urmare un consum mai mare de componente de reacție H₂, CO și CO₂, respectiv un debit mai mare de gaze de purje;

- nu se neutralizează aciditatea metanolului brut, obținut în proces, fapt ce conduce la coroziuni în instalațiile de distilare și rectificare.

Procedeu conform invenției constă în aceea că, la etapa de obținere a gazului convertit, se utilizează un amestec de gaz natural, vapori de apă la 3 at și oxigen de 95% volume, într-un raport volumetric de 1:1:0,6, care reacționează la temperatura de 900°C, și presiunea de 1,6...1,7 at, pe un catalizator de nichel pe suport de caolin, rezultând un gaz convertit, bogat în hidrogen și oxid de carbon, la care se adaugă gazele de tanc, rezultate de

la sinteza metanolului, precum și fracția intermediară, în proporție volumetrică de 1:0,1, față de gazul convertit, formată din 55% volume CO_2 și 45% din celelalte gaze de proces, obținută la spălarea cu apă a CO_2 din gazul convertit. Amestecul obținut se comprimă de la 1,02 la 2,8 at, apoi se spală CO_2 cu apă într-o coloană de absorbție, umplută la partea superioară cu inele ceramice, iar la partea inferioară cu umplutură din sei de polipropilenă, pentru recuperarea hidrogenului, și a oxidului de carbon, componente utile sintezei metanolului; gazul convertit spălat de CO_2 se supune unei reacții de reducere a oxizilor de azot pentru purificarea avansată, reducerea efectuându-se pe catalizator de paladiu + ruteniu la temperatura 60...100°C și presiunea 26,5 at. apoi se trece printr-un strat de cărbune activ la temperatura 30...40°C și presiunea de 26 at, pentru reținerea hidrogenului sulfurat, a urmelor de amoniac și oxigen, după care se supune celei de a doua trepte de comprimare de 26 la 300 at, după care trece la sinteza metanolului, care are loc la 325...390°C și 250...300 at, pe bază de crom și zinc, într-un circuit închis de sinteză, cu recircularea componentelor nereacționate realizându-se, concomitent cu sinteza și separarea metanolului, o purificare a gazului proaspăt și recirculat de uleiul antrenat de la compresorul de recirculație, precum și a urmelor de hidrogen sulfurat și pentacarbonil de fier rezultând, în final, metanolul brut, precum și gazele de tanc și de purje care se recuperează integral.

Purificarea gazului proaspăt și recirculat la faza de sinteză a metanolului se realizează prin trecerea lor printr-un sistem de separare mecanică grosieră a particulelor solide și de ulei antrenate, urmată de o purificare fină de ulei, hidrogen sulfurat și pentacarbonil de fier, ca urmare a trecerii printr-un strat de pietriș de râu și cărbune activ, ambele incluse într-un singur utilaj.

La spălarea cu apă a bioxidului de carbon din gazul convertit, excesul de bioxid de carbon se extrage din fluxul de gaz, și se separă în două fracții, o primă fracție conținând 55% volume bioxid de carbon și restul componente din gazul convertit, numit și expansie intermediară, se recirculă în proces, amestecându-se cu gazul convertit, iar o altă

fracție, conținând 90...95% volume bioxid de carbon la presiunea 1,1 at se separă ca produs finit.

Gazele de purje, de la sinteza metanolului, se valorifică integral, fie prin utilizarea lor ca produs intermediar, pentru fabricarea amoniacului, fie prin spălarea lor de bioxid de carbon cu soluție de hidroxid de sodiu, apoi spălarea oxidului de carbon, a argonului și metanului cu azot lichid, obținându-se în final, hidrogen cu compoziția 90% H_2 și 10% N_2 volum, ca produs finit.

Metanolul brut, rezultat din proces, se condensează și se depozitează în tancul de producție în care se dozează continuu o soluție de hidroxid de sodiu de 15...20%, în vederea neutralizării acidității acestuia, evitându-se coroziunea instalației la stocarea și transportul lui la instalațiile de distilare.

În continuare, sunt prezentate avantajele aduse de invenție.

Utilizând proporțiile de volum între gazul natural, aburul de 3 at și oxigenul de 95%, conform invenției, la care se adaugă gazele de tanc și de expansie intermediară, se realizează compoziția chimică dorită a acestora, cu valorificarea completă, pentru proces, a unor deșeuri de fabricație.

În faza de spălare cu apă a bioxidului de carbon din gazul convertit, surplusul de bioxid de carbon din gaz se valorifică ca produs finit, respectiv fracție de bioxid de carbon de 90...95% și 1,1 at.

Bioxidul de carbon, care rămâne în gazul convertit după spălarea cu apă, va avea concentrația optimă de 1,2...1,5%, necesară reacției de formare a metanolului.

Utilizarea, la partea inferioară a coloanelor de absorbție cu apă, a bioxidului de carbon din gazul convertit a unui strat de umplutură din sei de polipropilenă, permite recuperarea a circa 2...3% din amestecul de hidrogen și oxid de carbon necesar sintezei metanolului.

În faza de reducere a oxizilor de azot, la azot și vapori de apă pe catalizatorul de paladiu-ruteniu cu hidrogenul din gazul de sinteză, se îndepărtează oxizii de azot, care au o acțiune de inhibare a reacției de sinteză a metanolului, în special asupra duratei de serviciu a catalizatorului.

În faza de reținere a hidrogenului

sulfurat, a urmelor de amoniac și oxigen din gazul de sinteză pe cărbune activ se rețin compușii care determină otrăvirea catalizatorului de sinteză cu scoaterea lui prematură din reacție.

Purificarea de ulei, hidrogen sulfurat și pentacarbonil de fier a gazului recirculat se realizează într-un singur utilaj față de minimum două utilaje distincte la procesele cunoscute de sinteză a metanolului, aducând 10
avantaje în ceea ce privește calitatea purificării, cât și cheltuieli minime de investiții și întreținere.

Prin purificarea avansată a gazului de sinteză a metanolului, a realizării compoziției 15
optime, cât și prin modificarea corespunzătoare a temperaturii și presiunii de lucru, în limitele date de invenție, se obține metanol brut, cu conținut ridicat de metanol 94% și produse secundare valoroase (ca butanol 2% și 20
dimetil eter 3% gravimetrice), care se recuperează ca produse finite.

Gazul de purje de la sinteza metanolului conform invenției poate fi valorificat integral la fabricile de amoniac ca produs 25
intermediar la reformerul secundar sau ca hidrogen cu compoziția H_2 - 90% și N_2 - 10% volume, ca produs finit.

Procedeul conform invenției prezintă avantaj deosebit, prin faptul că se poate aplica 30
la instalații de amoniac deja existente, cu mici modificări:

- modificarea raportului amestecului de reacție gaz natural, abur și oxigen, concomitent cu creșterea temperaturii de 35
reacție la 900°C, condiții în care se realizează un procent maxim de oxid de carbon în gazul convertit, fără a afecta structura instalației de conversie existentă la fabrica de amoniac;

- adăugarea la gazul convertit a gazelor 40
de tanc de la sinteza metanolului la temperatura de 600°C și presiunea 1,5 at, se face prin introducerea unui traseu de conductă de la tancul de producție la umidificatorul de gaz convertit;

- se renunță la instalația de conversie 45
cu vapori de apă a oxidului de carbon necesar sintezei amoniacului.

Pentru adăugarea la gazul convertit, după reformare, a expansiei intermediare, 50
obținute la spălarea CO_2 aflat în exces în gazul convertit la spălarea cu apă, se introduce în

instalația cunoscută de fabricare a amoniacului un traseu de conductă de legătură, între vasul de expansie intermediară și conductă de gaz convertit, după reformare:

- se plasează la baza adsorberului de CO_2 din gazul convertit un strat din sei de polipropilenă în locul actualelor inele ceramice, care permite o recuperare mai bună a H_2 și CO , antrenate de către apa de spălare.

În locul silicagelului din adsorberul de la cabinele de spălare a oxidului de carbon cu azot lichid, se introduce un strat de cărbune activ, capabil să rețină hidrogenul sulfurat, urmele de amoniac și oxigen din gazul convertit, care reprezintă otrăvuri pentru catalizatorul de sinteză a metanolului;

Astfel, aceste otrăvuri sunt eliminate, păstrându-se utilajul existent.

Pentru obținerea metanolului, se utilizează actualele reactoare pentru sinteza amoniacului, cu corpurile interioare aferente, ceea ce constituie un avantaj foarte important.

Această operație este posibilă, întrucât corpurile interioare au fost concepute astfel, încât să funcționeze, atât pentru sinteza amoniacului, cât și pentru sinteza metanolului, în ultimul caz, utilizând un catalizator pe bază de crom și zinc, specific sintezei metanolului, dispus corespunzător pe fluxul de gaz.

Se înlocuiește umplutura formată din inele metalice Rasching, pentru separarea uleiului și a particulelor solide, antrenate de gazul de recirculație de la sinteza amoniacului, cu un sistem inerțial de separare a uleiului și a particulelor solide, antrenate împreună cu un strat de pietriș de râu și cărbune activ, care să asigure o purificare avansată a uleiului, hidrogenului sulfurat și a pentacarbonilului de fier din gazul recirculat, de la sinteza metanolului.

În instalația existentă pentru fabricarea amoniacului, se adaugă un traseu de conductă cu aparatură de măsură și control, corespunzătoare, prin care se dozează soluție de 15...20% NaOH, în tancul de producție, în vederea neutralizării acidității metanolului brut, care se stochează, urmărindu-se protejarea de coroziune a instalației, la stocarea și transportul metanolului brut.

Pentru prelucrarea gazului de purje, de la sinteza metanolului și trimiterea la spălare a bioxidului de carbon cu soluție de hidroxid de

sodiu, apoi la spălarea de CO, Ar și CH₄ cu azot lichid în instalații existente la actualele fabrici de amoniac, în vederea obținerii hidrogenului de compoziție H₂ = 90% și N₂ = 10%, volume ca producție, se introduc în instalație noile trasee de conducte, corespunzătoare.

Pentru situația în care nu se solicită hidrogen de producție, se introduce un nou traseu de legătură format din conducte, armături și aparatura de măsură și control între faza de sinteză a metanolului și reformerul secundar al celorlalte instalații de amoniac de pe platformă, în vederea recuperării integrale ca produs intermediar al gazului de purje.

Avantajele acestor modificări constau în aceea că permit transformarea instalațiilor de amoniac, bazate pe conversia gazului natural cu oxigen și vapori de apă, în funcțiune, construite la nivelul anilor 1960...1970, amortizate și depășite moral și fizic, în instalații de sinteză a metanolului, cu indicatori competitivi, fără a se recurge la utilaje noi, numai prin trasee noi de conducte și amenajări interioare ale reactorului de sinteză a amoniacului și a filtrului de ulei, din circuitul de sinteză.

Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a procedurii conform invenției, în legătură cu fig.2, care reprezintă schema fluxului tehnologic de sinteză a metanolului.

În faza de conversie, se introduce în convertizor un amestec de gaz natural, vapori de apă la 3 at și oxigen 95% volume, la un raport volumetric de 1:1,0,6, care reacționează la temperatura de 900°C și presiuni de 1,6...1,7 at, pe un catalizator de nichel pe suport de caolin, după care amestecul de gaz obținut se răcește la 600°C, prin umidificare cu condens sau apă demineralizată, după care se adaugă gazele de tanc, rezultate de la desorbția metanolului brut, obținut la sinteza metanolului.

Amestecul de gaze obținut se răcește la 35°C, cu recuperarea sub formă de abur a căldurii conținute, după care adaugă, în raport volumetric de 1:0,1 și fracție, intermediară de 55% bioxid de carbon și 45% (volume) gaze de proces, obținută la 2,4...3,4 at, de la spălarea cu apă a bioxidului de carbon din gazul convertit.

Amestecul de gaze obținut în final, se

comprimă de la 1,02 la 28 at, apoi se spală cu apă bioxidul de carbon până ce acesta ajunge la un procent de 1,2...1,5 volum într-o coloană de absorbție, umplută la partea inferioară cu un strat din sei de polipropilenă, care permite o recuperare mai completă a hidrogenului și oxidului de carbon, antrenate de apa de spălare. Gazul convertit și spălat de bioxidul de carbon trece la faza de reducere a oxizilor de azot, la azot și vapori de apă, sub acțiunea hidrogenului din gaz, la temperatura de 60...100°C și presiunea de 26,5 at, pe un catalizator de paladiu-ruteniu.

Deși gazul convertit conține cantități mici de oxizi de azot, de ordinul ppm, acestea au efecte negative asupra activității catalizatorului de sinteză a metanolului.

În continuare, gazul trece peste un strat de cărbune activ, la temperatura de 30...40°C și presiunea de 26 at, pentru reținerea hidrogenului sulfurat, a urmelor de amoniac și oxigen din gaz, compuși otrăvitori pentru activitatea și durata de serviciu a catalizatorului de sinteză a metanolului.

Gazul purificat se supune celei de-a doua trepte de compresie, de la 26 la 250...300 at, după care trece la faza de sinteză a metanolului, care are loc la temperatura de 325...390°C și presiunea de 250...300 at, pe un catalizator pe bază de crom și zinc, într-un circuit închis de sinteză cu recircularea componentelor nereacționate, realizându-se concomitent cu sinteza metanolului și o purificare fină a gazului proaspăt și recirculat de uleiul antrenat de la compresorul de recirculație, precum și de urmele de hidrogen sulfurat și pentacarbonil de fier.

Ca urmare a răcirii gazului rezultat după reactorul de sinteză a metanolului, se obține prin condensare metanolul brut ce conține 94% metanol, 2% butanol, 3% gravimetrie, eter etilic, restul fiind apă și alte impurități.

Metanolul brut se colectează în tancul de producție și prin destinderea lui se obțin gazele de tanc adăugate la faza de conversie, iar aciditatea conținută ca urmare a bioxidului de carbon solvit, se neutralizează cu un adaos de soluție de hidroxid de sodiu 15...20%, în vederea evitării coroziunii instalației la stocarea și transportul metanolului brut la instalațiile de distilare.

Gazul de reacție care intră la faza de sinteză pe lângă componentele active respectiv hidrogen, oxid de carbon și bioxid de carbon, care dau reacțiile de bază de mai jos:

1. $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + 21,5 \text{ Kcal}$ 5
2. $4\text{CO} + 8\text{H}_2 = \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} + 135,4 \text{ Kcal}$
3. $2\text{CO} + 4\text{H}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 51,4 \text{ Kcal}$

4. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} - 10 \text{ Kcal}$ 10
mai conțin componente care nu participă la reacții, respectiv CH_4 , Ar, N_2 , precum și componente de reacție excedentare.

Toate acestea se elimină din circuit prin gazul de purje. 15

Controlarea condițiilor de desfășurare a reacțiilor de mai sus dau compoziția metanolului, brut prezentat în invenție.

Gazul de purje se destinde la 28...30 at și funcție de solicitări, poate avea două 20 destinații:

a. - în lipsa necesității de hidrogen ca producție marfă, purja se valorifică integral ca produs intermediar la reformarea secundară de la fabricile de amoniac de pe platformele 25 industriale;

b. - în cazul în care se solicită hidrogen ca producție finită, gazul de purjă trece la faza de spălare a bioxidului de carbon, cu o soluție de hidroxid de sodiu de 15...20% 30 la 28 at, iar apoi la faza de spălare a oxidului de carbon, metan și argon cu azot lichid.

Hidrogenul obținut din compoziția $\text{H}_2 = 90\%$ și $\text{N}_2 = 10\%$ volume se utilizează ca producție marfă. 35

Specific procedeului de fabricare a metanolului, conform invenției, este faptul că reactoarele pentru sinteza amoniacului cu corpurile interioare aferente pot controla cinetic și termodinamic desfășurarea reacțiilor 40 $1 \div 4$, fapt ce permite utilizarea lor și pentru sinteza metanolului, utilizând catalizator pe bază de Cr și Zn, dispus corespunzător în fluxul de gaz.

Bioxidul de carbon și gazele antrenate 45 mecanic din gazul convertit de către apa de spălare la 28 at și 30°C , se distribuie în două fracțiuni:

-prima fracțiune, care rezultă din destinderea apei încărcate cu CO_2 de la 28 la 50 2,4...3,4 at, ca expansie intermediară, conține 55% volum CO_2 și 45% volum gaze de proces

și se reintroduc în gazul convertit;

-a doua fracțiune, rezultată prin destinderea apei cu CO_2 de la 3,4 la 1,1 at și conține 90...95% CO_2 volume, se livrează ca producție marfă.

Revendicări

1. Procedeul de fabricare a metanolului din gaz natural, oxigen și vapori de apă, prin conversia catalitică a celor trei componente, în gaz convertit, urmată de comprimarea acestora și spălarea cu apă a excesului de CO_2 conținut, purificarea de oxizi de azot, hidrogen sulfurat, amoniac și oxigen, o nouă etapă de comprimare și în final, sinteza metanolului, **caracterizat prin aceea că**, la etapa de obținere a gazului convertit, se utilizează gazul natural, vapori de apă, de 3 at și oxigen de 95% volum, într-un raport volumetric de 1:1:0,6, reacționând la temperatura de 900°C , la presiunea de 1,6...1,7 at, pe un catalizator de nichel pe suport de caolin, când rezultă un gaz convertit, bogat în hidrogen și oxid de carbon, la care se adaugă gazele de tanc, rezultate de la sinteza metanolului, precum și fracția intermediară obținută de la spălarea cu apă a CO_2 din gazul convertit, formată din 55% volum CO_2 și restul gaze de proces, la presiunea de 2,4...3,4 at, în proporție volumetrică de 1...0,1, față de gazul convertit, amestecul astfel obținut se comprimă de la 1,02 la 28 at, apoi se reține excesul de bioxid de carbon din gaz, prin spălarea cu apă într-o coloană de absorbție umplută la partea superioară cu inele ceramice, iar la partea inferioară cu sei de polipropilenă, după care gazul convertit spălat de CO_2 se supune reducerii oxizilor de azot pe un catalizator de paladiu-ruteniu, la temperaturi cuprinse între 60...100 $^\circ\text{C}$ și presiunea de 26,5 at, apoi trece peste un strat de cărbune activ, la temperatura de 30...40 $^\circ\text{C}$ și presiunea de 26 at, unde se reține hidrogenul sulfurat, urmele de amoniac și oxigen, după care gazul trece la a doua treaptă de comprimare, unde se comprimă de la 26 at la 250...300 $^\circ\text{C}$, iar în final, la sinteza metanolului, care are loc la 325...390 $^\circ\text{C}$ și presiunea 250...300 at, pe un catalizator pe bază de Cr și Zn, într-un circuit închis de sinteză, cu recircularea componentelor nereacționate realizându-se concomitent cu sinteza și separarea metanolului, purificarea

gazului proaspăt și recirculat, de uleiul antrenat de la compresorul de recirculație, precum și a urmelor de hidrogen sulfurat și pentacarbonilul de fier, într-un filtru prevăzut cu un strat de pietriș de râu și cărbune activ, rezultând, în final metanol brut, gaze de tanc și de purje, care se recuperează integral.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, etapa finală de sinteză a metanolului se desfășoară în reactoare, cu corpurile interioare aferente, pentru sinteza amoniacului, în care se introduce catalizator specific sintezei metanolului, pe baza de Cr și Zn, dispus corespunzător pe fluxul de gaz care reacționează.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, purificarea gazului proaspăt și recirculat, la faza de sinteză a metanolului, se realizează printr-un sistem integral de separare, din care o parte pentru separarea inerțială, grosieră, a particulelor solide și a uleiului antrenat de gaz, iar cealaltă parte, pentru separarea fină a uleiului, hidrogenului și a pentacarbonilului de fier, prin trecerea gazului printr-un strat de pietriș de râu și cărbune activ, ambele sisteme de separare fiind dispuse într-un singur utilaj.

4. Procedeu conform revendicării 1,

caracterizat prin aceea că, la etapa de spălare cu apă a bioxidului de carbon din gazul convertit, excesul de bioxid de carbon se extrage din gazul convertit și se separă în două fracțiuni: o primă fracție conținând 55% în volume, bioxid de carbon și restul de componente ale gazului convertit, numită și expansie intermediară, obținută la 2,4...3,4 at, se recirculă în proces, amestecându-se cu gazul convertit după etapa de conversie, iar o altă fracție, la presiunea de 1,1 at, conținând CO_2 - 90...95%, se valorifică ca produs finit.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, gazele de purje de la sinteza metanolului se valorifică integral, fie prin utilizarea lor ca produs intermediar, pentru fabricarea amoniacului, fie prin spălarea lor de bioxidul de carbon, conținut, cu o soluție de hidroxid de sodiu de 15...20%, apoi spălarea oxidului de carbon, metan și argon cu azot lichid, obținându-se în final, hidrogen cu compoziția $\text{H}_2 = 90\%$ și $\text{N}_2 = 10\%$ volum, ca produs finit.

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, metanolul brut, rezultat din proces, se depozitează în tancul de producție, în care se dozează continuu o soluție de hidroxid de sodiu, de concentrație 15...20%, pentru neutralizarea acidității.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Barbu Mara**

Examinator: **ing. Pușcaș Corina**

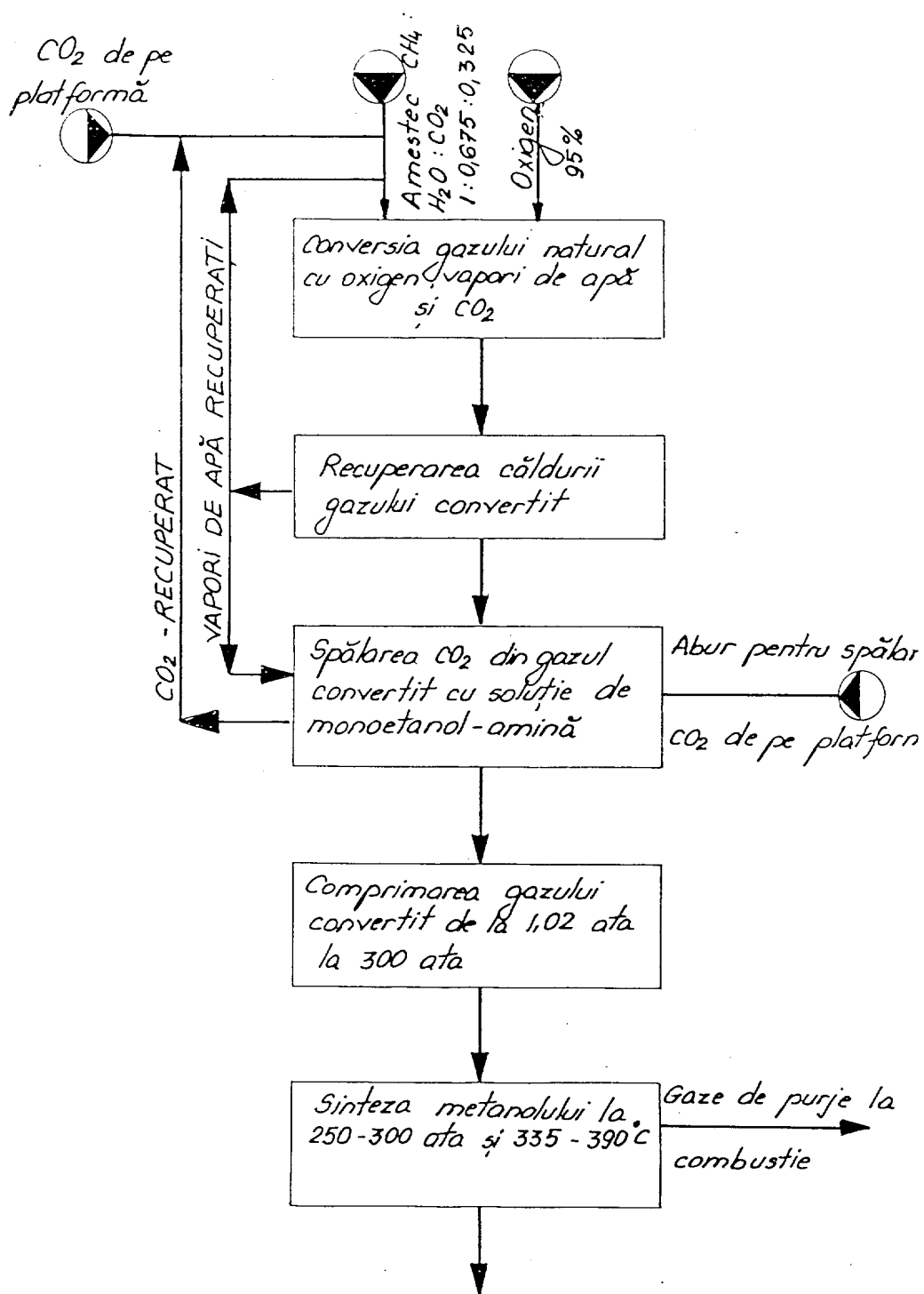


Fig.1

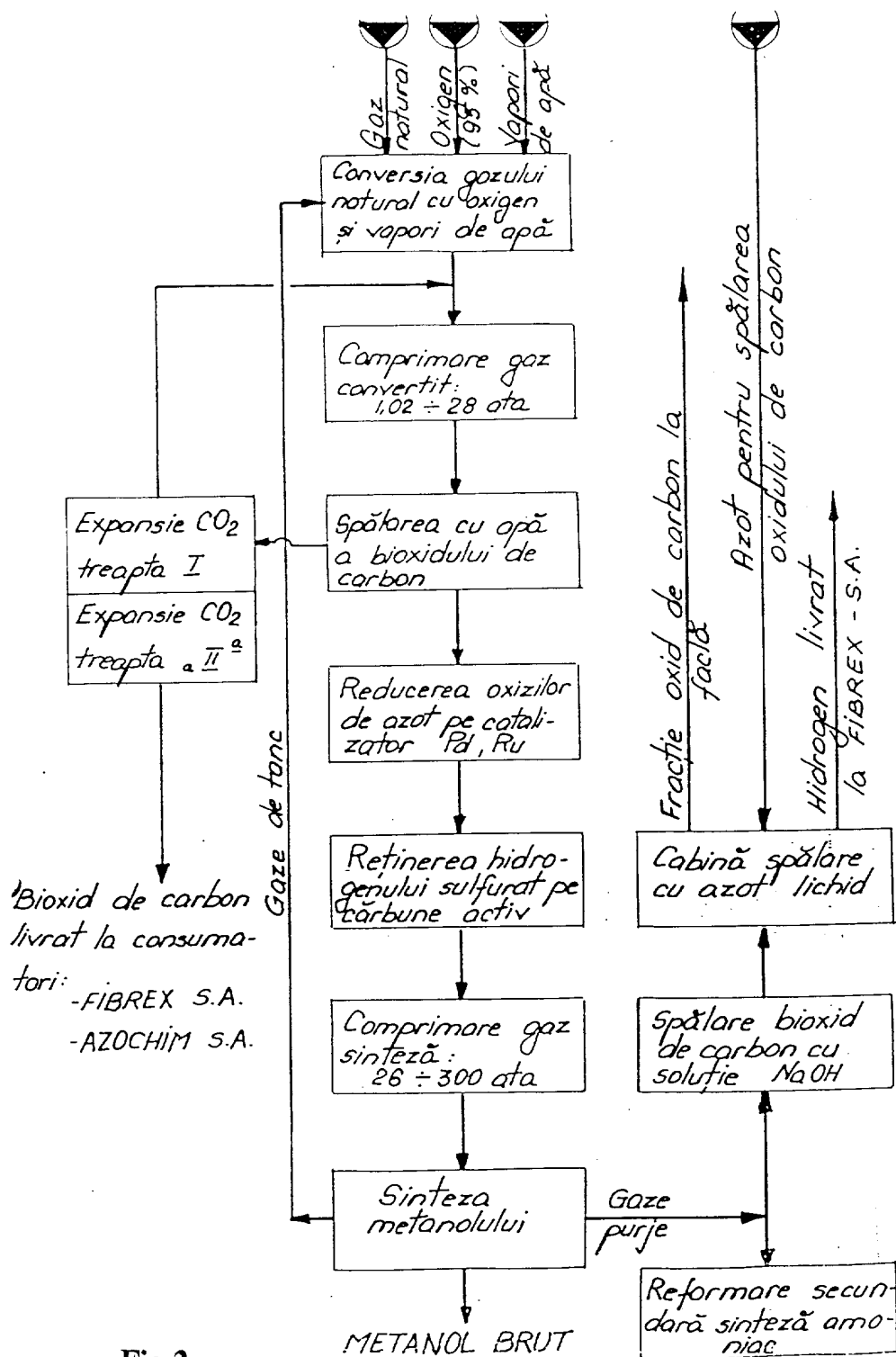


Fig.2