

URZĄD PATENTOWY



CO7c 1/06
Urząd Patentowy
Krajowa Politechnika

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33374

Kl. 12 o, 1/03

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij
(International Hydrocarbon Synthesis Company)
(Haga, Niderlandy)

Sposób wytwarzania węglowodorów z tlenku węgla i wodoru

Zgłoszono 28 kwietnia 1939 r.
Udzielono 11 grudnia 1947 r.
Pierwszeństwo: 27 maja 1938 r. (Niemcy).

Proponowano już przy wytwarzaniu z tlenku węgla i wodoru węglowodorów, mających więcej aniżeli jeden atom węgla w cząsteczce, odprowadzać ciepło, wywiązujące się podczas reakcji, w ten sposób, że pracowano w środowisku ciekłym. Do tego celu można z korzyścią stosować olej, zawierający znaczne ilości składników, które w warunkach temperatury i ciśnienia, panujących podczas reakcji, są gazami lub parami. Składnikami takimi są w szczególności składniki wrzące w granicach temperatur wrzenia benzyny lub nawet niżej, np. do 30° C lub 40° C. Oleje takie można otrzymywać w normalnym przebiegu samej reakcji.

Czynnik ciekły prowadzić można w tym samym kierunku co gazy do syntezy lub

w przeciwnym. Przy przeprowadzaniu sposobu na skalę przemysłową, a zwłaszcza gdy się stosuje olej zawierający składniki nisko wrzące, np. wytworzone w samej syntezie, postępowanie w przeciwnym przedstawia tę trudność, że znaczna ilość gorących gazów, płynąca poprzez czynnik, z łatwością odprowadza składniki nisko wrzące z komory reakcyjnej, tak że nie znajdują się one w pożądanym ilościach potrzebnych do przeprowadzenia reakcji. Reakcja postępuje o wiele wolniej w pozostałych wyżej wrzących frakcjach, tak że wydajność produktów żądanych na jednostkę objętości i czasu zostaje znacznie zmniejszona.

O ile prowadzi się czynnik ciekły w tym

samym kierunku co i gazy do syntezy, to składniki nisko wrzące zostają odprowadzone w ilościach znacznie mniejszych. W tym przypadku jednak utrzymywanie równej temperatury na całej długości komory reakcyjnej jest utrudnione, ponieważ z powodu reakcji egzotermicznej produkty stają się stale gorętsze podczas ich przechodzenia poprzez komorę i niżej wrzące składniki wyparowują przy końcu komory w niepożądanych znacznych ilościach, przy czym nie udaje się ich skroplić i zawrócić do komory reakcyjnej z powodu szybkiego przepływu gazów przez komorę.

Stwierdzono obecnie, że reakcję wymienioną można przeprowadzić w obecności czynnika ciekłego, szczególnie oleju, który zawiera znaczne ilości składników gazowych lub parujących w warunkach reakcji, w bardzo korzystny sposób, jeżeli przepuszczać czynnik ciekły najpierw na zewnątrz komory katalitycznej wzdłuż niej, przy czym czynnik pobiera ciepło wywiązujące się podczas reakcji w komorze katalitycznej, a następnie dopiero wprowadzać go do komory razem z gazami do reakcji. Lepiej jest, gdy czynnik ciekły przepuszcza się wzdłuż komory katalitycznej w przeciwnym kierunku przepływu gazów reagujących w tej komorze tak, aby czynnik ciekły świeżo wprowadzony stykał się z najgorętszą częścią komory katalitycznej i w ten sposób pomagał do utrzymania jednostajnej temperatury w komorze. W ten sposób unika się nadmiernego wzrostu temperatury przy końcu komory katalitycznej i wspomniana powyżej niekorzyść zbyt szybkiego parowania części czynnika ciekłego zostaje znacznie zmniejszona o ile nie całkowicie usunięta.

Katalizator w odpowiedniej postaci umieszcza się w jednej lub kilku oddzielnych komorach. Komory katalityczne mogą posiadać różne kształty, np. cylindryczny, lub pierścieniowy i są obmywane przez doprowadzany czynnik ciekły, przy czym czynnik ten ogrzewa się ciepłem reakcji zachodzącej

w komorze tak, że w chwili wejścia do komory posiada już mniej więcej temperaturę, w której zachodzi reakcja. Czynniki ciekłe lub część jego może jednakże być usunięty po wymianie cieplnej albo może być poddany dodatkowemu ogrzaniu przed wprowadzeniem do komór katalitycznych.

Najlepiej, gdy czynnikiem ciekłym jest produkt samej reakcji, mianowicie olej uzyskany z tlenku węgla i wodoru we wcześniejszym przebiegu reakcji.

Na rysunku przedstawiono schematycznie kilka urządzeń, w których można przeprowadzać sposób według wynalazku.

Na rysunku *K* oznacza komory katalityczne, *M* — przewody do prowadzenia czynnika ciekłego, w czasie którego zachodzi wymiana ciepła z zawartością komór, *N* — narządy służące do wprowadzania gazu do syntezy, a *O* — przewody do usuwania produktów reakcji z komory.

Fig. 1 i 1a przedstawiają odpowiednio w przekroju podłużnym i poprzecznym urządzenie, w którym komora katalityczna *K* została wykonana w postaci pojedynczego cylindra, przez który przepuszcza się gaz do syntezy, wprowadzany od dołu przez narząd *N*. Czynniki ciekłe doprowadza się przez przewód *L* i dalej przez przewód *M*, przy czym następuje wymiana cieplna z zawartością komory katalitycznej. Produkty reakcji wraz z olejem odprowadza się przez przewód *O*.

Fig. 2 i 2a przedstawiają urządzenie, w którym komora katalityczna *K* posiada kształt pierścieniowy. Czynniki ciekłe przepływa przewodem *M*, przechodzącym przez środek komory. Doprowadzanie gazu i usuwanie produktów odbywa się podobnie jak w urządzeniu według fig. 1 i 1a.

W urządzeniu według fig. 3 i 3a komora katalityczna składa się z kilku oddzielnych komór rurowych, wzdłuż których przepływa czynnik ciekły.

Fig. 4 przedstawia całkowite urządzenie do przeprowadzania sposobu według wynalazku.

Gaz do syntezy może być też zmieszany z czynnikiem ciekłym przed wprowadzeniem go do komory katalitycznej. W przypadku bezpośredniego wprowadzania gazu do komory, lepiej jest go uprzednio podgrzać w jakikolwiek sposób.

Warunki temperatury i ciśnienia jak również katalizatory stosuje się takie same, jak zwykle przy tego rodzaju reakcji, najlepiej jest jednakże pracować w temperaturach 170° C — 420° C i przy ciśnieniach większych od 2 atm, np. do 700 atm lub więcej. Ciśnienia nieco niższe od atmosferycznego lub czasem znacznie niższe można jednakże również stosować. Wzajemne stosunki ilościowe gazów wyjściowych można zmieniać w szerokich granicach, np. stosunek ilości tlenu węgla do ilości wodoru może wynosić od 4 : 1 do 1 : 4 (objętościowo). Gazy rozcieńczające, jak dwutlenek węgla, azot lub metan, mogą być również obecne. Czynnika ciekłego dodaje się zwykle w ilości od 0,5 do 5 części objętościowych na 100 części objętościowych gazów wyjściowych (mierzonych przy zwykłym ciśnieniu i w temperaturze pokojowej).

Jako produkty końcowe reakcji otrzymuje się głównie węglowodory ciekłe i nieco węglowodorów gazowych i stałych oraz produktów zawierających tlen. Ilości poszczególnych produktów (benzyny, oleju średniego, oleju smarowego, parafiny) wahają się zależnie od stosowanych warunków reakcji.

W przykładzie przytoczonym poniżej dano przebieg procesu sposobem według wynalazku w urządzeniu według fig. 4.

Przykład. W aparacie wysokoprężnym A o długości 5,8 m i o średnicy wewnętrznej 200 mm znajduje się komora katalityczna K w postaci rury o średnicy wewnętrznej 150 mm, otwartej u dna, przy czym jest ona tak umieszczona, że między nią a ścianą aparatu A powstaje pierścieniowy przewód M.

Gaz wyjściowy, podgrzany w podgrze-

waczu gazowym T do mniej więcej 240°C, doprowadza się pod ciśnieniem 120 atm poprzez narząd N do komory katalitycznej K. Czynnikiem ciekłym jest olej, będący produktem reakcji w tym samym urządzeniu. Pompuje się go przy pomocy pompy P z rozdzielacza B do podgrzewacza H, a po ogrzaniu w tymże do 260°C dalej przewodem L do przewodu pierścieniowego M, którym spływa on w dół aż do dna i dostaje się do komory katalitycznej K.

W ciągu jednej godziny doprowadza się do komory katalitycznej 83,3 m³ gazu, mającego skład następujący:

5,8%	CO ₂
0,7%	C _n H _{2n}
42,6%	CO
42,0%	H ₂
3,9%	C _n H _{2n}
5,0%	N ₂

oraz około 0,75 m³ oleju.

Na całej długości komory katalitycznej udaje się utrzymać stosunkowo łatwo jednakową temperaturę, wynoszącą od 275°C do 285°C. Temperatura ta może być utrzymana przez odpowiednie rugulowanie ilości przepływającego oleju i stopnia podgrzania gazów i oleju. Komora katalityczna K jest wypełniona kształtkami katalizatora o średnicy 8 — 10 mm, otrzymanego przez stopnienie lub nadtopnienie żelaza sproszkowanego z małymi dodatkami tlenu tytanu, tlenu manganu i wodorotlenku potasu w strumieniu tlenu i następnie traktowanie przez 48 godzin wodorem w 650°C.

Przy jednym przejściu poprzez komorę katalityczną około 56% wprowadzonych tlenu węgla i wodoru wchodzi w reakcję.

Olej przepływający, pozostały gaz i utworzone produkty opuszczają komorę katalityczną przewodem O, przechodzą przez chłodnicę S i wpływają do rozdzielacza B, mając temperaturę od 70°C do 80° C. Większą część utworzonej wody oddziela się od

oleju w rozdzielaczu B. Olej otrzymany wrze następująco:

do 150°C — 24,0%	objętościowych
150°C—300°C — 48,0%	„
powyżej 300°C — 28,0%	„

Wodę (która zawiera rozpuszczone małe ilości utworzonych związków zawierających tlen, jak alkohol metylowy, etylowy i wyższe alkohole) i część oleju odprowadza się przewodem D. Olej pozostały powraca do obiegu i jest pobierany przez pompę P przewodem E.

Gazy nie skroplone w chłodnicy S przechodzą przez inną chłodnicę R, w której skraplają się dalsze ilości benzyny lekkiej. Benzynę tę zbiera się w rozdzielaczu C i usuwa następnie przewodem F. Gazy nieskroplone uchodzą przewodem G i zostają przeprowadzone przez płuczki olejowe w których oddziela się od nich resztki benzyny niskowrzącej. Gaz końcowy, otrzymywany w ilości 49,2 m³ na godzinę, ma skład następujący:

19,2%	CO ₂
2,6%	C _n H _{2n}
32,4%	CO
30,5%	H ₂
7,3%	C _n H _{2n+2}
8,0%	N ₂

Gaz ten zostaje wprowadzony ponownie do komory katalitycznej po oddzieleniu dwutlenku węgla i metanu i dodaniu świeżego tlenku węgla i wodoru.

Uzyskane wydajności na godzinę są następujące:

3,9 kilogramów	benzyny i oleju
0,9	„ parafiny
0,3	„ alkoholi
1,2	„ węglowodorów mających więcej aniżeli jeden atom węgla w cząsteczce i wrzających poniżej granic wrzenia benzyny, takich jak propan, butan, ety-

len, propylen i butylen.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania węglowodorów z tlenku węgla i wodoru drogą przeróbki katalitycznej w obecności czynnika ciekłego, znamienny tym, że czynnik ciekły prowadzi się początkowo wzdłuż komory katalitycznej po jej zewnętrznej powierzchni, ogrzanej ciepłem reakcji przebiegającej w komorze, a następnie przez komorę katalityczną razem z gazami biorącymi udział w reakcji.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że czynnik ciekły prowadzi się wzdłuż komory katalitycznej w przeciwnym kierunku do gazów biorących udział w reakcji, przepływających przez tę komorę katalityczną.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tym, że jako czynnik ciekły stosuje się olej, zawierający znaczne ilości składników, które są gazami lub parami w warunkach ciśnienia i temperatury panujących podczas przebiegu reakcji.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako czynnik ciekły stosuje się produkt otrzymany we wcześniejszym przebiegu reakcji.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że stosuje się temperatury 200°C — 420°C.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że stosuje się ciśnienia 2 — 300 atm.
7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że stosuje się gazy do syntezy, w których stosunek objętościowy tlenku węgla do wodoru wynosi od 2 : 1 do 1 : 3.

N. V. Internationale Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij (International Hydrocarbon Synthesis Company)

Zastępca: mgr Andrzej Au
rzecznik patentowy

FIG. 1

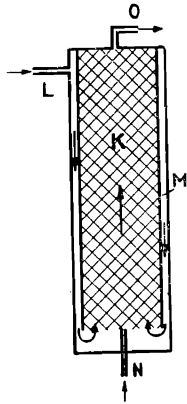


FIG. 2

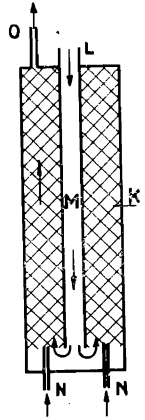


FIG. 3

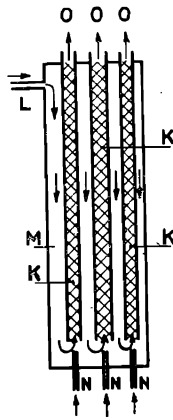


FIG 1a

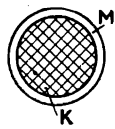


FIG 2a

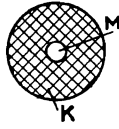


FIG. 3a

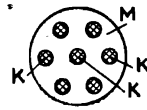


FIG. 4

