



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1442513** **A1**

(5D) 4 C 07 C 29/15, 31/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ВНЕШНЕЭКОНОМИЧЕСКИЕ
СВЯЗИ
ПАТЕНТНО-ИНФОРМАЦИОННОЕ
УПРАВЛЕНИЕ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4092943/31-04

(22) 24.07.86

(46) 07.12.88. Бюл. № 45

(71) Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева

(72) А.Я.Розовский, Г.И.Лин, С.М.Локтев и В.П.Мочалин

(53) 547.261.07 (088.8)

(56) Розовский А.Я. Новые данные о механизме каталитических реакций с участием окислов углерода. - Кинетика и катализ. Т. 21, 1980, вып. I, с. 97.

Патент Великобритании № 1159035, кл. С 2 С, опублик. 1969.

Патент Великобритании № 1259945, кл. С 2 С, опублик. 1972.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА

(57) Изобретение касается производства низших спиртов, в частности получения метанола - продукта основного органического синтеза. Процесс ве-

дут контактированием смеси оксидов углерода и водорода с медьсодержащим катализатором при нагревании и давлении с интенсивным удалением воды потоком газовой смеси и/или ее химическим превращением при контактировании с катализатором газовой смеси. В последней поддерживается соотношение $\text{CO} : \text{CO}_2 = (0,03-40):1$ и содержание CO_2 0,3-25 об.%, соотношение $\text{H}_2 : (\text{CO} + \text{CO}_2) = (1-24) : 1$, пропускается она с объемной скоростью 3600-1400000 ч⁻¹. При этом целесообразно использовать скорость газовой смеси и соотношение в ней $\text{CO} : \text{CO}_2$, равные: а) 3600-1400000 ч⁻¹ и (3-40):1; б) 60000-1400000 ч⁻¹ и (0,03-40):1; в) 3600-60000 ч⁻¹ и (0,03-3):1. Эти условия повышают удельную производительность катализатора с 0,4 до 1-1,7 т/м³ч при пониженном содержании водорода в реакционной смеси. 3 з.п. ф-лы, 1 табл.

(19) **SU** (11) **1442513** **A1**

Изобретение относится к алифатическим спиртам, а именно к способу получения метанола, который находит широкое применение в технологии основного органического синтеза.

Цель изобретения — повышение удельной производительности катализатора контактированием смеси оксидов углерода и водорода с медьсодержащим катализатором при повышенных температуре и давлении при интенсивном удалении воды из реакционной зоны потоком газовой смеси и/или путем ее химического превращения при соотношении $\text{CO} : \text{CO}_2$ в газовой смеси, равном $(0,03-40):1$, содержании CO_2 0,3-25 об.%, соотношении $\text{H}_2 : (\text{CO} + \text{CO}_2)$, равном $(1-24):1$ и объемной скорости подачи смеси 3600-1400000 ч⁻¹.

При соотношении $\text{CO} : \text{CO}_2$ в газовой смеси $(3-40):1$ объемная скорость подачи составляет 3600-1400000 ч⁻¹. При объемной скорости подачи 60000-1400000 ч⁻¹ соотношение $\text{CO} : \text{CO}_2$ в газовой смеси составляет $(0,03-40):1$.

При соотношении $\text{CO} : \text{CO}_2$, равном $(0,03-3):1$, объемная скорость подачи газовой смеси составляет 3600-60000 ч⁻¹.

Пример 1. Навеску медьсодержащего катализатора с размером зерен 2-3 мм загружают в реактор установки высокого давления. В реактор закачивают азот до давления 40 атм, включают циркуляционный насос, нагревают до 90°C, добавляют 3 об.% водорода и после выдержки в течение 15 мин нагревают до 105°C в течение 1 ч, выдерживают при этой температуре 1 ч, добавляют 3 об.% водорода и после 15-минутной выдержки нагревают до 115°C в течение 1 ч, выдерживают при 115°C 1 ч, добавляют 3 об.% водорода, после 15-минутной выдержки нагревают до 125°C в течение 1 ч, выдерживают при этой температуре 1 ч.

Для осуществления каталитического синтеза метанола в реактор подают синтез-газ, постепенно заменяющий азот, устанавливают заданное давление и скорость газовой смеси и нагревают реактор до температуры опыта со скоростью 20°C/ч. Устанавливают поток газа, отдуваемого из циркуляционной системы. Состав входящего и выходящего газа и метанола-сырца определяют хроматографически. Съем метанола проводят каждые 4 ч, причем

в период испытаний его значение не изменяется.

В примере 1 загружают 3 г медьцинкалюминиевого катализатора. Метанол получают при 240°C, 50 атм и объемной скорости 200000 ч⁻¹. Состав газа, контактируемого с катализатором об.%: CO_2 5,9; CO 6,5; H_2 81,1; N_2 6,5. Съем метанола за 4 ч 12 г, что соответствует производительности 1 т/т.ч. Для пересчета производительности единицы объема катализатора (в т/м³) используют значение насыпной плотности катализатора 1,3 т/м³. Найденная производительность единицы объема катализатора составляет 1,3 т/м³.ч.

В примерах 2-18 варьируют температуру, давление, состав газовой смеси, контактируемой с катализатором, и объемную скорость, которую изменяют путем изменения потока газовой смеси на входе в реактор (от 10 до 1000 л/ч) и навески катализатора (от 0,5 до 40 г). Данные осуществления способа по примерам приведены в таблице. Объемные скорости пересчитаны к нормальным условиям.

Как видно из таблицы, при соблюдении предлагаемых интервалов значений параметров производительность единицы объема катализатора достигает 1 т/м³ и более для различных медьсодержащих катализаторов. Снижение концентрации CO_2 ниже 0,3 об.% (до 0,2 об.%, пример 8) приводит к резкому снижению производительности до уровня известного (0,4 т/м³.ч). Удовлетворительные значения производительности сохраняются и при низких содержаниях водорода в смеси ($\text{H}_2/\text{CO} + \text{CO}_2 = 1$, пример 6). Производительность практически не изменяется при изменении размеров зерен катализатора (пример 15). Высокие значения производительности получают также при использовании рассчитываемых сочетаний объемной скорости и соотношения CO/CO_2 при значениях параметров: объемная скорость менее 60000 ч⁻¹ и CO/CO_2 менее 3 (пример 14).

Предлагаемый способ позволяет повысить удельную производительность катализатора до 1,0-1,7 т/м³.ч (против 0,4 т/м³.ч), позволяет вести высокопроизводительный процесс при пониженном содержании водорода в реакционной смеси.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения метанола контактированием смеси оксидов углерода и водорода с медьсодержащим катализатором при повышенных температуре и давлении, отличающийся тем, что, с целью повышения удельной производительности катализатора, процесс ведут при интенсивном удалении воды из реакционной зоны потоком газовой смеси и/или путем ее химического превращения контактированием с катализатором газовой смеси с соотношением $\text{CO} : \text{CO}_2$ (равным $(0,03-40):1$, при содержании CO_2 $0,3-25$ об.%, соотношении $\text{H}_2 : (\text{CO}-\text{CO}_2)$, равном $1-24:1$

и объемной скорости подачи смеси $3600-1400000 \text{ ч}^{-1}$.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что соотношение $\text{CO}:\text{CO}_2$ в газовой смеси составляет $(3-40):1$ при объемной скорости подачи $3600-1400000 \text{ ч}^{-1}$.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что соотношение $\text{CO}:\text{CO}_2$ в газовой смеси составляет $(0,03-40):1$ при объемной скорости подачи $60000-1400000 \text{ ч}^{-1}$.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что соотношение $\text{CO}:\text{CO}_2$ в газовой смеси составляет $(0,03-3):1$ при объемной скорости подачи $3600-60000 \text{ ч}^{-1}$.

Пример	Температура, °C	Объемная скорость, ч^{-1}	Давление, атм	Состав газовой смеси, об. %				CO/CO_2	$\frac{\text{H}_2}{\text{CO}/\text{CO}_2}$	Производительность	
				CO_2	CO	H_2	N_2			т/т.ч	т/м ³ ч
1	240	200000	51	5,9	6,5	81,1	6,5	1,1	6,5	1,0	1,3
2	240	1400000	50	16,4	0,5	50,6	32,5	0,03	3,0	0,8	1,0
3	240	12000	51	0,5	19,5	73,0	7,0	40	3,7	1,3	1,7
4	240	12000	50	5,3	16,0	71,2	7,5	3	3,3	1,1	1,4
5	240	60000	51	10,0	7,3	72,7	10,0	0,7	4,2	1,0	1,3
6	240	180000	51	2,0	44,0	44,0	10,0	22	1,0	1,0	1,3
7	240	12000	51	0,3	3,6	93,4	2,7	12	24	0,6	0,8
8	240	50000	51	0,2	8,0	74,4	17,4	40	9	0,4	0,5
9	240	140000	51	3,4	2,0	89,4	5,2	0,6	16	1,5	2,0
10	240	210000	51	1,0	3,6	83,8	11,6	3,6	18	1,3	1,7
11	240	280000	81	7,7	10,8	72,1	9,4	1,4	4	1,3	1,7
12	240	62000	51	3,3	9,2	83,7	3,8	2,8	6,7	0,8	1,0
13	240	3600	51	2,0	22,0	66,0	10,0	11	2,8	0,9	1,2
14	240	36000	51	4,0	9,6	76,4	10,0	2,4	5,6	1,0	1,3
15	240	12000	51	5,7	20,0	71,8	2,5	3,5	2,8	1,3	1,7
16	240-270	8300	50	15,3	9,3	69,7	5,7	0,6	2,8	-	0,4
17	240	8300	50	15,3	9,3	69,7	5,7	0,6	2,8	0,4	0,5
18	240	70000	53	25,0	1,4	70,0	3,6	0,056	2,65	0,8	1,0

Примечание. В примерах 1-11, 13, 14 и 18 применяют медьникель-хромовый катализатор. В примере 12 - медьникромохромовый катализатор, в примере 15 - размер зерен катализатора $5 \times 5 \text{ мм}$, в примерах 17 и 18 - в условиях известного способа.