

URZĄD PATENTOWY



C07c 1/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33403

Kl. 12 o, 1/03

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

Sposób otrzymywania węglowodorów z tlenku węgla i wodoru

Zgłoszono 9 maja 1939 r.

Udzielono 27 stycznia 1948 r.

Pierwszeństwo: 2 czerwca 1938 r. (Niemcy).

Proponowano już przeprowadzać katalityczną przemianę tlenku węgla i wodoru w węglowodory, mające więcej aniżeli jeden atom węgla w cząsteczce, w obecności cieczy, szczególnie oleju uzyskanego z przeróbki pewnej ilości tych samych materiałów wyjściowych uprzednio traktowanych w tych samych lub podobnych warunkach. Olej taki zawiera znaczną ilość składników które w warunkach temperatury i ciśnienia stosowanych podczas reakcji są gazami lub parami. Olej może przepływać przez komorę reakcyjną w tym samym kierunku, co gazy przeznaczone do syntezy, lub w przeciwnym kierunku. Jednakże, gdy przemianę przeprowadza się w skali przemysłowej i sto-

suje się olej, zawierający składniki o niskiej temperaturze wrzenia, jako ciecz przepływającą obiegowo w przeciwnym kierunku znaczne ilości gorących gazów przepływających przez komorę reakcyjną porywają ze sobą wymienione składniki oleju, tak iż podczas przemiany nie znajdują się one w żądanych stężeniach. W rezultacie przemiana postępuje znacznie wolniej, a wydajność produktów pochodzących z przemiany na jednostkę objętości i czasu znacznie się zmniejsza, gdyż w cieczy pozostają tylko wyżej wrzące frakcje.

Jeżeli ciecz przepływa w tym samym kierunku co gazy poddawane reakcji, to wspomniane porywanie z cieczy składników

niskowrzących przez gorące gazy zachodzi w znacznie mniejszym stopniu. Wówczas jednak utrzymywanie jednakowej temperatury na całej długości komory reakcyjnej jest utrudnione z powodu egzotermicznej reakcji. Produkty stają się coraz gorętsze podczas ich przechodzenia przez przestrzeń katalityczną i po przejściu do końca komory reakcyjnej składniki niżej wrzące wyparowują w niepożądanym stopniu, przy czym trudno jest skroplić je i zawrócić ponownie do komory reakcyjnej z powodu dużej szybkości strumienia gazu przepływającego przez komorę.

Obecnie stwierdzono, że wspomniana reakcja w obecności czynnika ciekłego w szczególności oleju zawierającego znaczną ilość składników, które w warunkach reakcji są gazami lub parami, może być przeprowadzona ze znaczną korzyścią przez wprowadzanie cieczy w różnych miejscach komory reakcyjnej poprzez oddzielne przewody.

Ciecz wprowadza się do komory reakcyjnej w określonych ilościach i w odpowiednich temperaturach.

Dopływ cieczy do różnych miejsc komory może być uskuteczniiony w najrozmaitszy sposób, np. ciecz obiegająca może w całości przechodzić przez komorę reakcyjną, a ciecz świeża może być doprowadzona w jednym lub kilku miejscach, lub też ciecz obiegowa może być podzielona na kilka części i wprowadzona do komory reakcyjnej w różnych miejscach, przy czym ciecz świeża może być również dodawana w jednym lub więcej miejscach.

Przy tym sposobie postępowania gazy do syntezy przepuszczać można albo w tym samym kierunku co ciecz, albo w przeciwnym kierunku. Sposób według wynalazku umożliwia, mimo wywiązywania się dużych ilości ciepła, utrzymywanie praktycznie biorąc równej temperatury na całej długości komory reakcyjnej. W ten sposób otrzymuje się znaczną wydajność na jednostkę czasu i objętości, szczególnie przy postępowaniu

stosującym wysokie ciśnienia, i to bez zachodzenia reakcji ubocznych, np. tworzenia się metanu, osadzania się węgla, powodowanych wzrostem temperatury.

Przemianę przeprowadzać można w warunkach temperatury i ciśnienia zwykle stosowanych, najlepiej w temperaturach 200°—420° C i pod ciśnieniem zwykłym lub zwiększonym, najkorzystniej od 10 do 700 atm. Stosunki ilościowe gazów wyjściowych mogą się wahać w szerokich granicach. Stosunek objętościowy tlenu węgla do wodoru waha się zwykle od 4 : 1 do 1 : 4. Gazy rozcieńczające, np. dwutlenek węgla, azot lub metan mogą również znajdować się w mieszaninie gazów. Cieczy dodaje się zwykle w ilości od 0,2 do 5 części objętościowych na 100 części objętościowych gazu wyjściowego (mierzonych pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze pokojowej).

Jako produkty reakcji otrzymuje się głównie węglowodory ciekłe. Ilość poszczególnych produktów (benzyny, oleju średniego, oleju smarowego, parafiny) w całkowitej ilości uzyskanego produktu, wahają się zależnie od stosowanych warunków reakcji.

W sposobie według wynalazku stosuje się zwykle katalizatory stałe.

Na rysunku fig. 1 i fig. 2 przedstawiają schematycznie urządzenia do przeprowadzania sposobu według wynalazku.

Według fig. 1, ciecz obiegająca, tłoczona przez pompę obiegową *f*, przechodzi poprzez wymiennicę ciepła *b* i podgrzewacz *i* do komory reakcyjnej *a*. Gaz do syntezy wprowadza się przewodem *g*. Ciecz wraz z produktem reakcji opuszcza komorę *a* przewodem *k* i przechodzi przez wymiennicę ciepła *b* do chłodnicy *c*, a potem do rozdzielacza *d*, w którym oddziela się składniki ciekłe od gazów. Świeżą ciecz wprowadza się przewodami *h* w różnych miejscach komory reakcyjnej. Część cieczy z rozdzielacza *d*, która nie powraca do reakcji, zostaje odprowadzona wraz z wodą przewodem *l*.

Na fig. 2 komora reakcyjna *K* jest rurą, wytrzymałą na wysokie ciśnienia, o średnicy wewnętrznej 150 mm i o wysokości 5,8 m, wypełnioną katalizatorem w postaci bryłek o średnicy 8—12 mm. Katalizator sporządza się przez stopienie lub nadtopienie w strumieniu tlenu żelaza sproszkowanego z małymi dodatkami tlenku tytanu, tlenku manganowego i wodorotlenku potasu i następnie traktowanie wodorem w temperaturze 650° C. Do komory reakcyjnej *K* wprowadza się przewodem *G* 87 m³ gazu na godzinę o składzie następującym:

6,0% — CO₂
 0,4% — C_nH_{2n}
 44,8% — CO
 40,0% — H₂
 4,4% — C_nH_{2n+2}
 4,4% — N₂

W tym samym czasie co i gazy wprowadza się przewodem *H* około 0,6 m³ oleju, który podgrzano do temperatury około 290° C w podgrzewaczu *W*. Olej i gaz przepływają przez komorę *K* w tym samym kierunku i opuszczają ją razem przewodem *E* płynąc w przeciwnym kierunku do chłodniejszego oleju obiegowego. Następnie przechodzą one przez wymiennicę ciepła *A* i chłodnicę *D*, w której zostają ochłodzone do temperatury około 70°—80° C. W rozdzielaczu *S* olej skroplony wraz z większą częścią wody, zawierającej alkohol utworzony podczas reakcji, zostaje oddzielony od gazu. Nadmiar oleju i wody odprowadza się przewodem *B*, podczas gdy olej pozostały powraca ponownie do obiegu jako ciecz obiegową i jest tłoczony przez pompę obiegową *P* poprzez wymiennicę ciepła *A* i podgrzewacz oleju *W*.

Ciecz obiegową składa się z następujących frakcji:

18%	objętość. wrzących do 150°C	
21%	" "	150°C — 200°C
33%	" "	200°C — 300°C
28%	" "	powyżej 300°C

Gdy po rozpoczęciu reakcji, temperatura w górnej części komory *K* wzrasta powyżej temperatury 295° — 300° C, część oleju obiegowego odprowadza się przewodem *V* bez podgrzewacza i prowadzi go przewodem *R*, który przechodzi poprzez górną część komory reakcyjnej *K* do głębokości 1,5 m w dół wspomnianej komory, gdzie posiada wylot. Przy dodatkowym doprowadzaniu oleju utrzymywać można w komorze reakcyjnej równomierną temperaturę 280° — 300° C.

Mieszanina gazu końcowego i par benzyny, opuszczających rozdzielacz *S*, zostaje dalej chłodzona, przy czym wydziela się w stanie ciekłym znaczna ilość węglowodorów wrzących w granicach temperatur wrzenia benzyny. Pozostały gaz końcowy otrzymywany w ilości 50 m³ na godzinę ma skład następujący:

33,4% — CO₂
 3,0% — C_nH_{2n}
 21,0% — CO
 21,8% — H₂
 13,0% — C_nH_{2n+2}
 7,8% — N₂

Przepuszczając ten gaz ponad węglem aktywowanym uzyskuje się dalsze ilości benzyny lekkiej i „gazolu” (produkt składający się zasadniczo z węglowodorów zawierających 3—4 atomów węgla w cząsteczce oraz w małych ilościach z węglowodorów zawierających 5 atomów węgla w cząsteczce). Pozostały gaz, po usunięciu dwutlenku węgla i, o ile jest to pożądane, po dopełnieniu świeżym gazem, wprowadzić można dalej w reakcję w drugim urządzeniu lub skierować ponownie do tej samej komory reakcyjnej.

Produkty wytwarzane z wydajnością 8,2 kg na godzinę składają się z:

25,0% wagowych gazolu
 69,0% wagowych benzyny, oleju
 i węglowodorów stałych
 6,0% wagowych alkoholi.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania węglowodorów z tlenku węgla i wodoru za pomocą katalitycznej przemiany w obecności cieczy, znamienny tym, że ciecz wprowadza się do komory reakcyjnej w kilku miejscach.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako ciecz stosuje się olej, otrzymany poprzednio w takim samym procesie.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się olej, zawierający znaczną ilość składników, które w warunkach reakcji są gazami lub parami.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że ciecz przeprowadza się przez komorę reakcyjną w tym samym kierunku co gaz poddawany reakcji lub w przeciwnym.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że do syntezy stosuje się gazy, w których stosunek objętościowy tlenku węgla do wodoru waha się od 4 : 1 do 1 : 4, najkorzystniej od 2 : 1 do 1 : 2.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się w temperaturach 200° — 420° C.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się pod ciśnieniami 10 — 700 atm.
8. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tym, że reakcję przeprowadza się pod ciśnieniem zwykłym.

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

Zastępca: Mgr. Andrzej Au
rzecznik patentowy

FIG. 1

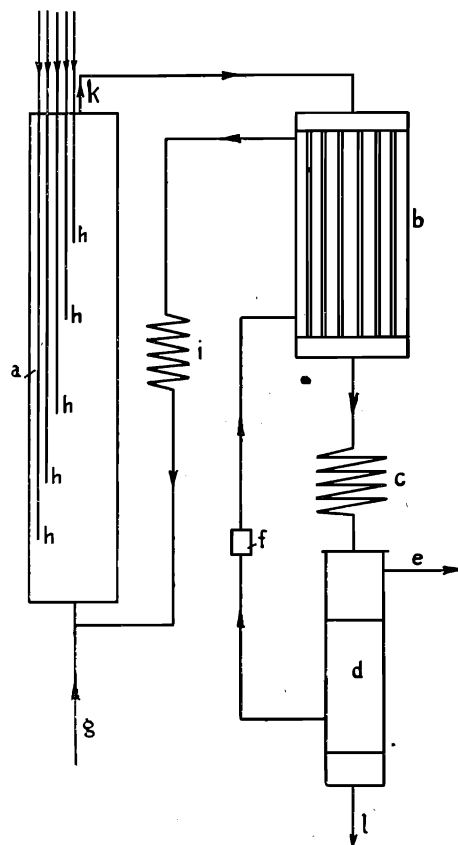


FIG 2

