

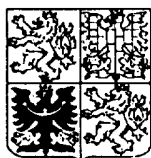
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

280 489

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **722-91**

(22) Přihlášeno: 19. 03. 91

(30) Právo přednosti:
19. 03. 90 DK 90/0710

(40) Zveřejněno: 15. 10. 91

(47) Uděleno: 07. 12. 95

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17. 01. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 07 C 29/151

(73) Majitel patentu:
HALDOR TOPSOE A/S, Lyngby, DK;

(72) Původce vynálezu:
Topsoe Haldor Frederik Axel, Vedbaek, DK;
Hansen John Bogild, Helsingor, DK;

(54) Název vynálezu:
Způsob přípravy metanolu

(57) Anotace:
Způsob přípravy methanolu reakcí syntézního plynu, obsahujícího vodík a oxidy uhlíku, t.zn. oxid uhelnatý CO a/nebo oxid uhličitý CO₂, na pevném loži katalyzátoru pro syntézu methanolu, například katalyzátoru na bázi oxidů zinku a mědi, při kterém syntézní plyn reaguje za reakčních podmínek, zahrnujících výstupní teplotu z katalytického lože v rozmezí od 170 do 240 °C a tlak v rozmezí od 5 do 20 MPa, za současně kondenzace methanolu na katalyzátoru. Zkondenzovaný methanol je možno částečně recyklovat.

CZ 280 489 B6

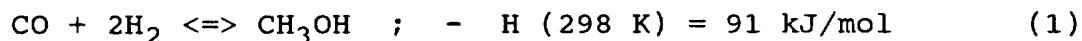
Způsob přípravy methanolu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy methanolu reakcí syntézního plynu, který obsahuje vodík a oxidy uhlíku, to znamená oxid uhelnatý a oxid uhličitý CO a CO₂, v přítomnosti katalyzátoru pro syntézu methanolu.

Dosavadní stav techniky

Pokud se týče dosavadního stavu techniky, potom je možno uvést, že průmyslová výroba methanolu je založena na silně exotermické rovnovážné reakci:



přičemž tato reakce je termodynamicky méně příznivá pro tvorbu methanolu, takže z výše uvedeného je patrné, že k tomu, aby bylo dosaženo přijatelných reakčních výtěžků, vede jediná možná cesta, a sice použití selektivních katalyzátorů, které promotují průběh žádané reakce a které inhibují průběh nežádoucích vedlejších reakcí. V současné době se pro průmyslovou výrobu methanolu používá pouze katalyzátorů na bázi oxidu měďnatého, oxidu zinečnatého a oxidu hlinitého, čili katalyzátorů CuO/ZnO/Al₂O₃.

Při běžně prováděných postupech výroby methanolu podle dosavadního stavu techniky se syntézní plyn, obsahující vodík a uvedené oxidy uhlíku, tzn. oxid uhelnatý a oxid uhličitý, obvykle získává parním reformováním nebo autotermálním reformováním uhlovodíkového nástřikového materiálu, což se provádí v zařízení na výrobu methanolu, v jeho prvním stupni. Takto získané reformované plyny se chladí a jejich složení se upravuje na složení syntézního plynu pro výrobu methanolu, to znamená na poměr vodíku k oxidu uhelnatému, který se obvykle pohybuje v hodnotách asi H₂ : CO = 2,25 : 1. Takto získaný syntézní plyn se přehřívá a stlačí na takovou teplotu a tlak, při kterém tento plyn reaguje v následně zařazeném konvertoru na výrobu methanolu. Tyto konvertory na výrobu methanolu podle dosavadního stavu techniky sestávají z tlakové nádoby, ve které je vytvořeno katalytické lože pro přípravu methanolu, z jednotky pro rychlé ochlazování plynu a dále z případně použitých tepelných výměníků k přehřívání syntézního plynu a ke kontrolování teploty probíhající reakce. Tento plyn se přivádí do katalytického lože v obvyklém provedení při teplotě asi v rozmezí od 200 °C do asi 300 °C a při standardní prostorové rychlosti asi 8 000 Nm³/h. Ze surového plynu, odváděného z konvertoru na výrobu methanolu, potom vykondenzuje methanol a nezreagované plyny se recyklují do vstupní části uvedeného reaktoru na výrobu methanolu.

Podle dosavadního stavu techniky bylo navrženo mnoho alternativních postupů pro konverzi syntézního plynu na methanol, jejichž cílem bylo zlepšit reakční podmínky, používané při této konverzi, včetně navržení různých typů katalytických prostředků

a inertních ředidel, používaných pro ponořování katalyzátorů do těchto ředidel a pro chlazení těchto katalyzátorů (viz například patent Spojených států amerických č. 4 529 738, DOS patent 3 522 302 a norská patentová přihláška č. 84.4675).

Ovšem hlavní oblast zlepšení účinnosti syntézy methanolu spočívá v překonání omezení, týkajících se rovnovážného stavu, přičemž toto omezení, vyplývající z rovnovážného stavu, je možno překonat oddělováním reakčních složek a produkovaného methanolu současně s tím, jak se tento methanol tvoří v katalytickém loži.

Tento postup oddělování reakčních složek a methanolu *in situ* je popisován v patentu Spojených států amerických č. 4 731 387. Podle tohoto postupu se produkovaný methanol v reaktoru se zkrápěnou vrstvou, pracující ve fázi plyn-pevná látka, odstraňuje v katalytickém loži adsorpcí na amorfním krakovacím katalyzátoru s nízkým obsahem aluminy (oxidu hlinitého), který se přivádí do tohoto reaktoru ze zásobníku, umístěného nahoře na uvedeném reaktoru a systém pracuje vsázkovým způsobem. Tento adsorbent se vede přes uvedené pevné lože běžně používaného syntézního katalyzátoru pro výrobu methanolu podle dosavadního stavu techniky na bázi mědi, oxidu zinečnatého a oxidu hlinitého, tzn. $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$, přičemž se odstraňuje methanol, vytvořený v tomto katalytickém loži a tím se odděluje od nezreagovaného syntézního plynu. Tento adsorpční prostředek se potom odvádí z reaktoru do chladicího zařízení pro tento adsorpční prostředek a do nádoby, umístěné ve spodní části tohoto zařízení, přičemž potom se z tohoto adsorpčního prostředku odstraní methanol. Podle popisné části tohoto patentu Spojených států amerických č. 4 731 387 se z uvedeného katalytického lože adsorpcí odstraní v podstatě veškerý methanol, vytvořený v katalytickém loži, přičemž se při tomto postupu dosahuje výtěžku methanolu téměř 100 %.

Nevýhody tohoto reaktoru se zkrápěnou vrstvou spočívají v provozních obtížích, objevujících se v systému s cirkulací pevného materiálu, což se projevuje v nutnosti používat velkých zásobních nádob pro použitý adsorpční prostředek, které pracují vsázkovým způsobem, a dále ve zpětném získávání spotřebované energie, vázané v adsorbovaném methanolu z použitého adsorbentu.

Podstata vynálezu

Podle uvedeného vynálezu bylo zcela neočekávaně zjištěno, že výše uvedené nedostatky je možno překonat tak, že se tento postup výroby methanolu provádí za takových reakčních podmínek, kdy se tvoří kapalný methanol *in situ* na katalyzátoru pro syntézu methanolu během provádění syntézního postupu.

Podstata způsobu přípravy methanolu reakcí syntézního plynu, obsahujícího vodík a oxidy uhlíku, tzn. oxid uhelnatý CO a/nebo oxid uhličitý CO_2 , na pevném loži katalyzátoru pro syntézu methanolu, například katalyzátoru na bázi oxidů zinku a mědi, spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že syntézní plyn reaguje za reakčních podmínek, zahrnujících výstupní teplotu z katalytického lože v rozmezí od 170 do 240 °C a tlak v rozmezí od 5 do 20 MPa, za současné kondenzace methanolu na katalyzátoru.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu reakční podmínky zahrnují výstupní teplotu z katalytického lože v rozmezí od 180 do 220 °C a tlak v rozmezí od 7 do 13 MPa. Nejvýhodnější reakční jsou podmínky, zahrnující výstupní teplotu z katalytického lože v rozmezí od 190 do 210 °C a tlak v rozmezí od 9 do 11 MPa.

Zkondenzovaný methanol, vzniklý na katalytickém loži, se výhodně částečně recykluje jako výstupní proud z katalytického lože do vstupního proudu, zaváděného do tohoto katalytického lože.

Použitý syntézní plyn obsahuje výhodně oxid uhelnatý CO v množství až 70 % obj., oxid uhličitý CO₂ v množství až 25 % obj., a vodík H₂ v množství 25 až 75 % obj., výhodněji oxid uhelnatý CO v množství 10 až 60 % obj., oxid uhličitý CO₂ v množství od 2 do 15 % obj., a vodík H₂ v množství 30 až 60 % obj., a nejvýhodněji oxid uhelnatý CO v množství 31 % obj., oxid uhličitý CO₂ v množství 2 % obj., a vodík H₂ v množství 67 % obj.

Podstata postupu podle vynálezu tedy spočívá v tom, že tento syntézní plyn zreaguje za podmínek, při kterých dojde ke kondenzaci methanolu na tomto katalyzátoru.

Za těchto kondenzačních podmínek se překoná termodynamická hranice pro rovnováhu plynové fáze při výrobě methanolu, přičemž při jednorázovém postupu je možno v proudu, odváděném z katalytického lože, dosáhnout výtěžku methanolu, přibližujícího se 100 %.

Pro postup podle uvedeného vynálezu je možno jako vhodných katalyzátorů použít libovolných běžně známých katalyzátorů, používaných pro syntézu methanolu podle dosavadního stavu techniky, které se obvykle používají pro procesy, probíhající v pevném loži. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se používají katalyzátory na bázi oxidů zinku a mědi, jakou jsou například obchodně běžně známé katalyzátory pro syntézu methanolu, vyráběné firmou Haldor Topsøe A/S, Dánsko pod obchodním značením "MK-101". Tyto katalyzátory mohou být v libovolné formě, jako jsou například částice, pelety nebo tablety, které se obvykle používají v konvertorech pro výrobu methanolu s pevným ložem podle dosavadního stavu techniky.

Chlazení katalytického lože je možno provést vnějším chlazením konvertoru pro výrobu methanolu, přičemž při tomto chlazení je možno dosáhnout v podstatě izotermického průběhu postupu, nebo je možno použít mezistupňového chlazení mezi dvěma za sebou zařazenými katalytickými loži, ve kterých probíhá adiabatická operace, což je možno provést v jednom nebo více konvertorech pro výrobu methanolu.

Za určitých reakčních podmínek může teplota v katalytickém loži převýšit přijatelnou úroveň. Například je možno uvést, že při provozování tohoto postupu v postupu s jedním průchodem za použití syntézního plynu, bohatého na oxid uhelnatý CO, mohou vysoké teploty na vstupu do katalytického lože, které se mohou

vyskytnout v důsledku vysoké reakční rychlosti, způsobit poškození nebo zničení katalyzátoru nebo mohou tyto vysoké teploty vést k nežádoucí a nepříjemné vysoké úrovni tvorby vedlejších produktů. Za účelem snížení reakční rychlosti a tím zamezení zvyšování teploty, která by mohla způsobovat výše uvedené škody, je v některých případech vhodné za určitých podmínek zavádět do reaktoru na syntézu methanolu společně se syntézním plynem methanol.

Podle jednoho z výhodných provedení postupu podle uváděného vynálezu se část ze zkondenzovaného methanolu, který vzniká v katalytickém loži, recykluje z proudu, vystupujícího z katalytického lože, do vstupního proudu, zaváděného do katalytického lože. Toto množství recyklovaného kapalného methanolu závisí na teplotě v katalytickém loži.

Vzhledem k výše uvedenému není nutno recyklovaný proud kapalného methanolu chladit ani zpětně ohřívat, pouze se zpětně odpaří před zavedením tohoto proudu do reaktoru na syntézu methanolu. Toto recyklování kapalného methanolu vyžaduje pouze malé provozní náklady pro opětné stlačování, neboť methanol je přečerpáván v kapalném stavu.

Kapalný methanol jako produkt postupu se odděluje z proudu, vystupujícího z katalytického lože, ochlazením a potom rozdělením fází, resp. oddělením od nezkonzvertovaného syntézního plynu.

Reakční podmínky, za kterých methanol kondenzuje v katalytickém loži, závisí na okamžitém složení syntézního plynu, přiváděného do katalytického lože. To znamená, že tlak, teplota a/nebo prostorová rychlost plynu na výstupu z katalytického lože se upravuje na kritické hodnoty, při kterých úroveň konverze daného plynu vede k tvorbě kapalného methanolu v katalytickém loži v důsledku překročení rosného bodu této reakční směsi.

Z dále uvedených tabulek 1 až 3 a z připojených obrázků je patrné, při kterých tlacích a teplotách na výstupu dochází ke kondenzaci methanolu v katalytickém loži v případě tří různých složení syntézního plynu.

Tabulka č. 1

Složení syntézního plynu:

CO	29,2 obj. %
CO ₂	3,0 obj. %
CH ₄	0,3 obj. %
H ₂	67,5 obj. %

Objemový poměr: CO : CO₂ : H₂ = 1 : 0,1 : 2,3

Tlak (MPa)	Teplota na výstupu z reaktoru (°C)	Rosný bod (°C)	Konverze CO + CO ₂ na methanol při rovnováze plynné fáze (%)
12,5	170	238,8	90,96
12,5	180	239,1	90,37
12,5	190	239,3	89,60
12,5	200	238,4	88,57
12,5	210	236,5	87,23
12,5	220	233,8	85,51
12,5	230	230,6	83,47
12,5	240	226,5	80,90
10,0	170	229,9	90,22
10,0	180	228,5	89,44
10,0	190	226,7	88,38
10,0	200	224,3	86,97
10,0	210	221,4	85,15
10,0	220	217,8	82,87
10,0	230	213,7	80,21
10,0	240	208,7	76,92
7,5	170	212,1	89,11
7,5	180	210,2	87,93
7,5	190	207,7	86,34
7,5	200	204,7	84,29
7,5	210	200,9	81,71
7,5	220	196,5	78,57
7,5	230	191,5	74,95
7,5	240	185,6	70,60

Tabulka č. 2

Složení nastříkovaného plynu:

CO 0 obj. %

CO₂ 25 obj. %CH₄ 0 obj. %H₂ 75 obj. %Objemový poměr: CO₂ : H₂ = 1 : 3

Tlak na výstupu z reaktoru (MPa)	Teplota na výstupu z reaktoru (°C)	Rosný bod (°C)	Konverze CO+CO ₂ na methanol při rovnováze plynové fáze (%)
10,0	170	225,8	60,48
10,0	180	221,8	57,42
10,0	190	217,8	54,32
10,0	200	213,7	51,18
10,0	210	209,6	48,03
10,0	220	205,8	44,86

Tabulka č. 2 (pokračování)

Tlak na výstupu z reaktoru (MPa)	Teplota na výstupu z reaktoru (°C)	Rosný bod (°C)	Konverze CO+CO ₂ na methanol při rovnováze plynové fáze (%)
10,0	230	201,8	41,94
10,0	240	197,8	38,73
10,0	250	194,0	35,50
10,0	260	109,3	32,74
10,0	270	186,8	28,94
10,0	280	183,6	25,63
10,0	290	180,8	22,35
10,0	300	178,4	19,17

Tabulka č. 3

Složení nastříkovaného plynu:

CO	49 obj. %
CO ₂	2 obj. %
CH ₄	0 obj. %
H ₂	49 obj. %

Objemový poměr: CO : CO₂ : H₂ = 1 : 0,04 : 1

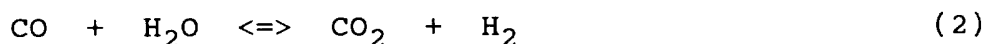
Tlak na výstupu z reaktoru (MPa)	Teplota na výstupu z reaktoru (°C)	Rosný bod (°C)	Konverze CO+CO ₂ na methanol při rovnováze plynové fáze (%)
10,0	170	204,3	46,87
10,0	180	203,4	46,46
10,0	190	202,2	45,93
10,0	200	200,6	45,26
10,0	210	198,7	44,42
10,0	220	196,4	43,38
10,0	230	193,6	42,15
10,0	240	190,2	40,61
10,0	250	186,2	38,77
10,0	260	181,5	36,61
10,0	270	176,0	34,11
10,0	280	169,8	31,30
10,0	290	162,9	28,20
10,0	300	155,4	24,91

Přehled obrázků na výkresech

Postup podle uvedeného vynálezu bude blíže vysvětlen na přiložených výkresech, na kterých jsou na obr. 1 až 3 grafické závislosti konverze oxidu uhelnatého a oxidu uhličitýho na výstupní teplotě v reaktoru, na obr. 4 je schéma zařízení na výrobu methanolu, resp. průtokové schéma postupu provádění výroby methanolu podle uvedeného vynálezu, a na obr. 5 je znázorněn průběh rovnovážné křivky v diagramu závislosti stupně konverze na teplotě.

Příklady provedení vynálezu

Na přiložených obr. 1 až 3 jsou znázorněny fázové diagramy, zobrazující závislost rosného bodu na výstupní teplotě v reaktoru a na tlacích pro určité složení syntézního plynu, uvedené v předchozích tabulkách 1 - 3. Tyto hodnoty odpovídají teplotám rosného bodu a hodnotám konverze $\text{CO} + \text{CO}_2$, vypočítaným za rovnovážných podmínek z reakce (1) a z reakce konverze oxidu uhelnatého vodní párou:



přičemž tyto hodnoty platí pro syntézní plyn, specifikovaný v uvedených tabulkách. Na uvedených obrázcích jsou křivky teploty rosného bodu reprezentovány přerušovanými čarami A, B a C, které představují rosný bod reakční směsi v katalytickém loži při tlacích 7,5 MPa, 10 MPa a 12,5 MPa.

Z hodnot, uvedených v tabulce č. 1, a z odpovídajícího obr. 1 je zřejmé, že teplota rosného bodu methanolu je překročena za použití syntézního plynu, obsahujícího CO , CO_2 a H_2 v objemovém poměru $\text{CO} : \text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 0,1 : 2,3$ za stupně konverze $\text{CO} + \text{CO}_2$ nad 87 % při 7,5 MPa, nad 76 % při 10,0 MPa a nad 70 % při 12,5 MPa, a při teplotě na výstupu z reaktoru 210 °C.

Tyto výše uvedené znaky a aspekty postupu podle uvedeného vynálezu jsou dále ilustrovány pomocí následujících příkladů, jejichž výsledky jsou ilustrovány na přiloženém obrázku 5, přičemž na obr. 4 jsou ilustrovány znaky postupu podle vynálezu ve formě zjednodušeného průtokového schéma, vhodného k provedení syntézy methanolu podle jednoho možného provedení postupu podle vynálezu za použití daného reaktorového systému.

Na obr. 5 je znázorněna rovnovážná křivka plynové fáze pro reakci syntézy methanolu společně s rosným bodem a výtěžkem methanolu, získaným při provádění postupů podle dále uvedených příkladů.

Pokud se týče obr. 4, kde je znázorněno průtokové schéma výroby methanolu podle vynálezu, vede se syntézní plyn pro výrobu methanolu, který obsahuje oxid uhelnatý CO , oxid uhličitý CO_2 , vodík H_2 a malé množství inertních plynů potrubím 2 pro přívod syntézního plynu do předehřívací jednotky 4 a z této předehřívací

jednotky do reaktoru 6. Tento reaktor 6, ve kterém je umístěn katalyzátor 7 pro syntézu methanolu MK-101, může být provozován za izotermických nebo za adiabatických podmínek.

Teplota, tlak a prostorová rychlost tohoto syntézního plynu se upravují na takové hodnoty, při kterých dochází ke kondenzaci produkovaného methanolu v reaktoru 6 na uvedeném katalyzátoru 7.

Kapalný methanol, produkovaný v tomto reaktoru, se odvádí společně s nezkonvertovaným syntézním plynem a s plynným methanolem potrubím 8 pro odvádění plynu z reaktoru a tato plynná směs se vede do zařízení 10 na oddělování fází.

V tomto zařízení 10 na rozdělování fází se odděluje kapalný methanol od zbylého výstupního plynu a methanolu v plynné fázi, přičemž tyto plynné zbytky a plynný methanol se odvádí prostřednictvím potrubí 18 z tohoto zařízení 10. Kapalný methanol se odvádí z tohoto zařízení 10 na rozdělování fází prostřednictvím potrubí 12 a vede se do potrubí 13 a do chladicí jednotky 14, která je přímo napojena na toto potrubí.

Plynný methanol se odvádí, jak již bylo uvedeno, prostřednictvím potrubí 18, přičemž se zkapalňuje ochlazením v chladicí jednotce 20 a potom se tento podíl spojuje s kapalným methanolem, postupujícím v potrubí 13. Takto získaný spojený kapalný methanol se jako produkt odvádí prostřednictvím potrubí 24 po dalším oddělování plynné a kapalné fáze, které probíhá ve druhé jednotce 16 na rozdělování fází. Zbývající plyny se vypouští z druhé jednotky 16 prostřednictvím odvětrávacího potrubí 22.

V případě potřeby je možno malé množství kapalného methanolu recyklovat z potrubí 12 prostřednictvím potrubí 30 zpět do potrubí 2 pro přívod syntézního plynu do reaktoru. V tomto případě se kapalný methanol opětne komprimuje v kapalinovém čerpadle 32 a potom se zpětně odpařuje v předehřívající jednotce 4 před tím, než se zavádí společně se syntézním plynem do reaktoru 6.

Příklad 1

Při provádění postupu podle tohoto provedení bylo 2,4 gramu rozdrčeného katalyzátoru na syntézu methanolu, obchodního označení "MK-101", což je běžný katalyzátor typu měď-zinek-alumina, vloženo do reaktoru 6 (viz obr. 4), který byl provozován za izotermických podmínek.

Do tohoto reaktoru byl potom přiváděn syntézní plyn o následujícím složení (v objemových %):

H ₂	66,51
CO	29,70
CO ₂	2,08
MeOH	0,08
Ar	1,62

přičemž tento plyn byl do uvedeného reaktoru přiváděn o průtočném množství 2,57 Nl/h.

Teplota na výstupu z reaktoru byla při tomto postupu 189,9 °C a tlak 9,5 MPa, přičemž za těchto provozních podmínek bylo dosaženo 86,57 %-ní konverze oxidu uhelnatého a oxidu uhličitýho $\text{CO} + \text{CO}_2$ na methanol. Parní frakce na výstupu z reaktoru odpovídala 58,4 %, což naznačuje, že v katalytickém loži byl rosný bod překročen. Výsledky, dosažené při provádění postupu podle tohoto příkladu, jsou dále ilustrovány na obr. 5, kde je rovněž uveden výtěžek methanolu, dosažený při provádění tohoto postupu, což je označeno značkou 01.

Příklad 2

Při provádění postupu podle tohoto příkladu se postupovalo stejným způsobem jako v příkladu 1, přičemž podle tohoto provedení byl do reaktoru zaváděn syntézní plyn o následujícím složení (obj. %):

H_2	66,37
CO	29,72
CO_2	2,15
MeOH	0,08
Ar	1,64

přičemž tento plyn byl do reaktoru zaváděn s průtočnou rychlostí 2,57 Nl/hodinu.

Při provádění postupu podle tohoto provedení byla teplota na výstupu z reaktoru 210,0 °C a tlak v reaktoru byl 9,5 MPa, přičemž za těchto podmínek bylo dosaženo 92,16 %-ní konverze syntézního plynu (oxid uhelnatý a oxid uhličitý $\text{CO} + \text{CO}_2$) na methanol. Objemový podíl parní frakce na výstupu z reaktoru byl podle tohoto provedení 58,2 %, což naznačuje, že rosný bod v katalytickém loži byl překročen, jak je to ilustrováno na obr. 5 značkou 02.

Jak je dále patrné z grafického znázornění na obr. 5, byla podle tohoto provedení rovnovážná křivka pro plynovou fázi (EQ) pro methanologovou reakci (1) a pro reakci konverze oxidu uhelnatého vodní párou (2) překročena, což se projevilo ve vyšší hodnotě konverze $\text{CO} + \text{CO}_2$, než by bylo možno předpokládat z termodynamiky plynné fáze.

Příklad 3

Při provádění postupu podle tohoto příkladu bylo postupováno stejným způsobem, jako je popsáno v příkladu 1, přičemž byl použit syntézní plyn o následujícím složení (objemová procenta):

H_2	66,42
CO	29,68

CO ₂	2,13
MeOH	0,10
Ar	1,65

a tento syntézní plyn byl přiváděn do reaktoru s průtočnou rychlostí 2,57 Nl/h.

Při tomto postupu byla výstupní teplota v reaktoru 229,9 °C a tlak v reaktoru byl 9,5 MPa, přičemž za těchto podmínek bylo dosaženo konverze syntézního plynu (oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého CO + CO₂) na methanol 82,57 %.

Podíl parní frakce na výstupu z reaktoru byl podle tohoto provedení 100 %, což naznačuje, že k žádné kondenzaci methanolu na katalyzátoru nedošlo. Z výše uvedeného vyplývá, že křivka rosného bodu nebyla překročena, jak je to znázorněné na obr. 5 značkou 03.

Příklad 4

Podle tohoto příkladu bylo použito chlazeného poloprovodního reaktoru Dowtherm, přičemž do tohoto reaktoru 6 bylo vloženo 3,32 kilogramu katalyzátoru pro syntézu methanolu MK-101 (viz příklad 1) ve formě pelet, to znamená ve formě, dodávané výrobcem Haldor Topsøe A/S, Dánsko.

Při provádění postupu podle tohoto provedení bylo použito syntézního plynu následujícího složení (obj. %):

H ₂	58,21
CO	25,20
CO ₂	1,70
MeOH	13,94

přičemž tento plyn byl přiváděn do reaktoru s průtočnou rychlostí 3,87 Nm³/h. Teplota v tomto reaktoru Dowtherm byla udržována na 194 °C a tlak v reaktoru byl 9,2 MPa.

Proud, vystupující z reaktoru, byl analyzován, přičemž bylo zjištěno následující složení: 12,8 obj. % vodíku, 4,62 obj. % oxidu uhelnatého, 3,04 obj. % oxidu uhličitého a 80,64 obj. % methanolu, což odpovídá konverzi oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého CO + CO₂ na methanol podle tohoto provedení 92,6 %.

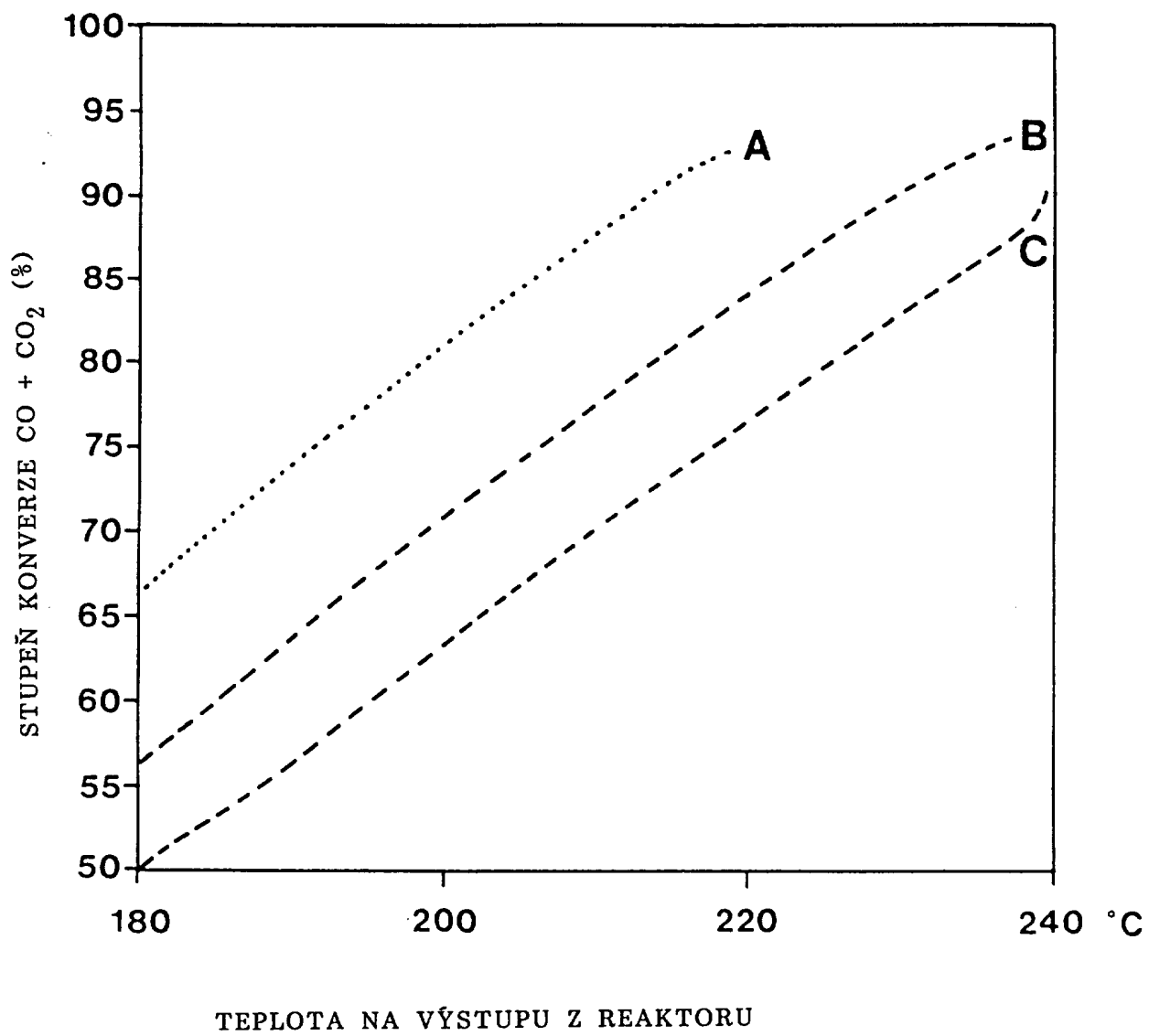
Výsledek tohoto postupu je zobrazen v grafu na obr. 5, kde je stupeň konverze 92,6 % označen značkou +4, a z tohoto znázornění je rovněž patrné, že rosný bod reakční směsi byl překročen, což vedlo ke kondenzaci methanolu v použitém katalyzátoru. Kromě toho je nutno uvést, že při provádění postupu podle tohoto příkladu byla překonána rovnovážná křivka pro plynovou fázi (EQ), což se projevilo v dosahovaných vyšších úrovních konverze, než by bylo možno předem určit z termodynamiky plynné fáze.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

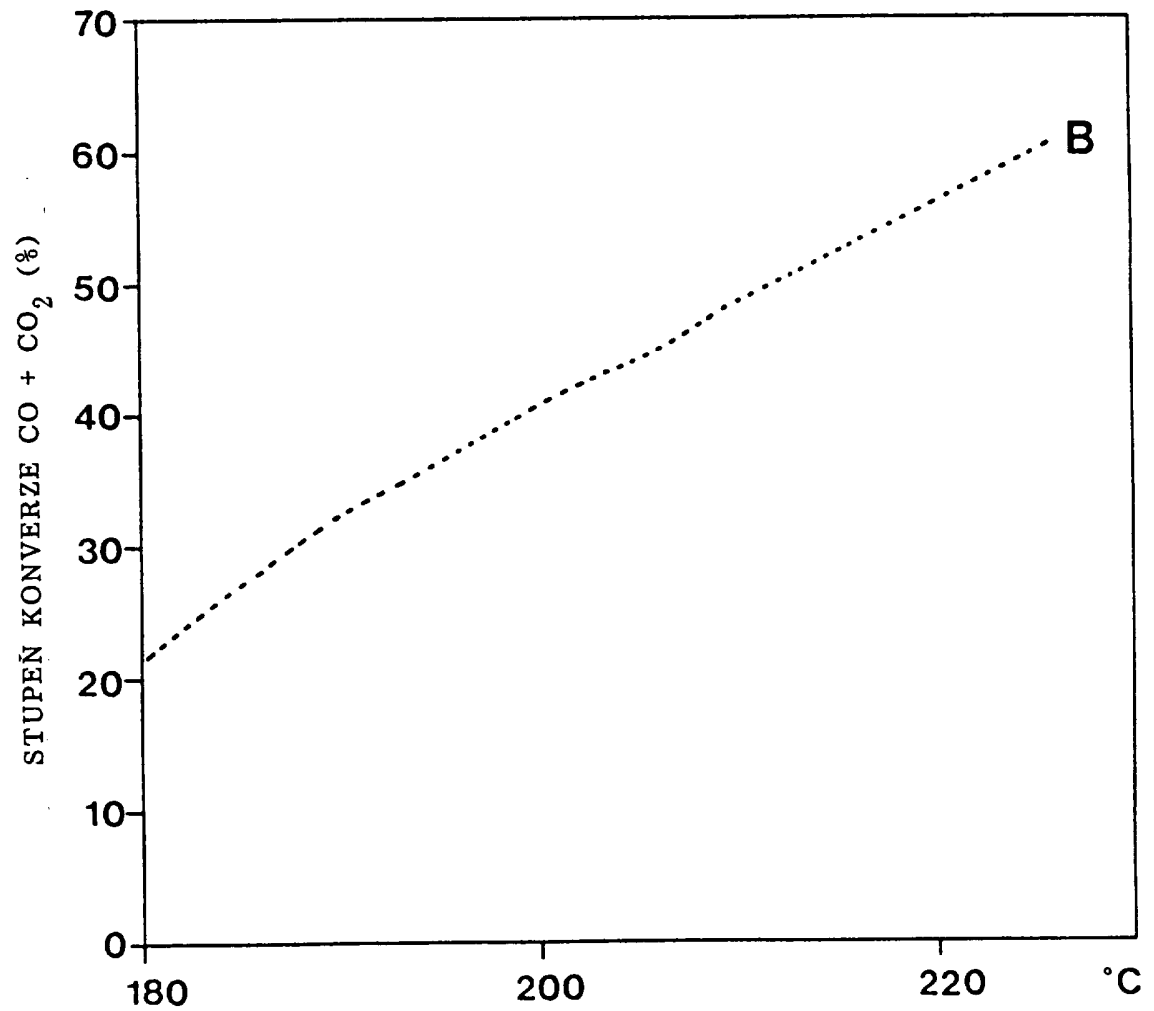
1. Způsob přípravy methanolu reakcí syntézního plynu, obsahujícího vodík a oxidy uhlíku, tzn. oxid uhelnatý CO a/nebo oxid uhličitý CO₂, na pevném loži katalyzátoru pro syntézu methanolu, například katalyzátoru na bázi oxidů zinku a mědi, v y z n a č u j í c í s e t í m, že syntézní plyn reaguje za reakčních podmínek, zahrnujících výstupní teplotu z katalytického lože v rozmezí od 170 do 240 °C a tlak v rozmezí od 5 do 20 MPa, za současné kondenzace methanolu na katalyzátoru.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakční podmínky zahrnují výstupní teplotu z katalytického lože v rozmezí od 180 do 220 °C a tlak v rozmezí od 7 do 13 MPa.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že reakční podmínky zahrnují výstupní teplotu z katalytického lože v rozmezí od 190 do 210 °C a tlak v rozmezí od 9 do 11 MPa.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se zkondenzovaný methanol, vzniklý na katalytickém loži, částečně recykluje jako výstupní proud z katalytického lože do vstupního proudu, zaváděného do tohoto katalytického lože.
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený syntézní plyn obsahuje:
oxid uhelnatý CO v množství až 70 % obj.,
oxid uhličitý CO₂ v množství až 25 % obj., a
vodík H₂ v množství 25 až 75 % obj.
6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený syntézní plyn obsahuje:
oxid uhelnatý CO v množství 10 až 60 % obj.,
oxid uhličitý CO₂ v množství od 2 do 15 % obj., a
vodík H₂ v množství 30 až 60 % obj.
7. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedený syntézní plyn obsahuje:
oxid uhelnatý CO v množství 31 % obj.,
oxid uhličitý CO₂ v množství 2 % obj., a
vodík H₂ v množství 67 % obj.

5 výkresů

OBR.1

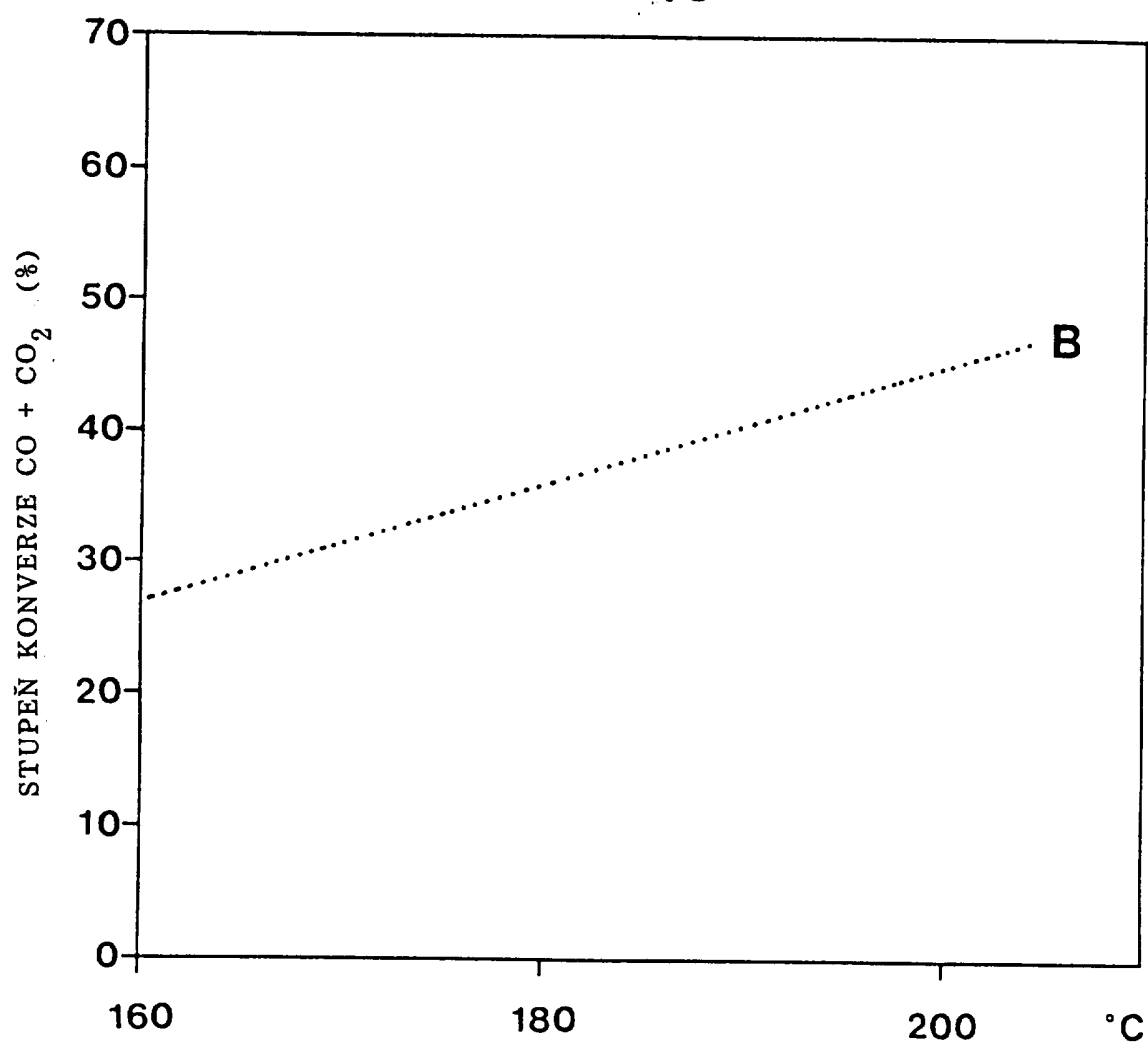


OBR. 2



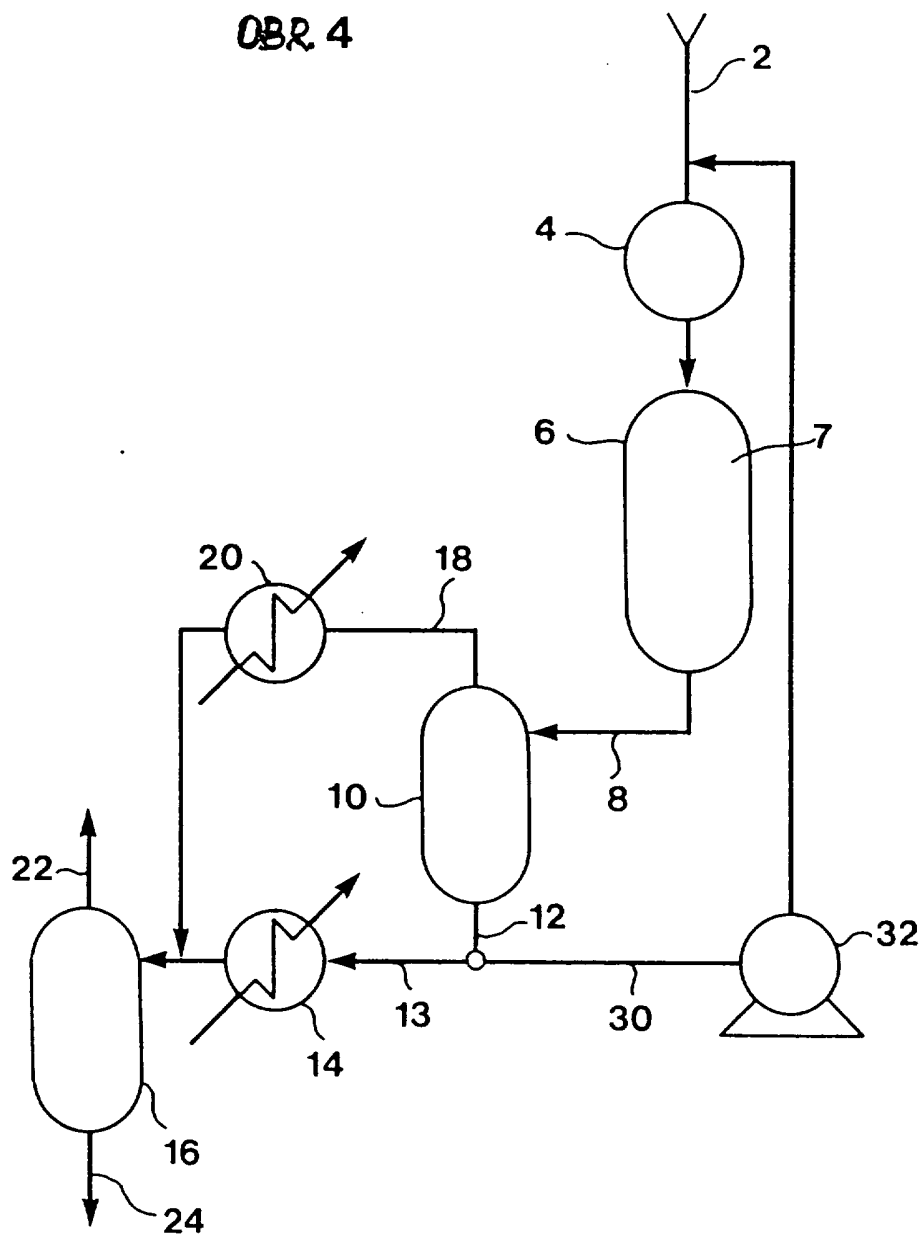
TEPLOTA NA VÝSTUPU Z REAKTORU

OBR. 3

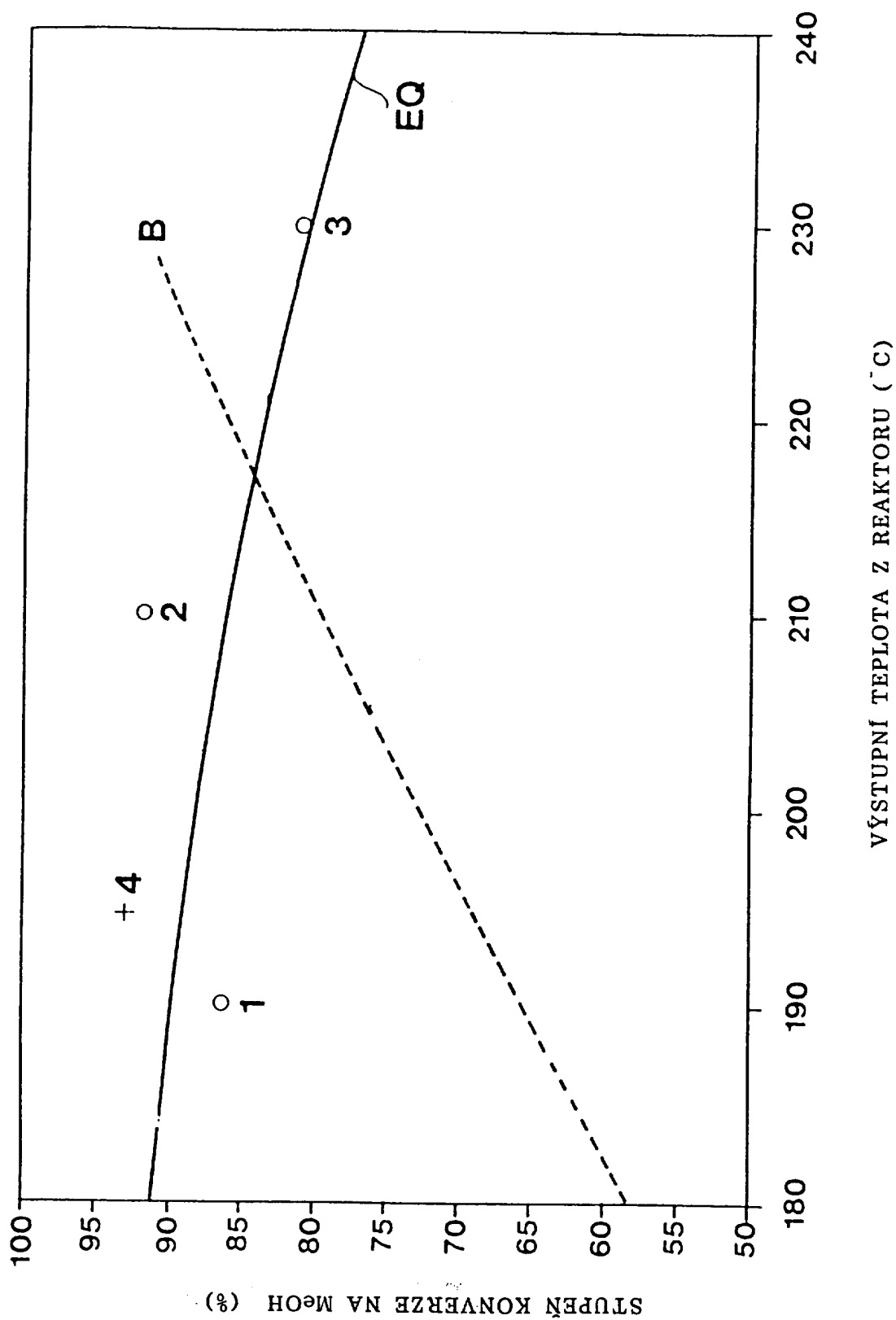


TEPLOTA NA VÝSTUPU Z REAKTORU

OBR. 4



OBR . 5



Konec dokumentu