

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

101246

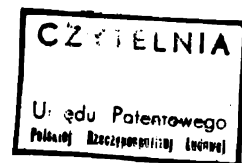
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.07.75 (P. 181838)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978



Int. Cl.² C07C 31/06
B01J 1/00

Twórcy wynalazku: Werner Kuszka, Jan Cichowski, Andrzej Demitrów,
Józef Hensel, Józef Pieprzyca, Stefan Włoczyk

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. Pawła Findera, Chorzów
(Polska)

Sposób wytwarzania metanolu oraz urządzenie do wytwarzania metanolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metanolu, w drodze uwodorniania mieszaniny tlenków węgla, zwłaszcza w temperaturze nie przekraczającej 400°C i pod ciśnieniem poniżej 150 at, w obecności nieruchomego katalizatora, oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

Znana jest skłonność żelaza, niklu i kobaltu do tworzenia z tlenkami węgla w podwyższonej temperaturze lotnych karbonylków tych metali. Zjawisko to prowadzi nie tylko do szybkiego zużycia aparatury i utraty części surowca, lecz powoduje zatrucie katalizatora oraz zanieczyszczenie produktu.

Według znanego rozwiązania, zjawisku temu zapobiega się w ten sposób, że reakcję prowadzi się w urządzeniach, w których części stykające się z gorącymi tlenkami węgla zaopatruje się w wykładzinę wykonaną z miedzi, srebra lub glinu, ze stopu tych metali, ze stali, zawierającej znaczne ilości chromu, manganu, wolframu, wanadu lub molibdenu, względnie też części te pokrywa się powłoką z tych metali lub stopów. Wada tego sposobu polega na tym, że wymaga stosunkowo skomplikowanej, trudnej do wykonania metalowej lub stopowej aparatury dwupowłokowej. Przy wytwarzaniu metanolu przy niższym ciśnieniu np. na katalizatorze miedziowym, na którym proces przebiega wydajnie nawet poniżej 50 at, znaczenia nabierają inne niekorzystne reakcje uboczne, zwłaszcza tworzenie się metanu i wyższych węglowodorów. Katalizatorami tej reak-

2

cji są, oprócz wyżej wymienionych żelazowców, prawie wszystkie proponowane w rozwiązaniu dotychczasowym metale, a mianowicie: wolfram, srebro, wanad, molibden, chrom i mangan. Również miedź, będąca składnikiem katalizatora w procesie wytwarzania metanolu, w obecności żelaza przyspiesza tworzenie się węglowodorów. Wynika z tego, że przy wytwarzaniu metanolu przy niższym ciśnieniu np. 50 at, pokrywanie wnętrza urządzenia wykładziną miedziową nie jest korzystne. Wywołane silnie egzotermiczną reakcją metanizacji, lokalne przegrzanie fragmentu przestrzeni reakcyjnej np. w okolicach ścianki urządzenia, spowodować może przyspieszenie innych reakcji ubocznych, zwłaszcza reakcji tworzenia się eteru dwumetylowego. Dodatkowy niekorzystny proces katalizowany metalami, to konwersja tlenku węgla z parą wodną, prowadząca do powstania mniej aktywnego dwutlenku węgla i powodująca utratę części surowców oraz wzrost zawartości wodoru w gazach poreakcyjnych i wdmuchowych.

Celem wynalazku jest zmniejszenie niedogodności sposobu dotychczasowego przez opracowanie prostego rozwiązania, umożliwiającego zahamowanie reakcji ubocznych, a tym samym zwiększenie czystości otrzymywanego produktu, oraz wzrost wydajności stosowanej aparatury, przy zmniejszonym zużyciu jednostkowym surowców.

Zgodnie z wynalazkiem, wytwarzanie metanolu w drodze uwodorniania mieszaniny tlenków węgla,

30

proceedzi się w obecności nieruchomego katalizatora stałego, przy czym w strefie maksymalnych temperatur reagenty kontaktuje się jedynie z katalizatorem i z odpornym na tą temperaturę, syntetycznym, niemetalicznym związkiem wielkocząsteczkowym z dodatkiem katalizatora drobnopiękniowego. Jako związek wielkocząsteczkowy korzystnie jest stosować żywicę silikonową. Żywica silikonowa może zawierać również dodatki nieszkodliwych dla procesu materiałów wypełniających np. sproszkowany glin, w ilości poniżej 50% wagowych. Związek wielkocząsteczkowy z dodatkiem katalizatora drobnopiękniowego stosować można w celu zahamowania reakcji ubocznych i rozkładu powstałego metanolu. Procesy te najczęściej zachodzą w tych częściach strefy maksymalnych temperatur, w których mieszanina reakcyjna przebywa dłużej, ze względu na zwiększoną drogę przepływu i związany z tym wzrost oporów przepływu, co prowadzi do niekorzystnego przedłużenia kontaktu reagentów i produktu z gorącą, metalową powłoką, oddzielającej strefę wysokich temperatur od otoczenia. Mieszaninę żywicy silikonowej z katalizatorem drobnopiękniowym stosować można jako aktywny, wewnętrzny element powłokowy zapobiegający powyższemu zjawiskom.

Wytwarzanie metanolu sposobem według wynalazku korzystnie jest przeprowadzać w urządzeniu, stanowiącym reaktor, zawierający stały katalizator granulowany, przy czym co najmniej większa część powierzchni wewnętrznej ścianek reaktora ma trwałe naniesioną warstwę materiału zawierającego żywicę silikonową i katalizator oraz ewentualnie sproszkowany wypełniacz, w ilości poniżej 50% wagowych. Wypełniaczem poprawiającym własności fizyczne warstwy silikonowej jest sproszkowany glin. Metal ten w zetknięciu z reagentami nie tworzy karbonylków i prawie zupełnie nie katalizuje reakcji ubocznych. Korzystny jest dodatek do warstwy silikonowej, względnie jej trwałe pokrycie warstwą rozdzielającą katalizator. Zamiast silikonów stosować można odpowiednie, inne związki wielkocząsteczkowe np. politetrafluoroetylen. W wyniku naniesienia na całym wnętrzu naczynia reaktorowego oraz innych wewnętrznych fragmentach urządzenia, warstewki katalizatora np. na podkładzie silikonowym, można zlikwidować lub znacznie ograniczyć kontakt gorących reagentów z wszelkimi materiałami oprócz katalizatora. Sposobem według wynalazku można wytwarzać metanol za pomocą dowolnego katalizatora stałego. Do stosowania sposobu według wynalazku, można przystosowywać urządzenia reaktorowe różnej konstrukcji, a więc zarówno z osiowym, promieniowym, jak i mieszanym przepływem reagentów. Wynalazek może być stosowany zarówno w procesie niskotemperaturowym, jak i wysokotemperaturowym. W przypadku stosowania żywicy silikonowej górna granica temperatury procesu jest ograniczona wytrzymałością termiczną tego materiału. Jak wykazały badania, rozkład żywicy fenylometylosilikonowej rozpoczyna się w temperaturze około 400°C, a kończy się w temperaturze około 540°C. Rozkład żywicy metylosilikonowej następuje dopiero w temperaturze około 440°C, jednakże przebiega bardzo szybko. Największe korzyści techniczne sposobem

według wynalazku osiąga się w przypadku wytwarzania metanolu pod ciśnieniem poniżej 150 at.

Sposób według wynalazku pozwala na osiągnięcie czystszygo produktu, zmniejszenie jednostkowego zużycia surowców oraz urządzenia. Ponadto umożliwia zwiększenie wydajności procesu przy w zasadzie nie zmienionym zużyciu energii na sprężanie i przetłaczanie reagentów. Urządzenie według wynalazku jest prostszej konstrukcji od urządzeń dotychczas proponowanych, daje się łatwo wykonać i remontować, a przy tym odznacza się większą trwałością.

Wynalazek wyjaśniono bliżej w przykładzie wykonania pokazanym na rysunku, przedstawiającym urządzenie według wynalazku, w częściowym przekroju osiowym. Przedstawione schematycznie na rysunku urządzenie składa się z cylindrycznego, pionowego naczynia reaktorowego 1, w którego górnej części znajduje się króciec wlotowy reagentów gorących 2, zaś w dolnej części, króciec wylotowy produktów reakcji 3. Wewnątrz naczynia 1, wykonanego ze stali węglowej, znajduje się ziarniste złożo 4 katalizatora, w postaci pastylek o wymiarach $\Phi 8 \times 4$ mm. Katalizator w stanie niezredukowanym złożony jest z mieszaniny tlenków miedzi i cynku z niewielkim dodatkiem Al_2O_3 . Złożo 4 spoczywa na ruszcie, nie pokazanym na rysunku, oraz na wyoblonej dolnej części naczynia 1. Naczynie reaktorowe 1 zawiera oprócz tego pięć osobnych doprowadzeń reagentów zimnych 5, w postaci poziomych rur, rozmieszczonych na różnych wysokościach złoża 4 katalizatora i zaopatrzonych w skierowane w dół otwory 6.

Zgodnie z wynalazkiem sporządza się emalię zawierającą w procentach wagowych:

sproszkowanego katalizatora	10,0%
żywicy fenylometylosilikonowej	16,8%
sproszkowanego glinu	10,5%
części lotnych	62,7%.

Następnie na wewnętrznej powierzchni ścian 7 naczynia 1 i króćców 2 oraz 3, a także na zewnętrznej powierzchni rur 5, nanosi się kilkakrotnie cieniłą warstwę powyższej emalii, aż do uzyskania trwałej powłoki 8 i 9 grubości około 1 mm. Po wysuszeniu wnętrza, urządzenie nadaje się do wytwarzania metanolu.

Przykład. Otrzymany w wyniku reformingu gazu ziemnego z parą wodną gaz, zawierający w stanie suchym w procentach objętościowych:

CO_2	7,80%
CO	20,55%
H_2	67,25%
CH_4	2,50%
$N_2 + Ar$	1,90%

dodaje się w ilości 5280 Nm³ do 26300 Nm³ syntezowego gazu obiegowego, otrzymując 31580 Nm³ gazu mieszanego o składzie objętościowym:

	5
CO ₂	9,50%
CO	8,15%
H ₂	59,80%
CH ₄	12,40%
N ₂ +Ar	9,95%
CH ₃ OH+H ₂ O	0,20%

Powyższy gaz wprowadza się do ogrzanego naczynia reaktorowego 1 pod ciśnieniem 50 at. Około 90% tego gazu przed wprowadzeniem do naczynia 1, ogrzewa się przeponowo w wymienniku ciepła, nie pokazanym na rysunku do temperatury 210°C, kosztem ciepła zawartego w ogrzanych do temperatury 240°C gazach poreakcyjnych, odprowadzanych z naczynia 1 za pomocą króćca 3. Przewody łączące króćce 2 i 3 z wymiennikiem ciepła, nie pokazane na rysunku, również pokryte są od wewnątrz opisaną powłoką silikonową. Pozostałe, około 10% gazu mieszanego, wprowadza się do wnętrza naczynia reaktorowego 1 w temperaturze 40°C za pomocą dziurkowanych rurek poziomych 5. To dodatkowe doprowadzenie części reagentów w stanie chłodniejszym umożliwia utrzymywanie w poszczególnych warstwach katalizatora granulowanego 4 temperatury poniżej 245°C. W wyniku tak prowadzonego procesu, otrzymuje się 2280 kg metanolu surowego, w którym zawartość produktów reakcji ubocznych nie przekracza 0,40% wagowych.

6

Z otrzymanego produktu surowego, w wyniku trójwielzowej destylacji oczyszczającej, uzyskuje się 2090 kg metanolu rektyfikowanego.

Urządzenie opisane w przykładzie jest łatwe do wykonania i odznacza się dużą trwałością. Powstałe po dłuższym okresie eksploatacji niewielkie uszkodzenia powłoki silikonowej, usuwa się w czasie remontów, w drodze zwykłego malowania opisaną wyżej emalią.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania metanolu, na drodze uwo-dorniania tlenków węgla, zwłaszcza pod ciśnieniem poniżej 150 at, w temperaturze nie przekraczającej 400°C, w obecności nieruchomego, stałego katalizatora granulowanego, **znamienny tym**, że w strefie maksymalnych temperatur reagenty kontaktuje się ponadto z odpornym na tę temperaturę, syntetycznym, niemetalicznym związkiem wielkocząsteczkowym z dodatkiem katalizatora drobnoziarnistego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek wielkocząsteczkowy stosuje się żywicę silikonową.

3. Urządzenie do wytwarzania metanolu stanowiące reaktor, zawierający stały katalizator granulowany, **znamiennie tym**, że co najmniej większa część powierzchni wewnętrznej ścianek (7) reaktora (1) ma trwale naniesioną warstwę (8) materiału zawierającego żywicę silikonową z dodatkiem katalizatora i ewentualnie metalicznego glinu.

