



CO16 2/30

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Rzeczypospolitej Polskiej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33440

Kl. 26 a, 11

N. V. Internationale Hydrogeneeringsmaatschappij
(International Hydrogenation Patents Company)
(Haga, Niderlandy)

Sposób wytwarzania mieszanin gazowych, składających się z tlenku węgla oraz wodoru i stosowanych do syntezy produktów organicznych

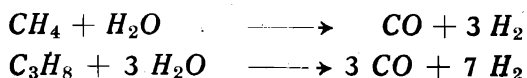
Zgłoszono 26 października 1938 r.

Udzielono 21 kwietnia 1948 r.

Wynalazek dotyczy wytwarzania mieszanin gazowych, składających się z tlenku węgla i wodoru. Takie mieszaniny gazów stosuje się jako materiał wyjściowy do syntezy produktów lub półproduktów organicznych, zwłaszcza węglowodorów ciekłych, stosowanych jako paliwo silnikowe i podobne, lub jako materiał wyjściowy do wytwarzania olejów smarowych, alkoholu metylowego lub butylowego itd. W celu otrzymania podczas wymienionych syntez jak najlepszych wyników, CO i H_2 muszą się znajdować w mieszaninie gazowej w pewnym określonym stosunku ilościowym, zależnie od obranych warunków reakcji i zależnie od produktów końcowych, które się chce uzyskać.

Znane jest wytwarzanie mieszanin gazowych, zawierających wodór i tlenek węgla przez przemianę węglowodorów gazowych, np. metanu, etanu, propanu, propylenu, butanu i butylenu lub ich mieszanin z parą wodną, w obecności katalizatorów. Ten endotermiczny proces można przeprowadzać np. przepuszczając węglowodory gazowe wraz z nadmiarem pary wodnej w granicach temperatur 600° — 1000° C poprzez rury wypełnione katalizatorami i ogrzane z zewnątrz. Dotychczas CO w uzyskanym gazie był zwykle przemieniany z parą wodną na H_2 i CO_2 , po czym CO_2 usuwano z gazu uzyskując czysty wodór.

W przypadku przeróbki metanu i propanu reakcje przebiegały następująco:



Mieszanina gazów tak otrzymanych zawiera większą ilość wodoru od ilości koniecznej w większości przypadków do syntezy produktów organicznych, nawet jeżeli reakcja w praktyce przebiega zgodnie ze wzorem teoretycznym.

A zatem bezpośrednio otrzymywanie mieszanin gazowych, zawierających tlenek węgla i wodór w stosunku 1:2 lub zawierających nieco większe ilości CO, czyli mieszanin takich, jakie są najbardziej pożądane do wymienionych powyżej syntez, nie jest możliwe przy przemianie z parą wodną nasyconych węglowodorów gazowych.

W praktyce w produkcji przemysłowej stosuje się nadmiar pary wodnej, gdyż inaczej zachodzi szybkie zmniejszanie się aktywności katalizatora spowodowane tworzeniem się sadzy. Przy nadmiarze pary, część utworzonego tlenku węgla przemienia się w dwutlenek węgla zgodnie z reakcją



i w rezultacie stosunek ilościowy CO do H_2 jeszcze się pogarsza. W praktyce ostateczny skład gazu, gdy wychodzi się z metanu jest następujący:

CO_2	5 — 11%
CO	19 — 11%
H_2	76 — 78%

Skład ten zależy od temperatury reakcji i od ilości stosowanej pary. Gdy wychodzi się z propanu, to skład końcowy uzyskanych gazów jest bardzo podobny do powyższego.

Stosunek CO do H_2 uzyskany w praktyce wynosi więc od 1:4 do 1:7, zależnie od warunków reakcji, takich jak temperatura i ilość pary, zamiast 1:3 jak teoretycznie wynikałoby dla przemiany metanu.

Obecnie stwierdzono, że w przemianie węglowodorów gazowych z nadmiarem pary wodnej na mieszaninę gazową, zawierającą tlenek węgla i wodór, tworzą się

znacznie większe ilości tlenku węgla, gdy w gazach służących jako materiał wyjściowy znajduje się określona ilość dwutlenku węgla.

Pod określoną ilością dwutlenku węgla rozumie się, że w gazie wyjściowym jest więcej CO_2 aniżeli w produkcie reakcji. Najkorzystniej jest gdy CO_2 znajduje się w produkcie reakcji w ilości równej jednej trzeciej, a lepiej połowie tej ilości CO_2 , która została wprowadzona do reakcji.

Ilość dwutlenku węgla wprowadzonego do gazu służącego jako materiał wyjściowy jest zwykle taka, że w produkcie reakcji na 100 m³ CO i H_2 jest najwyżej 40 m³, a najmniej 5 m³ CO_2 , najlepiej zaś 10 — 30 m³ CO_2 . Jako przykłady składu ilościowego (w m³) mieszanin gazowych stosowanych jako materiały wyjściowe w sposobie według wynalazku można wymienić następujące mieszaniny:

Wyjściowy gaz węglowodorowy	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
Gazu węglowodorowego	100	100	100
H_2O	100—300	200—600	300—700
CO_2	50—150	75—225	100—300

Im większa jest ilość dodanego CO_2 tym większą ilość tlenku węgla otrzymuje się w produkcie reakcji, ilość doprowadzanego CO_2 reguluje się więc zależnie od żądanej ilości CO, a konieczne do tego celu ilości można określić uprzednio za pomocą wstępnych prób. Można zatem przy odpowiednim regulowaniu ilości dodawanego CO_2 wytwarzać wprost z węglowodorów gazowych mieszaniny gazowe zawierające CO i H_2 w ilościach potrzebnych do określonej syntezy. Mieszaniny gazowe zawierające CO i H_2 w stosunku 1:3 lepiej 1:2,5 a szczególnie 1:2 lub zawierające nieco więcej CO są łatwe do otrzymania.

Przy dodawaniu CO_2 ilość dodawanej pary w porównaniu do ilości pary dodawanej przy przeprowadzaniu sposobu z samą parą może być mniejsza, lecz w prak-

tyce zawsze jest lepiej stosować nadmiar pary.

Z gazu uzyskanego przez przemianę należy najczęściej przed użyciem go do syntez usunąć CO_2 , co może być skutecznie różnymi sposobami. Gdy syntezę przeprowadza się pod ciśnieniem zwykłym, korzystnie przeprowadza się to usuwanie pod ciśnieniem atmosferycznym lub przewyższającym je o kilka atmosfer, np. CO_2 usuwa się odpowiednim rozpuszczalnikiem, jak roztworem soli potasowcowej odpowiednich kwasów organicznych, karboksylowych lub sulfonowych, np. aminokwasów, z których wchłonięty CO_2 może być odpędzony przez podwyższenie temperatury roztworu. Jeżeli gaz do syntez stosuje się pod ciśnieniem, to usuwanie z niego CO_2 może być również uskutecznione wodą pod ciśnieniem, jednakże i w tym przypadku może być korzystne usuwanie CO_2 pod ciśnieniem atmosferycznym. Usunięty CO_2 może być z korzyścią wprowadzony ponownie do komory reakcyjnej, w której zachodzi przemiana węglowodorów gazowych z parą. Ponieważ CO_2 zużywa się w wymienionej przemianie, trzeba go dodatkowo doprowadzać. Ten dodatkowy CO_2 może być otrzymany z jakiegokolwiek źródła, np. przez spalanie gazów, a szczególnie przez spalanie gazów ogrzewających aparat do przemiany węglowodorów. Najmniejsza ilość pary, która może być zastosowana, zależy między innymi od rodzaju katalizatora i przerabianego gazu.

Przemianę węglowodorów w mieszaniny CO i H_2 według wynalazku przeprowadza się najlepiej w obecności znanych katalizatorów, stosowanych do tego rodzaju przemian. Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się stosując katalizatory wytworzone z niklu lub jego związków na nośnikach ogniotrwałych.

Reakcję przemiany węglowodorów gazowych sposobem według wynalazku naj-

piej jest przeprowadzać w temperaturze poniżej 1000°C , najkorzystniej w temperaturze między 700°C a 900°C .

Reakcję przeprowadza się zwykle pod ciśnieniem w przybliżeniu atmosferycznym lub niekiedy pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, szczególnie w przypadku gdy mieszaninę gazową wytwarza się w celu użycia jej do przeprowadzania syntez w wysokiej temperaturze. W tym przypadku korzystnie jest przeprowadzać reakcję przemiany węglowodorów gazowych pod mniej więcej tym samym ciśnieniem jakie stosuje się podczas syntez.

Gdy wyjściowe węglowodory gazowe zawierają siarkowodor lub siarkę związaną organicznie, dobrze jest uwolnić je od tych zanieczyszczeń.

Niekiedy pożądane jest dodawanie do gazów wyjściowych gazu utleniającego, np. tlenu lub powietrza, w przypadku, gdy obecność azotu nie jest szkodliwa lub pożądana w gazach do syntez.

Jako przykłady wyjściowych gazów węglowodorowych, składających się z samych węglowodorów gazowych lub zawierających węglowodory gazowe i nadających się do traktowania ich sposobem według wynalazku, wymienić można np. gaz ziemny, gaz rafineryjny, gazy bogate w węglowodory gazowe, takie jak można otrzymać przy rozczepiającym uwodornieniu węgla, smoł, olejów mineralnych lub produktów destylacji, ekstrakcji lub przemiany wymienionych materiałów.

Gazy te zawierają metan i inne parafinowe węglowodory gazowe w wysokim stężeniu i można je tanim kosztem oraz bez wielkich trudności oczyścić. Jednakże również gazy mniej bogate w węglowodory, takie jak otrzymuje się przy destylacji węgla, np. gazy z pieców koksowniczych lub gazy otrzymane podczas koksowania w niskiej temperaturze, można z powodzeniem

użyć w sposobie według wynalazku, szczególnie frakcje tych gazów bogate w węglowodory gazowe. Ze szczególną korzyścią można stosować gazy, składające się z węglowodorów gazowych, takich jak metan, etan i podobne i otrzymywane jako produkty uboczne przy syntezach produktów organicznych z mieszanin zawierających tlenek węgla i wodór. Te otrzymywane jako produkty uboczne gazy można wprowadzać do komory reakcyjnej, w której inne węglowodory gazowe poddaje się według wynalazku przemianie na tlenek węgla i wodór.

Niekiedy jednakże może być rzeczą korzystną, np. biorąc pod uwagę oszczędne zużycie dwutlenku węgla, przemieniać węglowodory gazowe z parą znanym sposobem w mieszaninę gazową zawierającą H_2 i CO (CO w ilości za małej by gaz był odpowiedni do syntez), a w drugim aparacie przemieniać węglowodory gazowe, otrzymane jako produkty uboczne przy syntezach, z parą i tak dobranym nadmiarem CO_2 , by uzyskany gaz zawierał tlenek węgla w ilości takiej, aby po zmieszaniu z gazem z pierwszego aparatu wykazywał potrzebny do przeprowadzenia syntezy stosunek ilościowy CO i H_2 .

O ile jest to rzeczą pożądaną, obydwie przemiany przeprowadzać można według wynalazku z określonym nadmiarem CO_2 .

Przykład 1. Przykład ten odnosi się do fig. 1 rysunku, która przedstawia schematycznie urządzenie do przeprowadzania sposobu według wynalazku.

W celu wytworzenia 10000 m^3 na godzinę gazu, zawierającego CO i H_2 w stosunku 1:2, wprowadza się 2700 m^3 gazu ziemnego, zawierającego 95% metanu i 5% azotu, przewodem 1 i miesza z 5400 kilogramami pary wodnej, którą wprowadza się przewodem 2, a przewodem 3 wprowadza się $2920\text{ m}^3\text{ CO}_2$. Jeżeli do syntezy potrzebny jest gaz wolny od siarki, to gaz

ziemny można uwolnić uprzednio od H_2S i siarki związanej organicznie. Mieszaninę gazów przeprowadza się przez rurę reakcyjną 4, napełnioną katalizatorem i ogrzewaną z zewnątrz do temperatury około 850°C . Po ochłodzeniu w skraplaczu 5 i oddzieleniu skroplonej pary w rozdzielaczu 6 uzyskany gaz posiada skład następujący:

H_2	6480 m^3
CO	3240 ''
CO_2	2110 ''
CH_4	135 ''
N_2	135 ''
	12100 m^3

Następnie gaz przeprowadza się poprzez wieżę absorpcyjną 7, w której uwalnia się go od CO_2 przez zraszanie wodnym roztworem soli sodowej alaniny. Oczyszczony gaz ma skład następujący:

H_2	6480 m^3
CO	3240 ''
CO_2	10 ''
CH_4	135 ''
N_2	135 ''
	10000 m^3

Nasycony roztwór z wieży absorpcyjnej 7, który wchłonął $2100\text{ m}^3\text{ CO}_2$, podgrzewa się w wieży rekuperacyjnej 8, przy czym pochłonięty CO_2 wyzwala się i ponownie wchodzi w obieg przewodem 3.

Ponieważ podczas tej przemiany część CO_2 przemienia się w CO , więc konieczny jest dalszy dodatek CO_2 . Dwutlenek węgla czerpie się z gazów spalinyowych, które służą do ogrzewania rury reakcyjnej, przeprowadzając część ich po ochłodzeniu poprzez płóćkę 9 z wodnym roztworem soli sodowej alaniny. Nasycony roztwór, który wchłonął $820\text{ m}^3\text{ CO}_2$, podgrzewa się w wieży rekuperacyjnej 8 razem z nasyconym roztworem z wieży absorpcyjnej 7, przy czym wyzwala się łącznie $2920\text{ m}^3\text{ CO}_2$, które wchodzi do obiegu przewodem 3. Gaz do syntez, wytworzony według ni-

niejszego sposobu, zawiera 97,2% CO i H_2 . (Jeżeli gaz ziemny zostanie uwolniony od azotu, to zawartość CO i H_2 będzie wynosiła do 98,5%).

O ile te same ilości gazu ziemnego (2700 m^3) przemienia się z 5400 kg pary wodnej bez dodatku CO_2 w temperaturze 800°C , to gaz po ochłodzeniu posiada skład następujący:

H_2	7950 m^3
CO	1770 „
CO_2	660 „
CH_4	135 „
N_2	135 „
	10650 m^3

Zawartość CO i H_2 w gazie dochodzi tylko do 91,2%, podczas gdy stosunek ilościowy $CO : H_2$ dochodzi do 1 : 4,5. Zawartość CO (1770 m^3) w gazie wynosi tylko 54,5% ilości CO (3240 m^3) wytworzonej według sposobu niniejszego z takiej samej ilości gazu ziemnego.

Przykład II. Gaz z pieców koksowniczych, zawierający około 55% H_2 , 25% metanu i 6% CO , którego resztę tworzą CO_2 , N_2 i inne gazy, przemienia się w znany sposób z parą wodną i niewielką ilością CO_2 w obecności katalizatora. Otrzymuje się gaz, który jest za bogaty w H_2 , by dać dobre wyniki podczas syntezy węglowodorów. Gaz ten doprowadza się do odpowiedniego składu przez ponowne przeprowadzenie jego przemiany w drugim aparacie w warunkach pozwalających na utworzenie się jak największych ilości CO dzięki wprowadzeniu określonej ilości CO_2 wraz z parą wodną.

Przykład III. W poniższej tabeli podano wyniki przemiany według wynalazku gazu ziemnego z parą wraz z określonym nadmiarem CO_2 oraz skład gazów otrzymywanych jako produkt uboczny po uskutecznionej syntezie. Ilości podano w procentach objętościowych.

Wewnątrz aparatu do przemiany	H_2O	H_2	CO	CO_2	CH_4	N_2	C_nH_{2n}	m^3
Gaz ziemny					92	4	4	16,85
Para	100							19,41
CO_2				100				10,22
Po przejściu przez aparat do przemiany i po ochłodzeniu		60,4	29,7	7,1	1,4	1,4	0	73,58
Po przejściu przez pochłaniacz CO_2		65	32	ślady	5	1,5	0	68,49
Po przejściu przez aparat do syntezy	43	10	8	1,0	7,5	5,3	25,5	12,03
Po przejściu przez urządzenie absorpcyjne (gaz wprowadzany ponownie w obieg)		22,3	18	2,2	20	11,8	25,7	4,81

Przykład IV. Przykład ten odnosi się do fig. 2 rysunku, która przedstawia schematycznie odmianę urządzenia do przeprowadzania sposobu według wynalazku.

Gaz ziemny doprowadzany do urządzenia przewodem 1 poddaje się wstępnemu oczyszczaniu od związków siarkowych np. w znany sposób za pomocą węglanu sodu, w przyrządzie oczyszczającym 2. Oczyszczony gaz przepływa przewodem 3 do naczynia reakcyjnego 4, w którym traktuje się go takim nadmiarem pary wodnej i CO_2 , żeby 50% dodanego CO_2 pozostawało w gazie poreakcyjnym i aby otrzymać gaz zawierający tlenek węgla i wodór w stosunku 1:2. Naczynie reakcyjne utrzymuje się w temperaturze około 870°C i pod ciśnieniem około 1 atmosfery. Parę wodną i CO_2 wprowadza się do naczynia reakcyjnego przewodami 5 i 6. Gazy z naczynia reakcyjnego przepływają przewodem 7 do chłodnicy 8, w której płyną w przeciwnym kierunku do wody, lub są chłodzone innymi odpowiednimi środkami.

Gazy ochłodzone przepływają przewodem 9 do sprężarki 10, w której zostają sprężone do mniej więcej 2 — 3 atm. Gazy sprężone przechodzą przewodem 11 do urządzenia 12, w którym usuwa się CO_2 i w którym gazy przepływają w przeciwnym kierunku do odpowiedniej cieczy oczyszczającej jak trójetyloamina, dwuaminopropanol lub podobna. Urządzenie do usuwania dwutlenku węgla posiada przewód łączący 13, zaopatrzony w zawór 14, za pomocą którego dwutlenek węgla można odprowadzać do przewodu 6. Gaz zasadniczo uwolniony od CO_2 przechodzi przewodem 15 do zbiornika 16, najlepiej kształtu kulistego, posiadającego zawór 17, lub przewodem okrężającym 18 do ogrzewacza wstępnego 19.

W ogrzewaczu wstępnym gaz podgrzewa się do temperatury około 195°C przed wejściem do komory reakcyjnej 20. W komorze reakcyjnej zachodzi reakcja syntezy

węglowodorów z tlenku węgla i wodoru zgodnie z równaniami:



Węglowodory utworzone podczas tej reakcji składają się ze związków parafinowych, poczynając od metanu aż do stałych węglowodorów o wysokim punkcie topnienia.

Gazy z komory reakcyjnej 20 przechodzą przewodem 21 do chłodnicy 22 w celu skroplenia wody i węglowodorów ciekłych w warunkach normalnych, które spływają do zbiornika 23.

Pozostałe gazy przechodzą przewodem 24 do sprężarki 25, w której spręża się je do około 7 — 25 atmosfer i stąd przewodem 26 przechodzą do wieży oczyszczającej 27, zraszanej olejem lub innym materiałem absorbującym resztę węglowodorów ciekłych zawartych w gazie. Przy niskich ciśnieniach można również, o ile to jest pożądane, stosować do absorpcji węgiel drzewny.

Gaz z wieży absorbującej 27 przechodzi przewodem 28 poprzez zawór 32 do drugiego naczynia reakcyjnego 29, w którym poddaje się go sposobem według wynalazku reakcji przemiany z parą wodną i określoną ilością CO_2 na gaz zawierający określone ilości CO i H_2 i służący do uzupełnienia gazu do syntezy. Nadmiar gazu z wieży absorbującej 27 przepływa przewodem 30 do zbiornika gazu opałowego lub do miejsca zużycia go. Parę wodną wprowadza się do naczynia reakcyjnego 29 przewodem 30a, dwutlenek węgla zaś przewodem 31. Gaz z wieży absorbującej 27 można również kierować do przewodu 3, zasilającego naczynie reakcyjne 4.

Gazy z naczynia reakcyjnego 29 przepływają przewodem 33 do chłodnicy 34, a stąd przewodem 35 poprzez sprężarkę 36 i przewodem 37 przechodzą do urządzenia 38 usuwającego CO_2 . Przewód 39, zaopatrzony w zawór 40, przeprowadza CO_2 do przewodu 31. Gaz zawierający CO i H_2

przepływa przewodem 41 do ogrzewacza wstępnego 19. Kreskowane linie 42 i 43 oznaczają przewody przepływu gazów gdy chce się użyć chłodnicy 8 i urządzenia 12 usuwającego CO_2 do oczyszczania gazów z naczynia reakcyjnego 29. W celu uniemożliwienia gromadzenia się w gazie azotu w niepożądanych ilościach przy ponownym wprowadzaniu gazu w obieg, jeżeli gaz wyjściowy zawiera azot, część gazu odprowadza się, jak wspomniano, przewodem 30. Ilość odprowadzanego gazu zależy od zawartości azotu w gazie wyjściowym i od dopuszczalnego procentu azotu w gazie do syntezy. Poniższa tabela wskazuje wzrastający procent zawartości N_2 w gazie do syntezy przy różnych ilościach procentowych gazu odprowadzanego, gdy gaz wyjściowy zawiera 4% N_2 .

Procent gazu odprowadzanego	Procent N_2 w gazie do syntezy
0	100
10	40
25	16
50	8
100	4

Dobrze jest odprowadzać stale 25 — 30% gazów.

Sposób postępowania opisany w tym przykładzie pozwala na prowadzenie procesu bez niepożądanego wzrostu ilości gazu rozcieńczającego (azotu) i umożliwia oszczędne przeprowadzanie sposobu.

Ważną korzyścią w postępowaniu opisanym w tym przykładzie jest łatwość z jaką można regulować skład gazu wyjściowego. Jest to łatwiej wykonać przy zastosowaniu dwóch naczyń reakcyjnych 4 i 29, gdyż każde z nich pracuje wtedy w najkorzystniejszych warunkach przeprowadzania reakcji.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania mieszanin gazowych, składających się z tlenku węgla oraz wodoru i stosowanych do syntezy

produktów organicznych, przez przemianę węglowodorów gazowych z parą wodną i dwutlenkiem węgla, znamienny tym, że do wyjściowej mieszaniny gazów dodaje się taką ilość CO_2 , aby jedna trzecia, a najlepiej połowa tej ilości pozostawała w produkcie reakcji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się nadmiar pary wodnej.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że dodaje się taką ilość CO_2 , aby produkt reakcji zawierał CO i H_2 w stosunku 1:2 lub większym.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że dodaje się taką ilość CO_2 , aby w produkcie reakcji na 100 m³ CO i H_2 przypadało 5 — 40 m³ CO_2 , najlepiej 10 — 30 m³ CO_2 .
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że z produktu reakcji usuwa się częściowo lub całkowicie CO_2 i ponownie wprowadza go do wyjściowej mieszaniny gazowej.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że przemianę przeprowadza się w temperaturach poniżej 1000° C, najlepiej 700° — 900° C, w obecności katalizatorów zawierających nikiel lub związki niklu na ogniotrwałych nośnikach.
7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że jako węglowodory gazowe stosuje się do przemiany węglowodory otrzymane jako produkty uboczne przy syntezach produktów organicznych z mieszanin zawierających tlenek węgla i wodór.

N. V. Internationale Hydrogeneerings-octrooien Maatschappij
(International Hydrogenation Patents Company)

Zastępca: Mgr Andrzej Au
rzecznik patentowy

FIG 1

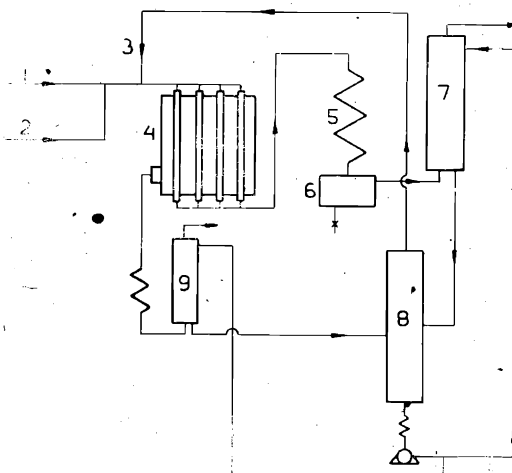
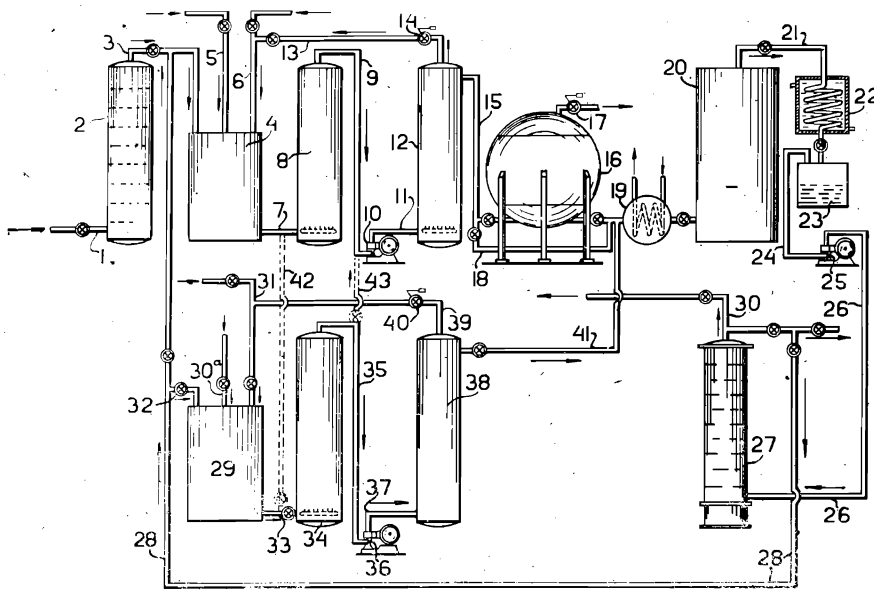


FIG. 2



BIBLIOTEKA
 Urzędu Patentowego
 Rzeczypospolitej Polskiej