



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

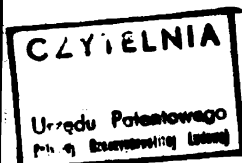
Zgłoszono: 30.08.77 (P. 200587)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.04.79

Opis patentowy opublikowano: 20.03.1981

Int. Cl.² C07C 31/06
B01J 21/20



Twórcy wynalazku: Stefan Włoczyk, Werner Kuszka, Józef Hensel, Julia Tomaszewska, Benedykt Marciszewski, Henryk Miciuła, Andrzej Pawłowski, Ryszard Maciołek

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

Sposób wytwarzania metanolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania metanolu z mieszaniny gazowej, zawierającej tlenki węgla i wodoru, na nieruchomym złożu katalizatora miedziowo-cynkowo-glinowego.

Katalizator miedziowo-cynkowo-glinowy, w odróżnieniu od tradycyjnego katalizatora cynkowo-chromowego, umożliwia techniczną realizację syntezy metanolu w stosunkowo niskiej temperaturze 200—280°C, korzystnie 220—260°C pod ciśnieniem 30—150 at, korzystnie 45—100 at. Wadą powyższego katalizatora, będącego w stanie niezredukowanym mieszaniną tlenków miedzi, cynku i glinu, jest jego zwiększona wrażliwość na przegrzanie, szybkie zmiany temperatur oraz na zatrucie, zwłaszcza siarką, chlorkami i olefinami. Na przykład, już przy zawartości siarki w substratach w ilości około 0,1 części wagowych na milion, wydajność procesu wytwarzania metanolu na tym katalizatorze maleje o kilka procent miesięcznie.

Znanych jest wiele sposobów regeneracji różnego rodzaju katalizatorów. Podane w opisie patentowym polskim nr 85130 rozwiązanie polega na przywracaniu aktywności złoża katalizacyjnego, przez jego kontaktowanie z gazem obojętnym, zawierającym poniżej 1% objętościowego tlenu oraz na dopalaniu powstającego tlenku węgla. Według innego rozwiązania przedstawionego w opisie patentowym polskim nr 8571, regeneracji katalizatora dokonuje się naprzemiennym lub równoczesnym

2

jego traktowaniem strumieniem powietrza i przegrzanej pary wodnej.

Powyższe sposoby, przydatne w odniesieniu do katalizatorów odpornych na wyższe temperatury, jakimi są np. stosowany przy reformingu wyższych węglowodorów katalizator platynowy na nośniku ceramicznym, względnie chromowo-żelazowy katalizator konwersji tlenku węgla z parą wodną, nie nadają się do regeneracji wrażliwego termicznie i chemicznie katalizatora miedziowo-cynkowo-glinowego. Jedyne przydatne w praktyce rozwiązanie, stosowane przy wytwarzaniu metanolu w przypadku stopniowej utraty aktywności katalizatora, polega na częściowym kompensowaniu zmniejszającej się wydajności procesu odpowiednim, ostrożnym podnoszeniem temperatury reakcji, zwykle o kilka °C miesięcznie. Przyczynia się to jednak do pogorszenia trwałości i selektywności katalizatora miedziowo-cynkowo-glinowego, a tym samym do skrócenia jego żywotności i do przyspieszenia reakcji ubocznych.

Celem wynalazku jest zmniejszenie wad sposobów dotychczasowych, przez opracowanie rozwiązania umożliwiającego zwiększenie sumarycznej wydajności i selektywności reakcji wytwarzania metanolu. Zadanie techniczne polega na okresowym stwarzaniu w złożu katalizatora specjalnych warunków, umożliwiających częściową reaktywację wrażliwego temperaturowo i chemicznie katalizatora, miedziowo-cynkowo-glinowego w warunkach

parametrowych i środowiskowych możliwie zbliżonych do procesu wytwarzania metanolu.

Zgodnie z wynalazkiem wytwarzanie metanolu w wyniku reakcji mieszaniny gazowej, zawierającej tlenki węgla i wodór na nieruchomym złożu katalizatora miedziowo-cynkowo-glinowego, podobnie jak dotychczas przeprowadza się w temperaturze 200–280°C, korzystnie 220–260°C pod ciśnieniem 30–150 at, korzystnie 45–100 at, przy czym okresowo dokonuje się regeneracji złoża katalizatora w ten sposób, że początkowo obniża się temperaturę złoża do 160–200°C, korzystnie do około 180°C, następnie zwiększa się jego temperaturę w ciągu 40–120 godzin, korzystnie 80 godzin, z szybkością nie większą od 6°C/godzinę, nie przekraczając temperatury 250°C, po czym powtórnie obniża się temperaturę złoża do 160–185°C, korzystnie do około 175°C i w końcowej fazie regeneracji zwiększa się temperaturę złoża do wartości 200–260°C z szybkością stopniowo wzrastającą z około 0,5–3,5°C/godzinę do około 4,5–7°C na godzinę. Wahania temperatur w okresie regeneracji wywołuje się przez kontaktowanie złoża z gazem o zmiennym składzie, stosując kolejno azot czysty, azot zawierający niewielkie ilości tlenu, azot czysty, azot zawierający niewielkie ilości wodoru i gaz, zawierający wzrastające ilości wodoru oraz tlenków węgla.

Rozwiązanie według wynalazku umożliwia zwiększenie sumarycznej wydajności i selektywności reakcji wytwarzania metanolu, a tym samym intensyfikację tego procesu przy równoczesnym zmniejszeniu jednostkowego zużycia surowców.

Wynalazek wyjaśniono bliżej w poniższym przykładzie wykonania.

Przykład. Metanol wytwarza się z gazu syntezowego, otrzymanego z gazu ziemnego w wyniku katalitycznego reformingu z parą wodną, uzupełnionego dopalaniem resztek metanu. Syntezę metanolu przeprowadza się w układzie obiegowym w temperaturze 240°C pod ciśnieniem 50 at w reaktorze pionowym, zawierającym złożo w postaci luźno usypanych granulek katalizatora TMC-1 o łącznej masie 80 mg, zawierającego w stanie niezredukowanym w procentach wagowych średnio 49,5% Cu, 20,0% Zn i 3,2% Al. Prowadząc proces sposobem według znanego stanu techniki stosowano w ciągu całego okresu eksploatacji katalizatora gaz syntezowy o możliwie stałym składzie, zawierający w procentach objętościowych średnio 69,1% H₂, 19,2% CO, 8,4% CO₂ oraz siarkę w ilości 0,15 części wagowych na milion. W czasie pracy złoża wydajność dobową procesu ulegała syntetycznie obniżaniu się z 305 mg w pierwszym miesiącu pracy złoża do 265 mg w szóstym miesiącu i do 222 mg metanolu w jedenastym miesiącu.

Zgodnie z wynalazkiem w dziesiątym miesiącu pracy katalizatora, w ciągu sześciu kolejnych dni, zmienia się temperaturę złoża katalizatora przez zmianę składu doprowadzanego gazu w odpowied-

niej kolejności. W tym celu początkowo wyłącza się dopływ gazu syntezowego, zaś jego resztki usuwa się z układu za pomocą azotu czystego. Stopniowo obniża się temperaturę złoża do 175°C i zwiększa ciśnienie azotu w reaktorze do 22 at. Następnie ponownie włącza się układ obiegowy i razem z azotem wprowadza na złożo powietrze, początkowo w ilości 100 Nm³/godzinę. Stopniowo w ciągu 80 godzin zwiększa się ilość dodawanego powietrza do azotu do 600 Nm³/godzinę, utrzymując przyrost temperatury w granicach, nie przekraczających 5°C/godzinę, do osiągnięcia temperatury 245°C. Następnie ostrożnie obniża się temperaturę złoża do 175°C przez kontaktowanie z czystym azotem, po czym przystępuje się do kontaktowania katalizatora z azotem o wzrastającej zawartości wodoru. Przyrost temperatury zwiększa się stopniowo z wartości początkowej 1°C/godzinę do wartości końcowej 5,5°C/godzinę, do osiągnięcia temperatury 225°C w ciągu 25 godzin, po czym złożo zaczyna się kontaktować z gazem o malejącej zawartości azotu przy równocześnie wzrastającej zawartości wodoru i tlenków węgla do osiągnięcia w temperaturze 240°C ponownie mieszaniny, zawierającej w procentach objętościowych średnio 69,1% H₂, 19,2% CO i 8,4% CO₂.

W wyniku tak prowadzonego procesu syntezy metanolu w okresie następnych trzech miesięcy otrzymuje się średnio dziennie o 45 mg metanolu więcej w porównaniu do sposobu według znanego stanu techniki. W powyższym okresie występuje również zmniejszenie jednostkowego zużycia gazu ziemnego w ilości 150 Nm³/mg metanolu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania metanolu w reakcji mieszaniny gazowej, zawierającej tlenki węgla i wodór, na nieruchomym złożu katalizatora miedziowo-cynkowo-glinowego, w temperaturze 200–280°C, korzystnie 220–260°C, pod ciśnieniem 30–150 at, korzystnie 45–100 at, z okresową regeneracją złoża katalizatora, znamienny tym, że w okresie regeneracji początkowo obniża się temperaturę złoża do 160–200°C, korzystnie do około 180°C następnie zwiększa się jego temperaturę w ciągu 40–120 godzin, korzystnie 80 godzin, z szybkością nie większą od 6°C/godzinę, nie przekraczając temperatury 250°C, po czym powtórnie obniża się temperaturę złoża do 160–185°C, korzystnie do około 175°C i w końcowej fazie regeneracji zwiększa się temperaturę złoża do 200–260°C z szybkością stopniowo wzrastającą z około 0,5–3,5°C/godzinę do około 4,5–7°C/godzinę, przy czym wahania temperatur w okresie regeneracji wywołuje się przez kontaktowanie złoża z gazem o zmiennym składzie, stosując kolejno azot czysty, azot zawierający niewielkie ilości tlenu, azot czysty, azot zawierający niewielkie ilości wodoru i gaz, zawierający wzrastające ilości wodoru oraz tlenków węgla.