

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 128 266

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 03 27 /P.223034/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 10 02

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 28

Int. Cl.³ C07C 29/76
C07C 31/04

Twórcy wynalazku: Włodzimierz Ratajczak, Kazimierz Zięborak, Antoni Masiewicz,
Andrzej Muskała, Stefan Włoczyk, Benedykt Marciszewski

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa /Polska/

SPOSÓB OCZYSZCZANIA REKTYFIKOWANEGO METANOLU SYNTETYCZNEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania rektyfikowanego metanolu syntetycznego, zwłaszcza od śladowych ilości związków żelaza, przy zastosowaniu do oczyszczania silnie kwasowego kationitu. Syntetyczny metanol po rektyfikacji zawiera zwykle około 1 ppm żelaza występującego w postaci jonowej $/Fe^{2+}-Fe^{3+}/$, jak również w postaci karbonylków żelaza, głównie pięciokarbonylku. Karbonylki żelaza są związkami lotnymi, tworzącymi azeotropy z metanolem, dlatego w procesie rektyfikacji nie można całkowicie usunąć tych związków z metanolu.

Jednym z głównych zastosowań metanolu w przemyśle chemicznym jest wytwarzanie z niego formaldehydu przy użyciu odpowiednich katalizatorów. Katalizatory te są bardzo czułe na obecność w surowcu - metanolu trucizn kontaktowych takich, jak żelazo, chlor, siarka, metale alkaliczne, metale ziem alkalicznych itp. Stąd też normy jakościowe wprowadzają ostre wymagania co do zawartości tych związków w rektyfikowanym metanolu syntetycznym. Dopuszczalna zawartość związków żelaza w metanolu syntetycznym nie przekracza zazwyczaj 0,2 ppm.

Znany jest z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 373 180 sposób otrzymywania metanolu syntetycznego nie zawierającego żelaza karbonylkowego, przez przepuszczanie metanolu przez złożo silnie kwasowego kationitu będącego w formie żelazowej $/Fe^{3+}/$, uprzednio spreparowanego w ten sposób, że przez jonit w formie sodowej lub kwasowej przepuszczano sole żelazowe $/Fe^{3+}/$, uzyskując w efekcie jonit w formie żelazowej. Żelazo karbonylkowe obecne w metanolu na tak spreparowanym złożu kationitu ulega utlenieniu do jonu żelazowego. W efekcie uzyskuje się metanol wolny od żelaza karbonylkowego.

Metanol rektyfikowany zawiera zazwyczaj również pewne ilości żelaza w postaci kationowej, powstającego w efekcie korozji aparatury przemysłowej. Żelazo w takiej postaci nie jest wychwytywane na wyżej opisanym złożu jonitu, co też jest głównym mankamentem tego sposobu.

Żelazo w postaci jonowej $/\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}/$ można usuwać z metanolu rektyfikowanego, stosując złożo kationitu w formie kwasowej. Taki sposób opisany jest w opisie patentowym ZSRR nr 253 040, według którego na złożu sulfokationitu KU - 2X8 w formie wodorowej, z którego usunięto jony żelaza przez przemywanie tegoż jonitu kwasem solnym, usuwa się amoniak, zasady organiczne /aminy, N-metylopirolidon/, a także kationy występujące w metanolu, w tym również związki żelaza. Postępując według tego sposobu mimo wszystko nie uzyskuje się pełnego oczyszczenia metanolu od związków żelaza.

Stwierdzono, że równoczesne stosowanie do oczyszczania metanolu od żelaza złoża kationitu będącego w formie żelazowej i wodorowej, a więc zestawienie obydwu wyżej wymienionych metod, nie daje zadowalających wyników. Stosunkowo najlepszy efekt uzyskuje się przy przepuszczaniu metanolu najpierw przez złożo kationitu w formie żelazowej, a następnie przez złożo w formie kwasowej. W tym przypadku początkowo uzyskuje się metanol nie zawierający praktycznie żelaza, jednak cykl oczyszczania jest krótki, gdyż już po przepuszczeniu 200-300 objętości metanolu w wycieku pojawia się żelazo. Ze względu na dość złożony sposób regeneracji takiego złoża kationitu przedstawiony wyżej sposób jest mało efektywny i kosztowny.

Nieoczekiwanie okazało się, że cykl oczyszczania metanolu można wielokrotnie wydłużyć, uzyskując przy tym metanol wolny od żelaza bez względu na stopień jego utlenienia, jeśli metanol rektyfikowany przepuści się przez złożo sulfokationitu uformowane w sposób według wynalazku. Sposobem według wynalazku metanol rektyfikowany, zawierający żelazo występujące w postaci lotnego żelaza karbonylowego oraz w formie jonowej $/\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}/$, przepuszcza się przez trójwarstwowe złożo kationitu, w którym warstwę górną i dolną stanowi kationit w formie wodorowej, zaś warstwę środkową stanowi kationit w formie żelazowej, przy czym objętość warstwy górnej stanowi 20-80 % całego złoża, objętość warstwy środkowej 5-70 % całego złoża, zaś objętość warstwy dolnej 5-15 % złoża. Możliwe jest również takie ukształtowanie złoża, że warstwę środkową i górną złoża stanowi jednorodna warstwa kationitu w formie mieszanej wodorowo-żelazowej.

Wzajemny stosunek wielkości warstw złoża jonitu, jak i udział formy żelazowej w złożu uzależniony jest od rodzaju zanieczyszczeń, występujących w metanolu. W przypadku technologii dających metanol rektyfikowany z podwyższoną zawartością żelaza karbonylowego udział formy żelazowej może dochodzić do 70 %. Dla niskociśnieniowej technologii syntezy metanolu, dającej metanol rektyfikowany zanieczyszczony żelazem głównie w formie jonowej, wystarcza zastosowanie złoża kationitu zawierającego około 5 % formy żelazowej. Złożo uformowane w wyżej wymieniony sposób pozwala na stabilne uzyskiwanie metanolu nie tylko wolnego od żelaza i innych zanieczyszczeń metalicznych $/np. \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}/$ lecz również wolnego od zasad organicznych i amoniaku. Ze względu na niewielkie stężenie zanieczyszczeń występujących w metanolu rektyfikowanym, efektywny czas pracy takiego złoża jest bardzo długi. Z tego też względu nie jest konieczne stosowanie węzła regeneracji kationitu. Po załadowaniu złoża jonitu jonami żelaza oraz innych zanieczyszczeń jonitowych występujących w metanolu rektyfikowanym, złożo to wymienia się na świeże.

Odpadowy jonit może być wykorzystany jako pełnosprawny wymiennicz jonowy w instalacjach demineralizacji wody, wyposażonych w węzły regeneracji kationitów kwasami mineralnymi.

P r z y k ł a d I. Rektyfikowany metanol syntetyczny, zawierający 0,35 ppm żelaza w tym 0,15 ppm żelaza lotnego przepuszczano przez złożo kationitu Wofatit KPS z szybkością 5 h^{-1} . Złożo kationitu znajdowało się w kolumnie o średnicy 25 mm i składało się z trzech warstw kationitu, z tym, że warstwę dolną stanowiło 20 cm^3 Wofatit KPS w formie wodorowej, warstwę środkową - 50 cm^3 Wofatit KPS w formie soli żelazowej $/\text{Fe}^{3+}/$ zaś warstwę górną 80 cm^3 tegoż kationitu w formie wodorowej. Strumień metanolu przepuszczano przez złożo kationitu w kierunku z góry na dół. W sumie przez złożo przepuszczono około 15 tysięcy objętości metanolu rektyfikowanego. W wycieku nie stwierdzono obecności żelaza. /Czułość metody analitycznej - 0,01 ppm żelaza/. Równocześnie w warunkach opisanych wyżej, ten sam metanol

rektyfikowany przepuszczano przez inaczej uformowane złożo kationitu Wofatit KPS. Przepuszczając metanol przez złożo kationitu Wofatit KPS w formie wodorowej uzyskano wyciek zawierający 0,15 ppm żelaza. W przypadku zastosowania kationitu w formie żelazowej wykryto w wycieku 0,12 ppm żelaza. Przepuszczając metanol przez złożo kationitu, którego górną warstwę stanowił jonit w formie wodorowej, a dolną jonit w formie żelazowej uzyskano wyciek zawierający 0,05 ppm żelaza. Natomiast oczyszczenie metanolu na złożu kationitu, którego górną warstwę stanowił jonit w formie żelazowej, dolną jonit w formie kwasowej, pozwoliło uzyskać około 200 objętości wycieku zawierającego 0,01-0,02 ppm żelaza. Kolejne 200 objętości metanolu po oczyszczeniu zawierało 0,03-0,04 ppm żelaza, zaś w następnych 400 objętościach wycieku stwierdzono obecność 0,08 ppm żelaza.

P r z y k ł a d II. Rektyfikowany metanol syntetyczny zawierający 0,25 ppm żelaza, w tym 0,05 ppm żelaza lotnego przepuszczano jak w przykładzie I przez złożo kationitu z szybkością 20 h^{-1} . Trójwarstwowe złożo kationitu Wofatit KPS składało się z 10 cm^3 kationitu w formie wodorowej /warstwa dolna/, 20 cm^3 kationitu w formie żelazowej /warstwa środkowa/ oraz 120 cm^3 kationitu w formie wodorowej /warstwa górna/. Po przepuszczeniu 20 tysięcy objętości metanolu w wycieku nie stwierdzono obecności żelaza.

P r z y k ł a d III. Rektyfikowany metanol syntetyczny zawierający 0,65 ppm żelaza, w tym 0,50 ppm żelaza lotnego przepuszczono jak w przykładzie I przez złożo kationitu. Złożo kationitu Wofatit KPS składało się z 20 cm^3 tego jonitu w formie wodorowej /warstwa dolna/ oraz 130 cm^3 mieszanej warstwy jonitu /warstwa górna/ utworzonej przez zmieszanie 30 cm^3 jonitu w formie żelazowej. Po przepuszczeniu 10 tysięcy objętości metanolu w wycieku nie stwierdzono obecności żelaza.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób oczyszczania rektyfikowanego metanolu syntetycznego, zwłaszcza od związków żelaza, poprzez przepuszczanie metanolu przez złożo kationitu w formie wodorowej i żelazowej, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się trójwarstwowe złożo kationitu, w którym warstwę górną i dolną stanowi kationit w formie wodorowej, zaś warstwę środkową stanowi kationit w formie żelazowej, przy czym objętość warstwy górnej stanowi 20-80 % objętości całego złoża kationitu, objętość warstwy środkowej 5-70 % objętości całego złoża, zaś objętość warstwy dolnej 5-15 % objętości całego złoża.

2. Sposób według zastrzeżenia 1, z n a m i e n n y t y m, że warstwę złoża górną i środkową stanowi jednorodna mieszanina kationitu w formie wodorowej i formie żelazowej.