



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

264 304

(11) (B2)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 43/04

(22) Přihlášeno 06 05 81
(21) PV 3339-81

(40) Zveřejněno 16 08 88

(45) Vydáno 15 12 89

(72) Autor vynálezu

BELL WELDON KAY, PENNINGTON, NEW JERSEY,
CHANG CLARENCE DAYTON, PRINCETON, NEW JERSEY (US)

(73) Majitel patentu

MOBIL OIL CORPORATION, NEW YORK, New York (US)

(54) Způsob výroby dimethyletheru, popřípadě spolu s methanolem

(57) Způsob výroby dimethyletheru, popřípadě spolu s methanolem, konverzí syntézního plynu, při kterém se syntézní plyn s molárním poměrem H_2/CO v rozmezí od 0,5 do 3,0 uvádí, popřípadě v přítomnosti vody, při teplotě 232 až 399 °C do styku s katalyzátorem obsahujícím společně vysrážené Cr, Cu a Zn složky a kyselou dehydratační složku zvolenou ze souboru zahrnujícího gamma-aluminu, silika-aluminu, krystalický zeolit typu ZSM-5 s vysokým obsahem oxidu křemičitého, fosfát, oxid titaničitý v kombinaci s oxidem křemičitým, vzácnou zeminu a jíl, ve kterém je atomární poměr $Cr/(Cu+Zn)$ 0,1 až 1,0 a obsah kyselé dehydratační složky 5 až 95 % hmotnostních, načež se katalyzátor regeneruje uváděním do styku s plynem obsahujícím kyslík při teplotě 38 až 538 °C.

Vynález se týká způsobu konverze syntézního plynu na dimethylether.

Pro konverzi uhlí na kapalná paliva přes syntézní plyn jsou v současné době k dispozici dva hlavní postupy a to dobře známý a publikovaný Fischer-Tropschův (F-T) postup a později vyvinutý methanol-benzinový postup, jako je například postup popsáný v patentu USA č. 3 928 483. Při Fischer-Tropschově postupu vzniká široký rozsah produktů C_1 až C_{50} zahrnující plyny, kapalné uhlovodíky, látky obsahující kyslík a vodu.

Pro oba postupy je společný převažující vliv investičních nákladů při výrobě syntézního plynu, tj. směsi vodíku a oxidu uhelnatého. Náklady se mění podle druhu zplyňovače a na volbu zplyňovače mají vliv vlastnosti uhlí a enthalpie produktu. V nedávném přehledu technologie zplyňování byly nalezeny některé vysoce účinné zplyňovače, které používají při zplyňování malých množství páry a kyslíku, a proto nutně vyrábějí syntézní plyn s poměrně nízkým poměrem vodíku k oxidu uhelnatému. Nejnovější pokročilé zplyňovače pracují tak, že se produkt získává za poměrně nízké teploty, při nízkém poměru páry k uhlíku, čímž se dosahuje vysoké tepelné účinnosti. Syntézní plyn vyrobený za těchto podmínek může mít molární poměr vodíku k oxidu uhelnatému rovný jedné a obvykleji u nejúčinnějších zplyňovačů je tento poměr nižší než 1, v rozmezí od asi 0,4 do asi 0,7. Syntézního plynu s tak nízkým molárním poměrem H_2/CO nelze přímo používat při současných běžných F-T postupech nebo při syntéze methanolu. Oba tyto postupy vyžadují poměr H_2/CO rovný 2 nebo vyšší. Jakákoliv vnější konverze syntézního plynu s nízkým molárním poměrem H_2/CO na vodní plyn, za účelem zvýšení molárního poměru H_2/CO z hodnoty menší než 1 na 2 nebo více by však v podstatě eliminovala všechny výhody spočívající v účinnosti konverze uhlí na syntézní plyn dosažené za použití nejpokročilejších vysoce účinných zplyňovačů.

Hlavní výhodou výroby dimethyletheru (DME) přímo ze syntézního plynu je, že tuto sloučeninu lze jednoduše převádět na uhlovodíky s rozmezím teploty varu benzínu za použití krystalických zeolitů, které mají index sterické zábrany (C-index, constraint index) 1 až 12, viz například patent USA č. 3 928 483. Při tomto postupu se vytvořený methanol dehydratuje a etherový produkt se podrobuje konverzi na krystalickém zeolitu typu ZSM-5.

Jedním problémem, se kterým se střetává syntéza methanolu ze syntézního plynu je, že se dosahuje poměrně nízké rovnovážné konverze (účinnosti na uhlík). Aby se dosáhlo uspokojivých výtěžků je při běžné syntéze methanolu nutno recyklovat velká množství nezreagovaného vodíku a oxidu uhelnatého. Tento faktor podstatně ovlivňuje ekonomickou atraktivnost této metody, poněvadž při nutnosti recyklovat velká množství látek je nutno podstatně zvětšit velikost zařízení, čímž stoupají investiční náklady.

V důsledku toho byla hledána zlepšení, kterými by se při konverzi syntézního plynu zvýšila produktivita methanolu vztahená na jeden průchod reakční zónou. Jedním z přístupů bylo odstranit chemickou rovnováhu tím, že by methanol dále reagoval na nerovnovážný konečný produkt. Mezi reakcemi odstraňujícími reakční rovnováhu byla navržena dehydratace intermediárního methanolového produktu na dimethylether.

Tak například patent USA č. 3 894 102 popisuje dvoustupňový způsob konverze syntézního plynu na benzin, při kterém se v prvním stupni syntézní plyn uvádí do styku se směsným, katalyzátorem obsahujícím složku katalyzující syntézu methanolu a kyselou dehydratační složku za vzniku produktu obsahujícího dimethylether a pak se ve druhém stupni tento intermediární produkt obsahující dimethylether uvádí do styku s katalyzátorem typu ZSM-5 za vzniku aromatických uhlovodíků. V prvním stupni se může použít jakéhokoliv katalyzátoru pro syntézu methanolu, i když přednostně se používá směs oxidů o složení $Zn/Cu/Cr$ /kovy vzácných zemin, ve které je obsah jednotlivých složek uváděný v hmotnostních dílech kovu 50 až 70 dílů mědi, 50 až 25 dílů zinku, 5 až 15 dílů chromu a 5 až 15 dílů kovů vzácných zemin. Poměr $Cr/(Cu+Zn)$ v těchto směsích leží v rozmezí od 0,07 do 0,3.

Syntézní plyn používaný při postupu podle patentu USA č. 3 894 102 měl relativně vysoký

molární poměr H_2/CO . Další důležité zlepšení, kterého lze dosáhnout v souvislosti s reakcí na dimethylether, kterážto reakce odstraňuje rovnováhu při konverzi syntézního plynu na methanol v přítomnosti katalyzátorů pro syntézu methanolu, je uvedeno v patentu USA č. 4 011 275. Při postupu podle tohoto patentu se používá na konverzi syntézního plynu s molárním poměrem H_2/CO 0,8 až 1,7, přičemž tento plyn se vede přes dvousložkový katalyzátor pro syntézu dimethyletheru. Konverze syntézního plynu při této syntéze dimethyletheru a methanolu je vyšší než konverze v případě syntézy samotného methanolu, ale nejen to, maximálních rovnovážných konverzí v případě syntézy dimethyletheru a methanolu se dosáhne při molárním poměru H_2/CO v syntézním plynu 1 na rozdíl od hodnoty 2, která je optimální pro syntézu samotného methanolu. Obrázky 6 a 8 posledně uvedeného patentu dále ukazují, že přidání vody k násadě syntézního plynu dále posunuje hodnotu poměru H_2/CO , požadovanou pro maximální rovnovážnou konverzi, směrem k násadám chudším na vodík. Přidávání oxidu uhličitého k násadě nemělo žádný zřejmý účinek na syntézu dimethyletheru a methanolu. Zvýšení konverze dosažené za použití násad chudých na vodík v případě současně uváděné vody bylo připisováno vnitřní reakci na vodní plyn mezi přidanou vodou a přebytkem oxidu uhelnatého. Touto reakcí vzniká přídavný vodík, který lze převést do organického produktu. Uvádí se, že jako katalyzátory pro syntézu methanolu jsou při tomto postupu vhodné všechny běžné katalyzátory.

Patent USA č. 4 098 809 uvádí, že dimethylether lze vyrábět z násadové směsi chudé na vodík, která obsahuje oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodík tak, že se uvedená směs uvádí za podmínek konverze do styku s katalyzátorem pro syntézu methanolu o složení Cu/Zn/Cr a aluminu s tou podmínkou, že obsah oxidu uhličitého v nasazovaném plynu je poměrně nízký vzhledem k obsahu oxidu uhelnatého. V patentu se uvádí, že přítomnost vody v reagujícím plynu je nežádoucí, poněvadž inhibuje dehydrataci methanolu a tím omezuje stupeň konverze na dimethylether dosažený při jednom průchodu reakční zónou. Nicméně se konstatuje, že přidávání vodní páry je užitečné, když je oxid uhelnatý v "podstatném" přebytku vzhledem k vodíku. Vhodnými katalytickými složkami pro syntézu methanolu jsou při tomto postupu katalyzátory na bázi mědi, zinku a chromu. V příkladech bylo použito katalytické složky pro syntézu methanolu o složení Cu/Zn/Cr v atomárním poměru 82/16/4. Poměr Cr/(Cu+Zn) v tomto katalyzátoru byl 0,04. V patentu nejsou zveřejněny žádné způsoby přípravy katalyzátoru.

Patent USA č. 4 096 163 navrhuje konvertovat syntézní plyn na uhlovodíkové produkty na katalyzátoru obsahujícím složku pro syntézu methanolu a zeolitickou složku typu ZSM-5. Není zde uvedeno, že by byl některý katalyzátor pro syntézu methanolu obzvláště preferován.

Kromě toho Sherwin a Blum oznámili ve zprávě Interim Report za květen 1978 ve stati pod titulem "Liquid Phase Methanol" připravené pro výzkumný ústav elektrické energie "Electric power Research Institute" v Palo Alto v Kalifornii pokus vyrobit dimethylether přidáním gama-aluminy a molekulového síta 13X do suspenzního reakčního systému obsahujícího obchodně dostupný katalyzátor pro syntézu methanolu. Při teplotě 230 až 300 °C, absolutním tlaku 3,5 až 6,9 MPa, prostorové hodinové rychlosti plynu 2 015 až 6 915 h⁻¹ byly pozorovány jen stopy dimethyletheru. Katalyzátor obsahující měď, zinek a chrom v atomovém poměru Cu/Zn/Cr 6/3/1 impregnovaný na silika-alumině Davidson 980 poskytl pouze stopová množství dimethyletheru při teplotě 230 °C absolutním tlaku 6,9 MPa a prostorové hodinové rychlosti plynu 2 000 h⁻¹ při použití násady obsahující 50 % vodíku, 25 % oxidu uhelnatého, 10 % oxidu uhličitého a 15 % methanu.

Patent USA č. 4 177 167 uvádí, že katalyzátory pro syntézu dimethyletheru, které byly stabilizovány sloučeninami křemíku, mají vyšší aktivitu a delší provozní životnost než nestabilizované katalyzátory. Katalyzátory se skládají ze směsí oxidů nebo solí chromu, lanthanu, manganu, mědi, zinku a kombinací těchto oxidů nebo solí s hliníkem. Pro udržení aktivity stabilizovaného katalyzátoru je potřebný atomový obsah hliníku v rozmezí od 10 do 70 %. Katalyzátor se může připravit jakýmkoliv běžným postupem. V patentu je jako příklad uvedeno společné srážení Cu/Zn/Cr složek. Není uváděno, že by složení katalyzátoru (kromě obsahu hliníku mělo nějaký zvláštní účinek. Poměr Cr/(Cu+Zn) v katalyzátorech uvedených

formou příkladu leží přibližně v rozmezí od 0,2 do 0,6. V patentu se rovněž uvádí, že vhodný molární poměr H_2/CO v nasazovaném plynu je v rozmezí od asi 0,3 do asi 10. Syntézní plyn používaný v příkladech měl molární poměr H_2/CO 3.

Proveditelnost přímé syntézy dimethyletheru byla původně demonstrována za použití fyzikální směsi $Cu/Zn/Cr$ obsahující promotor na bázi kovů vzácných zemin a gamma-aluminu, Syntézní plyn s molárním poměrem $H_2/CO = 4$ byl uváděn do styku s katalyzátorem při 315 °C, absolutním tlaku 5 MPa, prostorové hodinové rychlosti plynu 1 440 h^{-1} . Bylo dosaženo konverze 31,5 % (86 % rovnovážné konverze). Produkt obsahoval 22,4 % dimethyletheru, 0,93 % methanolu, 29,0 % oxidu uhličitého, 2,0 % vody, 3,2 % lehkých uhlovodíků a zbytek činil vodík a oxid uhelnatý. Shora uvedený katalyzátor byl rovněž zkoušen při molárním poměru $H_2/CO = 1$, teplotě 315 °C, absolutním tlaku 10,3 MPa a prostorové hodinové rychlosti plynu 4 400 h^{-1} . Konverze klesla z 60 % (75 % rovnovážné konverze) během 30 dnů na 40 %, což ukazuje, že katalyzátor rychle stárí. Pokus o reaktivaci vodíkem při 315 až 400 °C nebyl úspěšný.

Stárnutí katalyzátoru je významným problémem při známých postupech syntézy dimethyletheru, poněvadž stárnutí ostře omezuje obchodní atraktivitu jinak vysoce cenných postupů.

Záměrem vynálezu bylo najít spolehlivý a obchodně atraktivní postup regenerace katalyzátorů, které zaznamenaly stárnutí tím, že byly deaktivovány použitím při syntéze dimethyletheru. Konečným cílem bylo zvýšit ekonomickou atraktivnost celého postupu syntézy.

Vynález je založen na objevu, že stárnutí katalyzátoru lze snížit na nejnižší míru použitím určitého $Zn/Cu/Cr$ katalyzátoru jako složky katalyzátoru pro syntézu dimethyletheru, která katalyzuje syntézu methanolu, a že lze aktivitu katalyzátoru udržet na vysoké úrovni postačující pro zajišťování téměř rovnovážné konverze nasazovaného syntézního plynu tím, že se regenerace provádí speciální oxidační technologií.

Ačkoliv použití takových katalyzátorů při syntéze dimethyletheru již bylo známé, vztah mezi složením katalyzátoru, zejména jeho obsahem chromu a stárnutím katalyzátoru nebyl dříve zjevně oceněn.

Předmětem vynálezu je způsob výroby dimethyletheru, popřípadě spolu s methanolem, konverzí syntézního plynu, který se vyznačuje tím, že se syntézní plyn s molárním poměrem H_2/CO v rozmezí od 0,5 do 3,0 uvádí, popřípadě v přítomnosti vody, při teplotě 232 až 399 °C do styku s katalyzátorem obsahujícím společně vysrážené Cr , Cu a Zn složky a kyselou dehydratační složku zvolenou ze souboru zahrnujícího gamma-aluminu, silika-aluminu, krystalický zeolit typu ZSM-5 s vysokým obsahem oxidu křemičitého, fosfát, oxid titaničitý v kombinaci s oxidem křemičitým, vzácnou zeminu a jíl, ve kterém je atomární poměr $Cr/(Cu+Zn)$ 0,1 až 1,0 a obsah kyselé dehydratační složky 5 až 95 % hmotnostních, načež se katalyzátor regeneruje uváděním do styku s plynem obsahujícím kyslík při teplotě 38 až 538 °C.

Při konverzi syntézního plynu podle vynálezu se používá kovových složek katalyzátoru pro syntézu methanolu v kombinaci s kyselou dehydratační složkou. Katalyzátory používané při způsobu podle vynálezu se připravují zejména technologií společného srážení (koprecipitace) hydrogenačních složek buď samotných nebo smíšených s dehydratační složkou, přičemž atomární poměr Cu , Zn a Cr kolísá v poměrně úzkých mezích uvedených shora. Společně srážených složek Cu , Zn a Cr se používá v takových relativních množstvích, že poměr $Cr/(Cu+Zn)$ je s výhodou 0,25 až 0,75. Obzvláště přednostní je poměr 0,5. Poměr Cu/Zn je přednostně 0,5 až 3,0.

Z kyselých dehydratačních složek uvedených shora se dává přednost zejména gamma-alumině, které se s výhodou používá v množství odpovídajícím asi 50 % hmotnostním katalyzátoru.

Způsob syntézy dimethyletheru podle vynálezu má obzvláštní význam, poněvadž molární poměr H_2/CO při něm může být nižší než 1 nebo vyšší než 1. Molární poměr H_2/CO tedy může být v rozmezí od 0,5 do 3,0, přednostně od 0,5 do 2. Obzvláštní přednost se však dává použití

syntézního plynu s molárním poměrem rovným 1 nebo nižším, poněvadž plyn s takovým poměrem se hospodárněji vyrábí v moderních zplyňovačích s vysokou účinností, jak je to uvedeno shora. Použití takového zdroje syntézního plynu může mít za následek 30 až 40% snížení provozních nákladů. Zjistilo se, že za použití syntézního plynu s molárním poměrem H_2/CO pod 1, například v rozmezí 0,4 až 0,7, lze nedostatek vodíku napravit nebo kompenzovat vstříknutím vodní páry do katalyzátoru a to odděleně nebo ve směsi s nasazovaným syntézním plynem s nízkým poměrem H_2/CO . Přidaná pára podléhá na konkrétně použitém katalyzátoru reakci na vodní plyn a tím se účinně zvýší poměr H_2/CO v plynu obsaženém v reakční zóně obsahující katalyzátor. Tímto způsobem je možné se vyhnout nutnosti provádět vnější konverzi syntézního plynu na vodní plyn za účelem zvýšení molárního poměru H_2/CO v používaném syntézním plynu. Tento postup dále přispívá k celkovému ekonomickému zlepšení postupu.

Výzkumy provedené při vývoji způsobu konverze syntézního plynu na dimethylether a další studie na tyto výzkumy navazující ukázaly, že katalyzátory s určitým složením skládající se ze společně vysrážených oxidů mědi, zinku a chromu smíšených s vhodnou kyselou maticí, jako je gamma-alumina, poskytují vysokou katalytickou aktivitu a reaktivitu při provádění syntézy dimethyletheru. Ještě důležitější však bylo zjištění, že katalyzátory o tomto složení lze periodicky oxidačně regenerovat, aby se udržela jejich vysoká katalytická aktivita. U katalyzátorů určitého složení, používaných podle vynálezu, lze tedy udržet vysokou a ustálitou aktivitu po dlouhou dobu provozu tím, že se provede určitá oxidační regenerace a předběžné zpracování s relativně krátkou dobou trvání. Tak například se může katalyzátor v reakční zóně syntézního plynu regenerovat přímo v této reakční zóně nebo se může vést oddělenou zónou pro regeneraci katalyzátoru a pak se může vracet do reakční zóny s regenerovanou aktivitou a selektivitou. Regenerace katalyzátoru se proto může provádět kontinuálně, polokontinuálně nebo přerušovaně, například periodicky v závislosti na tom, zda se používá pevného lože nebo pohyblivého katalytického systému.

Nyní se zjistilo, že se například společně sražené Cr, Cu, Zn složky katalyzátoru smíšené s gamma-aluminou mohou udržet ve vysokém stavu aktivity pro dosažení v podstatě termodynamických výtěžků dimethyletheru periodickou regenerací katalyzátoru plynem obsahujícím kyslík, ve kterém je parciální tlak kyslíku stejný jako ve vzduchu nebo nižší při poměrně krátké době styku nebo tak dlouho, dokud nedojde k proniknutí uváděného plynu bohatého na kyslík systémem. Není k dispozici žádný důkaz, že tento postup byl dříve prováděn. Za použití společně sraženého katalyzátoru popsaného shora se zjistilo, že katalyzátor lze úspěšně regenerovat při teplotě 38 až 538 °C, přičemž přednostně se používá teplot pod 538 °C. Po oxidaci nebo regeneraci katalyzátoru je důležité či spíše rozhodující, vyhnout se styku čerstvě oxidovaného katalyzátoru s redukčním plynem o vysoké teplotě. Tj. je třeba se vyhnout redukci čerstvě regenerovaného katalyzátoru vodíkem, směsí vodíku a oxidu uhelnatého nebo jiným redukčním plynem, zejména když je teplota styku rovná 260 °C nebo vyšší. Přednostně se proto postupuje tak, že se katalyzátor regenerovaný kyslíkem uvádí do styku s redukčním plynem nebo zředěným redukčním plynem zpočátku při teplotě 177 °C až asi 232 °C a pak se zvýší teplota a/nebo změní složení uváděného syntézního plynu, aby se dosáhlo téměř termodynamických výtěžků dimethyletheru.

Regenerace katalyzátoru se může provádět periodicky nebo kontinuálně v závislosti na tom, zda se používá pevného nebo pohyblivého lože katalyzátoru. Kromě toho konverze syntézního plynu s nízkým poměrem H_2/CO na dimethylether se může provádět za postupně zmírňujících se podmínek konverze, mírnějších než jsou podmínky rovnovážné, přičemž v tomto případě se může katalyzátor udržovat v provozu delší dobu než je třeba provádět oxidační regeneraci. Při oxidační regeneraci katalyzátoru je třeba se vyhnout příliš vysokým teplotám, vzniklým v důsledku exotermie. S takovými teplotami by částice katalyzátoru, které se oxidačně regenerují neměly přijít do styku. S výhodou lze používat časté regenerace katalyzátoru používané například v reakčních systémech se střídavě pracujícími reaktory, kdy se regenerace může provádět po týdnu nebo dokonce denně nebo regenerace se střední frekvencí. Každodenní regenerace katalyzátorové hmoty je žádoucí tehdy, když se má syntézní plyn konvertovat na dimethylether v podstatě při dosažení rovnovážných výtěžků. Teplota regenerace by měla být přednostně udržována pod asi 538 °C, aby se dosáhlo optimální katalytické účinnosti.

Vynález je podrobněji popsán a ilustrován dále za použití obrázků.

Obrázky 1 až 4 ilustrují různé aspekty společného dávkování vody a syntézního plynu na katalyzátor.

Obrázek 5 znázorňuje blokový diagram konverze syntézního plynu na kapalná paliva.

Obrázek 6 ilustruje vliv složení katalyzátoru na jeho stárnutí.

Obrázek 7 ilustruje vliv přípravy katalyzátoru na jeho vlastnosti za provozu.

Obrázek 8 a 9 ilustrují jednotlivé aspekty regenerace katalyzátoru.

Obrázek 10 až 14 ilustrují jednotlivé aspekty přípravy katalyzátoru a vlivu složení katalyzátoru na jeho vlastnosti za provozu.

Jak již bylo uvedeno syntéza dimethyletheru vykazuje rozhodující výhody ve srovnání s Fischer-Tropschovým postupem nebo syntézou methanolu, poněvadž při ní lze zužitkovat syntézní plyn s poměrně nízkým poměrem H_2/CO . V důsledku toho lze provádět tuto syntézu s výhodou v kombinaci s nějakým vysoce účinným postupem zplyňování, při kterém vzniká syntézní plyn s poměrně nízkým molárním poměrem H_2/CO (nižším než 1). Nedostatek vodíku se přitom kompenzuje vstřikováním či přidáváním potřebného množství vodní páry spolu se syntézním plynem s nízkým molárním poměrem H_2/CO . Přitom se využívá schopnosti katalyzátoru katalyzovat konverzi syntézního plynu ve vodní plyn.

Na obr. 1 je znázorněna závislost konverze syntézního plynu (H_2+CO) v % molárních (osa y) na množství přidané vody v molech na 100 molů syntézního plynu. Graf ilustruje jeden účinek přidání vodní páry. Molární poměr H_2/CO byl 0,67, teplota 316 °C a tlak 5, 7,5 a 10 MPa. Jak je zřejmé z obr. 1, prochází konverze maximem, které se posunuje k vyššímu relativnímu množství nadávkované páry se stoupajícím tlakem. Je proto zřejmé, že maximální konverze jsou poněkud nižší, než jsou konverze dosažené za srovnatelných celkových tlaků při molárním poměru H_2/CO rovném 1.

Přímé syntézy dimethyletheru ze syntézního plynu lze se značnou výhodou použít při mnoha různých kombinovaných postupech. Hospodárná tvorba dimethyletheru ze syntézního plynu s nízkým molárním poměrem H_2/CO získaného z účinného zdroje nebo vyrobeného zplyňováním uhlí "in situ" je obzvláště vhodná při konkurenčních způsobech výroby specifických chemikálií a/nebo uhlovodíků se značně se lišícím složením.

Tak například společné dávkování vody se syntézním plynem s nízkým poměrem H_2/CO má podstatný vliv na zvýšení využitelnosti syntézního plynu prostřednictvím konverze přebytkového oxidu uhelnatého na vodní plyn za vzniku přídatného vodíku. Přídatný ale stejně důležitý účinek současně nadávkované vody spočívá ve zvýšení poměru H_2/CO v regenerovaném proudu, odcházejícím z konverze syntézního plynu, na hodnotu alespoň 1. Tento účinek spočívající ve zvýšení molárního poměru H_2/CO v regenerovaném odcházejícím proudu je ilustrován na obr. 2, který představuje grafické znázornění závislosti molárního poměru H_2/CO v plynu odcházejícím z katalytické zóny pro konverzi syntézního plynu na molární množství vody (páry) uvedené na katalyzátor na 100 molů syntézního plynu. Počáteční poměr H_2/CO byl 0,67, teplota 316 °C a tlak 5, 7,5 a 10 MPa.

Při syntéze podle vynálezu vyrobený dimethyletherový produkt se může zušlechtit reakcí s vhodným alkoholem, například terc.butanolem nebo rozvětveným olefinem, například 2-methylpropenem na jiné ethery, například methyl-terc.butylether. Přitom se používá kyselého katalyzátoru. Jako kyselého katalyzátoru se může použít kyseliny sírové nebo jiné anorganické kyseliny, popřípadě za spolupoužití nosiče. Alternativně se jako kyselého katalyzátoru může použít kyselé ionexové pryskyřice nebo kyseliny fosforečné na nosiči. Teplota reakce může

ležet od 50 do 300 °C, přičemž zvláště výhodné teplotní rozmezí je 60 až 150 °C. Vhodný tlak při této reakci je 0,3 až 5 MPa.

Podle dalšího způsobu se může syntézní plyn původně vyrobený zplyňováním převést na produkt bohatý na dimethylether v reakčním systému se suspenzí katalyzátoru. V takovém systému jsou kovové a kyselé složky katalyzátoru obklopeny vhodnou vysoce vroucí kapalnou fází tím, že jsou v ní suspendovány. Jako kapalná fáze lze použít například minerálního oleje, olejovitého produktu z Fischer-Ropschovy syntézy, jako části dekantovaného olejovitého produktu a základní suroviny pro mazací oleje. Pevných katalytických složek lze použít ve formě kombinovaných částic nebo ve formě separátních částic obsahujících kovové a kyselé složky. Reakce v kapalně fázi se obvykle provádí při teplotě od asi 260 do asi 343 °C za tlaku od asi 6,8 do 13,6 MPa.

Při dalším procesu se může vyrobený dimethyletherový produkt převádět na methanol reakcí s vodou v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Katalyzátorem může být oxid fosforečný na křemelině, silika-alumině, redukovaném oxidu wolframu nebo na kyselém krystalickém zeolitu. Teplota bývá obvykle od asi 204 do asi 371 °C a tlak od 1,0 do 10,0 MPa.

Alternativně se může nechat vyrobený dimethyletherový produkt reagovat s kyslíkem v přítomnosti měděného katalyzátoru za vzniku formaldehydu. Při této reakci může být teplota od asi 600 do asi 720 °C a tlak 0,1 do 0,5 MPa. Místo měděného katalyzátoru se může použít oxidu wolframu v kombinaci s kyselinou fosforečnou rozdělenou v nosiči, jako je alumina, silika-alumina nebo křemelina nebo stříbra samotného nebo promotovaného malým množstvím mědi a stříbra. Za použití stříbrného katalyzátoru bývá teplota obvykle v rozmezí od 600 do 800 °C a tlak od 0,3 do 0,8 MPa. Dále lze použít též katalytické směsi obsahující železo promotované molybdenem (například o hmotnostním složení 18 % Fe_2O_3 + 82 % MoO_3) při teplotě 350 až 400 °C.

Kapalná paliva lze připravit z olefinického intermediárního produktu konverze dimethyletheru tak, že se tento proud vede do konverzní reakce pro výrobu kapalných paliv. Přitom se dimethyletherový produkt převádí při teplotě 343 až 427 °C, přednostně při teplotě alespoň 371 °C na olefinický intermediární produkt tím, že se uvádí do styku s krystalickým zeolitem z třídy reprezentované krystalickým zeolitem HZSM-5. Vzniklé olefiny mohou mít rozvětvený nebo přímý řetězec v závislosti na použitých podmínkách a aktivitě katalyzátoru a účelně mají teplotu varu v rozmezí teploty varu benzinu. Alternativně lze provozní podmínky a katalyzátor volit tak, že se z vzniklých olefinů vyrobí benzin bohatý na aromáty. Olefinický meziprodukt lze dále zušlechtit na palivo pro trysková letadla kombinovaným postupem oligomerizace nebo olefinace a hydrogenace. Oligomerace intermediárního olefinického produktu se může provádět při teplotě od 175 do asi 250 °C, s výhodou při teplotě 200 až 220 °C, za tlaku 1,0 až 10 MPa. Když se provádí oligomerace olefinů na palivo pro trysková letadla, je účelné do reakční zóny uvádět též vodu a udržovat v katalyzátoru asi 15 až 18 % oxidu fosforečného. Jako kyselého nosiče pro katalyzátor se může použít křemeliny.

Syntéza olefinů z dimethyletherového produktu je intermediární stupeň prováděný v kombinaci se stupni, které vedou k výrobě chemických složek, rozvětvených olefinů, aromatů a látek s rozmezím teploty varu odpovídajícím benzinu v závislosti na reakčních podmínkách o použitém katalyzátoru. Na reakci s methanolem na vysokooktanové ethery lze též kromě olefinů vyrobených z dimethyletheru použít olefinických směsí z jakéhokoliv jiného zdroje.

Podle ještě další alternativy se může od dimethyletherového produktu oddělit nezreagovaný syntézní plyn. Tento nezreagovaný syntézní plyn, který má normálně poměr H_2/CO alespoň 1, obsahuje značné množství oxidu uhličitého. Syntézního plynu o takovém složení lze s výhodou použít při Fischer-Tropschově konverzi syntézního plynu za použití železa nebo kobaltu nebo ruthenia jako kovové složky Fischer-Tropschova katalyzátoru. Nezreagovaný syntézní plyn ze syntézy dimethyletheru lze tedy podrobit konverzi Fischer-Tropschovým postupem popřípadě v přítomnosti kovové složky katalyzující konverzi na vodní plyn.

V každém ze shora uvedených postupů se může nezreagovaný syntézní plyn recyklovat do konverze dimethyletheru, poté co byl popřípadě oddělen oxid uhličitý a k recyklovanému plynu byla přidána voda. Všechny nezreagovaný plyn obsahující oxid uhličitý se na druhé straně může vést do Fischer-Tropschovy konverze syntézního plynu, přičemž se popřípadě k násadě přidává voda. Touto reakcí se získává široké spektrum produktů.

Na obr. 5 je znázorněno blokové schéma jednotky pro zušlechťování syntézního plynu zpracováním podle vynálezu a dalším zpracováním. Syntézní plyn s nízkým molárním poměrem H_2/CO , tj. s poměrem H_2/CO 1 nebo nižším, se uvádí do postupu potrubím 2, aby se v zóně 4 převedl na dimethylether. Do zóny 4 se odděleně uvádí potrubím 6 voda nebo se voda vede potrubím 8, mísí se se syntézním plynem v potrubí 2, než se uvádí do zóny 4 pro syntézu dimethyletheru. V zóně 4 jsou podmínky teploty, tlaku a prostorové rychlosti zvoleny tak, aby vznikl produkt bohatý na dimethylether, ale obsahující určité množství methanolu. Zóna 4 rovněž obsahuje separační zařízení, kterým se nezreagovaný syntézní plyn a oxid uhličitý oddělí od produktu bohatého na dimethylether. Nezreagovaný syntézní plyn a oxid uhličitý se získávají v potrubí 10 a vedou k dalšímu zpracování. Produkt bohatý na dimethylether obsahující methanol a oxid uhličitý se odvádí potrubím 12. Potrubím 12 se produkt bohatý na dimethylether vede do zóny 14, kde se ether konvertuje na olefiny s rozmezím teploty varu odpovídajícím benzínu a/nebo aromáty stykem s krystalickým zeolitickým katalyzátorem reprezentovaným katalyzátorem ZSM-5. Rovněž methanol obsažený v získaném dimethyletherovém produktu se při styku se zeolitickým katalyzátorem převede na látky s rozmezím teploty varu odpovídajícím benzínu. Předpokládá se, že v zóně 14 dochází k olefinaci, polymeraci a aromatizaci za provozních podmínek, které jsou v každém konkrétním případě selektivní s ohledem na účel použitého katalyzátoru. Zeolitické katalytické složce lze dodat určitou hydrogenační aktivitu přidávkou jednoho nebo více prvků ze skupiny zahrnující kobalt, železo, platinu, palladium, ruthenium, rhodium, osmium, měď, zinek, mangan a molybden. Jako produkt této operace se v potrubí 16 získává olefinický a/nebo aromatický produkt s rozmezím teploty varu benzínu.

Syntézní plyn se zvýšeným molárním poměrem H_2/CO obsahující oxid uhličitý získaný v zóně 4 a odvedený potrubím 10 se odvádí do zóny 18 obsahující Fischer-Tropschův katalyzátor. V této zóně se obohacený syntézní plyn podrobuje popřípadě v přítomnosti přidané vody konverzi Fischer-Tropschova typu. V zóně 18 probíhají reakce Fischer-Tropschovy syntézy katalyzované železem, kobaltem a rutheniem, jako katalyzátory, i když lze se střídavým úspěchem použít; jiných složek jako osmia a rhodia. Fischer-Tropschova kovová složka může být smísená se zeolitem nebo s kyselým nosičem modifikovaným tak, aby se aktivita jednotlivých složek nastavila na požadované rozmezí. Fischer-Tropschova složka může být rovněž ve směsi s krystalickým zeolitem reprezentovaným krystalickým zeolitem ZSM-5, aby se provedla konverze syntézního plynu na složky, které mají rozmezí teploty varu benzínu. Katalyzátor použitý v zóně 18 může být ve fluidním loži, nebo v pevném loži nebo může být suspendován v reakčním systému v kapalně fázi. Tímto způsobem se může syntézní plyn konvertovat na Fischer-Tropschovské katalyzátoru, jako železe modifikovaném draslíkem, na směs C_1 až C_{50} uhlíkatých složek obsahující alkoholy, kyslíkaté látky a uhlovodíky. Fischer-Tropschova syntéza se normálně provádí při teplotě 149 až 427 °C a za tlaku 0,35 až 13,6 MPa. Produkty Fischer-Tropschovy syntézy se normálně dělí na C_4 a nízkovroucí složky, látku o rozmezí teploty varu benzínu a výše vroucí dekantací olej. Kyslíkaté látky se získávají ve vodné fázi a pak se konvertují pomocí zeolitu ZSM-5 na uhlovodíky.

Zušlechťování produktu Fischer-Tropschovy syntézy se může provádět mnoha různými způsoby popsanými v nedávných publikacích. Obzvláště vhodné je zpracování Fischer-Tropschova produktu na produkt "LPG" (směs propanu a butanu), benzin a palivo pro diesellové motory.

Zušlechťování nezreagovaného syntézního plynu získaného z dimethyletheru se může provádět například technikou popsanou v patentech USA č. 4 086 262, 4 157 338 a 4 159 995 a/nebo se celý produkt z Fischer-Tropschovy syntézy může zpracovávat technikou popsanou v patentech USA č. 4 041 094, 4 046 830 a 4 046 831. Alternativně se může produkt Fischer-Tropschovy syntézy rozdělit tak, že se látka s teplotou varu benzínu a níževroucí látka zpracovává

technikou podle patentů USA č. 4 041 095, 4 095 505, 4 049 741 a 4 052 477. Látka s teplotou varu vyšší než má benzin, označovaná jako dekantační olej, se může zpracovávat technikou popsanou v US patentech č. 4 044 064, 4 046 829, 4 053 532, 4 059 648 a 4 071 574.

Při zpracování znázorněném na obr. 5 se v souladu se specifickým provedením postupu syntézní plyn obsahující oxid uhličitý zpracovává na Fischer-Tropschově katalyzátoru v zóně 18 na produkt obsahující alkoholy, kyslíkaté sloučeniny a uhlovodíky. Produkt se v zóně 18 rozděluje na uhlovodíky, které se vedou potrubím 20 do zóny 22. V zóně 22 se uhlovodíky uvádějí do styku s jedním nebo více loží katalyzátoru obsahujícími krystalický zeolit typu ZSM-5, který má otvory pórů alespoň 0,5 nm, poměr oxidu křemičitého a hlinitého vyšší než 12 a index zábrany v rozmezí od 1 do 12. Při tomto katalytickém postupu se teplotní a tlakové podmínky volí tak, aby se dosáhlo zušlechtnění nasazovaných uhlovodíků na produkt LPG, poměrně vysokooktanový benzin a/nebo palivo pro dieselový nebo tryskový motor s požadovanou teplotou tuhnutí a teplotou tečení. Provozní podmínky se mohou ve značném rozsahu měnit v závislosti na konkrétně zpracovávané uhlovodíkové frakci a na požadavcích na jednu nebo více frakcí LPG, benzinu s vysokým oktanovým číslem nebo paliva pro dieselový nebo tryskový motor.

Dále popsané zkoušky byly prováděny v mikroreaktoru s takovými složkami systému, které umožnily rychlou přípravu katalyzátoru a jeho předběžné zpracování, snadné přizpůsobení reakčních podmínek, nasazovaných plyných směsí a regeneračních podmínek bez narušení katalyzátoru. Reaktor je 400 mm dlouhý vyrobený z trubky z nerezové oceli 304 o vnějším průměru 9,525 mm. Podle celé délky katalytického lože uspořádaného v trubce je umístěna prstencovitá termojímka o vnějším průměru 3,175 mm vyrobená z nerezové oceli 304. V trubce je umístěno lože katalyzátoru o objemu 3 ml (délka 90 mm), které je umístěno uprostřed 300 mm vertikální trubkové pece. Lože katalyzátoru je drženo na místě skleněnou vatou "vycor", přičemž prázdná místa reaktoru podpírající lože jsou vyplněna Rashigovými kroužky z pyrexové trubičky. Teplota se udržuje proporcionálním regulačním zařízením s termočlánkem umístěným ve stěně pece v blízkosti reaktoru. Během použití se spolu mísí vodík a oxid uhelnatý, směs se komprimuje a vede přes kolonky s aktivním uhlím (tato operace je nutná pro odstranění stop karbonylu železa přítomného v bombě s oxidem uhelnatým. Konstantní průtok plynu se udržuje tepelným regulačním zařízením pro regulaci hmotnostního množství plynu a tlak v reaktoru se udržuje regulátorem protitlaku umístěným ve směru toku za reaktorem a promývačkami s kapalinou.

I, Příprava katalyzátoru a jeho předběžné zpracování

Katalyzátory I až VI se připraví společným sražením požadovaných kovů z horkých vodných roztoků (85 až 90 °C) dusičnanů pomalým přidáváním horkého vodného roztoku uhličitanu sodného (100% přebytek uhličitanu).

Sraženina se přefiltruje a promyje, až vymizí uhličitán v promývacích loužích. Promytá sraženina se vysuší ve vakuové sušárně (70 °C) a kalcinuje na vzduchu po dobu alespoň 6 hodin. Kapková analýza kalcinovaných prášků na měď, zinek, chrom a sodík ukazuje, že kovy jsou ve výsledném materiálu přítomné ve stejném poměru, jako v původních roztocích dusičnanů a že sodík je v podstatě odstraněn. Podrobnosti vztahující se k těmto přípravám jsou uvedeny v dále uvedené tabulce 1.

Kalcinové prášky (až 180 μm) se pak fyzikálně smísí se stejnými hmotnostními podíly práškové gamma-alumíny, jako kyselou dehydratační složkou (gamma-alumina byla před tím kalcinována při 538 °C po dobu alespoň 6 hodin) a směs byla strojně peletizována a rozdrovena na velikost 600 až 2 000 μm.

Každý z výsledných katalyzátorů se pak předem zpracovává v reaktoru při 204 °C redukčním proudem H_2/N_2 (0,1 MPa, hodinová prostorová rychlost plynu 1 500 h^{-1}), ve kterém se parciální tlak vodíku pomalu zvyšuje zvyšováním obsahu vodíku z 0 na 2 % obj. a pak až na 8,5 % obj. Předem zpracovaný katalyzátor se pak ochladí na teplotu pod 49 °C v proudě inertního plynu, násada se přepne na syntézní plyn, přičemž dále se udržuje tlak, prostorová rychlost a teplota podle potřeby.

Další katalyzátor (katalyzátor VII) se připraví takto: část uhličitanem předsrážené složky pro konverzi na methanol použité u katalyzátoru pro příklad II se kalcinuje při 260 °C. Část vzniklého prášku se smísí se stejným hmotnostním množstvím gamma-aluminy, směs se peletizuje a rozdrtí a použije se frakce o rozměrech 600 až 2 000 μm , která má sypnou hmotnost 1,05 g/ml. Získaný katalyzátor má poměr $\text{Cr}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ 0,5.

3 ml vzorek katalyzátoru VII se uloží do trubicového reaktoru a shora uvedeným způsobem předběžně zpracuje a použije při konverzi syntézního plynu.

Dále uvedeným způsobem se rovněž vyrobí další katalyzátor (katalyzátor VIII). Rozpuštěním dusičnanu mědi, zinku a chromu v množstvích uvedených v tabulce 1 pro katalyzátor VI ve 170 ml vody se připraví roztok. K roztoku se pomalu přidává roztok 41,5 ml hydroxidu amonného (29 %) do pH 7,5. Přitom vzniklá sraženina se třikrát promyje 1 až 1,5 l vody, vysuší ve vakuové sušárně (140 °C) a kalcinuje při 357 °C. Část výsledného prášku se spojí se stejným hmotnostním množstvím gamma-aluminy, směs se peletizuje a rozdrtí a použije se frakce o velikosti částic 600 až 2 000 μm . Výsledný katalyzátor pro výrobu dimethyletheru se principiálně liší od katalyzátoru VI v tom, že kovy v katalytické složce pro přípravu methanolu byly sráženy amoniakem místo uhličitanem.

T a b u l k a 1

Kovové složky katalyzátoru pro syntézu dimethyletheru

Katalyzátor pro příklad	I	II	III	IV	V	VI
Roztok A voda ml	500	200	200	300	200	200
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ g	52,7	48,03	74,1	136,3	74,1	92,6
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ g	220,1	29,0	22,4	22,4	34,4	22,9
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ g	130,5	35,71	27,5	27,5	13,9	9,2
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ g	71,6x	-	-	-	-	-
Roztok B						
voda ml	2 500	550	300	300	550	550
Na_2CO_3 g	400	111,3	54	81,2	100	100
Teplota srážení °C	90	85 až 90	90	85 až 90	90	95
pH filtrátu	-	9,8	8,0	8,16	9,95	9,4
teplota kalcinace °C	265	338	274	267	338	260
$\text{Cr}(\text{Cu}+\text{Zn})$	0,14	0,5	1,0	1,8	1,0	1,8
Cu/Zn	2,06	1,0	1,0	1,0	3,0	3,1

Katalyzátory pro syntézu dimethyletheru se připraví smísením uvedených prášků se stejným hmotnostním množstvím kalcinované gamma-aluminy

x Analýza výsledné směsi obsahující kovy ukazuje, že její obsah lanthanu je 3 % molární vztaženo na katalytické složky pro výrobu methanolu

Jak je zřejmé z tabulky 1, složení katalyzátorů je různé. To umožňuje provádět srovnání vlivu obsahu chromu při podobných poměrech Cu/Zn a vlivu různého poměru Cu/Zn při podobné koncentraci chromu.

II. Vlastnosti katalyzátoru při stárnutí

Vlastnosti každého katalyzátoru při stárnutí lze kvantitativně vyjádřit směrnici funkce $\ln(-\ln(1-Q))$ a doby provozu ve dnech, kde Q je poměr pozorované celkové konverze syntézního plynu ke konverzi předpověděné pro termodynamickou rovnováhu. Zápornou hodnotou této směrnice

je rychlost rozkladu pro exponenciální vyjádření deaktivace. K tomuto výsledku se dojde, když se výraz pro rychlost rozkladu (1)

$$K = K_0 \cdot e^{-bt} \quad (1)$$

kde

K představuje empiricky zjištěnou reakční rychlost,

K_0 je hodnota této veličiny pro čerstvý katalyzátor,

b je parametr rozkladu a

t je doba zařazení do provozu,

dosadí do empirického modelu reaktoru (2)

$$\ln(1 - X/X_{eq}) = -K/GHSV \quad (2)$$

kde

X je pozorovaná celková molární konverze $H_2 + CO$,

X_{eq} je rovnovážná hodnota X a

GHSV znamená hodinovou prostorovou rychlost plynu při reakci.

Dosažením výrazu z rovnice (1) za K v rovnici (2) a linearizací rovnice se dospěje k rovnici (3)

$$\ln(-\ln(1 - X/X_{eq})) = \ln(K_0/GHSV) - bt \quad (3)$$

V tabulce 2 jsou uvedeny podrobnosti vztahující se k experimentálním podmínkám za použití šesti katalyzátorů popsaných v tabulce 1, spolu s hodnotami konstant rozkladu b získaných integrací funkce vyjádřené rovnicí (3) metodou nejmenších čtverců. Na obr. 6 je vynesena hodnota konstanty rozkladu proti obsahu chromu v každém ze šesti katalyzátorů. Osah chromu je přitom vynesena na ose X ve formě poměru $Cr/(Cu+Zn)$.

T a b u l k a 2

Vliv složení katalyzátoru na jeho stárnutí

Katalyzátor z příkladu	I	II	III	IV	V	VI
Reakční podmínky za použití násady s molárním poměrem H_2/CO rovným 1:						
Tlak [MPa]	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Teplota [$^{\circ}C$]	316	317	315	314	316	316
Hodinová prostorová rychlost plynu [h^{-1}]	3 800	4 000	4 000	4 000	4 000	4 000
Doba stárnutí [dny]	40	48	38	20	24	42
Složení katalyzátoru:						
Cr/(Cu+Zn)	0,14	0,50	1,0	1,0	1,8	1,8
Cu/Zn	2,1	1,0	1,0	3,0	1,0	3,1
Hodnota parametru rozkladu katalyzátoru (korelace metodou nejmenších čtverců) [dny^{-1}]						
	0,040	0,013	0,030	0,029	0,032	0,027

Z uvedených zkoušek je zřejmé, že výkonnost katalyzátoru je nejlepší při složení daném poměrem Cr/Cu+Zn od asi 0,1 do asi 1,0, přičemž přednostní poměr Cr/(Cu+Zn) je asi 0,5. Odchyly od tohoto chování se vyskytují v případě nízkého poměru Cu/Zn (0,5 a u obchodně dostupného katalyzátoru pro konverzi na methanol připraveného jiným způsobem než společným srážením. Ze studia dat vztahujících se ke stárnutí katalyzátorů obsahujících 25, 50 a 83 % Al_2O_3 rovněž vyplývá, že nejlepší chování při stárnutí vykazuje katalyzátor s 50 % aluminu. V případě katalyzátoru obsahujícího velké množství chromu je velký rozdíl v aktivitě katalyzátoru získaného srážením jednak amoniakem a jednak uhličitánem. Katalyzátor připravený srážením amoniakem (viz dále a obr. 7) vykazuje nižší aktivitu a dosáhne se s ním tedy nižší konverze. Z toho důvodu bylo pro přípravu katalyzátoru nadále používáno srážení uhličitánem.

III. Regenerace katalyzátoru

Již v časných stadiích vývoje vynálezu bylo zjištěno, že při teplotě nad asi 288 °C je stárnutí katalyzátoru pro syntézu dimethyletheru způsobeno hlavně stárnutím katalytických složek pro syntézu methanolu. Podrobný mechanismus stárnutí katalyzátorů pro syntézu methanolu není znám, ale předpokládá se, že stárnutí má tyto příčiny:

- 1) ukládání koksu,
- 2) změny katalytické fáze a
- 3) změny v oxidačním stavu.

Čtvrtou možností je silná konkurenční sorpce oxidu uhelnatého, zejména v tom případě, že se používá násady chudé na vodík.

Při některých průkopnických studiích katalyzátorů pro syntézu dimethyletheru na bázi mědi byla učiněna tato pozorování: 1) vyčerpaný katalyzátor, který 20 dnů stárnul, a který ztratil 30 % své aktivity obsahoval podle analýzy 1,3 % koksu (0,001 % násady), 2) kalcinace tohoto katalyzátoru na vzduchu při 538 °C po dobu 16 hodin vedla k další deaktivaci, 3) vzorky vyčerpaného katalyzátoru nevykazovaly žádnou kapacitu chemisorpce oxidu uhelnatého, 4) zpracování vyčerpaného katalyzátoru, který prodělal stárnutí vodíkem nevedlo k obnovení jeho aktivity. Stav, v jakém složky aktivního katalyzátoru existují, není znám, ale existují důkazy, že když se měď redukuje na kovový stav, není již katalyzátor aktivní, stejně tak jako není aktivní katalyzátor, který byl podroben příliš ostrému oxidačnímu zpracování. Rovněž byl vysloven názor, že aktivní je takový katalyzátor, který obsahuje měď v jednomocném valenčním stavu Cu^{I} (viz například Journal of Catalysis 56, 407 až 429 (1979), kde se jako aktivní složka katalyzátorů pro nízkotlakou syntézu methanolu na bázi kombinací Cu/ZnO, Cu/ZnO/ Al_2O_3 a Cu/ZnO/ Cr_2O_3 uvádí roztok Cu^{I} oxidu zinečnatého). Rovněž je známa kvantitativní absorpce oxidu uhelnatého v roztocích sloučenin, jednomocné mědi, viz F. A. Cotton a G. Wilkinson v "Advanced Inorganic Chemistry", druhé vydání, Interscience Publ., Londýn, 1968, str. 898. Lze tedy mít za to, že ztráta kapacity katalyzátoru chemisorbovat oxid uhelnatý může být vysvětlena redukcí jednomocné mědi.

V úsilí udržet aktivitu katalyzátorů pro syntézu dimethyletheru, používaných podle vynálezu, po delší dobu provozu byly provedeny tyto zkoušky.

Byly provedeny pokusy oxidovat katalyzátor Cr/Cu/Zn gamma- Al_2O_3 tak, že se k přívodu reaktoru připojila nádoba obsahující čistý nebo zředěný kyslík v inertním plynu (helium). Pak byl do nádoby přiváděn inertní plyn, který se difuzí mísil s obsahem nádoby a který unášel plyn z nádoby k vyčerpanému katalyzátoru. Po oxidačním zpracování byla nádoba a reaktor obsahující katalyzátor přivedena pomocí helia na reakční tlak a teplotu. Přívod pro uváděný proud byl pak přepnut na syntézní plyn. Difuzní mísení v nádobě ve směru proti proudu od reaktoru mělo za následek postupný posun ve složení k převážně syntéznímu plynu souběžně s reakcí s nastavenou teplotou. V tomto systému byla měněna frekvence, trvání, parciální tlak a množství kyslíku použitého na regeneraci. Na základě těchto oxidačních studií se došlo k určitému regeneračnímu postupu, kterým lze reaktivovat a v podstatě stabilizovat katalyzátory pro syntézu dimethyletheru podle vynálezu.

T a b u l k a 3 pokračování

Hmotnostní hodinová prstoro- rová rychlost [h^{-1}]	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18
kg/l/h	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68	2,68
Konverze [% mol]:							
H ₂	46,8	32,6	60,8	48,0	59,6	44,4	47,3
CO	38,6	24,7	50,8	43,2	53,5	42,0	42,2
Celkem	42,7	28,6	55,8	45,6	56,6	43,2	44,8

Druhá studie regenerace byla provedena pro katalyzátor s poměrem kovů Cu:Zn:Cr 1:1:1, obsahujícím navíc 25 % aluminu. Katalyzátor byl ponechán za provozu stárnout až na úroveň konverze 29 %. Během 11 cyklů oxidačních pulsů (0,1 MPa O₂ při 10 MPa a objemu 100 l/l katalyzátoru každý pátý den) byla aktivita udržena na úrovni konverze nad 45 %. Mezi 95. a 101. dnem a 104. a 108. dnem se podařilo každodenním oxidačním zpracováním udržet minimální střední konverzi na 44 % ($\pm 2,6$ %). Mezi 101 a 104. dnem byl objem oxidačního pulsu snížen na 25 l/l katalyzátoru. Během této třídní periody klesla konverze z 42 na 36 %, což jasně ukazuje, že je výhodnější zpracování kyslíkem za ostřejších podmínek (100 l/l katalyzátoru při 0,1 MPa O₂).

Po 68 dnech pokusu se po oxidačním pulsu provedlo zpracování vodíkem za účelem "aktiva-ce" nebo předběžného zpracování čerstvého katalyzátoru. Data konverze po tomto zpracování ukázala, že regenerační účinek byl malý, pokud byl vůbec nějaký. Použité zpracování vodíkem zřejmě postačovalo k deaktivaci těch míst, která byla oxidačním stupněm regenerována.

Během posledních dvou cyklů (107. a 108. den) bylo oxidační zpracování prováděno při celkovém tlaku 0,1 MPa čistým kyslíkem místo při 10 MPa 1% kyslíkem. Nebyly zjištěny žádné větší rozdíly v aktivitě regenerovaného katalyzátoru. Pokud byl počáteční parciální tlak kyslíku v pulsu udržován na asi 0,1 MPa, ukázalo se, že je možné udržovat pomocí inertních plynů jakýkoliv praktický celkový tlak (0,1 až 10 MPa).

Při třetí studii byl čerstvý katalyzátor (Cu:Zn:Cr = 1:1:1 + 50 % aluminu) podroben nejprve třídním a denním regeneračním cyklům (0,1 MPa O₂, 10 MPa celkový tlak, objem 100 l O₂/100 l katalyzátoru, teplota 293 až 343 °C, hodinová prostorová rychlost kyslíku 70 až 600 h⁻¹) při reakčních podmínkách zahrnujících vysokou prostorovou rychlost (hodinová prostorová rychlost plynu 4 000 h⁻¹, teplota 316 °C, 10 MPa, H₂/CO = 1). Pak byl po periodě bez regenerace aplikován denní regenerační režim, při reakčních podmínkách zahrnujících nízkou prostorovou rychlost (hodinová prostorová rychlost plynu 2 000 h⁻¹, teplota 316 °C, celkový tlak 10 MPa, poměr H₂/CO 1). Období každodenních regenerací bylo dlouhé (24 cyklů) a provádělo se za podmínek: celkový tlak 0,1 MPa, tlak O₂ 0,1 MPa, objem 100 l O₂/l katalyzátoru, teplota 293 až 343 °C, hodinová prostorová rychlost kyslíku 70 až 600 h⁻¹. To ukazuje, že každodenními regeneracemi lze udržet stabilní provoz při v podstatě rovnovážné konverzi. Výsledky této zkoušky jsou znázorněny na obr. 8.

Při další zkoušce byl katalyzátor VII udržován v provozu 50 dnů s periodickými oxidačními regeneracemi. Nominální reakční podmínky byly: tlak 10 MPa, teplota 316 °C molární poměr H₂/CO v syntézním plynu 1:1 a hodinová prostorová rychlost plynu 4 300 h⁻¹ prvních 28 dnů, 3 000 h⁻¹ 29. den a 2 000 h⁻¹ od 30 do 49,5 dne provozu. Periodická oxidační regenerace tohoto katalyzátoru byla prováděna těmito dvěma postupy:

A. Po dobu prvních 28 dní provozu byla oxidační regenerace prováděna podle tohoto předpisu:

1. Reaktor se propláchne heliem za tlaku 10 MPa.
2. Eluuje se za tlaku 10 MPa 1% směsí kyslíku, v heliu umístěnou v zásobníku, při objemu

10 l na litr katalyzátoru (tj. 100 l O_2 za standardního tlaku na litr katalyzátoru), hodinovou prostorovou rychlostí plynu $7\,000\ h^{-1}$ (teplota katalyzátoru byla udržována mezi 271 a asi 316 °C během tohoto stupně).

3. Propláchne se heliem za tlaku 10 MPa.

4. Do reaktoru se přivádí syntézní plyn, aby se znovu zahájila reakce při 316 °C a 10 MPa, přičemž se postupuje tak, že se 100% syntézní plyn uvádí do reaktoru přes tlumicí zásobník s heliem, rychlost přivádění proudu je 100 l/l katalyzátoru při hodinové prostorové rychlosti plynu $4\,300\ h^{-1}$.

B. Oxidační regenerace po 28 dnech byla prováděna podle tohoto předpisu.

1. V reaktoru se uvolní tlak na tlak atmosférický a reaktor se vypláchne heliem.

2. Eluuje se pulsem 100% kyslíku ze zásobníku, přičemž objem pulsu je 100 litrů/litr katalyzátoru (tj. 100 l kyslíku za standardního tlaku na litr katalyzátoru), tlak 0,1 MPa je nastaven heliem, prostorová hodinová rychlost plynu je $600\ h^{-1}$ a teplota 260 až 316 °C.

3. Systém se vypláchne heliem a tlak v systému se heliem upraví na 146 MPa.

4. Do reaktoru se znovu začne zavádět 100% syntézní plyn, tak jako ve stupni 4 režimu popsaného předpisem A a pak se hodinová prostorová rychlost plynu nastaví na požadovanou hodnotu 2 000 (nebo 3 000) h^{-1} .

Zjistilo se, že zatímco třídní cykly nebyly účinné pro udržení stálého provozu při hodinové prostorové rychlosti plynu $4\,000\ h^{-1}$, za použití každodenních regeneračních cyklů o nízké ostrosti se po dobu 1 týdne udržel stabilní provoz s 56 % konverzí (70 % rovnovážné hodnoty). Statistická korelace těchto dat ukázala, že se jednalo v podstatě o aktivitu v "ustáleném stavu".

Při nižší rychlosti dávkování (prostorová hodinová rychlost plynu $2\,000\ h^{-1}$) docházelo bez regenerace ke stárnutí. Každodenní regenerace však umožnila udržet v podstatě rovnovážnou konverzi (79 % proti 80 %) po dobu 20 dnů provozu (24 cyklů). Na konci každého cyklu byla provedena látková bilance. Stárnutí nebylo statisticky významné.

Hlavním závěrem této studie katalyzátoru je, že hodnoty nad 50 % hodnoty rovnovážné konverze a hodnoty v podstatě až do úrovně konverze 80 % lze udržet při stabilním chování katalyzátoru syntézy dimethyletheru v tom případě, že se provádí periodická nebo relativně kontinuální regenerace katalyzátoru za nízkých podmínek ostrosti.

Při poslední zkoušce byl katalyzátor VIII (srážený amoniakem) udržován v provozu po dobu několika dnů za těchto nominálních podmínek: tlak 10 MPa, teplota 316 °C, molární poměr H_2/CO v uváděném syntézním plynu 1:1 a prostorová hodinová rychlost plynné fáze $4\,000\ h^{-1}$. Aktivita katalyzátoru VIII ve srovnání s aktivitou katalyzátoru VI je znázorněna na obr. 7.

IV, Vliv přípravy katalyzátoru na regeneraci

Aby se dále zjistilo, do jaké míry má přítomnost chromu v katalytické složce pro syntézu methanolu katalyzátoru pro syntézu dimethyletheru rozhodující význam a aby se zjistil vliv technologie společného srážení, byla studována odezva různých katalytických systémů na oxidační regeneraci za mírných podmínek. Podrobnosti vztahující se ke složení zkoumaných katalyzátorů jsou uvedeny v tabulce 4. Katalyzátory pro syntézu dimethyletheru byly získány peletizací fyzikálních směsí stejných hmotnostních dílů gamma-aluminy a složky pro syntézu methanolu. Katalyzátory IX a X byly připraveny společným srážením směsi Cu/Zn/Cr a Cu/Zn/Al přebytkem roztoku uhličitanu sodného (Na_2CO_3) do konečného pH 9. Kovy byly na srážení použity ve formě roztoku dusičnanů. Kalcinace po srážení byla prováděna při 260 °C. Katalyzátor XI byl připraven

uhličitanovým společným srážením binární směsi Cu/Zn a kalcinací při 343 °C. Katalyzátor XII byl připraven uhličitanovým společným srážením binární směsi Cu/Zn, kalcinací při 343 °C a mísením ve vodné suspenzi s Al_2O_3 za vysokých střižných sil v mixéru Wang postupem uvedeným v US patentu č. 3 790 505. Katalyzátor XIII byl připraven uhličitanovým srážením binárních systémů Cu/Cr a Zn/Cr a následujícím smísením prášků vzniklých z těchto sráženin kalcinací při 260 °C. Další podrobnosti při přípravě těchto katalyzátorů byly stejné jako při shora uvedených přípravách. Tak například byly všechny katalyzátory aktivovány zředěným vodíkem při nízké teplotě tak, aby se zabránilo nežádoucí exotermii.

Konverze syntézního plynu na těchto katalyzátorech byla sledována za použití zařízení popsaného shora (316 °C, 10 MPa, $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ a prostorová hodinová rychlost plynu 4 000 h^{-1} s výjimkou katalyzátoru IX, kde byla použita do 28. dne prostorová hodinová rychlost plynu 4 000 h^{-1} a pak 2 000 h^{-1}). Periodická oxidační regenerace byla prováděna postupem B popsaným shora s tím rozdílem, že teplota byla 288 až 343 °C.

Chování základního systému Cu/Zn/Cr při regeneraci je ilustrováno na obr. 10. Tak jako data na obr. 8, i tato data ukazují, že oxidační regenerací katalyzátoru IX lze regenerovat jeho aktivitu. Konstantní konverze lze dosáhnout při dostatečně častých periodických regeneracích.

Vliv současného srážení modifikačních kovů (Cr a Al) zřejmý z obr. 10 a 11 lze porovnat se situací, kdy byl modifikátor nepřítomen (obr. 12). Počáteční aktivita katalyzátorů (vyjádřená konverzí) je úplně podobná. Když však nebyly modifikátory přítomny dokonce ani první regenerace katalyzátoru XI nepřinesla žádný užitek. Je tedy zřejmé, že složky na bázi Cu/Zn je nutno stabilizovat strukturními promotory.

T a b u l k a 4

Složky katalyzátoru pro syntézu dimethyletheru, jejichž úkolem je syntetizovat methanol

Katalyzátor	Složení složky pro syntézu methanolu a její příprava	Poznámka
IX	Cu/Zn/Cr = 1/1/1, srážení uhličitanem	základní případ
X	Cu/Zn/Al = 1/1/1, srážení uhličitanem	chromový "stabilizátor" [#] nahrazen hliníkovým
XI	Cu/Zn = 1/1, srážení uhličitanem	hliníkový i chromový stabilizátor vypuštěn
XII	Cu/Zn/Al = 1/1/1,5 Cu/Zn srážení uhličitanem, Al_2O_3 přerušen mísením za vysokých střižných sil	mísení s aluminou prováděno za podmínek vysokých střižných sil
XIII	Cu/Cr + Zn/Cr = 1/0,5 + 1/0,5	vliv separátního společného srážení aktivních kovů s chromem

Zavedení modifikačního hliníku fyzikálním mísením je ilustrováno na obr. 13. Aktivita a stárnutí katalyzátoru (katalyzátor XII) byly blízké vlastnostem nemodifikovaného katalyzátoru XI (obr. 12). Katalyzátor, který podlehl stárnutí nemohl být regenerován. Je zřejmé, že modifikátor musí být společně vysrážen s aktivními kovy.

Případ, při kterém se polovina modifikačního chromu společně vysráží s mědí a druhá polovina se zinkem, načež se výsledné kalcinované prášky spojí s dehydratační složkou za vzniku katalyzátoru pro tvorbu dimethyletheru (katalyzátor XIII) podporuje tento závěr. I když byl tento katalyzátor méně aktivní, byl regenerovatelný, jak je ilustrováno na obr. 14. Značně snížená aktivita této kombinace je v souladu s hypotézou, že aktivní místa pro syntézu methanolu tvoří pevný roztok mědi ve fázi oxidu zinečnatého.

Společně srážené katalyzátory pro syntézu dimethyletheru na bázi Cu/Zn/Al mají zpočátku vyšší aktivitu pro regeneraci než podobné katalyzátory s chromem (srovnej obr. 11 a obr. 10). Po 40 dnech provozu a 4 oxidačních zpracováních však již katalyzátory modifikované hliníkem nejsou regenerovatelné.

Společně srážené katalyzátory pro syntézu dimethyletheru na bázi Cu/Zn/Cr podle vynálezu vykazují pozoruhodnou stálost vůči regeneraci. Ustálená vysoká konverze byla pozorována při hodinové prostorové rychlosti plynu $2\,000\text{ h}^{-1}$ po dobu 80 dnů a 45 cyklů. I při hodinové prostorové rychlosti plynu $4\,000\text{ h}^{-1}$ byl katalyzátor oxidačně regenerovatelný po 125 dnech a 5 cyklech.

Obr. 9 ilustruje data získaná za účelem vyhodnocení rozmezí ostroty podmínek (teploty) při oxidační regeneraci. Konverze byla prováděna při teplotě $316\text{ }^{\circ}\text{C}$, tlaku 10 MPa a hodinové prostorové rychlosti plynu $4\,000\text{ h}^{-1}$ za použití syntézního plynu o molárním poměru $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ a katalyzátoru na bázi Cu/Zn/Cr = 1:1:1. Bylo použito těchto regeneračních podmínek:

Pokus	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	Tlak [MPa]	O_2 [% molární]
a *	316	10,0	0,1
b	316	10,0	1
c	316	10,0	4
d	316	10,0	2
e **	293	0,1	100
f	399	0,1	100
g	454	0,1	100
h	510	0,1	100
i	316	0,1	100 ***
j	293	0,1	100

* katalyzátor stárnul 104 dnů až do poklesu konverze pod 20 %

** v pokusech a až e (122 dnů) hodinová prostorová rychlost plynu $4\,300\text{ h}^{-1}$

*** následováno zpracováním vodíkem při $204\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Jak je zřejmé teplota regenerační reakce kolísala od 293 do $510\text{ }^{\circ}\text{C}$. Regenerace při teplotě nad $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ měla za následek pravděpodobně nevratně sníženou aktivitu katalyzátoru.

V. Vliv současného dávkování vody společně se syntézním plynem chudým na vodík.

Syntézního plynu chudého na vodík (molární poměr $\text{H}_2/\text{CO} < 1$), který se získává v současných a někdy přednostních ekonomičtěších zplynovačích, lze se značnou výhodou používat při selektivní konverzi na dimethylether za použití vhodných syntézních katalyzátorů. Při takovém provozu se může uvádět voda současně se syntézním plynem s nízkým poměrem H_2/CO do styku se zvoleným katalyzátorem pro syntézu dimethyletheru. Na katalyzátoru se v důsledku aktivity jeho složek pro katalýzu konverze syntézního plynu na vodní plyn konvertuje voda se stejným množstvím oxidu uhelnatého na vodík plus oxid uhličitý. Jak je to ilustrováno provozem za rovnovážných podmínek na obr. 1 a 2, může se tímto způsobem zlepšit využití syntézního plynu a/nebo zlepšit molární poměr H_2/CO plynu odcházejícího ze stupně syntézy dimethyletheru.

Plyn se zlepšeným poměrem H_2/CO získaný ze syntézního stupně dimethyletheru v důsledku současně nadávkované vody, nutně obsahuje jiné plyny, hlavně oxid uhličitý. S ohledem na značné narušení rovnováhy konverzní reakce vedoucí k dimethyletheru oxidem uhličitým, jako ředidlem, nemusí být recyklování tohoto plynu obsahující oxid uhličitý do syntézního stupně pro výrobu dimethyletheru, doprovázené nutným čištěním recyklovaného plynu, nejlepším způsobem využití.

Regenerovaný nezreagovaný proud syntézního plynu obsahující syntézní plyn s příslušně

zlepšeným poměrem H_2/CO se může alternativně vnést do konverzních systémů, ve kterých není konverze omezena rovnovážným stavem (jako je tomu v případě syntézy dimethyletheru) a které mohou (možná s nižší selektivitou) zužítovat nezreagovaný proud syntézního plynu. Vedlejším reakčním systémem, který se obzvláště hodí pro konverzi tohoto syntézního plynu obsahujícího oxid uhličitý, je Fischer-Tropschova konverzní jednotka používající syntézního katalyzátoru na bázi železa, kobaltu nebo ruthenia. Takový vedlejší katalytický syntézní systém umožňuje optimální využití syntézního plynu regenerovaného ze syntézy dimethyletheru s minimálním nebo žádným meziodstraňováním oxidu uhličitého. Takový systém je ilustrován na obr. 5.

Proud syntézního plynu se zlepšeným poměrem H_2/CO odváděný z jednotky pro syntézu dimethyletheru se obzvláště hodí pro další zpracování Fischer-Tropschovým postupem za použití katalyzátoru na bázi železa. V publikaci uveřejněné v Industrial and Engineering Chemistry - Process Research and Development, 15 (4) 1976 je uvedeno, že je užitečné zvýšit jak poměr H_2/CO ($H_2/CO < 6$), tak koncentraci oxidu uhličitého na vstupní do Fischer/Tropschova reaktoru. Snížením poměru $(P_{CO}/P_{H_2})^3$, tj. zvýšením poměru H_2/CO se snižuje tvorba uhlíku. Se zvyšováním P_{CO_2} se rovněž snižuje selektivita konverze na uhlovodíky ve směru k methanu. Zařazení tohoto Fischer-Tropschova stupně, jako druhého stupně za stupeň syntézy dimethyletheru, ve kterém se v důsledku současně nadávkované vody zvýší poměr H_2/CO a obsah CO_2 v plynu regenerovaném v prvním stupni, přináší tedy užitek.

Poměr H_2/CO v syntézním plynu regenerovaném nebo vypouštěném z jednotky pro výrobu dimethyletheru jako nezreagovaný syntézní plyn nemusí být v případě, že se pracuje bez společně uváděné vody, dostatečně vysoký, aby bylo možno tento syntézní plyn zpracovat ve vedlejší jednotce. Zušlechťení syntézního plynu se může provést v oddělené reakční jednotce pro konverzi syntézního plynu na vodní plyn, ale ekonomičtější se provádí tím, že se voda společně dává se syntézním plynem chudým na vodík do jednotky pro syntézu dimethyletheru. Vedlejší systém zahrnující Fischer-Tropschovu syntézní jednotku pracující s katalyzátory na bázi železa, kobaltu nebo ruthenia, obvykle vyžadují syntézní plyn s molárním poměrem H_2/CO rovným 1 nebo vyšším, jaký se získává jako proud odcházející ze syntézního stupně pro výrobu dimethyletheru. Množství vody, které se má uvádět do syntézy dimethyletheru spolu se syntézním plynem získaným ve zplyňovacím stupni, je diktováno vlastní syntézní reakcí vedoucí k dimethyletheru, jak je popsáno dále. Množství vody společně dávkované se syntézním plynem by rovněž mělo být omezeno horní hranicí.

V případě násady tvořené syntézním plynem s molárním poměrem (r) H_2/CO nižším než 1, může být voda dávkována do reaktoru pro syntézu dimethyletheru v množství daném vztahem (4)

$$\frac{r - r'}{1 + r'} \leq S < 1 \quad (4)$$

kde

S představuje molární poměr H_2O/CO a

r' představuje stechiometrický parametr, který má libovolnou hodnotu omezenou vztahem $r < r' < 1$

Molární poměr H_2/CO v plynu vypouštěném z reaktoru se bude zvyšovat se zvyšováním hodnoty S .

Mezní hodnoty pro S lze vyjádřit za podmínek ideálního chování takto:

1) Horní hodnota poměru S , $S < 1$ je dána faktem, že v případě $S = 1$ by došlo k úplné konverzi oxidu uhelnatého vodou na vodík a oxid uhličitý, takže by nezůstal žádný oxid uhelnatý k dispozici pro následující syntézu etheru.

2) Stechiometrický parametr syntézního plynu r má velkou důležitost. Stechiometrie

reakce na dimethylether předpokládá molární poměr H_2/CO v násadě $r' = 1,0$. Když je molární poměr H_2/CO v násadě r menší než 1, poskytla by voda současně nadávkovaná v molárním množství

$$S = \frac{r' - r}{1 + r} = \frac{1 - r}{2}$$

efektivní poměr H_2/CO rovný 1, kdyby se všechna současně nadávkovaná voda úplně konvertovala s dostupným oxidem uhlelnatým na vodík a oxid uhličitý.

3) Požadavek na spodní hranici hodnoty $r' < r$ je vyjádřením požadavku, že čítec levé strany vztahu (4) $\frac{r' - r}{1 + r}$ musí být kladný.

Omezení a diskuze uvedená shora je samozřejmě idealizovaná. Skutečné hodnoty závisí na složitém rovnovážném a dynamickém chování v reaktoru, přičemž shora uvedené úvahy jsou komplikovány obchvatem katalyzátoru a mísením za reaktorem. Pro určité specifické uspořádání reaktoru a určité parametry syntézy je možno extenzivní proměnné, jako je konverze syntézního plynu nebo poměr H_2/CO na výstupu z reaktoru korelovat s parametrem charakterizujícím uvádění vody do reaktoru (S). Pomocí těchto korelací se může určit požadovaná hodnota parametru S ležící v rozmezí daném vztahem 4.

Taková korelace je ilustrována následující serií zkoušek.

Byly připraveny dva další katalyzátory XIV a XV ve dvou částech. Nejprve byla připravena složka katalyzátoru syntetizující methanol společným sražením tří kovových složek z míchaného vodného roztoku dusičnanů těchto kovů přidávkem přebytku horkého (85 až 90 °C) roztoku uhličitánu sodného. Výsledná sraženina byla promyta, vysušena a kalcinována při asi 269 °C.

Tyto složky pro syntézu methanolu pak byly rozemlety na prášky a každá z nich byla smíšena se stejným hmotnostním množstvím práškovité gamma-aluminy.

Katalyzátor XIV obsahoval složku pro syntézu methanolu vyrobenou ze stejných množství mědi, zinku a chromu. Katalyzátor XV obsahoval složku pro syntézu methanolu připravenou ze stejných množství mědi, zinku a hliníku.

Oba katalyzátory byly nejprve aktivovány při 0,1 MPa a 204 °C uvedením do styku s plynným proudem skládajícím se z vodíku a inertního plynu, ve kterém byl obsah vodíku pomalu zvyšován na 2 % obj. a pak na 8,5 % obj. Poté katalyzátory dlouhodobě pracovaly za provozních podmínek syntézy s periodickou oxidační regenerací. Oxidační regenerace byly prováděny tak, že byl reaktor propláchnut inertním nosným plynem a pak byl přes katalyzátor za atmosférického tlaku veden puls kyslíku o objemu 100 l (standardní tlak) na litr katalyzátoru. Teplota při tomto zpracování byla 288 až 343 °C a pracovalo se při dostatečně nízké prostorové rychlosti, aby nedošlo k tepelnému poškození katalyzátoru. Po kyslíkovém pulsu byl reaktor propíachován opět inertním plynem, který byl postupně nahrazován syntézním plynem za současného náběhu na reakční podmínky.

Katalyzátor XIV pracoval s denními regeneracemi za následujících nominálních podmínek: 316 °C, 5 až 5,4 MPa, hodinová prostorová rychlost plynu (vztažená na syntézní plyn) 1 000 h⁻¹, molární poměr H_2/CO 2:3, různé množství uváděné vody. Jak je ukázáno na obr. 3, množství společně uváděné vody se měnilo v průběhu provádění pokusu. Na obr. 4 jsou výsledky tohoto pokusu korelovány s množstvím vody společně uváděným se syntézním plynem, vztaženým na jednotkové množství nasazovaného oxidu uhlelnatého (S). Na korelaci bylo použito dvou proměnných a to jednak molárního poměru H_2/CO na výstupu z reaktoru (obr. 4A) a jednak celkové konverze syntézního plynu, tj. zreagovaného H_2+CO (obr. 4B). Naměřené hodnoty jsou porovnány s hodnotami předvídanými pro konverze za podmínek termodynamické rovnováhy za příslušných podmínek dávkování. Výsledky jako jsou ty, které jsou uvedeny na obr. 4, se mohou získat pro každý konkrétní systém syntézy dimethyletheru.

Katalyzátor XV byl dlouhodobě uváděn do styku při 316 °C se syntézním plynem o molárním poměru H_2/CO 2:3 při úrovni dávkování vody společně se syntézním plynem 0,25 mol H_2O na 1 mol CO za tlaku 5,4 MPa a při periodické oxidační regeneraci katalyzátoru. Chování katalyzátoru 18 hodin po regeneraci a po 30 dnech kontaktu je popsáno v tabulce 5. Molární poměr H_2/CO v plynu opouštějícím reaktor 0,85 ukazuje, že se plyn obohatil vodíkem. Porovnání pozorovaného poměru H_2/CO v plynu opouštějícím reaktor a konverze v tomto pokuse za použití katalyzátoru XV ukazuje odchylku od rovnováhy, která se podobá odchylce zjištěné korelací výsledků v případě katalyzátoru XIV.

T a b u l k a 5

Produkty syntézy dimethyletheru 18 hodin po regeneraci za použití katalyzátoru XV

Násada:

Molární poměr H_2/CO	0,67
Molární poměr H_2O/CO	0,25

Reakční podmínky:

Doba provozu [dny]	30,0
Teplota v reaktoru [°C]	316
Tlak v reaktoru [MPa]	5,4
Hodinová prostorová rychlost plynu [h^{-1}]	1 200
Hodinová hmotnostní prostorová rychlost [h^{-1}]	0,98
Hmotnostně-objemová prostorová rychlost [$kg.l^{-1}.h^{-1}$]	0,95

Složení produktu z reaktoru [% hmot.]

H_2	1,9
CO	31,3
CO_2	45,5
H_2O	0,56
dimethylether	19,3
CH_3OH	1,3
CH_2	0,10
CH_2^+	0,04
Celková konverze	58,3

Selektivita:

$D/(D+M)$ [%]	98
Výtěžek vztažený na prostor a čas [$kg.l^{-1}.h^{-1}$]	0,195

Při posledním pokusu se pracovalo ve trubkovém reaktoru Fischer-Tropschovým postupem za použití katalyzátoru, který se skládal ze ztlačených práškovitých produktů Fe_3O_4 a gamma-aluminy ve hmotnostním poměru 1:10. Pracovalo se za těchto reakčních podmínek: molární poměr H_2/CO v násadě 1:1, tlak (H_2+CO) = 2,7 MPa, hmotnostní hodinová prostorová rychlost (vztažená na H_2+CO a kov) $10,3 h^{-1}$, teplota 320 °C. Bylo dosaženo těchto výsledků: konverze H_2+CO = 89 %, složení uhlovodíkových produktů: methan 21 %, C_2 až C_4 uhlovodíky 37 % a C_5+ uhlovodíky 42 %. Podobné výsledky by bylo možno očekávat, kdyby násada do reaktoru obsahovala syntézní plyn s molárním poměrem H_2/CO = 1 a oxid uhličitý jako ředidlo, za předpokladu, že by se parciální tlak (H_2+CO) udržoval na podobné úrovni 2,7 MPa.

Regenerovaný nezreagovaný syntézní plyn opouštějící reakční systém pro výrobu dimethyletheru, pracující s katalyzátorem XIV popsaným shora, se může upravit tak, aby jeho molární poměr H_2/CO byl rovný 1 nebo vyšší tím, že se do reaktoru pro výrobu dimethyletheru současně

zavádí příslušné množství vody. Z grafu na obr. 4A lze odečíst, že množství vody uváděné na katalyzátor, které by mělo za následek, že se získá regenerovaný plyn o molárním poměru H_2/CO rovném 1 by odpovídalo molárnímu poměru H_2O/CO 0,31. V konkrétním případě dvoustupňového provozu podle tohoto vynálezu ilustrovaného na obr. 5 by katalyzátor XIV pracoval shora uvedeným způsobem za použití vody v násadě v množství H_2O/CO 0,31. Tím by se získal dimethyletherový produkt při asi 47 % konverzi syntézního plynu a regenerovaný proud syntézního plynu by měl molární poměr H_2/CO asi 1, což je poměr vhodný pro násady použitelné při Fischer-Tropschově postupu.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby dimethyletheru, popřípadě spolu s methanolem, konverzí syntézního plynu, vyznačující se tím, že se syntézní plyn s molárním poměrem H_2/CO v rozmezí od 0,5 do 3,0 uvádí, popřípadě v přítomnosti vody, při teplotě 232 až 399 °C do styku s katalyzátorem obsahujícím společně vysrážené Cr, Cu a Zn složky a kyselou dehydratační složku zvolenou ze souboru zahrnujícího gamma-aluminu, silika-aluminu, krystalický zeolit typu ZSM-5 s vysokým obsahem oxidu křemičitého, fosfát, oxid titaničitý v kombinaci s oxidem křemičitým, vzácnou zeminu a jíl, ve kterém je atomární poměr $Cr/(Cu+Zn)$ 0,1 až 1,0 a obsah kyselé dehydratační složky 5 až 95 % hmotnostních, načež se katalyzátor regeneruje uváděním do styku s plynem obsahujícím kyslík při teplotě 38 až 538 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se katalyzátor regeneruje při teplotě od 288 do 454 °C.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se katalyzátor regeneruje při teplotě od 293 do 343 °C.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se po regeneraci katalyzátor uvede do styku se syntézním plynem při teplotě 177 až 232 °C, načež se teplota postupně zvyšuje až na teplotu konverzního postupu.

5. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se po regeneraci katalyzátor uvede do styku se syntézním plynem zředěným inertním plynem při teplotě 177 až 232 °C a pak se teplota a koncentrace syntézního plynu zvyšují na hodnoty, za kterých se pracuje při konverzním postupu.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že atomový poměr $Cr/(Cu+Zn)$ v katalyzátoru je 0,25 až 0,75 a atomový poměr Cu/Zn je 0,5 až 3,0.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že kyselou dehydratační složkou katalyzátoru je gamma-alumina.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že gamma-alumina tvoří 50 % hmotnostních katalyzátoru.

9. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačující se tím, že násada syntézního plynu má molární poměr H_2/CO v rozmezí od 0,5 do 2,0.

10. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačující se tím, že násada syntézního plynu má molární poměr H_2/CO v rozmezí od 0,5 do 1.

11. Způsob podle bodu 10, vyznačující se tím, že se na katalyzátor spolu se syntézním plynem uvádí voda.

12. Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že množství vody je až 50 mol na 100 mol oxidu uhelnatého v syntézním plynu.

13. Způsob podle bodů 10 až 12 pro přípravu produktu obsahujícího dimethylether a methanol, vyznačující se tím, že se na konverzi použije syntézního plynu o molárním poměru H_2/CO (r) menším než 1 a vody v množství definovaném vztahem

$$\frac{r' - r}{1 + r} \leq S < 1$$

kde

S představuje molární poměr H_2O/CO a

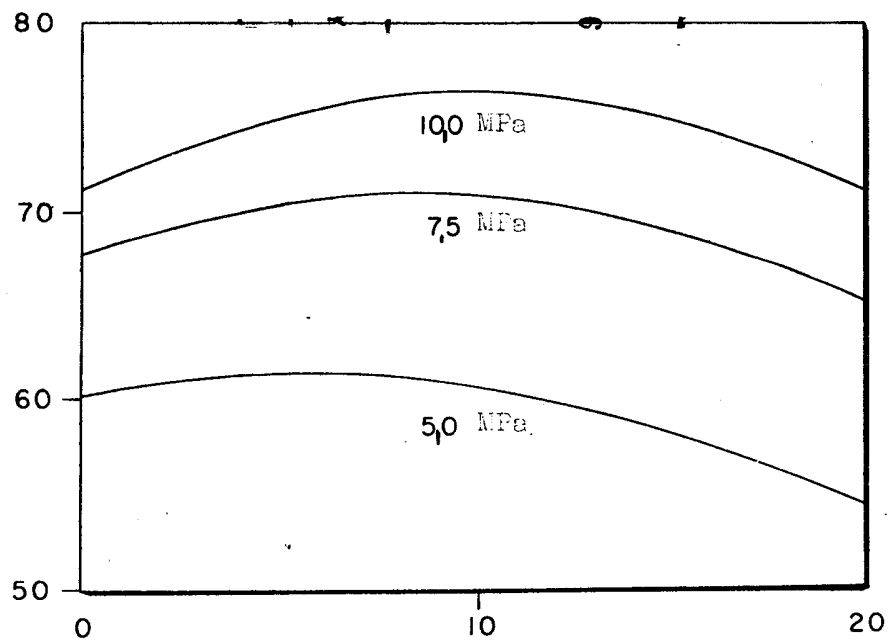
r' představuje stechiometrický parametr, který má libovolnou hodnotu omezenou vztahem $r' \leq 1$.

14. Způsob podle bodu 13, vyznačující se tím, že r' má hodnotu 1,0.

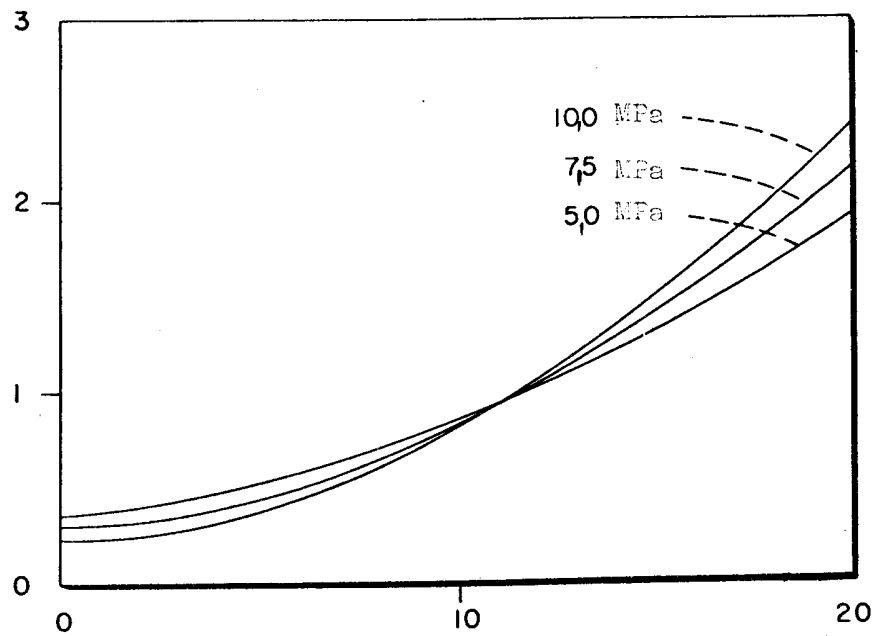
7 výkresů

264304

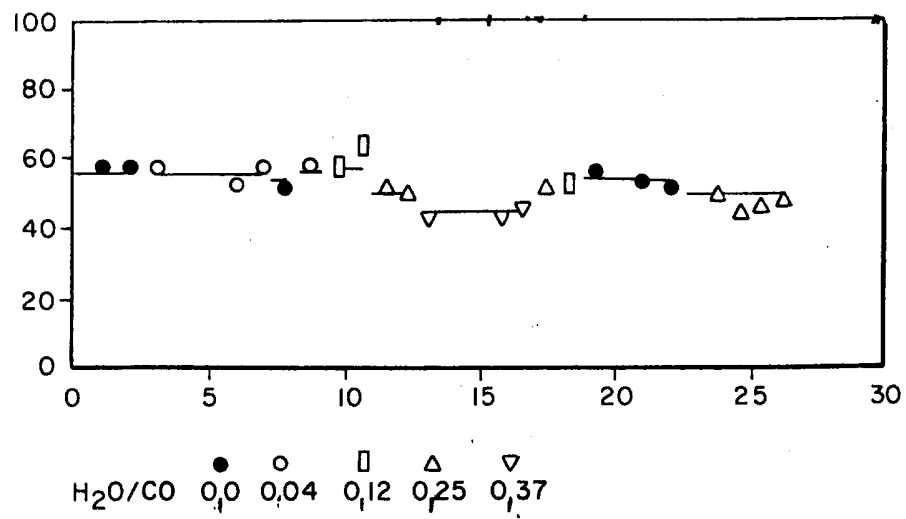
OBR. 1



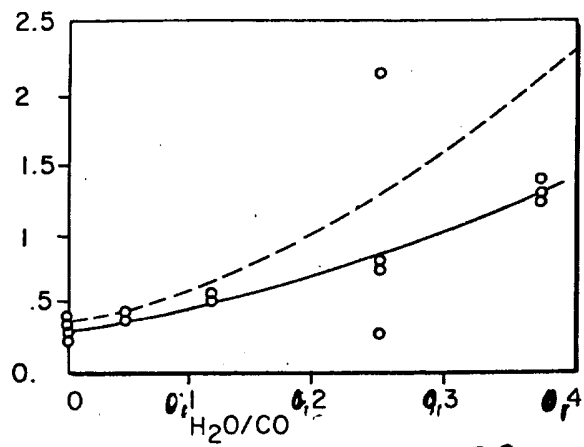
OBR. 2



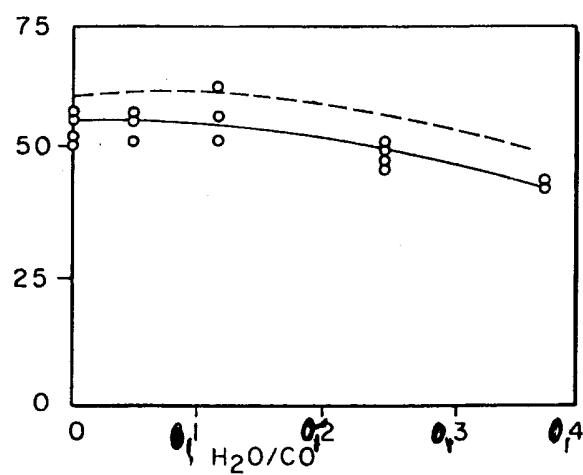
OBR. 3

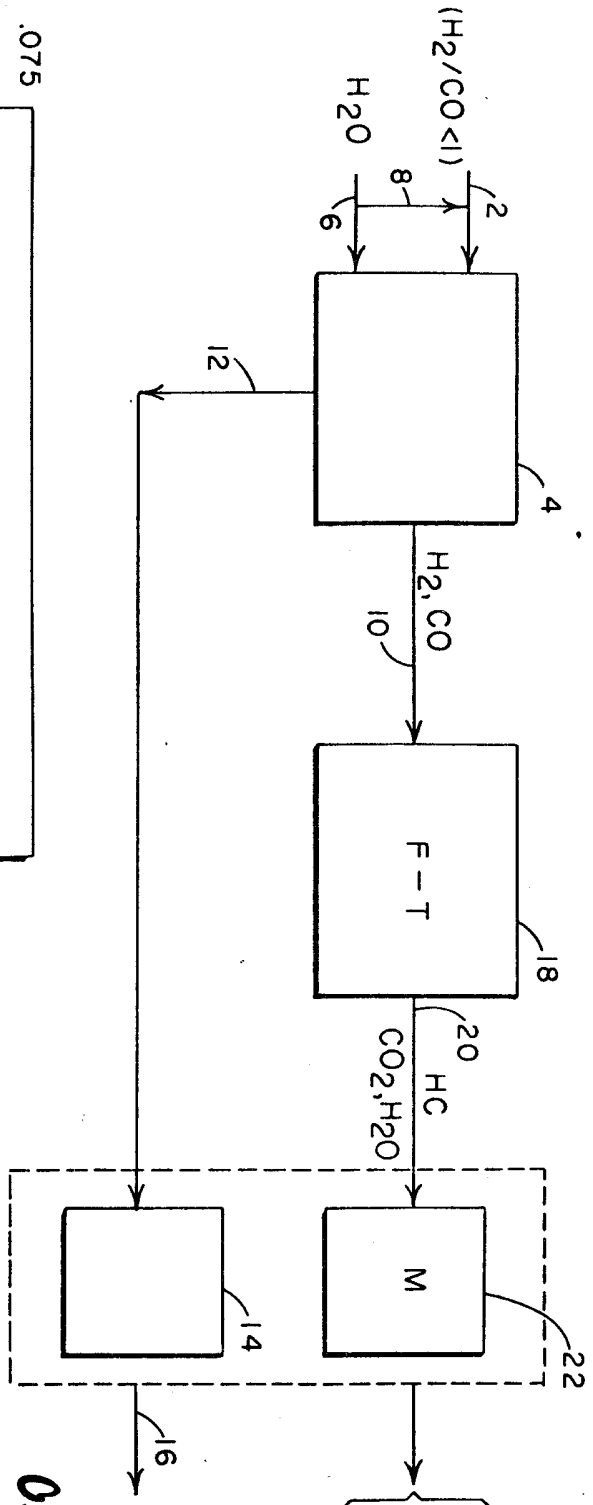


OBR. 4A

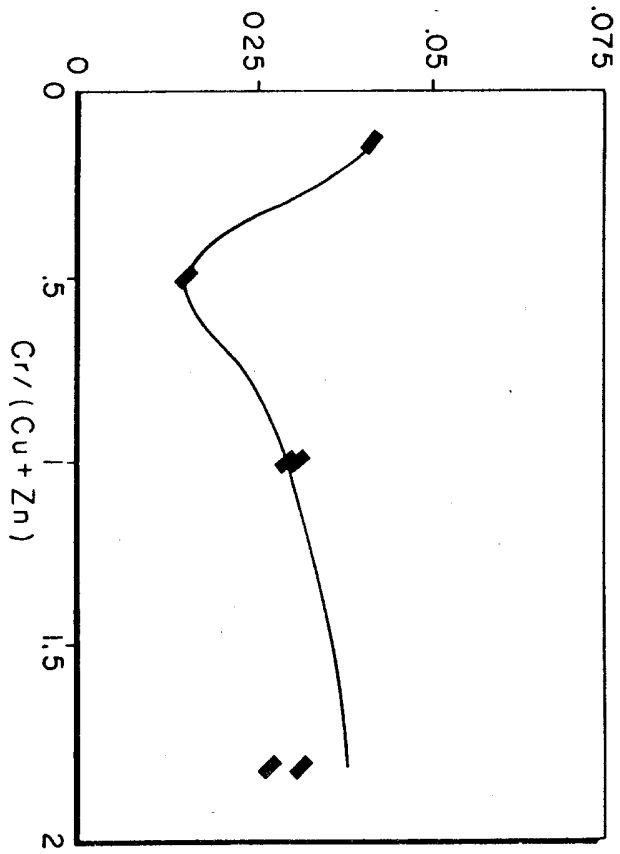


OBR. 4B





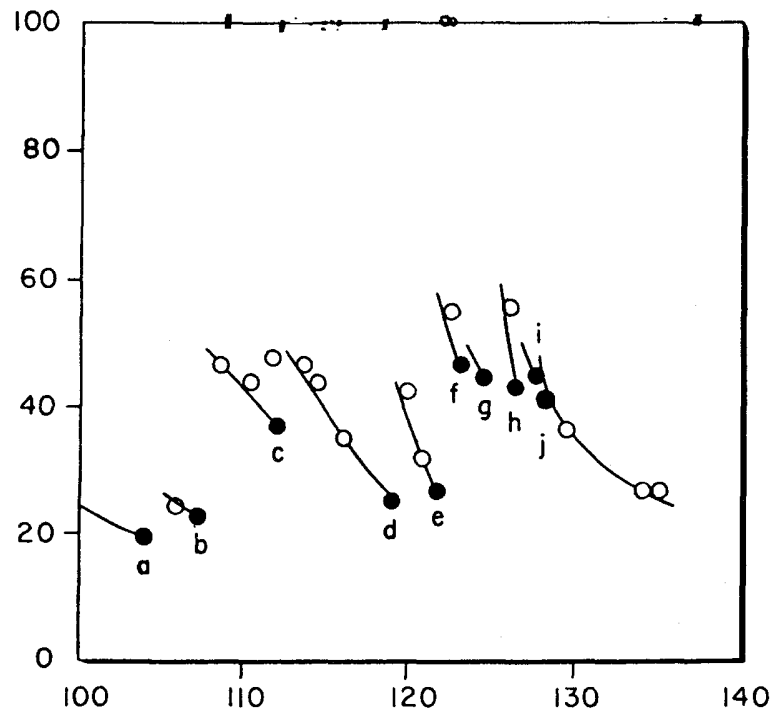
0BR.5



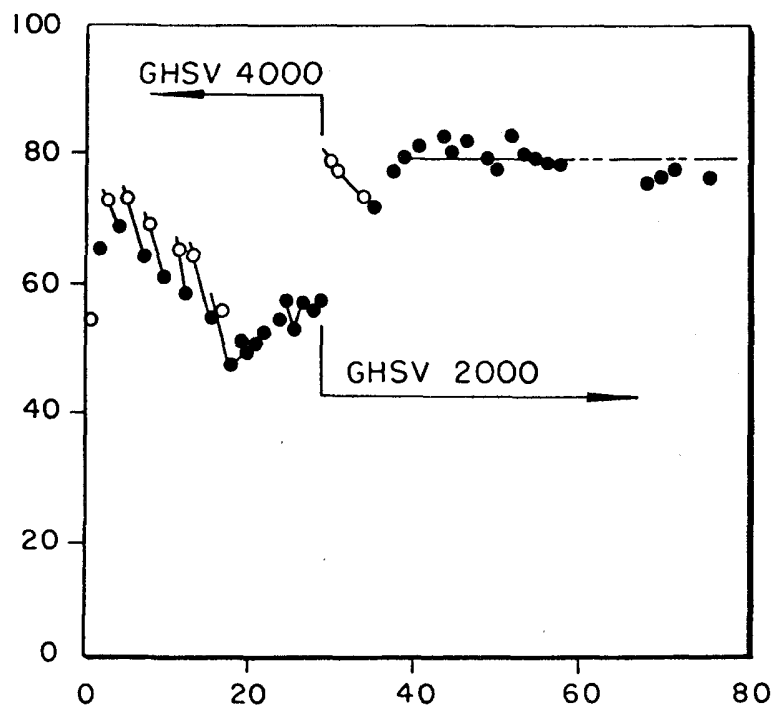
0BR.6

264304

OBR. 9

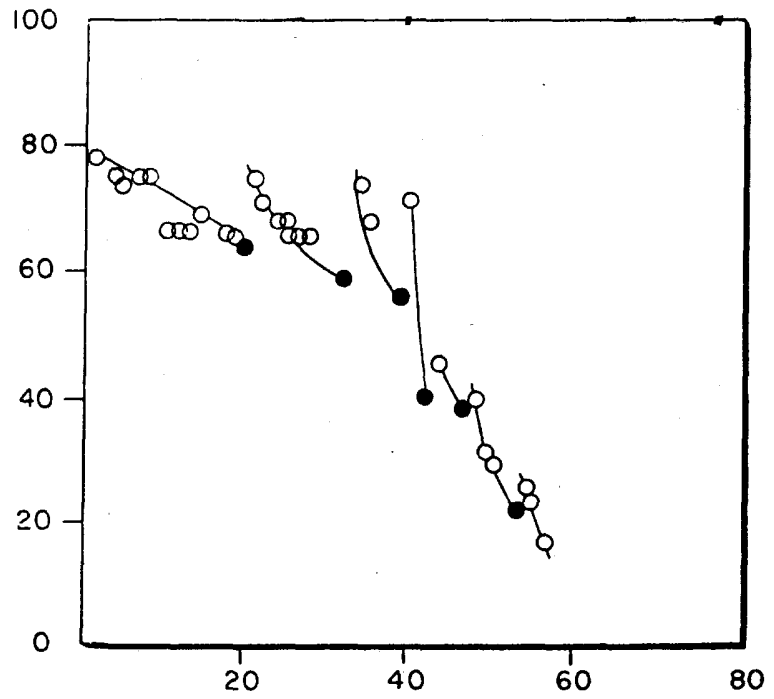


OBR. 10

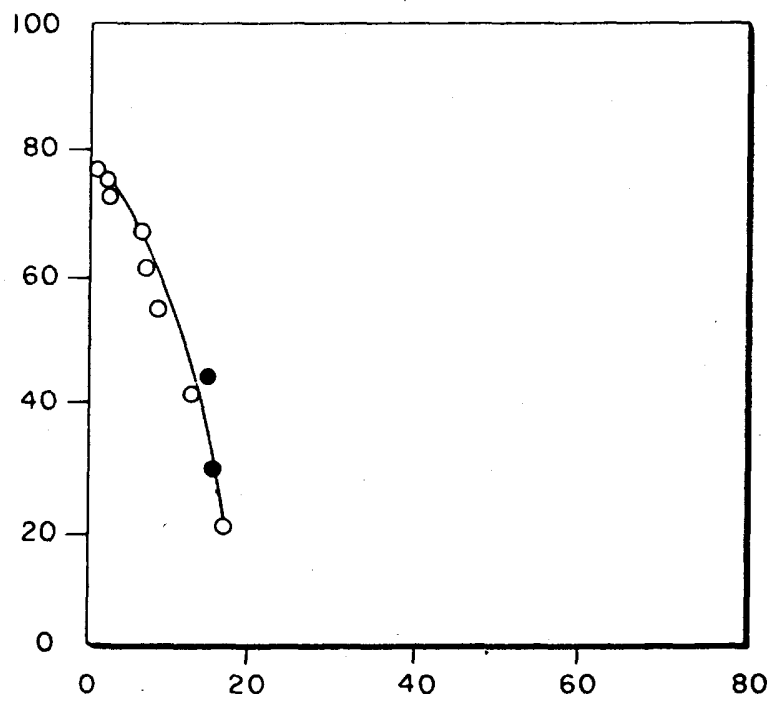


264304

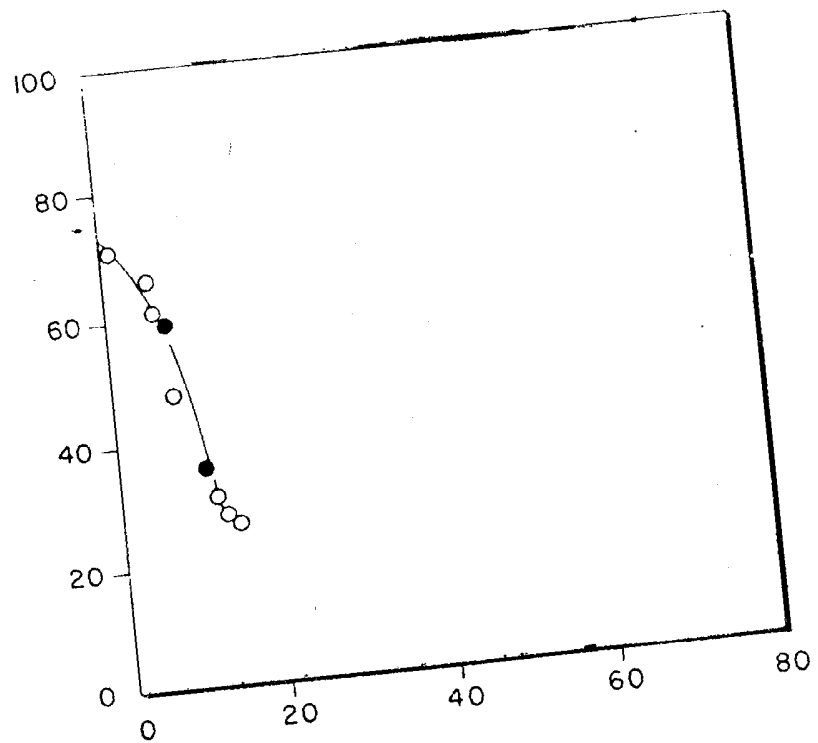
OBR. 11



OBR. 12



OBR. 13



OBR. 14

