



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

234042

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 19 01 82
(21) (PV 384-82)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 20 02 81
(236472) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 09 86

(51) Int. Cl.³

B 01 J 23/76

C 07 C 41/01

(72) Autor vynálezu

BELL WELDON KAY, PENNINGTON, NEW JERSEY,
CHANG CLARENCE DAYTON, PRINCETON, NEW JERSEY (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

MOBIL OIL CORPORATION, FAIRFAX, VIRGINIA (Sp. st. a.)

(54) Katalytický systém pro použití při konverzi syntézního plynu
na etherový produkt

Katalytický systém pro použití při konverzi syntézního plynu na etherový produkt, který obsahuje společně vysrážené složky zahrnující složku mědi, složku zinku a složku hliníku v množstvích odpovídajících atomárnímu poměru Al/(Cu+Zn) v rozmezí od 0,1 do 2,0, přičemž atomární poměr Cu/Zn je v rozmezí od 0,2 do 5,0, který dále obsahuje 5 až 95 % hmotnostních, vztaženo na celý katalytický systém, kyselé dehydratační složky zvolené ze souboru zahrnujícího gamma-oxid hlinitý, směs oxidu křemičitého a oxidu hlinitého, porotektosilikáty, hliníky, přírodní a syntetické krystalické aluminosilikáty, krystalické zeolity s vysokým obsahem kyslíčnicku křemičitého a indexem sterické zábrany 1 až 12, fosfáty a oxid titaničitý v kombinaci s oxidem křemičitým, oxidem prvku vzácných zemin nebo hliníkem.

Vynález se týká katalytického systému pro použití při konverzi syntézního plynu (směsi vodíku a oxidu uhelnatého) na etherový produkt.

V současné době existují dvě hlavní cesty používané pro konverzi uhlí na kapalné palivo přes syntézní plyn. Jedná se o dobře publikovaný Fischer-Tropschův proces a o nedávno vyvinutý postup výroby přes methanol, jako je postup popsán v americkém patentu číslo 3 928 483. Fischer-Tropschovým postupem se získává široká paleta produktů C_1 až C_{50} , obsahující plyny, kapalné uhlovodíky, kyslíkaté látky a vodu.

Společným rysem pro oba shora uvedené postupy, je převládající vliv investičních nákladů na výrobu syntézního plynu. Tyto náklady kolísají na konstrukci zplyňovače, na kterou mají zase vliv vlastnosti uhlí a enthalpie produktu. V nedávném přehledu technologie zplyňovačů byly vytipovány určité vysoce účinné zplyňovače, které v důsledku používání nízkých poměrů páry a kyslíku k uhlí při zplyňování, nutně poskytují syntézní plyn s poměrně nízkým poměrem vodíku ke kyslíčníku uhelnatému $[H_2/CO]$.

V technicky nejpokročilejších zplyňovačích se požadovaný produkt získává za poměrně nízkých teplot a nízkého poměru páry k uhlíku, což má za následek vysokou tepelnou účinnost. Syntézní plyn vyrobený za těchto podmínek může mít poměr H_2/CO asi 1, ale u neúčinnějších zplyňovačů má tento poměr hodnotu nižší než 1, v rozmezí od 0,4 do 0,7. Syntézního plynu s tak nízkým poměrem H_2/CO nelze přímo používat v současných Fischer-Tropschových postupech běžného typu, ani při syntéze methanolu. Oba tyto postupy vyžadují poměr H_2/CO vyšší než 2. Jakákoliv vnější konverze syntézního plynu s nízkým poměrem H_2/CO na vodní plyn prováděná za účelem zvýšení hodnoty poměru H_2/CO z 1 nebo méně než 1 na 2 nebo více by však eliminovala v podstatě všechny výhody dosažené tím, že se použilo vysoce technicky progresivních a vysoce účinných zplyňovacích zařízení.

Hlavní výhodou, které se dosáhne při výrobě dimethyletheru přímo ze syntézního plynu je, že se zjistilo, že tuto sloučeninu lze snadno převést na uhlovodíky s teplotou varu odpovídající benzínu za použití látky ze třídy porotektosilikátů s krystalickou strukturou, reprezentované krystalickým zeolitem ZSM-5, který je popsán například v americkém patentu č. 3 928 483. Na krystalickém zeolitu ZSM-5 dochází k dehydrataci methanolu a ke konverzi vzniklého etherového produktu.

Přímá syntéza dimethyletheru je popsána ve dvou publikacích a to v britském patentu č. 278 353 (1926) a v DOS č. 2362944 (1974). Britský patent nárokuje postup výroby dimethyletheru, při kterém se syntézní plyn (H_2+CO) uvádí do styku s hydrogenačním katalyzátorem a dehydratačním katalyzátorem za zvýšené teploty a tlaku. Přitom se dimethylether syntetizuje bez použití známé konverzní reakce. Podle německé publikace obsahuje katalyzátor složku pro syntézu methanolu a dehydratační složku. Podle jednoho příkladu uvedeného v této publikaci se syntézní plyn s poměrem H_2/CO 0,86 uvádí do styku s katalyzátorem obsahujícím měď, zinek a chrom v atomárním poměru $Cu/Zn/Cr$ 82/16/4, který je nanesen na oxidu hlinitém, při teplotě 250 °C a tlaku 9 800 kPa. Při konverzi se získává produkt obsahující 24,2 % dimethyletheru, 0,91 % methanolu, 27,3 % oxidu uhličitého, 0,41 % vodíku a 0,54 % methanu, přičemž zbytek tvoří oxid uhelnatý a dusík.

V později publikované práci oznámili Sherwin a Blum ve zprávě Interim z května 1978 o názvu "Liquid Phase Methanol" (methanol v kapalné fázi) připravené pro Výzkumný ústav elektrické energie v Palo Alto v Kalifornii (Electric Power Research Institute, Palo Alto, Californie) pokus o výrobu dimethyletheru tím, že se gamma-oxid hlinitý a molekulární síto 13x přidává do suspenzního reakčního systému obsahujícího obchodně dostupný katalyzátor pro syntézu methanolu. Při 230 až 300 °C, 3 550 až 7 000 kPa a prostorové hodinové rychlosti plynu 2 015 až 6 915 byly zjištěny jen stopy dimethyletheru. Za použití katalyzátoru obsahujícího měď, zinek a chrom v atomárním poměru $Cu/Zn/Cr$ 6/3/1 napuštěném ve směsi Davidson SiO_2/Al_2O_3 byly získány při 230 °C, 7 000 kPa a prostorové hodinové rychlosti plynu 2 000 h^{-1} rovněž jen stopy dimethyletheru. Ná sada pro shora uvedené experimenty obsahovala 50 % vodíku, 25 % oxidu uhelnatého, 10 % oxidu uhličitého a 15 % methanu.

Poté co se zjistilo, že přímá konverze syntézního plynu na dimethylether je technologicky proveditelná a že lze provést i konverzi dimethyletheru na uhlovodíky obsahující olefiny a aromáty, které mají teplotu varu odpovídající teplotě varu benzínu, zůstal problém, jak zlepšit konverzi syntézního plynu na dimethylether takovým způsobem, aby se stala ekonomicky atraktivní.

V důsledku toho byl hledán vhodný katalytický systém pro tuto konverzi, který by podléhal ve snížené míře stárnutí a který by byl regenerovatelný oxidačními způsoby tak, že by si podržoval dostatečně vysokou úroveň katalytické aktivity zajišťující prakticky rovnovážnou konverzi syntézního plynu na dimethylether. Předmětem vynálezu je takový katalyzátor.

Předmětem vynálezu je tedy katalytický systém pro použití při konverzi syntézního plynu na etherový produkt, vyznačující se tím, že obsahuje společně vysrážené složky zahrnující složku mědi, složku zinku a složku hliníku v množstvích odpovídajících atomárnímu poměru $Al/(Cu+Zn)$ v rozmezí od 0,1 do 2,0, přičemž atomární poměr Cu/Zn je v rozmezí od 0,2 do 0,5, a který dále obsahuje 5 až 95 % hmotnostních, vztaženo na celý katalytický systém, kyselé dehydratační složky zvolené ze souboru zahrnujícího gamma-oxid hlinitý, směs oxidu křemičitého a oxidu hlinitého, porotektosilikáty, hlinky, přírodní a syntetické krystalické aluminosilikáty, krystalické zeolity s vysokým obsahem kyslíčnicku křemičitého a indexem sterické zábrany 1 až 12, fosfáty a oxid titaničitý v kombinaci s oxidem křemičitým, oxidem prvku vzácných zemin nebo hlinkou.

Jako příklad zeolitů s vysokým obsahem oxidu křemičitého a indexem sterické zábrany 1 až 12 je možno uvést zeolit typu ZSM-5. Přednostně se jako kyselé dehydratační složky v katalytickém systému podle vynálezu používá gamma-oxid hlinitý, a to zejména v množství asi 50 %, vztaženo na katalytický systém. Společné srážení složek zahrnujících složku mědi, složku zinku a složku hliníku se může provádět v přítomnosti kyselé dehydratační složky nebo v její nepřítomnosti.

Při konverzi syntézního plynu na etherový produkt za použití katalytického systému podle vynálezu se syntézní plyn, jehož poměr H_2/CO je v rozmezí od 0,4 do 3,0 a voda, v množství kompenzujícím případný nedostatek vodíku v syntézním plynu, uvádí do styku s katalytickým systémem podle vynálezu při teplotě 250 až 400 °C a odděluje se etherový produkt, v množství odpovídajícím alespoň 10 % množství, které by bylo možno získat v případě thermodynamicky rovnovážné konverze syntézního plynu.

Atomární poměr $Al/(Cu+Zn)$ v katalytickém systému podle vynálezu musí mít hodnotu, jak bylo již uvedeno shora, v rozmezí od 0,1 do 2,0. Zvláště výhodné hodnoty tohoto poměru spadají do rozmezí 0,2 až 0,7.

Způsob syntézy dimethyletheru za použití katalytického systému podle vynálezu je zvláště zajímavý z toho důvodu, že při něm lze používat syntézního plynu, jehož poměr H_2/CO může být nižší než 1 nebo vyšší než 1. Molární poměr H_2/CO v syntézním plynu může být totiž v rozmezí od 0,4 do 3. S výhodou se však používá syntézního plynu s poměrem H_2/CO rovným 1 nebo nižším než 1, poněvadž syntézní plyn s takovým molárním poměrem H_2/CO se mnohem ekonomičtěji vyrábí v moderních vysoce účinných zplyňovačích a použití takového zdroje syntézního plynu může představovat celkovou úsporu 30 až 40 % provozních nákladů. Zjistilo se, že nedostatek vodíku v takových syntézních plynech (které mají například poměr H_2/CO v rozmezí od 0,4 do 0,7) lze vyrovnat či kompenzovat vstřikováním vodní páry do hmoty katalytického systému, a to buď odděleně nebo ve směsi se syntézním plynem s nízkým molárním poměrem H_2/CO . Přidaná pára způsobuje v přítomnosti katalytického systému konverzi syntézního plynu na vodní plyn, což má za následek účinné zvýšení molárního poměru H_2/CO v reakční zóně katalyzátoru. Tento postup eliminuje nutnost provádět za účelem modifikace syntézního plynu s nízkým molárním poměrem H_2/CO vnější konverzi na vodní plyn, což při-

spívá k dalšímu ekonomickému zvýhodnění způsobu podle vynálezu. Z poznatků získaných při výzkumu zaměřeném na vyvinutí přímé konverze syntézního plynu na dimethylether vyplynulo dramatické zjištění, že určité katalytické systémy obsahující společně vysrážené oxidy mědi, zinku a hliníku, smíšené s vhodnou kyselou složkou, jako gamma-oxidem hlinitým vykazují vysokou katalytickou aktivitu a selektivitu při provádění syntézy dimethyletheru. Ještě důležitější však bylo zjištění, že lze tyto katalytické systémy periodicky oxidačně regenerovat, aby se udržela jejich vysoká katalytická aktivita. Katalytické systémy podle vynálezu je tedy možno udržovat ve stavu ustálené vysoké aktivity po dlouhou dobu tím, že se provádí určitá oxidační regenerace a předběžná úprava těchto katalyzátorů. Tyto regenerační postupy trvají poměrně krátkou dobu. Tak například je možno katalyzátor pro konverzi syntézního plynu regenerovat přímo v syntézní zóně, nebo se může vést oddělenou zónou pro regeneraci katalyzátoru a pak vracet do reakční zóny, aby se udržela požadovaná aktivita a selektivita katalyzátoru. Regenerace katalyzátoru se může provádět kontinuálním, polo-kontinuálním, přerušovaným, například periodickým způsobem, v závislosti na tom, zda se pracuje v pevném nebo v pohyblivém loži katalyzátoru.

Konverze syntézního plynu se provádí tak, že se syntézní plyn, který má molární poměr H_2/CO v rozmezí od 0,4 do 3, uvádí do styku se shora popsaným katalytickým systémem při teplotě 250 až 400 °C a přednostně za tlaku 5 000 až 15 000 kPa. Je-li to žádoucí, může se se syntézním plynem mísit nebo se může do reakční zóny jinak uvádět určité množství vody pro vyrovnání nedostatečně vysokého molárního poměru H_2/CO v použitém syntézním plynu. Přitom se využívá schopnosti katalyzátoru katalyzovat konverzi syntézního plynu na vodní plyn. Z reakční zóny se pak běžným způsobem odstraňuje etherový produkt obsahující téměř rovnovážné množství dimethyletheru. Etherový produkt vzniká alespoň v množství odpovídajícím 10 % množství, kterého by bylo možno teoreticky dosáhnout za podmínek termodynamicky rovnovážné konverze syntézního plynu, ačkoli je obvykle možné nastavit pracovní podmínky tak, aby se dosáhlo alespoň 50 % teoretického množství, které by bylo možno získat za podmínek termodynamicky rovnovážné konverze.

Složka katalytického systému pro syntézu methanolu a pro konverzi syntézního plynu na vodní plyn obsahuje měď, zinek a hliník a připraví se společným vysrážením ze společného roztoku sloučenin těchto kovů. Přednostní metodou přípravy této katalytické složky je rozpuštění dusičnanů těchto kovů v požadovaných molárních poměrech a koncentracích ve vodném rozpouštědle, načež se přidá přebytek uhličitanu sodného. Tím se kovy vysráží ve formě svých uhličitánů. Směsná sraženina se pak oddělí, promyje, aby se zbavila rozpustných dusičnanů a uhličitánů, vysuší a kalcinuje. Místo dusičnanů se samozřejmě může použít i jiných rozpustných solí kovových složek a rovněž sraženina nemusí mít nutně formu uhličitanu. Rovněž se může použít i jiných rozpouštědel než vody. Důležitým faktorem však je, že se musí kovové složky nejprve v roztoku smísit v požadovaných molárních množstvích a pak společně vysrážet za vzniku pevné látky, která obsahuje tyto složky. V následujícím kalcinačním stupni se kovy oxidují na příslušné oxidy.

Jako dehydratační složky se přednostně používá kyselých látek, jako je gamma-oxid hlinitý, porotektosilikáty, včetně hliníku a přírodní nebo syntetické, krystalické aluminosilikáty a zeolity. Obzvláštní přednost se dává gamma-oxidu hlinitému a krystalickým zeolitům, které mají index sterické zábrany (Constraint Index či C-index) přibližně v rozmezí od 1 do 12 a které mají vysoký obsah oxidu křemičitého. Dalšími užitečnými dehydratačními složkami jsou fosfáty, oxid titaničitý v kombinaci s oxidem křemičitým, vzácnými zeminami a hlinkami.

Složky katalyzátoru pro syntézu methanolu a dehydratační složky se mísí fyzikálním mísením v práškovitém stavu buď za sucha nebo v suspenzi a po smísení se provádí peletizace nebo vytlačování, podle potřeby. Aby se zlepšily fyzikální vlastnosti pelet nebo extrudátu, může se ke směsi přidat inertní nebo kyselé pojivo. Katalytický systém má obsahovat přibližně 5 až 95 % hmotnostních dehydratační složky, vztaženo na hmotnost celého katalytického systému, včetně případného pojiva, i když přednostní obsah dehydratační složky bývá 20 až 70 % hmotnostních.

Jak již bylo uvedeno, je zvláště žádoucí vlastností katalyzátorů podle vynálezu, které obsahují jak složku pro syntézu methanolu, která je zároveň účinná při konverzi syntézního plynu na vodní plyn, tak kyselé dehydratační složky, skutečnost, že jsou oxidačně regenerovatelné, čímž se prodlouží jejich užitečná životnost ve značné míře ve srovnání s jinými neregenerovatelnými katalyzátory. Regenerace se může provádět periodicky nebo kontinuálně v závislosti na tom, zda se používá katalytického systému s pevným nebo v pohyblivém ložem. Základní technologie regenerace využitého katalyzátoru spočívá v tom, že se přes katalyzátor, který se zahřívá na zvýšenou teplotu v rozmezí od 250 do 540 °C, vede plyn obsahující kyslík. Přednostně se při jakémkoliv dlouhodobějším zahřívání katalyzátoru používá teplot pod asi 540 °C. Regenerace se může provádět po poměrně krátkou dobu nebo se může provádět tak dlouho, dokud nedojde ke skončení spotřeby regeneračního plynu obsahujícího kyslík.

Důležitý a často rozhodující význam má, aby se po oxidaci nebo regeneraci katalyzátoru zabránilo jeho styku s redukčním plynem, například s vodíkem, o vysoké teplotě. Je tedy třeba zabránit redukci čerstvě regenerovaného katalyzátoru vodíkem nebo jakýmkoliv redukčním plynem bohatým na vodík, a to zejména v tom případě, že je teplota při styku rovná nebo vyšší než 260 °C. Přednostně se proto katalyzátor regenerovaný kyslíkem uvádí do styku s redukčním plynem, jako se syntézním plynem nebo se zředěným syntézním plynem, kterého se používá jako náklady, zpočátku při teplotě 175 až 235 °C a pak se zvýší teplota a/nebo se změní složení náklady syntézního plynu, aby se dosáhlo téměř termodynamických výtěžků dimethyletheru.

Jak již bylo uvedeno, poskytuje syntéza dimethyletheru rozhodující výhody ve srovnání se syntézou methanolu nebo Fischer-Tropschovou syntézou, poněvadž při ní lze používat syntézního plynu s poměrně nízkým molárním poměrem H_2/CO , například s poměrem H_2/CO rovným 1, při vysoké selektivitě na produkty, které lze převést na kapalná paliva nebo chemikálie. Nového způsobu lze s výhodou používat ve spojení s jakýmkoliv vysoce účinným postupem zplyňování, kterým se získává syntézní plyn s poměrně nízkou hodnotou molárního poměru H_2/CO , poněvadž nedostatek vodíku v použitém syntézním plynu lze dodatečně kompenzovat zaváděním vody nebo vodní páry na katalyzátor sloužící pro výrobu dimethyletheru. Při tomto postupu se s výhodou využívá schopnosti katalyzátoru katalyzovat konverzi syntézního plynu na vodní plyn. Takto vyrobený dimethyletherový produkt se pak může zpracovávat na uhlovodíky s rozmezím teploty veru odpovídajícím benzínu různými metodami popsanými v četných publikacích, které využívají jako katalyzátorů zeolitu ZSM-5 nebo podobných krystalických zeolitických látek.

Přímé syntézy dimethyletheru ze syntézního plynu se může používat se značnou výhodou v četných kombinovaných operacích. Ekonomický způsob výroby dimethyletheru za použití syntézního plynu s nízkým obsahem vodíku, který se získává z účinného zdroje, nebo který se například získává zplyňováním uhlí "in situ", se může stát součástí konkurenceschopných postupů, vedoucích k výrobě různých chemikálií a/nebo uhlovodíků se značně se měnícím složením.

Přidávání vody k syntéznímu plynu při výrobě dimethyletheru, pokud má syntézní plyn nízký poměr H_2/CO , má hlavní účinek v tom, že se zvýší využitelnost syntézního plynu tím, že dojde ke konverzi přebytečného oxidu uhelnatého na vodík. Kromě toho se přidávání vody do reakční zóny projevuje též tím, že se zvýší molární poměr H_2/CO v syntézním plynu odcházejícím z konverze alespoň na hodnotu H_2/CO rovnou 1.

Dimethyletherový produkt se může zušlechtit na t-butylmethylether reakcí s vhodným alkoholem, jako terc.butanolem nebo reakcí s rozvětvenými olefiny, jako 2-methylpropenem, za použití kyselého katalyzátoru. Kyselým katalyzátorem může být kyselina sírová nebo jiná minerální kyselina, která je popřípadě nanesena na inertním nosiči. Jako kyselých katalyzátorů lze rovněž použít kyselých iontoměničových pryskyřic. Rovněž je možno použít kyse-

liny fosforečné na nosiči. Provozní teplota může být od 50 do 300 °C, přičemž teplotě 60 až 150 °C se dává obzvláštní přednost. Vhodný tlak pro tuto reakci je v rozmezí od 300 do 5 000 kPa.

Alternativně se může syntézní plyn původně získaný při zplyňování konvertovat na produkt bohatý na dimethylether v reakčním systému se suspenzí katalyzátoru. Při tomto postupu jsou kovové a kyselé složky katalyzátoru obklopeny vysokovroucí kapalnou fází nebo jsou v této kapalně fázi suspendovány. Jako kapalin pro takové systémy je možno použít minerálních olejů, olejovitých produktů z Fischer-Tropschovy syntézy, jako tzv. dekantacího oleje nebo suroviny pro výrobu mazacích olejů. Pevných složek katalyzátorů se může používat ve formě spojených částic nebo ve formě oddělených částic, které obsahují jednak kovové složky a jednak kyselé složky. Při tomto postupu v kapalně fázi bývá teplota obvykle v rozmezí od 260 do 343 °C a tlak leží obvykle v rozmezí od asi 7 000 do asi 14 000 kPa.

Dimethyletherový produkt se může dále převádět na methanol tím, že se nechává reagovat s vodou v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Jako katalyzátoru se může použít oxidu fosforečného naneseného na křemelině, směsi oxidu křemičitého a oxidu hlinitého, oxidu hlinitého, redukováného oxidu wolframu nebo kyselého krystalického zeolitu. Obvykle se pracuje při teplotě od asi 205 do asi 370 °C za tlaku od asi 1 000 do asi 10 000 kPa.

Dimethyletherový produkt se dále může nechat reagovat s kyslíkem v přítomnosti katalyzátoru na bázi mědi za vzniku formaldehydu. Uvedená reakce se provádí obvykle při teplotě od asi 600 do asi 720 °C a za tlaku od asi 100 do asi 500 kPa. Také se může použít oxidu wolframu v kombinaci s kyselinou fosforečnou nanesenou na nosiči, jako na oxidu hlinitém, směsi oxidu hlinitého a oxidu křemičitého nebo na křemelině. Podobně lze jako katalyzátoru použít stříbra nebo stříbra promotovaného malým množstvím mědi. Pokud se používá stříbra, dává se přednost teplotám v rozmezí přibližně od 600 do 800 °C a tlakům od 300 do 800 kPa. Rovněž se může použít katalytické směsi obsahující železo promotované molybdenem (18 % Fe_2O_3 + 82 % MoO_3 -hmotnostní) při teplotě 350 až 400 °C.

Podle ještě další alternativy se může dimethyletherový produkt konvertovat na kapalná paliva. Při tomto postupu se dimethylether nejprve konvertuje na intermediární olefiny, kterých se používá jako násady pro konverzi na kapalná paliva. Dimethyletherový produkt se tedy při tomto postupu konvertuje při teplotě v rozmezí od 343 do 425 °C, přednostně při teplotě alespoň 370 °C na olefinický intermediární produkt, tím, že se uvádí do styku s krystalickým zeolitem, jako například krystalickým zeolitem HZSM-5. Jako olefiny se mohou získat olefiny s přímým nebo rozvětveným řetězcem v závislosti na použitých pracovních podmínkách a aktivitě katalyzátoru a pracovní podmínky při konverzi na kapalná paliva (lze nastavit tak, že lze získat prakticky jen produkty s teplotou varu odpovídající teplotě varu benzínu. Na druhé straně lze však podmínky a katalyzátor volit tak, že se vzniklé olefiny převedou na benzin bohatý na aromatické látky. Olefinový meziprodukt se rovněž může zušlechtit na palivo pro tryskové motory tak, že se olefinický meziprodukt podrobí oligomerizaci nebo olefinaci a hydrogenaci. Oligomerizace olefinů se může provádět při teplotě v rozmezí od 175 do asi 250 °C, přičemž přednostně se pracuje při teplotě od 200 do 220 °C a za tlaku 1 000 až 10 000 kPa. Když se provádí oligomerizace olefinů na paliva pro tryskové motory, je žádoucí uvádět do reakční zóny současně též vodu a udržovat v katalyzátoru asi 15 až 18 % volného oxidu fosforečného. Jako nosiče pro kyselý katalyzátor se může použít křemeliny.

Syntéza olefinů z dimethyletherového produktu je intermediárním stupněm v kombinaci stupňů vedoucích k výrobě různých chemikálií, rozvětvených olefinů, aromatických sloučenin a produktů s teplotou varu odpovídající teplotě varu benzínu, v závislosti na zvolených reakčních podmínkách a použitých katalyzátorech. Kromě shora uvedených kombinací, lze rovněž nechat reagovat s methanolem směs olefinů obsahující i olefiny získané jinými způsoby než konverzí dimethyletheru za vzniku etherů s vysokým oktanovým číslem. Tento postup je popsán v evropské patentové přihlášce č. 26041.

Podle ještě další alternativy se nezreagovaný syntézní plyn odděluje od dimethyletherového produktu. Nezreagovaný syntézní plyn, který má obvykle molární poměr H_2/CO alespoň 1, obsahuje značná množství oxidu uhličitého. Syntézního plynu takového složení se může s výhodou použít na Fischer-Tropschovu konverzi syntézního plynu za použití železa, kobaltu nebo ruthenia, jako kovových složek Fischer-Tropschova katalyzátoru. Tímto způsobem je možné konvertovat nezreagovaný syntézní plyn ze syntézy dimethyletheru Fischer-Tropschovým syntézním postupem, který se může popřípadě provádět v přítomnosti kovové složky katalyzující konverzi syntézního plynu na vodní plyn.

V kterémkoliv ze shora uvedených postupů je možno recyklovat nezreagovaný syntézní plyn buď před odstraněním oxidu uhličitého nebo po něm do konverze dimethyletheru, přičemž k recyklovanému plynu se popřípadě může přidávat voda. Rovněž se může postupovat tak, že se celé množství nezreagovaného plynu obsahujícího oxid uhličitý vede, popřípadě spolu s přídavnou vodou do Fischer-Tropschovy syntézy, kde se nechává známým způsobem reagovat za vzniku širokého spektra produktů.

Následující příklady slouží pro bližší ilustraci vynálezu. Příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

Příprava společně vysráženého katalyzátoru typu Cu/Zu/Al

K vodnému roztoku dusičnanu hlinitého (0,115 molu), dusičnanu měďnatého (0,12 molu) a dusičnanu zinečnatého (0,12 molu) se přidá vodný roztok uhličitenu sodného. Sražení se provádí při teplotě 85 až 90 °C, za míchání. Sraženina se ochladí, odfiltruje, promyje a extrahuje vodou, aby se z ní odstranily rozpustné dusičnany a uhličitany, vysuší se ve vakuové sušárně a kalcinuje asi 6 hodin při teplotě asi 280 °C.

Katalyzátor pro syntézu dimethyletheru se připraví smísením stejných hmotnostních množství kalcinovaného prášku vyrobeného shora uvedeným způsobem a gamma-oxidu hlinitého, peletizací vzniklé směsi a rozdrčením pelet na produkt o zrnění 10 až 30 mesh.

Příklad 2

Příprava společně vysráženého katalyzátoru typu Cu/Zn (srovnávací příklad)

Způsobem popsaným v příkladě 1 se připraví společně vysrážená směs Cu/Zn, ve které je poměr mědi k zinku 1 : 1. Společná sraženina sloučenin mědi a zinku se oddělí, promyje a vysuší způsobem popsaným v příkladě 1 a pak se kalcinuje při 343 °C.

Katalyzátor pro syntézu dimethyletheru se připraví smísením stejných hmotnostních množství kalcinovaného prášku s obsahem mědi a zinku a práškovitého gamma-oxidu hlinitého. Vzniklá směs se peletizuje a rozměr částic se upraví tak jako v příkladě 1.

Příklad 3

Příprava směsného katalyzátoru typu Cu/Zn/Al (srovnávací příklad)

2 díly hmotnostní společně sraženého katalyzátoru obsahujícího měď a zinek, který byl připraven způsobem popsaným v příkladě 2, se smísí s 1,5 dílu hmotnostního oxidu hlinitého a směs se suspenduje ve vodě. Suspenze se mísí v mixeru za působení vysokých střížných sil. Vzniklá pevná látka se oddělí a kalcinuje za shora uvedených podmínek. Tento způsob přípravy je v podstatě shodný se způsobem popsaným v americkém patentu č. 3 790 505. Poměr kovových složek Cu/Zn/Al je 1/1/1,5.

Směs typu Cu/Zn/Al, připravená za působení vysokých střížných sil, se v hmotnostním poměru 1 : 1 smísí s gamma-oxidem hliníovým a vzniklá směs se peletizuje a pak zkracuje způsobem popsaným v příkladech 1 a 2.

Zkoušení katalytických kompozic připravených podle příkladů 1, 2 a 3 se provádí v mikroreaktoru s příbuznými systémovými komponentami, který umožňuje rychlé zavedení katalyzátoru, jeho předběžné zpracování a snadné nastavení reakčních podmínek, složení uváděného plynu a regeneračních podmínek bez toho, že by docházelo k narušování katalyzátoru. Reaktor má délku 400 mm a je vyroben z nerezové oceli. Má tvar trubky o průměru 9,5 mm, ve které je umístěno lože katalyzátoru. V loži katalyzátoru je po celé jeho délce umístěna prstenovitá termoizolace o průměru 3,2 mm, vyrobená z nerezové oceli. Lože katalyzátoru o objemu 3 ml (délka 90 mm) je centrálně umístěno v 300 mm vertikální trubkové peci. Lože katalyzátoru je na místě udržováno ucpávkou ze skleněné vaty Vycor podepřenou náplní z Rashigových kroužků ze skla Pyrex, která vyplňuje dutiny reaktoru. Teplota se udržuje proporcionálním regulačním zařízením, připojeným k termočládku, který je umístěn ve stěně pece v blízkosti reaktoru. Za provozu se předem smísený vodík a oxid uhelnatý stlačuje a vede kolonami s aktivním uhlím, které slouží pro odstraňování stop karbonylu železa přítomného v zásobní bombě na oxid uhelnatý. Konstantní proud plynu se udržuje regulačním zařízením regulujícím hmotnostní průtok plynu na základě měření tepla. Tlak se udržuje pomocí regulátoru protitlaku, který je umístěn po proudu ze reaktorem a promývačkami s kapalinou.

Všechny katalyzátory se nejprve předem zpracují v reaktoru při teplotě 240 °C proudem vodíku a dusíku (100 kPa, prostorová hodinová rychlost plynu 1 500 h⁻¹), ve kterém se obsah vodíku postupně zvyšuje od 0 do 2 % objemových a pak až na 8,5 % objemových.

Katalyzátor se ochladí v proudu inertního plynu na teplotu pod 49 °C a dávkování plynu se přepne na syntézní plyn, jehož prostorová rychlost a tlak se upraví na hodnoty pokusu. Pak se zvýší reakční teplota.

Typické podmínky pokusu jsou následující: molární poměr H₂/CO v násadě = 1, tlak 10 000 kPa, teplota 315 °C a hodinová prostorová rychlost plynu 4 000 h⁻¹.

Oxidační regenerace katalyzátoru se provádí tímto způsobem:

1. Tlak v reaktoru se uvolní na tlak atmosferický a do reaktoru se vpustí helium.
2. Proveďte se eluce kyslíkem tak, že se do reaktoru přetlačí heliem ze zásobníku 100% kyslík za tlaku 100 kPa, hodinové prostorové rychlosti asi 600 h⁻¹ a teplotě asi 288 až 343 °C, přičemž na litr katalyzátoru se používá 100 litrů 100% kyslíku (tj. 100 l O₂ za standardního tlaku na 1 l katalyzátoru).
3. Reaktor se propláchně heliem a tlak helia se zvýší na 10 000 kPa.
4. Do reaktoru se začne znovu uvádět syntézní plyn, aby se obnovila reakce při teplotě 315 °C a tlaku 10 000 kPa tak, že se proud 100% syntézního plynu uvádí do reaktoru přes "tlumicí" zásobník helia v množství 100 l na 1 l katalyzátoru, při hodinové prostorové rychlosti plynu 4 000 h⁻¹.

Příklady 4 až 6

Každý z katalyzátorů popsaných v příkladech 1 až 3 se ve shora popsaném reaktoru uvádí do styku se syntézním plynem (H₂/CO = 1) při teplotě 316 °C, tlaku 10 000 kPa a hodinové prostorové rychlosti plynu 4 000 h⁻¹. Plyný proud odcházející z reaktoru se periodicky analyzuje, aby se určil stupeň konverze syntézního plynu a v každém případě se učiní pokus o oxidační regeneraci katalyzátoru během provozu. Dosažené výsledky jsou vyneseny do grafu na připojených obrázcích, které znázorňují závislost konverze syntézního plynu na době, po kterou je katalyzátor v provozu.

Křivka I znázorňuje chování společně vysráženého katalyzátoru na bázi Cu/Zn/Al připraveného způsobem popsaným v příkladě 1. Pokus se provádí po dobu 60 dnů a plná kolečka vyznačují dobu, ve které byla prováděna oxidační regenerace katalyzátoru.

Křivka II znázorňuje vlastnosti společně sráženého katalyzátoru na bázi Cu/Zn připraveného způsobem popsaným v příkladě 2. I v tomto případě plné body vyznačují dobu, ve které byl podniknut pokus o oxidační regeneraci katalyzátoru. Jak je z grafu zřejmé, společně srážený katalyzátor na bázi Cu/Zn (křivka II) se inaktivuje mnohem rychleji ve srovnání s katalyzátorem připraveným společným srážením na bázi Cu/Zn/Al podle příkladu 1 (křivka I) a na rozdíl od katalyzátoru na bázi Cu/Zn/Al jsou pokusy o regeneraci neúspěšné.

Křivka III ukazuje výsledek dosažený za použití společně sráženého katalyzátoru na bázi Cu/Zn, který byl mechanicky smísen s hliníkovou složkou mísením v suspenzi za podmínek vysokých střižných sil, způsobem popsaným v příkladě 3. Tak jako na ostatních křivkách i v tomto případě znázorňují plné body dobu, ve které byl podniknut pokus o oxidační regeneraci katalyzátoru. Jak je zřejmé, tento katalyzátor se chová velmi podobně jako společně srážený katalyzátor na bázi Cu/Zn připravený způsobem popsaným v příkladě 2. Fyzikální směs hliníkové složky se společně sráženým katalyzátorem na bázi Cu/Zn není oxidačně regenerovatelná tak jako společně srážený katalyzátor na bázi Cu/Zn/Al podle příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalytický systém pro použití při konverzi syntézního plynu na etherový produkt, vyznačující se tím, že obsahuje společně vysrážené složky zahrnující složku mědi, složku zinku a složku hliníku v množstvích odpovídajících atomárnímu poměru Al/(Cu+Zn) v rozmezí od 0,1 do 2,0, přičemž atomární poměr Cu/Zn je v rozmezí od 0,2 do 5,0, a který dále obsahuje 5 až 95 % hmotnostních, vztaženo na celý katalytický systém, kyselé dehydratační složky zvolené ze souboru zahrnujícího gamma-oxid hlinitý, směs oxidu křemičitého a oxidu hlinitého, porotektosilikáty, hlinky, přírodní a syntetické krystalické aluminosilikáty, krystalické zeolity s vysokým obsahem oxidu křemičitého a indexem sterické zábrany 1 až 12, fosfáty a oxid titaničitý v kombinaci s oxidem křemičitým, oxidem prvku vzácných zemin nebo hliníkem.

2. Katalytický systém podle bodu 1, vyznačující se tím, že atomární poměr Al/(Cu+Zn) je v rozmezí od 0,2 do 0,7.

3. Katalytický systém podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako kyselou dehydratační složku obsahuje gamma-oxid hlinitý.

4. Katalytický systém podle bodu 1, vyznačující se tím, že kyselá dehydratační složka tvoří 20 až 70 % hmotnostních celého katalytického systému.

5. Katalytický systém podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že společně sráženými složkami mědi, zinku a hliníku jsou oxidy.

