



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.12.77 (P. 211562)

Pierwszeństwo: 23.12.76 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 31.07.78

Opis patentowy opublikowano: 05.09.1981

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² B01J 21/12
C07C 43/04

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Snamprogetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Katalizator do wytwarzania eteru dwumetylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do wytwarzania eteru dwumetylowego na drodze reakcji tlenku węgla z wodorem.

Eter dwumetylowy można wytwarzać na drodze reakcji tlenku węgla z wodorem. Oprócz eteru dwumetylowego głównymi produktami tej reakcji są takie związki jak metanol, dwutlenek węgla i woda, które towarzyszą nie przereagowanym gazom stosowanym jako produkty wyjściowe. Reakcję z reguły prowadzi się w obecności złożonego katalizatora, zawierającego tlenowe związki pierwiastków stosowanych zwykle jako katalizatory w syntezie metanolu i w reakcjach odwadniania. Katalizatory stosowane w syntezie metanolu są szczegółowo opisane w dziele Catalysis, tom III, str. 356-380, P.H. Emmett, wydawnictwo Reinhold Publishing Corp., 1955. Układ katalityczny dla syntezy eteru dwumetylowego z tlenku węgla i wodoru jest znany z francuskiego opisu patentowego nr 641580. Układ ten jest mieszaniną dwóch katalizatorów, z których jeden stanowi tlenek cynku lub zredukowane sole miedzi albo chromu, a drugi stanowi tlenek glinu, tytanu, toru albo krzemu.

Te znane układy katalityczne umożliwiają wprawdzie uzyskiwanie dobrej wydajności i wysokiego stopnia przemiany, ale wadą ich jest to, że działają tylko w ciągu krótkiego czasu, toteż nie nadają się do stosowania na skalę przemysłową.

Z opisu patentowego PRL nr 101463 znany jest sposób wytwarzania eterów z alkoholi w obecności katalizatora składającego się z aktywnego tlenku glinowego modyfikowanego przez działanie nań związkami siliko-

2

nowymi. Sposób ten umożliwia wprawdzie wytwarzanie eteru dwumetylowego z metanolu, ale wadą jego jest to, że trzeba uprzednio wytwarzać metanol, a proces ten przebiega z małą wydajnością w przeliczeniu na jedno przejście nad katalizatorem, toteż konieczne jest oddzielenie produktu i zwracanie nie przereagowanej mieszaniny. Poza tym, nawet przy stosowaniu metanolu jako produktu wyjściowego i aczkolwiek katalizator znany z tego opisu patentowego może być stosowany w okresie dostatecznie długim, to jednak w najlepszych warunkach stopień przemiany metanolu wynosi najwyżej 84%.

Z powyższych faktów wynika, że znane katalizatory mają albo niezadowalający okres użyteczności albo przy ich użyciu nie można uzyskać dostatecznej wydajności, lub też mają obie te wady.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 4013589 znane są katalizatory z γ -tlenku glinowego traktowanego związkami krzemu zawierającymi rodniki ulegające hydrolizie, np. ortokrzemianem metylu. Z opisu patentowego PRL nr 100123 znane jest również wytwarzanie katalizatorów z γ -tlenku glinowego przez traktowanie go związkami krzemu o wzorze $Y(X)Si(Z)W$, w którym X, Y, Z i W są jednakowe lub różne i oznaczają grupy o wzorach $-R$, $-OR$ albo $-COOR$, w których R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, cykloalkilowy, aromatyczny, alkiloaromatyczny albo alkilocykloalkilowy o 1-30 atomach węgla, zwłaszcza rodnik metylowy, etylowy, izopropylowy, n-propylowy, n-butyłowy, izobutyłowy, cykloheksylowy, cyklopentylowy, fenyłowy, fenylocykloheksylowy lub alkilofenyłowy, albo X, Y, Z i W oznaczają atomy

3

chloru, atomy bromu, grupy $-\text{SiH}_3$ lub grupy o wzorze $-\text{SiH}_n\text{Cl}_m$, w którym n i m oznaczają liczby 1–3.

W obu tych przypadkach traktowanie tlenku glinowego związkami krzemu ma na celu wytworzenie produktu o lepszych właściwościach mechanicznych i większej odporności na działanie ciepła. Produkt ten stosuje się jako nośnik lub katalizator w procesie krakowania olejów.

Katalizator według wynalazku umożliwia wytwarzanie eteru dwumetylowego z tlenku węgla i wodoru z wysoką wydajnością i przy wysokim stopniu przemiany, przy czym katalizator ten ma długi okres użyteczności i może być stosowany na skalę przemysłową w ciągu kilku tysięcy godzin. Cechą katalizatora według wynalazku jest to, że składa się z tlenków i/albo soli co najmniej dwóch metali takich jak glin, chrom, lantan, mangan, miedź i cynk albo ich mieszaniny, poddanych procesowi stabilizacji za pomocą związków krzemu o ogólnym wzorze $\text{Y}(\text{X})\text{Si}(\text{Z})\text{W}$, w którym X , Y , Z i W mają wyżej podane znaczenie. Proces stabilizacji polega na chemicznej obróbce, a mianowicie traktowaniu co najmniej jednego ze składników katalizatora związkami lub związkami krzemu o wyżej podanym wzorze i następnie wyprażaniu, korzystnie w atmosferze azotu.

Obecność glinu w mieszaninie stanowiącej katalizator ma decydujące znaczenie, ponieważ stabilizujące działanie pochodnych silikonowych przejawia się szczególnie w odniesieniu do tlenku glinu. W związku z tym, aby katalizator zachowywał żadaną, stałą aktywność w ciągu długiego okresu czasu, powinien on zawierać 10–70% glinu w stosunku gramoatomowym wszystkich metali.

Kombinację tlenków lub soli metali stanowiącą katalizator według wynalazku wytwarza się znanymi sposobami i proces stabilizacji prowadzi się po zmieszaniu części lub wszystkich składników. Na przykład, można przez zmianę wartości pH wytrącać razem wszystkie metale stanowiące katalizator, stosując roztwór ich soli, zwłaszcza azotanów lub octanów. Osad przemycia się, suszy i wypala w temperaturze 400°C i następnie proszkuje. Zamiast azotanów i octanów można stosować np. mieszaniny zasadowych węglanów tlenków i wodorotlenków metali.

Zamiast suszenia można przemycić osad mieszać z wodą i rozpylać. Otrzymany katalizator w postaci proszku traktuje się w temperaturze 0°C – 120°C jednym lub większą liczbą związków krzemu o wyżej podanym wzorze i nadmiar związku krzemu usuwa przez ogrzewanie w temperaturze wyższej od 170°C . Stabilizowany katalizator formuje się następnie znanymi sposobami, takimi jak wylaczanie, tabletkowanie, grudkowanie itp.. Traktowanie związkami krzemu można też prowadzić przed wypalaniem albo po ukształtowaniu katalizatora.

Katalizator można też wytwarzać w ten sposób, że wytrąca się tlenki metali wchodzące w skład katalizatora, z wyjątkiem tlenku glinowego i po wysuszeniu i rozpyleniu miesza je z tlenkiem glinowym stabilizowanym przez potraktowanie go związkami krzemu jak opisano wyżej. Mieszanie ze stabilizowanym tlenkiem glinu można też prowadzić po wypalaniu.

W celu nadania wytworzonym katalizatorowi właściwej aktywności należy go odpowiednio zredukować, przepuszczając mieszaninę wodoru, ewentualnie rozcieńczonego azotem, nad złożem katalizatora ogrzewanego w temperaturze stopniowo wzrastającej aż do z góry

4

złożonej temperatury. Czas trwania redukcji i temperaturę dobiera się w zależności od składu mieszaniny.

Wynalazek zilustrowano w przykładach, w których stosuje się następujące określenia liczbowe:

$$\text{Stopień przemiany CO w \% molowych} = \frac{(\text{mole CO wprowadzone}) - (\text{mole CO nieprzereagowane})}{(\text{mole CO wprowadzone})} \times 100$$

Selektywność procesu wytwarzania eteru dwumetylowego oznacza się w skróceniu jako selektywność IME w % molowych.

$$\text{Selektywność IME w \% molowych} = \frac{2 \times \text{liczba moli otrzymanego IME}}{(\text{mole CO wprowadzone}) - (\text{mole CO nie przereagowane})} \times 100$$

$$\text{Selektywność CH}_3\text{OH w \% molowych} = \frac{\text{Liczba moli wytworzonego CH}_3\text{OH}}{(\text{mole CO wprowadzone}) - (\text{mole CO nie przereagowane})} \times 100$$

$$\text{Selektywność CO}_2 \text{ w \% molowych} = \frac{\text{liczba moli wytworzonego CO}_2}{(\text{mole CO wprowadzone}) - (\text{mole CO nie przereagowane})} \times 100$$

Przykład 1. Niżej opisanym sposobem wytwarza się katalizator zawierający Cu, Zn, Cr i Al w stosunku gramoatomowym wynoszącym 20:12:8:60.

A. 1600 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1180 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 1060 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w 20 litrach wody, roztwór ogrzewa do temperatury 85°C i mieszając dodaje 20 litrów wodnego roztworu zawierającego 1300 g NaOH. Wytrącony osad oddziela się po dochlodzeniu i przemycia wodą przez dekantację, po czym odsącza, przemycia wodą i suszy w temperaturze 120°C , a następnie miele aż do otrzymania ziaren nie grubszych niż 20 mesh.

B. 1000 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o wysokiej odporności na ścieranie, wytworzonego znanymi sposobami, o wielkości ziaren 20–100 mesh, zanurza się w 2 litrach $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4)\text{Si}$ i miesza w pokojowej temperaturze w ciągu 4 godzin, po czym odsącza, umieszcza osad w kwarcowej rurze w piecu elektrycznym i przepuszczając strumień azotu ogrzewa powoli do temperatury wyższej od temperatury wrzenia ortokrzemianu etylowego ($160\text{--}170^\circ\text{C}$), usuwając całkowicie nadmiar tego związku. Następnie wstrzymuje się dopływ azotu i przez rurę przepuszcza tlen, ogrzewając do temperatury 500°C . Po upływie 2 godzin otrzymuje się tlenek glinowy zawierający 6,1% wagowych SiO_2 .

C. Produkt otrzymany w sposób opisany w punkcie A miesza się z 1000 g produktu otrzymanego w sposób opisany w punkcie B, po czym z mieszaniny wytwarza się pastylki o średnicy 4 mm i długości 6 mm.

D. 100 ml otrzymanego katalizatora umieszcza się w rurowym reaktorze o średnicy 254 mm, umieszczonym w elektrycznie ogrzewanym piecu rurowym i mającym wewnątrz umocowany wzdłuż osi termoelement o zewnętrznej średnicy osłony 8 mm.

W celu zredukowania katalizatora w kontrolowanych warunkach, do reaktora wprowadza się mieszaninę wodoru z azotem, przy czym temperatura stopniowo wzrasta. Po osiągnięciu temperatury 260°C i ustaniu wydzielania ciepła na skutek redukcji katalizatora, podwyższa się ciśnienie w reaktorze do 50 kg/cm^2 i zamiast mieszaniny wodoru z azotem wprowadza stopniowo, z prędkością przestrzenną $3500 \text{ Ndm}^3/\text{godzinę}$ mieszaninę za-

5

wierającą 25% CO i 75% H₂, przy czym temperatura katalizatora wzrasta do 300°C. W skraplaczu umieszczonym za reaktorem skrapla się metanol i woda oraz część eteru dwumetylowego wytworzonego w reaktorze. Wodę, metanol i skroplony eter dwumetylowy odprowadza się z urządzenia i analizuje, a gazy uchodzące z reaktora przepuszcza się przez zawór probierczy chromatografu, analizuje i przepuszcza przez przepływomierz. Proces prowadzi się w ciągu 475 godzin w podanych wyżej warunkach i wyniki podano w tablicy 1, pomijając te produkty uboczne, których zawartość w mieszaninie była mniejsza niż 1%.

Tablica 1

Czas trwania procesu (godziny)	Stopień przemiany CO w % molowych	Selektywność w % CO przetworzonego na		
		eter dwumetylowy	metanol	dwutlenek węgla
2	62	61,4	3,2	35,4
9	61	61,1	2,9	36,0
27	59	62,3	2,8	34,9
54	58	61,8	2,7	35,5
86	59	63,2	2,9	33,9
115	57	62,7	3,1	34,2
118	58	60,8	3,0	36,2
264	56	61,6	2,9	35,5
350	56	61,3	3,3	25,4
475	57	62,1	3,1	34,8

Przykład II – przykład porównawczy

Wytwarza się katalizator analogiczny do opisanego w przykładzie I, ale zawierający zamiast stabilizowanego γ -Al₂O₃ nie stabilizowany γ -Al₂O₃. Próbę oznaczania aktywności i trwałości katalizatora prowadzi się sposobem opisanym w przykładzie ID. Wyniki podane w tablicy 2 w porównaniu z wynikami podanymi w tablicy 1 świadczą o tym, że przy stosowaniu katalizatora zawierającego nie stabilizowany tlenek glinowy stopień przemiany jest znacznie mniejszy i selektywność wytwarzania eteru dwumetylowego również mniejsza.

Tablica 2

Czas trwania procesu (godziny)	Stopień przemiany CO w % molowych	Selektywność w % CO przetworzonego na		
		eter dwumetylowy	metanol	dwutlenek węgla
2	64,3	59,7	3,9	36,4
7	63,6	58,9	3,5	37,6
24	64,1	59,4	3,8	36,8
48	63,8	58,8	6,7	34,5
92	60,1	54,3	11,4	34,3
127	55,4	52,7	14,7	32,6
164	51,7	48,6	18,1	33,3
198	42,3	44,4	23,8	31,8
249	33,6	40,7	29,5	29,8
310	24,9	31,6	38,2	30,2

6

Przykład III. W celu wytworzenia katalizatora zawierającego Cu, Zn i Cr w stosunku gramatomowym 25:37:38, w 20 litrach wody rozpuszcza się 800 g Cu(NO₃)₂·3H₂O, 1500 g Zn(NO₃)₂·6H₂O i 2050 g Cr(NO₃)₂·9H₂O, po czym otrzymany roztwór ogrzewa się do temperatury 85°C i mieszając wytrąca tlenki metali przez dodawanie 10% wodnego roztworu Na₂CO₃ aż do uzyskania wartości pH 7,0–7,2. Po ochłodzeniu osad przemycia się wodą przez dekantację, następnie odsącza, przemycia wodą na filtrze i suszy w temperaturze 120°C, po czym formuje w pastylki o średnicy 3 mm i długości 5 mm. Otrzymany katalizator miesza w stosunku wagowym 1:1 ze stabilizowanym γ -Al₂O₃ w postaci kulek o średnicy 3 mm, wytworzonym w sposób opisany w przykładzie IB.

100 ml otrzymanego katalizatora stosuje się w procesie prowadzonym w warunkach i w sposób podany wyżej w przykładzie ID, ale proces prowadzi się pod ciśnieniem 90 kG/cm² i prędkość przepływu mieszaniny CO i H₂ wynosi 500 Ndm³/godzinę. Reakcję prowadzi się w temperaturze 330°C.

Wyniki badano w tablicy 3.

Tablica 3

Czas trwania procesu (godziny)	Stopień przemiany CO w % molowych	Selektywność w % CO przetworzonego na		
		eter dwumetylowy	metanol	dwutlenek węgla
1	48,7	44,0	18,6	37,4
5	46,9	46,7	16,6	36,7
24	45,4	48,3	15,9	35,8
48	49,7	47,5	14,9	37,6
96	46,2	46,4	17,2	34,4
148	44,7	48,2	18,2	33,6
255	43,9	47,1	17,4	35,5
360	44,1	48,1	16,8	35,1
485	42,8	42,8	19,2	33,2

Przykład IV. Wytwarza się katalizator w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, ale zawierający Cu, Zn, Cr i Al w stosunku gramatomowym 15:10:5:70. Próbę trwałości i aktywności katalizatora prowadzi się w sposób podany w przykładzie ID, ale pod ciśnieniem 90 kG/cm² i w temperaturze 310°C. W tablicy 4 podano wyniki uzyskane przy świeżym katalizatorze po 500 godzinach prowadzenia procesu.

Tablica 4

Katalizator	Świeży	Po 500 godzinach
Stopień przemiany CO w % molowych	49,7%	48,2%
Selektywność w przeliczeniu na eter dwumetylowy	60%	59,9%
Selektywność w przeliczeniu na metanol	4,7%	4,6%
Selektywność w przeliczeniu na CO ₂	35,3%	35,5%

Przykład V. Wytwarza się katalizator o składzie takim jak w przykładzie I, ale stosując γ - Al_2O_3 stabilizowany nie ortokrzemianem etylowym, lecz czterochlorkiem krzemu. Proces stabilizacji prowadzi się w ten sposób, że przez γ - Al_2O_3 w rurze kwarcowej w piecu elektrycznym przepuszcza się strumień azotu, ogrzewa rurę do temperatury 400°C i łączy ją z naczyniem zawierającym SiCl_4 o temperaturze pokojowej. Przez naczynie to przepuszcza się strumień azotu i następnie wprowadza go do rury z Al_2O_3 . Po upływie 4 godzin przerywa się dopływ azotu i wprowadza strumień powietrza. Po upływie 1 godziny produkt chłodzi się, otrzymując γ - Al_2O_3 zawierający 7,3% wagowych SiO_2 .

Próbę aktywności i trwałości katalizatora prowadzi się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie ID, ale pod ciśnieniem 70 kG/cm^2 , stosując przepływ mieszaniny CO i H_2 z prędkością $350 \text{ Ndm}^3/\text{godzinę}$ i temperaturę reakcji 280°C . Wyniki przy stosowaniu świeżego katalizatora i po upływie 496 godzin podano w tablicy 5.

Tablica 5

Katalizator	Świeży	Po 496 godzinach
Stopień przemiany CO w % molowych	45,9%	46,7%
Selektywność w przeliczeniu na eter dwumetylowy	58,8%	54,8%
Selektywność w przeliczeniu na metanol	6,7%	8,7%
Selektywność w przeliczeniu na CO_2	34,5%	36,5%

Przykład VI. W 20 litrach wody o temperaturze 85°C rozpuszcza się 1449 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 960,4 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1071 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 3000,1 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, to jest w stosunku atomowych $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Cr}:\text{Al}$ wynoszącym 30:18:12:40. Do otrzymanego roztworu dodaje się w temperaturze 85°C tyle amoniaku, aby uzyskać wartość pH 7,2 i następnie odsącza się osad, przemywa go wodą, ponownie miesza z wodą i suszy przez rozpylanie. Otrzymany proszek traktuje się ortokrzemianem czteroetylu w sposób podany w przykładzie IB, po czym usuwa się nadmiar ortokrzemianu czteroetylu, pozostałą masę formuje w pastylki o średnicy 4 mm i długości 6 mm i wypraża je w temperaturze 350°C .

100 ml otrzymanego katalizatora umieszcza się w reaktorze opisanym w przykładzie ID i redukuje w sposób podany w tymże przykładzie, a następnie do reaktora wprowadza się w temperaturze 320°C , pod ciśnieniem 90 kG/cm^2 , mieszaninę reakcyjną zawierającą 75% wodoru i 25% tlenku węgla, z przestrzenną prędkością $7500 \text{ Ndm}^3/\text{godzinę}$. Próbę prowadzi się w ciągu 540 godzin, a wyniki podano w tablicy 6.

Tablica 6

Katalizator	Świeży	Po 540 godzinach
Stopień przemiany CO w % molowych	65,80%	64,15%
Selektywność w przeliczeniu na eter dwuetylowy	68,72%	62,82%
Selektywność w przeliczeniu na metanol	2,96%	3,20%
Selektywność w przeliczeniu na CO_2	33,32%	33,28%

Przykład VII. Nad katalizatorem o składzie podanym w przykładzie I prowadzi się z przestrzenną prędkością $3500 \text{ Ndm}^3/\text{godzinę}$, pod ciśnieniem 90 kG/cm^2 w temperaturze 300°C mieszaninę zawierającą 50% objętościowych tlenku węgla i 50% objętościowych wodoru. Aktywność i trwałość katalizatora określa się przy rozpoczęciu próby i po upływie 580 godzin. Wyniki podano w tablicy 7.

Tablica 7

Katalizator	Świeży	Po 580 godzinach
Stopień przemiany CO w % molowych	53%	51,9%
Selektywność w przeliczeniu na eter dwumetylowy	43,8%	62,9%
Selektywność w przeliczeniu na metanol	1,9%	3,0%
Selektywność w przeliczeniu na CO_2	34,3%	34,1%

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do wytwarzania eteru dwumetylowego na drodze reakcji tlenku węgla z wodorem, **znamienny tym**, że składa się z tlenków i/ albo soli metali takich jak glin, chrom, lantan, mangan, miedź i cynk albo ich mieszaniny, poddanych procesowi stabilizacji za pomocą związków krzemu o ogólnym wzorze $\text{Y}-(\text{X})\text{Si}(\text{Z})-\text{W}$, w którym X, Y, Z i W są jednakowe lub różne i oznaczają grupy o wzorach $-\text{R}$, $-\text{OR}$ albo $-\text{COOR}$, w których R oznacza atom wodoru, rodnik alkilowy, cykloalkilowy, aromatyczny, alkiloaromatyczny albo alkilocykloalkilowy o 1–30 atomach węgla, albo X, Y, Z i W oznaczają atomy chloru lub bromu, grupy $-\text{SiH}_3$ albo grupy o wzorze $-\text{SiH}_n\text{Cl}_m$, w którym n i m oznaczają liczby 1–3.

2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w stosunku gramoatomowym zawiera 10–70% glinu.

3. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera tlenki i/ albo sole metali stabilizowane związkami krzemu o ogólnym wzorze $-\text{Y}-(\text{X})\text{Si}(\text{Z})-\text{W}$, w którym X, Y, Z i W są jednakowe lub różne i oznaczają grupy o wzorze $-\text{R}$, $-\text{OR}$ albo $-\text{COOR}$, w których R oznacza rodnik metylowy, etylowy, izopropylowy, n-propylowy, n-butyłowy, izobutyłowy, cykloheksylowy, cyklopentylowy, fenylowy, fenilocykloheksylowy lub alkilofenylowy.