(12) **PATENT**

(19) NO (11) **322201** (13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
B01J 23/80 (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19972662	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1997.06.10	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1997.06.10	(30)	Prioritet	1996.12.19, JP, 339758
(41)	Alm.tilgj	1998.06.22			
(45)	Meddelt	2006.08.28			

(73)	Innehaver	JFE Holdings Inc, 1-2, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, 100-0005 TOKYO, JP
(72)	Oppfinner	Tsutomu Shikada, Tokyo, JP Yotaro Ohno, c/o JFE Holdings Inc, 1-2, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, 100-0005 TOKYO, JP Takashi Ogawa, c/o JFE Holdings Inc, 1-2, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku, 100-0005 TOKYO, JP Masatsugu Mizuguchi, , Tokyo, JP Masami Ono, Tokyo, JP Kaoru Fujimoto, Tokyo, JP
(74)	Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Postboks 7085 Majorstua, 0306 OSLO, NO

(54) Benevnelse **Katalysator og fremgangsmåte for fremstilling av dimetyleter.**

(56) Anførte publikasjoner EP 483609, EP 591538

(57) Sammendrag

Katalysator egnet for fremstilling av dimetyleter omfattende aluminiumoksidpartikler med en midlere partikkelstørrelse på 200 μm eller mindre og et sjikt av en metanolsyntesekatalysator dannet rundt hver av aluminiumoksidpartiklene. Vektforholdet mellom metanolsyntesekatalysatoren og aluminiumoksidpartiklene er fra 0,05 til 5. Katalysatoren fremstilles ved at det dannes et sjikt omfattende en metanolsyntesekatalysator rundt hver av aluminiumoksidpartiklene. Dimetyleteren fremstilles etter en metode hvor det dannes en oppslemming ved innføring av katalysatoren i et oppløsningsmiddel, og hvor det i oppslemmingen innføres en blandingsgass omfattende karbonmonoksid og hydrogen.

BAKGRUNN FOR OPPFINNELSEN

Oppfinnelsesområde

Den foreliggende oppfinnelse angår en katalysator og en fremgangsmåte for fremstilling av dimetyleter ved bruk av katalysatoren.

Beskrivelse av beslektet, kjent teknikk

Syntesen av dimetyleter forløper etter de tre nedenfor angitte likevektsreaksjoner.

$CO + 2H_2 \Leftrightarrow CH_3OH$	(1)	(metanolsyntesereaksjon)
$2CH_3OH \Leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$	(2)	(dehydratiseringsreaksjon)
$H_2O + CO \Leftrightarrow H_2 + CO_2$	(3)	(skiftreaksjon)

På figur 2 er det vist reaksjonslikevekter for H_2, CO, metanol, CO_2 og vann på basis av reaksjoner (1), (2) og (3).

Det finnes flere kjente fremgangsmåter for fremstilling av dimetyleter, hvor det startes med en gassblanding bestående av karbonmonoksid, karbondioksid og hydrogen, i nærvær av en katalysator oppslemmet i et oppløsningsmiddel.

Eksempelvis redegjøres det i JP-A-2-9833, JP-A-3-181435, JP-A-3-52835, JP-A-4-264046 ("JP-A-" står for "Ikke gransket japansk patent publikasjon") og WO 93/10069 for fremgangsmåter for fremstilling av dimetyleter eller en blanding av dimetyleter og metanol ved at en syntesegass bringes i kontakt med en blanding av en metanolsyntesekatalysator og en metanoldehydratiseringskatalysator oppslemmet i en inert væske.

Fremgangsmåten beskrevet i JP-A-2-9833 er en fremgangsmåte hvor det foretas direkte syntese av dimetyleter fra en syntesegass. Fremgangsmåten omfatter å bringe en syntesegass bestående av hydrogen, karbonmonoksid og karbondioksid i kontakt med en fast katalysator, eller å omsette syntesegassen i nærvær av den faste katalysator, for å oppnå katalytisk syntese av dimetyleter fra syntesegassen, idet syntesegassen undergår katalytisk omdannelse i nærvær av det faste katalysator-system, den faste katalysator utgjøres av en enkel katalysator eller av en blanding av flere katalysatorer som er oppslemmet i et væskemedium i et trefase(slurry-fase)-reaktorsystem, og trefasereaktorsystemet omfatter minst en enkel trefasereaktor.

Fremgangsmåten beskrevet i JP-A-3-181435 er en fremgangsmåte for fremstilling av dimetyleter fra en gassblanding av karbonmonoksid og hydrogen, eller en blanding av karbonmonoksid og hydrogen som ytterligere inneholder karbon-dioksid og/eller vanndamp, ved hvilken fremgangsmåte det benyttes en katalysator i slurryform ved at katalysatoren er oppslemmet i et løsningsmiddel.

Fremgangsmåten beskrevet i JP-A-3-52835 er en dimetyletersyntese som er særpreget ved at en syntesegass omsettes i nærvær av en fast metanolsyntese-katalysator for fremstilling av metanol og ved at den fremstilte metanol omsettes i nærvær av en fast dehydratiseringskatalysator for dannelse av dimetyleter. I henhold til fremgangsmåten syntetiseres dimetyleter fra en syntesegass bestående av hydrogen, karbonmonoksid og karbondioksid. Dette innebærer at syntesegassen bringes i kontakt med et fast katalysatorsystem omfattende en metanolsyntetiserende bestanddel og en dehydratiserende (eterdannende) bestanddel, idet det faste katalysatorsystem utgjøres av en enkelt katalysator eller en blanding av flere katalysatorer i et trefase(væskefase)-reaktorsystem, og reaktorsystemet reguleres for å opprettholde en minste effektiv metanolproduksjonshastighet på 1,0 gmol metanol pr. 1 kg katalysator pr. time.

Fremgangsmåten beskrevet i WO 93/10069 er en fremgangsmåte for fremstilling av dimetyleter fra en gass inneholdende karbonmonoksid og vann og/eller vanndamp, eller fra en blandingsgass inneholdende karbonmonoksid og vann og/eller vanndamp, samt ytterligere karbondioksid, idet det benyttes en katalysator i form av en oppløsningsmiddeloppslemming, hvilken katalysator er blitt fremstilt ved pulverisering av en blandet katalysator inneholdende i det minste sinkoksid og kobberoksid eller kromoksid, samt aluminiumoksid, ved at disse bestanddeler presses sammen under trykk og deretter pulveriseres og oppslemmes i oppløsningsmidlet.

Dimetyleter syntetiseres på den annen side vanligvis i et system med stasjonært sjikt. En kjent katalysator for systemer med stasjonært sjikt, fremstilles ved avsetning av en metanolsyntesekatalysator på en bærer av metalloksid, som f.eks. aluminiumoksid, og påfølgende kalsinering (JP-A-2-280386).

Fremgangsmåtene for fremstilling av dimetyleter, som beskrives i JP-A-2-9833, JP-A-3-52835, JP-A-4-264046 og JP-A-3-181435, er imidlertid beheftet med ulemper, idet de to typer eller tre typer katalysator som er oppslemmet i et oppløs-ningsmiddel, skilles fra hverandre i reaktoren som følge av ulikheter i den spesifikke vekt mellom metanolsyntesekatalysatoren, metanoldehydratiseringskatalysatoren og vanngass-skiftkatalysatoren, hvilket avstedkommer en ujevn fordeling i katalysator-konsentrasjonen eller avsetning av én av disse katalysatorer, hvilket i vesentlig grad reduserer virkningsgraden av katalysatorene.

Katalysatoren beskrevet i WO 93/10069, fremstilles ved at de ovenfor beskrevne tre typer katalysatorer bringes sammen ved hjelp av en mekanisk metode. Denne type katalysatorer er også beheftet med den ulempe at katalysatorpartikler etter en tid i oppslemmingstilstand skilles fra hverandre, hvorved det fås ujevn katalysator-konsentrasjon og avsetning av katalysator.

SAMMENFATNING AV OPPFINNELSEN

Det er et siktemål med den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en katalysator som er egnet for fremstilling av dimetyleter i høyt utbytte og en fremgangsmåte for fremstilling av dimetyleter i høyt rom-tid-utbytte.

Dette siktemål nås ved at det i henhold til oppfinnelsen tilveiebringes en katalysator egnet for fremstilling av dimetyleter, hvilken katalysator kan fremstilles ved en fremgangsmåte som omfatter trinnene:

(a) det tilveiebringes en metanolsyntesekatalysator, en metanoldehydratiseringskatalysator, en vanngass-skiftkatalysator og et oppløsningsmiddel,

(b) det beregnes en A-verdi for metanolsyntesekatalysatoren, for metanoldehydratiseringskatalysatoren og for vanngasskiftkatalysatoren ved å anvende katalysatorens midlere partikkelstørrelse og partikkeldensitet, og ut fra oppløsningsmidlets densitet, hvor A-verdien defineres ved ligningen:

$$A = D^2 (P-S)$$

hvor

D er katalysatorens midlere partikkelstørrelse i cm,

P er katalysatorens partikkeldensitet i g/cm^3 og

S er oppløsningsmidlets densitet i g/cm^3,

(c) minst én av størrelsene omfattende katalysatorens midlere partikkelstørrelse, katalysatorens partikkeldensitet og oppløsningsmidlets densitet reguleres for å holde forskjellene mellom A-verdiene for metanolsyntesekatalysatoren, metanoldehydratiseringskatalysatoren og vanngasskiftkatalysatoren innenfor grensene $\pm 1 \times 10^{-6}$ g/cm, og

(d) etter utførelsen av trinn (c) oppslemmes metanolsyntesekatalysatoren, metanoldehydratiseringskatalysatoren og vanngasskiftkatalysatoren i oppløsningsmidlet.

Med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes også en fremgangsmåte for fremstilling av dimetyleter, hvilken fremgangsmåte omfatter å føre en blandingsgass omfattende karbonmonoksid og hydrogen inn i katalysatoren ifølge oppfinnelsen.

KORT BESKRIVELSE AV TEGNING

Fig. 1 er et diagram som viser reaksjonslikevekter for H_2, CO, metanol, CO_2 og H_2O.

NÆRMERE BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

Oppfinnerne har utviklet en fremgangsmåte for fremstilling av en katalysator som er egnet for fremstilling av dimetyleter, hvilken fremgangsmåte omfatter: oppslemming av en metanolsyntesekatalysator, en metanoldehydratiseringskatalysator

og en vanngass-skiftkatalysator i et oppløsningsmiddel under opprettholdelse av ulikhetene i en A-verdi innenfor området $\pm 1 \times 10^{-6}$ g/cm mellom metanolsyntese-katalysatoren, metanoldehydratiseringskatalysatoren og vanngass-skiftkatalysatoren, hvor A er definert ved ligning $A = D^2(P - S)$, hvor D betegner den angjeldende katalysators midlere partikkelstørrelse (cm), P betegner den angjeldende katalysators partikkeldensitet (g/cm^3), og S betegner oppløsningsmidlets densitet (g/cm^3). Oppfinnerne har funnet at bruk av den således fremstilte katalysator i oppslemmet tilstand gjør det mulig å fremstille dimetyleter i høyt utbytte og i høyt rom-tid-utbytte fra en gassblanding bestående av karbonmonoksid og hydrogen eller en slik blanding som ytterligere inneholder karbondioksid og/eller vanndamp.

I henhold til den foreliggende oppfinnelse fremstilles hver av metanolsyntese-katalysatoren, metanoldehydratiseringskatalysatoren og vanngass-skiftkatalysatoren under regulering av partikkeldensiteten og partikkelstørrelsen, hvoretter de blandes sammen ved hjelp av fysiske innretninger. Ved fremgangsmåten sikres et raskt forløp av den nedenfor beskrevne reaksjon med et forbedret utbytte av dimetyleter ved at avstanden mellom disse katalysatorer gjøres liten, samtidig som det hindres at det finner sted atskillelse av de enkelte katalysatorer under reaksjonsperioden. Reaksjonen forløper således i rekkefølgen: dannelse av metanol på metanolsyntesekatalysatoren fra karbonmonoksid og hydrogen; flytting av metanolen til metanoldehydratise-ringskatalysatoren for dannelse av dimetyleter og vann ved dehydratisering/ konden-sasjon; flytting av vannet til vanngass-skiftkatalysatoren og/eller metanolsyntese-katalysatoren for dannelse av hydrogen ved omsetning av vannet med karbonmon-oksid. Reaksjonen uttrykkes ved formlene gitt nedenfor.

$$CO + 2\,H_2 \rightarrow CH_3OH$$
$$2\,CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$$
$$CO + H_2O \rightarrow CO_3 + H_2$$

Katalysatoren ifølge oppfinnelsen omfatter i store trekk en metanolsyntese-katalysator, en metanoldehydratiseringskatalysator og en vanngass-skiftkatalysator. Da imidlertid metanolsyntesekatalysatoren i seg selv er en utmerket vanngass-skiftkatalysator, kan metanolsyntesekatalysatoren også virke som vanngass-skiftkatalysator.

Metanolsyntesekatalysatoren kan utgjøres av et system bestående av kobberoksid-sinkoksid-aluminiumoksid eller et system bestående av sinkoksid-kromoksid-aluminiumoksid. Et foretrukket blandeforhold mellom de enkelte bestanddeler kobberoksid, sinkoksid og aluminiumoksid er fra 0,05 til 20 vektdeler sinkoksid pr. vektdel kobberoksid, mer foretrukket fra 0,1 til 5 vektdeler; og fra 0 til 2 vektdeler aluminiumoksid pr. vektdel kobberoksid, mer foretrukket 0 til 1 vektdeler. Et foretrukket blandingsforhold mellom de enkelte bestanddeler bestående av sink-

oksid, kromoksid og aluminiumoksid er fra 0,1 til 10 vektdeler kromoksid pr. vektdel sinkoksid, mer foretrukket fra 0,5 til 5 vektdeler; og fra 0 til 2 vektdeler aluminiumoksid pr. vektdel sinkoksid, mer foretrukket fra 0 til 1 vektdeler. Anvendelige metanoldehydratiseringskatalysatorer innbefatter γ-aluminiumoksid, silisiumdioksid-aluminiumoksid og zeolitt. Eksempler på metalloksidbestanddelen i zeolitt er alkalimetalloksider som natrium- og kaliumoksid og oksider av jordalkalimetall, som f.eks. kalsium og magnesium. Eksempler på vanngass-skiftkatalysatorer er kobberoksid-sinkoksid-systemer og jernoksid-kromoksid-systemer. Et foretrukket mengdeforhold mellom kobberoksid og sinkoksid er i området fra 0,1 til 20 vektdeler kobberoksid pr. vektdel jernoksid, mer foretrukket fra 0,5 til 10. Et foretrukket mengdeforhold mellom jernoksid og kromoksid er i området fra 0,1 til 20 vektdeler kromoksid pr. vektdel jernoksid, mer foretrukket et mengdeforhold i området fra 0,5 til 10. Et kobber(inkl. kobberoksid)-aluminiumoksid-system er en katalysator som virker både som en metanoldehydratiseringskatalysator og som en vanngass-skiftkatalysator.

Hver av nevnte metanolsyntesekatalysator, metanoldehydratiseringskatalysator og vanngass-skiftkatalysator kan fremstilles etter kjente metoder. Eksempelvis benyttes et vannoppløselig salt av hver metallbestanddel for fremstilling av en vandig oppløsning inneholdende disse salter. Saltet er enten et uorganisk salt eller et organisk salt. Likevel vil et salt som har tendens til å danne hydroksid i vann, ikke være et egnet salt. Nitrat, karbonat, et salt av en organisk syre og halogenid, vil være anvendelig som salt. En foretrukket konsentrasjon av hver bestanddel er i området fra 0,1 til 3 mol/l. En base tilsettes til den vandige oppløsning for å nøytralisere denne og for å felle ut hydroksid. Deretter blir det faste stoff skilt fra væsken, skyllet og tørket, med påfølgende kalsinering for å oppnå den ønskede katalysator. Alternativt kan det benyttes en kommersiell katalysator.

Blandingsforholdet mellom metanolsyntesekatalysatoren, metanoldehydratiseringskatalysatoren og vanngass-skiftkatalysatoren beskrevet ovenfor, er ikke underlagt spesielle begrensninger, og det velges et passende mengdeforhold under hensyntagen til typen av hver av bestanddelene og reaksjonsbetingelsene. Et foretrukket blandeforhold er ofte i området fra 0,5 til 10 vektdeler metanoldehydratiseringskatalysator pr. vektdel metanolsyntesekatalysator ved bruk av 0 til 5 vektdeler vanngass-skiftkatalysator pr. vektdel metanolsyntesekatalysator.

En foretrukket differanse mellom de enkelte katalysatortyper i den A-verdi som avledes av den ovenfor beskrevne ligning, vil ligge innenfor det ovenfor angitte område $\pm 1 \times 10^{-6}$ g/cm og mer foretrukket innenfor området $\pm 5 \times 10^{-7}$ g/cm. Dersom A-verdidifferansen overskrider $\pm 1 \times 10^{-6}$, avtar omsetningen av karbonmonoksid. Metoden for regulering av A-verdien er ikke underlagt spesielle begrensninger. Vanligvis utføres imidlertid reguleringen på basis av den angjeldende katalysators midlere partikkelstørrelse og partikkeldensitet, fordi oppløsningsmidlets densitet ikke oppviser vesentlige endringer. Dersom bare den midlere partikkelstørrelse holdes

konstant, vil partikkeldensiteten ikke oppvise vesentlige endringer. Følgelig vil regulering av den midlere partikkelstørrelse utgjøre en enkel reguleringsmetode. Maling i kulemølle er en metode for å regulere den midlere partikkelstørrelse. Bestemmelsen av den midlere partikkelstørrelse foretas etter siktmetoden (JIS Z8801-1982), sedimentasjonsmetoden eller andre metoder. Bestemmelsen av partikkeldensiteten utføres etter pyknometermetoden (JIS R-5201) og oppdriftsmetoden (JIS R6125).

Katalysatoren anvendes som en oppslemming i et oppløsningsmiddel. Mengden av katalysator i oppløsningsmidlet avhenger av arten av oppløsningsmidlet, reaksjonsbetingelsene og andre variable. Vanligvis vil mengden av katalysatoren være i området fra 1 til 50 vekt% av mengden av oppløsningsmidlet.

Arten oppløsningsmiddel som anvendes for fremstilling av dimetyleter kan velges fritt såfremt oppløsningsmidlet foreligger i væskefase under reaksjonsbetingelsene. Eksempler på oppløsningsmidlet er hydrokarboner med alifatiske, aromatiske og alisykliske grupper, alkoholer, etere, estere, ketoner, halogenider og blandinger av de nevnte.

Alternativt kan det som oppløsningsmiddel også anvendes gassolje etter fjerning av svovelbestanddeler, vakuumgassolje eller høytkokende destillater av kulltjære etter at disse er blitt behandlet ved hydrogenering.

Ved at en gassblanding av karbonmonoksid og hydrogen føres gjennom den således fremstilte oppslemming av katalysator i oppløsningsmiddel, fås dimetyleter i høyt utbytte. Det anvendelige område for molforholdet mellom hydrogen og karbonmonoksid (H_2/CO) er bredt og er f.eks. fra 20 til 0,1, mer foretrukket fra 10 til 0,2.

I reaksjonssystemet kommer gassblandingen ikke i slik direkte kontakt med katalysatoren som ved direkte kontakt i et katalytisk gass-faststoffreaksjonssystem, idet karbonmonoksidet og hydrogenet kommer i kontakt med katalysatoren først etter å være blitt oppløst i et oppløsningsmiddel. Følgelig vil valget av en egnet type oppløsningsmiddel under hensyntagen til oppløseligheten av karbonmonoksid og hydrogen i oppløsningsmidlet føre til at det opprettes en konstant sammensetning av karbonmonoksid og hydrogen i oppløsningsmidlet, uavhengig av gassammensetningen, hvilket opprettholder tilførselen av gassblandingen med en bestemt sammensetning til katalysatoroverflaten.

I det tilfelle hvor det benyttes en gassblanding med et temmelig lavt mengdeforhold H_2/CO, f.eks. et mengdeforhold på 0,1 eller lavere, er det nødvendig å tilføre damp separat for å overføre en andel av karbonmonoksidet til hydrogen og karbondioksid i reaktoren.

Da det befinner seg oppløsningsmiddel mellom gassutgangsmaterialene og katalysatoren, vil gassammensetningen ikke nødvendigvis stemme overens med sammensetningen på katalysatoroverflaten. Derfor kan det aksepteres at blandings-

gassen av karbonmonoksid og hydrogen har en relativt høy konsentrasjon av karbondioksid (i området fra 20 til 50 %).

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen reduserer i vesentlig grad virkningen av bestanddeler som kan virke som katalysatorgifter på katalysatoren, sammenlignet med gass-fastkatalysator-kontaktsystemet. Eksempler på de katalysatorforgiftende bestanddeler som kan finnes i rågassen, er svovelforbindelser, som for eksempel hydrogensulfid, cyanforbindelser som hydrogencyanid, og klorforbindelser som for eksempel hydrogenklorid. Selv når katalysatoren får redusert aktivitet som følge av forgiftning, opprettholdes produktiviteten av det totale reaktorsystem på et konstant nivå gjennom uttagning av slurryen fra reaktoren og gjennom tilførsel av frisk slurry inneholdende katalysator med høy aktivitet til reaktoren.

Reaksjonsvarmen gjenvinnes i form av damp av middels høyt trykk ved at det anvendes en kjølespiral inne i reaktoren gjennom hvilken det føres varmt vann. Kjølesystemet regulerer reaksjonstemperaturen på det nivå som måtte ønskes.

En foretrukket reaksjonstemperatur er en temperatur i området fra 150 til 400 °C, og spesielt foretrekkes temperaturer i området fra 200 til 350 °C. Ved temperaturer lavere enn 150 °C og høyere enn 400 °C avtar omdannelsen av karbonmonoksid.

Et foretrukket reaksjonstrykk er et trykk i området fra 10 til 300 kg/cm^2, og et særlig foretrukket trykk vil være et trykk i området fra 15 til 150 kg/cm^2. Reaksjonstrykk lavere enn 10 kg/cm^2 resulterer i en lav omsetning av karbonmonoksid og ved trykk over 300 kg/cm^2 er det nødvendig med en spesiell konstruksjon av reaktoren og dessuten er slike trykk uøkonomiske fordi det trengs en stor mengde energi for å sette systemet under trykk.

En foretrukket romhastighet (tilført mengde gassblanding pr. 1 g katalysator under standardbetingelse) er en romhastighet i området fra 100 til 50 000 ml/g·h. Spesielt foretrekkes en romhastighet på fra 500 til 30 000 ml/g·h. Romhastigheter over 50 000 ml/g·h reduserer omsetningen av karbonmonoksid, og romhastigheter under 100 ml/g·h er uøkonomiske fordi det da kreves en overdrevent stor reaktor.

Eksempler

I. Fremstilling av katalysator

1) Fremstilling av katalysator [1]

185 g kobbernitrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$), 117 g sinknitrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) og 52 g aluminiumnitrat ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) ble oppløst i ca. 1 l ionevekslet vann. Separat ble ca. 200 g natriumkarbonat (Na_2CO_3) oppløst i ca. 1 l ionevekslet vann. Begge oppløsninger ble dryppet til ca. 3 l ionevekslet vann i en beholder av rustfritt stål, hvis temperatur ble regulert ved ca. 60 °C, i løpet av ca. 2 h under opprettholdelse av innholdet ved pH 7,0 ± 0,5. Innholdet ble deretter tillatt å stå i ca. 1 h for aldring. Når pH-verdien under behandlingen falt utenfor området pH 7,0 ± 0,5, ble enten en vandig oppløsning av 1 mol/l salpetersyre eller en vandig oppløsning av ca. 1 mol/l natrium-

karbonat tildryppet for å holde pH-verdien innenfor området 7,0 ± 0,5. Den oppnådde utfelling ble frafiltrert og filterkaken ble skyllet med ioneveksIet vann inntil salpetersyreioner ikke lenger kunne påvises. Etter skyllingen ble filterkaken tørket ved 120 °C i 24 h, og deretter ble den kalsinert i luft ved 350 °C i 3 h, hvorved den ønskede katalysator [1] ble oppnådd.

Analyse av den således oppnådde katalysator [1] ga sammensetningen $CuO:ZnO:Al_2O_3$ = 61:37:7 (på vektbasis).

2) Fremstilling av katalysator [2]

91 g kobbernitrat ($Cu(NO_3)_23H_2O$) og 256 g sinknitrat ($Zn(NO_3)_26H_2O$) ble oppløst i ca. 1 l ioneveksIet vann. Separat ble ca. 130 g natriumkarbonat (Na_2CO_3) oppløst i ca. 1 l ioneveksIet vann. Begge oppløsninger ble dryppet til ca. 3 l ioneveksIet vann i en beholder av rustfritt stål, hvis temperatur ble regulert ved ca. 60 °C, i løpet av ca. 2 t under opprettholdelse av innholdets pH ved 8,5 ± 0,5. Innholdet ble deretter tillatt å stå i ca. 1 t for aldring. Når pH-verdien under behandlingen falt utenfor området pH 8,5 ± 0,5, ble enten en vandig oppløsning av ca. 1 mol/l salpetersyre eller en vandig oppløsning av ca. 1 mol/l natriumkarbonat tildryppet for å holde pH-verdien innenfor området 8,5 ± 0,5. Den oppnådde utfelling ble frafiltrert og filterkaken ble skyllet med ioneveksIet vann inntil salpetersyreioner ikke lenger kunne påvises. Etter skyllingen ble filterkaken tørket ved 120 °C i 24 t og deretter ble den kalsinert i luft ved 350 °C i 3 t, hvorved den ønskede katalysator [2] ble oppnådd.

Analyse av den således oppnådde katalysator [2] ga sammensetningen $CuO:ZnO$ = 3:7 (på vektbasis).

3) Fremstilling av katalysator [3]

100 g aluminiumoksid (N612, Nikki Kagaku Co.) ble tørket i luft ved 120 °C i 24 t, hvoretter det ble foretatt kalsinering i luft ved 450 °C i 3 t. Derved fikk man den ønskede aluminiumoksidkatalysator [3].

4) Fremstilling av katalysator [4]

15,7 g kobberacetat ($Cu(CH_3COO)_2H_2O$) ble oppløst i ca. 200 ml ioneveksIet vann. En aliquotdel på 95 g aluminiumoksidkatalysator fremstilt i trinn 3) ble så tilsatt til blandingen, hvoretter denne ble inndampet til tørrhet. Det tørkede materialet ble tørket ytterligere i luft ved 120 °C i 24 t, hvoretter det ble foretatt kalsinering i luft ved 450 °C i 3 t. Det kalsinerte materialet ble behandlet i en hydrogengasstrøm ved 400 °C i 3 t, hvorved katalysatoren [4] ble oppnådd. Analyse av katalysatoren ga sammensetningen som $Cu:Al_2O_3$ = 5:95 (på vektbasis).

5) Fremstilling av katalysator [5]

736 g aluminiumnitrat ($Al(NO_3)_39H_2O$) ble oppløst i ca. 2 l ionevekslet vann. Separat ble ca. 350 g natriumkarbonat (Na_2CO_3) oppløst i ca. 2 l ionevekslet vann. Begge oppløsninger ble dryppet til ca. 3 l ionevekslet vann i en beholder av rustfritt stål ved romtemperatur i løpet av ca. 2 t, mens innholdets pH-verdi ble holdt ved 7,5 ± 0,5. Innholdet ble deretter tillatt å stå i ca. 1 t for aldring. Når pH-verdien under behandlingen falt utenfor området pH 7,5 ± 0,5, ble enten en vandig oppløsning av ca. 1 mol/l salpetersyre eller en vandig oppløsning av ca. 1 mol/l natriumkarbonat tildryppet for å holde pH-verdien innenfor området 7,5 ± 0,5. Den oppnådde utfelling ble frafiltrert og filterkaken ble skyllet med ionevekslet vann inntil salpetersyreioner ikke lenger kunne påvises. Etter skyllingen ble filterkaken tørket ved 120 °C i 24 t og deretter ble den kalsinert i luft ved 350 °C i 3 t, hvorved det ønskede aluminiumoksid ble oppnådd.

Det ble deretter oppløst 15,7 g kobberacetat ($Cu(CH_3COO)_2H_2O$) i ca. 200 ml ionevekslet vann. En 95 g aliquotdel av det fremstilte aluminiumoksid ble tilsatt til blandingen, som så ble inndampet til tørrhet. Det tørkede materialet ble tørket ytterligere i luft ved 120 °C i 24 t, hvoretter det ble foretatt kalsinering i luft ved 450 °C i 4 t. Det kalsinerte materialet ble behandlet i en hydrogengasstrøm ved 400 °C i 3 t, hvorved katalysatoren [5] ble oppnådd. Analyse av den således oppnådde katalysator [5] ga sammensetningen som $CuO:Al_2O_3$ = 5:95 (på vektbasis).

Eksempel 1

Katalysatoren [1] ble malt i en kulemølle til et fint pulver med midlere partikkelstørrelse 16,9 µm. Katalysatoren [2] ble malt i en kulemølle til et fint pulver med en midlere partikkelstørrelse på 15,6 µm. Katalysatoren [3] ble malt i en kulemølle til et fint pulver med en midlere partikkelstørrelse på 15,5 µm. En 2,4 g aliquotdel av det fine pulver av katalysator [1], en 1,2 g aliquotdel av det fine pulver av katalysator [2] og en 1,2 g aliquotdel av det fine pulver av katalysator [3] ble blandet fysisk med hverandre.

Eksempel 2

Katalysatoren [1] ble malt i en kulemølle til et fint pulver med en midlere partikkelstørrelse på 16,9 µm. Katalysatoren [4] ble malt i en kulemølle til et fint pulver med en midlere partikkelstørrelse på 15,2 µm. En 2,4 g aliquotdel av det fine pulver av katalysator [1] og en 1,2 g aliquotdel av det fine pulver av katalysator [4] ble blandet sammen fysisk.

Eksempel 3

En 2,4 g aliquotdel av det fine pulver av katalysator [1] med midlere partikkelstørrelse 14,4 μm og en 1,2 g aliquotdel av det fine pulver av katalysator [4] med midlere partikkelstørrelse 12,9 μm ble blandet sammen fysisk.

Eksempel 4

En 2,4 g aliquotdel av det fine pulver av katalysator [1] med midlere partikkelstørrelse 16,9 μm og en 1,2 g aliquotdel av det fine pulver av katalysator [5] med midlere partikkelstørrelse 18,4 μm ble blandet sammen fysisk.

Sammenligningseksempel 1

Katalysatorer ble blandet i henhold til prosedyren ifølge eksempel 1, bortsett fra at den midlere partikkelstørrelse av katalysatoren [2] var 20,1 μm og at den midlere partikkelstørrelse av katalysatoren [3] var 18,5 μm.

Sammenligningseksempel 2

Katalysatorer ble blandet i henhold til prosedyren ifølge eksempel 2, bortsett fra at den midlere partikkelstørrelse av katalysatoren [4] var 12,9 μm.

II. Fremgangsmåte for aktivering av katalysatoren og reaksjonsmetode

24 g n-heksadekan (31,1 ml) ble tilført til en boblekolonnereaktor med innvendig diameter 2 cm og høyde 2 m, og 3,6 g av hvert av de ovenfor beskrevne katalysatorpulvere ble tilsatt slik at reaktorens innhold ble holdt i en oppslemmet tilstand. En gassblanding av hydrogen, karbonmonoksid og nitrogen (med et molforhold H_2:CO:N_2 på 1:1:9) ble innført i og ført gjennom boblekolonnen med en strømningshastighet på ca. 300 ml/min. Mens gassblandingen ble ført gjennom boblekolonnen, ble temperaturen i boblekolonnen gradvis økt fra romtemperatur til 220 °C over flere timer. Samtidig ble nitrogenkonsentrasjonen i gassblandingen gradvis redusert, inntil et sluttnivå på null. Deretter ble reaksjonssystemet holdt ved 220 °C i 3 t for å aktivere katalysatoren.

Reaksjonen ble utført ved en spesifikk temperatur og et spesifikt trykk under innføringen av gassblandingen av hydrogen, karbonmonoksid og karbondioksid med et molforhold H_2/CO/CO_2 = 47,5/47,5/5,0 og med en strømningshastighet på 336 ml/min (omregnet til normaltemperatur og normaltrykk).

De oppnådde reaksjonsprodukter og uomsatt materiale ble analysert ved gasskromatografering.

III. <u>Reaksjonsbetingelser og forsøksresultater</u>

Reaksjonsbetingelsene og forsøksresultatene er gitt i tabeller 1 og 2.

Omdannelse av dimetyleter (%)

$$= \frac{\text{Tilførsel av dimetyleter} \div \text{uttak av uomsatt dimetyleter}}{\text{Tilførsel av dimetyleter}} \times 100$$

$$\text{Metanolutbytte (\%)} = \frac{0{,}5 \times \text{dannet metanol}}{\text{Tilført dimetyleter}} \times 100$$

Utbytte av hydrokarboner (%)

$$= \frac{\Sigma[n/2 \times \text{dannede hydrokarboner (antall karbonatomer: n)}]}{\text{Tilført dimetyleter}} \times 100$$

$$\text{Utbytte av } CO_2 \text{ (\%)} = \frac{0{,}25 \times \text{dannet } CO_2}{\text{Tilført dimetyleter}} \times 100$$

Tabell 1

			Eksempel 1			Eksempel 2		Eksempel 3	
Katalysator	Katalysator nr.		1	2	3	1	4	1	4
	Partikkeldensitet (g/cm^2)		28,2	3,17	3,20	2,82	3,31	2,82	3,31
	Partikkelstørrelse (cm) x 10^4		16,9	15,6	15,5	16,9	15,2	14,4	12,9
	Vekt (g)		2,4	1,2	1,2	2,4	1,2	2,4	1,2
	Verdi av A (g/cm) x 10^5		5,85	5,83	5,83	5,85	5,86	4,25	4,22
Betingelser	Temperatur (°C)		280			280		280	
	Trykk (kg/cm^2-G)		30			30		30	
Reaksjon	CO-omsetning (%)		40,1			53,9		52,1	
Resultater	Utbytte (C-mol %)	dimetyleter	31,2			36,2		34,0	
		metanol	2,5			2,5		2,6	
		hydrokarboner	1,2			0,8		0,5	
		CO_2	5,5			14,4		15,0	
	Rom-tid-utbytte av dimetyleter (g/kg kat. pr. time)		853			990		930	

Tabell 12

			Eksempel 1		Sammenligningseksempel 1			Sammenlignin-gseksempel 2	
Katalysator	Katalysator nr.		1	5	1	2	3	1	4
	Partikkeldensitet (g/cm^2)		2,82	2,50	2,82	3,17	3,20	2,82	3,31
	Partikkelstørrelse (cm) x 10^4		16,9	18,4	16,9	20,1	18,5	16,9	12,9
	Vekt (g)		2,4	1,2	2,4	2,4	1,2	2,4	1,2
	Verdi av A (g/cm) x 10^5		5,85	5,85	5,85	9,68	8,31	5,85	4,22
Betingelser	Temperatur (°C)		280		280			280	
	Trykk (kg/cm^2-G)		30		30			30	
Reaksjon	CO-omsetning (%)		52,7		33,4			41,6	
Resultater	Utbytte (C-mol %)	dimetyleter	35,1		23,3			26,9	
		metanol	2,1		1,2			2,0	
		hydrokarboner	0,9		0,8			0,5	
		CO_2	14,6		8,1			12,2	
	Rom-tid-utbytte av dimetyleter (g/kg kat. pr. time)		960		637			736	

Katalysatoren for fremstilling av dimetyleter i henhold til den foreliggende oppfinnelse oppviser virkninger som består i å hindre atskillelse av de enkelte katalysatorbestanddeler under reaksjonen, å sikre et jevnt forløp av reaksjonssyklusen og å gi et høyt utbytte av dimetyleter, hvilket skyldes den regulerte partikkeldensitet og partikkelstørrelse av hver av de tre katalysatorer, metanolsyntesekatalysatoren, metanoldehydratiseringskatalysatoren og vanngasskiftkatalysatoren i henhold til en avledet ligning.

Ved fremgangsmåten for fremstilling av dimetyleter i henhold til oppfinnelsen, benyttes det en oppslemming av oppløsningsmiddel med en katalysator omfattende en metanolsyntesekatalysator, en metanoldehydratiseringskatalysator og en vanngasskiftkatalysator som er integrert sammen, hvorved man oppnår et høyt rom-tid-utbytte av dimetyleter, unngår problemer med katalysatortilstopping og problemer forbundet med katalysatorens styrke, enkel fjerning og regulering av reaksjonsvarmen sikrer et bredt anvendelsesområde, hva angår mengdeforholdet mellom karbonmonoksid og hydrogen, sikrer reaksjonsforløpet i nærvær av karbondioksid i høy konsentrasjon og mindre innvirkning av forurensninger og katalysatorgifter.

Patentkrav

1. Katalysator egnet for fremstilling av dimetyleter, karakterisert ved at den kan fremstilles ved en fremgangsmåte som omfatter trinnene:

(a) det tilveiebringes en metanolsyntesekatalysator, en metanoldehydratiseringskatalysator, en vanngass-skiftkatalysator og et oppløsningsmiddel,

(b) det beregnes en A-verdi for metanolsyntesekatalysatoren, for metanoldehydratiseringskatalysatoren og for vanngasskiftkatalysatoren ved å anvende katalysatorens midlere partikkelstørrelse og partikkeldensitet, og ut fra oppløsningsmidlets densitet, hvor A-verdien defineres ved ligningen:

$$A = D^2 (P-S)$$

hvor

D er katalysatorens midlere partikkelstørrelse i cm,

P er katalysatorens partikkeldensitet i g/cm^3 og

S er oppløsningsmidlets densitet i g/cm^3,

(c) minst én av størrelsene omfattende katalysatorens midlere partikkelstørrelse, katalysatorens partikkeldensitet og oppløsningsmidlets densitet reguleres for å holde forskjellene mellom A-verdiene for metanolsyntesekatalysatoren, metanoldehydratiseringskatalysatoren og vanngasskiftkatalysatoren innenfor grensene $\pm 1 \times 10^{-6}$ g/cm, og

(d) etter utførelsen av trinn (c) oppslemmes metanolsyntesekatalysatoren, metanoldehydratiseringskatalysatoren og vanngasskiftkatalysatoren i oppløsningsmidlet.

2. Katalysator ifølge krav 1, hvor metanolsyntesekatalysatoren omfatter kobberoksid, sinkoksid og aluminiumoksid.

3. Katalysator ifølge krav 1 eller 2, hvor metanolsyntesekatalysatoren har et vektforhold kobberoksid:sinkoksid:aluminiumoksid på 1:(0,05-20):(0-2).

4. Katalysator ifølge krav 1, hvor metanolsyntesekatalysatoren omfatter sinkoksid, kromoksid og aluminiumoksid.

5. Katalysator ifølge krav 4, hvor metanolsyntesekatalysatoren har et vektforhold sinkoksid:kromoksid:aluminiumoksid på 1:(0,1-10):(0-2).

6. Katalysator ifølge krav 1-5, hvor metanoldehydratiseringskatalysatoren er minst én valgt blant av γ-aluminiumoksid, silisiumdioksid-aluminiumoksid og zeolitt.

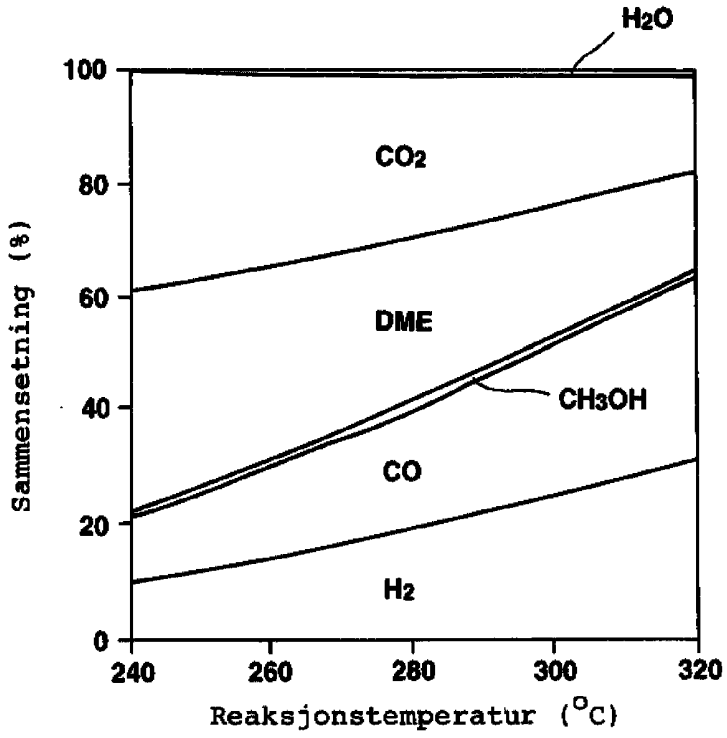
7. Katalysator ifølge krav 1-6, hvor vanngasskiftkatalysatoren omfatter jernoksid og kromoksid eller kopperoksid og sinkoksid.

8. Fremgangsmåte for fremstilling av dimetyleter, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å føre en blandingsgass omfattende karbonmonoksid og hydrogen inn i katalysatoren ifølge hvilket som helst av kravene 1-7.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 8, hvor blandingsgassen også omfatter karbondioksid.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 8 eller 9, hvor blandingsgassen også omfatter vanndamp.

FIG.1



Reaksjonstrykk 50 atm.
Innledende $H_2/CO=1$