



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

219336
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 43/04

(22) Přihlášeno 20 12 77

(21) (PV 8596-77)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 23 12 76
(30800 A/76) Itálie

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 07 85

(72)

Autor vynálezu

MANARA GIOVANNI, NOTARI BRUNO, FATTORE VITTORIO, SAN
DONATO MILANESE (Itálie)

(73)

Majitel patentu

SNAMPROGETTI S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Katalyzátor pro přípravu dimethyletheru

1

2

Katalyzátor pro přípravu dimethyletheru z kyslíčnicku uhelnatého a vodíku, který se skládá z kyslíčnicků kovů a/nebo solí kovů, které jsou vybrány ze skupiny zahrnující hliník, chrom, zinek a měď, přičemž přinejmenším jedna složka je stabilizována zpracováváním se sloučeninou křemíku, vybranou ze skupiny zahrnující koloidní kyslíčnick křemičitý, tetrahalogenidy křemíku, zvláště tetrachlorid křemičitý a tetraalkyl-orthokřemičitany, zvláště tetraethylortho-křemičitany, kyselina křemičitá, alkylalkoxy-silany a alkoxysilanhalogenidy.

Vynález se týká katalyzátoru pro přípravu dimethyletheru z kysličníku uhelnatého a vodíku, na bázi kysličníků kovů, které jsou podrobeny stabilizačnímu zpracovávání.

Výroba dimethyletheru reakcí kysličníku uhelnatého s vodíkem je dostatečně známa z dosavadního stavu techniky.

Hlavními produkty této reakce, kromě již uvedeného výsledného dimethyletheru, jsou methanol, kysličník uhličitý a voda, které doprovázejí neureagované plynové podíly.

Tato výše uvedená reakce se obvykle provádí v přítomnosti komplexního katalytického systému, který je tvořen kyslíkovými deriváty těch prvků, které se obvykle používají při syntéze methanolu a při dehydratačních reakcích.

V publikaci „Catalysis, vol. III, str. 356 až 380, autora P. H. Emmeta, Rheinold Publishing Corp., 1955, je detailně popsán souhrn katalytických systémů navržených pro syntézu methanolu.

Katalytické systémy pro syntézu dimethyletheru byly navrženy již v roce 1927, jak je možno se přesvědčit z francouzského patentu č. 641 580. Jako příklad metody k přípravě dimethyletheru je možno uvést italský patent č. 927 655, jejž přihlašovatel je totožný s uvedeným vynálezem.

Katalytické systémy, které jsou až dosud známy, dávají výborné výsledky, pokud se týče výtěžku a konverze dimethyletheru, ovšem mají značnou nevýhodu v tom, že jejich životnost v aktivním stavu je krátká, a z těchto důvodů není možno těchto metod a katalyzátorů průmyslově využít.

V čs. patentu č. 198 178 je uváděn způsob přípravy tohoto dimethyletheru, přičemž se vychází z alkoholů a dále se při této metodě používá katalyzátoru, který je tvořen aktivním kysličníkem hlinitým, který byl předem modifikován reakcí se sloučeninami křemíku.

V případě tohoto katalyzátoru je možno konstatovat, že i přesto, že tento katalyzátor umožňuje přípravu dimethyletheru z výchozího methanolu, je značně nevýhodný v tom, že vyžaduje předběžnou přípravu a zpracování methanolu, přičemž získané výtěžky při jednom průchodu přes katalyzátor jsou relativně tak nízké, že je nezbytné použít dalších stupňů, jako je zpětné oddělování, recyklování a oddělování produktu.

Kromě toho je třeba uvést, že i přesto, že se jako výchozího materiálu používá methanolu a že katalyzátor popsaný ve výše uvedeném patentu má přijatelnou provozní životnost, není možné s tímto katalyzátorem dosáhnout konverze methanolu vyšší než 84 % i za nejpříznivějších podmínek.

Je tedy možné shrnout výše uvedené poznatky tak, že se dosud používané katalyzátory mají buďto nedostatečnou provozní životnost nebo nedosahují přijatelných kon-

verzních poměrů, nebo mají dokonce v některých případech obě tyto nevýhody.

Podle vynálezu bylo zcela neočekávatelně zjištěno, a toto tvoří podstatu vynálezu, že je možno vyrábět dimethylether s vysokými výtěžky a dosahovat tak vysokých konverzních poměrů použitím katalyzátoru, který má za daných provozních podmínek dostatečně dlouhou provozní životnost, umožňující úspěšné využití v průmyslovém měřítku.

Podstata katalyzátoru pro přípravu dimethyletheru z kysličníku uhelnatého a vodíku spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že se skládá z kysličníků kovů a/nebo solí kovů, které jsou vybrány ze skupiny zahrnující hliník, chrom, zinek a měď, přičemž přinejmenším jedna složka je stabilizována zpracováváním se sloučeninou křemíku, vybranou ze skupiny zahrnující koloidní kysličník křemičitý, tetrahalogenidy křemíku, zvláště tetrachlorid křemičitý a tetraalkylorthokřemičitany, zvláště tetraethylorthokřemičitany, kyselina křemičitá, alkylalkoxysilany a alkokoxysilanhalegenidy.

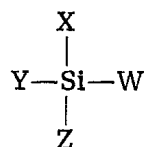
Výhodou katalyzátoru podle uvedeného vynálezu je, jak již bylo uvedeno to, že je možno vyrábět dimethylether s vysokými výtěžky a dosahovat tak vysokých konverzních poměrů. Kromě toho má uvedený katalyzátor dlouhou provozní životnost, umožňující úspěšné využití v průmyslovém měřítku.

Dále je možno uvést, že katalyzátor podle uvedeného vynálezu je za daných reakčních podmínek stabilní a je možno jej tudíž použít v postupu syntézy dimethyletheru po dobu v rozmezí několika tisíc hodin.

Katalyzátor podle vynálezu tvoří kovové kysličníky a/nebo soli, které byly podrobeny stabilizačnímu zpracovávání.

Termínem „stabilizační zpracování“, který byl výše uveden, se míní chemické zpracování, které se provádí s katalyzátorem nebo s některými složkami tohoto katalyzátoru, za účelem přípravy katalyzátoru, který by byl schopný odolat tepelnému a mechanickému namáhání, stejně jako působení vodní páry při vysokých teplotách.

Konkrétně je možno uvést, že uvedené zpracovávání za pomoci sloučenin křemíku může být provedeno s výhodou stejným způsobem jako je to uvedeno v případě stabilizačního zpracování kysličníku hlinitého v italském patentu č. 1 001 614, který odpovídá československému patentu č. 200 473, přičemž přihlašovatelé u těchto patentů jsou stejní jako u uvedeného vynálezu. Uvedené sloučeniny mají následující obecný vzorec:



ve kterém znamená X, Y, Z, W skupiny —R, —OR, —Cl, —Br, —SiH₃, —COOR, —SiH_nCl_m, přičemž R znamená vodík, alkylovou skupinu, cykloalkylovou skupinu, aromatickou skupinu, alkylaromatický nebo alkylcykloalkylový zbytek obsahující 1 až 30 atomů uhlíku, konkrétně methylová skupina, ethylová skupina, izopropylová skupina, norypropylová skupina, normální butylová skupina, izobutylová skupina, cyklohexylová skupina, cyklopentylová skupina, fenylová skupina, fenylcyklohexylová skupina, alkylfenylová skupina, a

n a m jsou celá čísla od 1 do 3.

Termínem směsi kovových kysličníků a kovových solí se míní směsi, které obsahují kysličníky nebo soli hliníku, chromu, mědi, zinku a jejich směsi, eventuálně dále kysličníku lanthanu a manganu.

Přítomnost hliníku je v katalytické směsi podle vynálezu rozhodující, neboť stabilizační účinek derivátů křemíku se projeví zvláště u kysličníku hlinitého, přičemž v uvedené katalytické směsi je nezbytný atomární obsah hliníku pohybující se v rozmezí od 10 % do 70 % k tomu, aby bylo dosaženo charakteristik, které jsou nezbytné pro udržení katalytické aktivity v nezměněném stavu v případech delších časových intervalů.

Výše uvedenou kombinaci kovových kysličníků nebo solí je možno získat běžnými technickými postupy, přičemž stabilizace může být provedena buďto před nebo po smísení všech složek.

Jako příklad je možno uvést, že je možné připravit tuto katalytickou směs podle vynálezu současným srážením, přičemž se mění hodnota pH, a v roztoku jsou přítomny všechny uvedené kovy, které tvoří danou katalytickou směs, a vychází se z roztoku solí uvedených kovů (konkrétně se používají dusičnany nebo octany).

Sraženina se potom po oddělení na filtru a po promytí suší a žihá při teplotě 400 °C a potom se rozmělní na prášek. V alternativním provedení podle vynálezu je možno kromě již uvedených dusičnanů a octanů použít například směsi bazických uhlíčitů, kysličníků a hydroxidů uvedených kovů.

V alternativním provedení přípravy katalyzátoru podle vynálezu je možno po usušení filtrační hmoty rozředit vodou po provedeném promytí a potom je atomizovat. Takto získaný katalyzátor ve formě prášku je možno zpracovat sloučeninami křemíku, jako je například tetraethylorthokřemičitan, při teplotách pohybujících se v rozmezí od 0 do 120 °C, a přebytek sloučeniny křemíku se odstraní zahříváním na teplotu vyšší než 170 °C.

Takto stabilizovaný katalyzátor se potom vytvaruje požadovaným způsobem, přičemž se použije běžných postupů, jako je napří-

klad vytlačování, tabletování, peletizování a podobně.

Zpracovávání sloučeninami křemíku, konkrétně tetraethylorthokřemičitanem, jak bylo výše uvedeno, může být provedeno v alternativním provedení před žiháním nebo po vytvarování katalyzátoru.

Jiné alternativní provedení postupu přípravy katalyzátoru podle vynálezu zahrnuje následující kroky: oddělené srážení kysličníků kovů, které tvoří katalytický systém, s výjimkou hliníku, sušení a atomizování, přičemž potom následuje mísení těchto látek s kysličníkem hlinitým, který byl předem stabilizován zpracováváním s deriváty křemíku, jako je například tetraethylorthokřemičitan, chlorid křemičitý a podobně.

Smíchání se stabilizovaným kysličníkem hlinitým může být provedeno rovněž až po žihání.

Takto získaný katalyzátor musí být ještě před uplatněním své aktivity vhodným způsobem redukován, což se provádí tím způsobem, že se ponechá směs vodíku, případně zředěná dusíkem, proudit přes katalytické lože při teplotě, která se postupně zvyšuje, až se dosáhne předem stanovené reakční teploty. Doba redukování a teploty výše uvedené se zjistí jako funkce složení připraveného katalyzátoru.

Nehledě na mechanismus uvedené reakce, a aniž by byla nějak omezována podstata a rozsah vynálezu, se předpokládá, že při syntézní reakci, při které se tvoří dime-thylether, se nevytváří volný methanol v plynové fázi. Tato reakce může být provedena v širokém rozmezí teplot a tlaků. Konkrétně je možno uvést, že je výhodné pracovat při tlaku pohybujícím se v rozmezí od 3 do 40 MPa a při teplotách pohybujících se v rozmezí od 200 do 500 °C, přičemž ve výhodném provedení postupu přípravy katalyzátoru podle vynálezu se používá tlaků pohybujících se v rozmezí od 4 MPa do 15 MPa a teplot pohybujících se v rozmezí od 230 do 350 °C.

Poměry jednotlivých reakčních složek nejsou důležité. Bylo zjištěno, že je výhodné pracovat s molárním poměrem kysličníku uhelnatého k vodíku v rozmezí od 1:10 do 3:1. Prostorová rychlost se může pohybovat ve výhodném provedení v rozmezí od 1000 h⁻¹ do 10 000 h⁻¹, ovšem rovněž i s vyššími hodnotami prostorových rychlostí je možno dosáhnout uspokojivých výsledků.

Uvedená reakční směs může rovněž obsahovat plyny, které jsou inertní vzhledem k uvedené reakci.

Následující příklady provedení dále ilustrují postup přípravy katalyzátoru podle vynálezu a katalyzátor samotný, přičemž nijak neomezují rozsah a podstatu.

Ještě předtím, než budou ukázána jednotlivá provedení podle uvedených příkladů, je nutné uvést definice následujících termínů:

$$\begin{aligned}
 \text{Konverze kysličníku uhelnatého v \% mol.} &= \frac{\text{Moly kysličníku uhelnatého v nástřiku} - \text{Moly nezreagova-ného kysličníku uhelnatého}}{\text{Moly kysličníku uhelnatého v nástřiku}} \times 100 \\
 \text{Selektivita dimethyletheru v \% mol.} &= \frac{\text{Moly produkovaného 2 \times dimethyletheru}}{\text{Moly kysličníku uhelnatého v nástřiku} - \text{Moly nezreagova-ného kysličníku uhelnatého}} \times 100 \\
 \text{Selektivita kysličníku v \% mol.} &= \frac{\text{Moly produkovaného kysličníku uhličitého}}{\text{Moly kysličníku uhelnatého v nástřiku} - \text{Moly nezreagova-ného kysličníku uhelnatého}} \times 100
 \end{aligned}$$

Příklad 1

Postupem podle vynálezu se metodou, která bude v dalším detailněji popsána, připraví katalyzátor na bázi mědi, zinku, chromu a hliníku, přičemž tyto uvedené kovy jsou v katalyzátoru přítomny v následujícím atomárním poměru 20 : 12 : 8 : 60.

Podle tohoto provedení přípravy katalyzátoru podle vynálezu se 1600 gramů dusičnanu měďnatého $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1180 gramů dusičnanu zinečnatého $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 1060 gramů dusičnanu chromitého $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, rozpustí ve 20 litrech vody. Tento roztok se potom zahřeje na teplotu 85 °C a potom se k němu přidá za míchání 20 litrů roztoku, který byl získán rozpouštěním 1300 gramů hydroxidu sodného ve vodě. Vysrážená hmota se nechá usadit za chlazení, potom se promyje vodou dekantací, oddělí se na filtru a promyje se znovu vodou. Vysrážená hmota se potom usuší v peci při teplotě 120 °C. Takto získaný materiál se rozeemele, čímž se získají granule, které nejsou hrubší než 20 mesh (podle ASTM), potom se tato hmota smísí s 1000 gramy gama-kysličníku hlinitého, který má velikost zrna pohybující se v rozmezí od 20 mesh do 100 mesh (podle ASTM), a který byl připraven následujícím způsobem: směs octanu amonného a chlorhydroxidu hlinitého s vhodným želatinačním prostředkem se vloží do minerálního oleje při teplotě 90 °C. Na dně reakční kolony vznikne gel drobných kuliček, které po zpracování s NH_3 a promytí vodou krystaluje do alfa-monohydrátu. Kuličky vysušené a následně kalcinované se přemění na sferoidní gama-kysličník hlinitý.

Tato směs se potom tabletuje, přičemž se získají tablety o průměru 4 milimetry a o výšce 6 milimetrů.

V dalším postupu se potom 100 mililitrů tohoto katalyzátoru vloží do trubkového reaktoru, který má průměr 254 milimetrů, který byl umístěn do elektricky vyhřívané trubkové pece. Axiálně v ose uvedeného reaktoru je umístěn termoelektrický článek, který má vnější průměr 8 milimetrů.

Teplota v reaktoru se potom postupně zvyšuje a do reaktoru se přivede směs vodíku a dusíku za účelem zredukování uvedeného katalyzátoru za kontrolovaných podmínek. Poté co bylo dosaženo teploty 260 °C, přičemž nebylo již zaznamenáno žádné další vyvíjené teplo, vzhledem k provedené redukční reakci katalyzátoru, se tlak zvýší na hodnotu 5 MPa a směs vodíku a dusíku se postupně nahradí směsí kysličníku uhelnatého a vodíku v poměru 25 % kysličníku uhelnatého a 75 % vodíku, přičemž prostorová rychlost je 3500 h^{-1} . Teplota katalyzátoru se mezitím stabilizuje na hodnotu 300 °C.

V kondenzátoru, který je umístěn ve směru za reaktorem, zcondenzuje methanol a vodní pára společně s určitým podílem dimethylétheru, který vzniká v uvedeném reaktoru. Potom se voda, methanol a zcondenzovaný dimethyléter odvede ze zařízení za tlaku a provede se analýza. Plyny, které vystupují z reaktoru se potom vedou odběrovým ventilem do chromatografu, zde se analyzují a potom se vedou do průtokoměru za účelem stanovení průtokové rychlosti plynu.

V dále uvedené tabulce č. 1 jsou uvedeny výsledky vytrvalostního testu, který byl proveden za výše uvedených podmínek v intervalu 475 hodin. Vedlejší produkty, které byly přítomny v koncentraci nižší než 1 %, nebyly v tomto provedení uvažovány.

Tabulka 1

Hodiny (proběh- nuté)	Konverze kysličníku uhelnatého (mol %)	Selektivita kysličníku dimethyléter hodnoty v %	uhelnatého methanol	převedeného na kysličník uhličitý
2	62	61,4	3,2	35,4
9	61	61,1	2,9	36
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	35,4
475	57	62,1	3,1	34,8

Příklad 2

Srovnávací test

Podle tohoto provedení má katalyzátor stejné složení jako v příkladu 1. Příprava tohoto katalyzátoru se provede stejným způsobem jako v příkladu 1, ovšem s tím rozdílem, že stabilizovaný gama-kysličník hlinitý se nahradí nestabilizovaným gama-kysličníkem hlinitým, a tento katalyzátor se

podrobí vytrvalostnímu testu za stejných podmínek jako je to uvedeno v příkladu 1. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

Provedení podle tohoto příkladu je tedy uvedeno pouze jako srovnání s postupem podle vynálezu, přičemž se ukazuje, že v případě, že se použije nestabilizovaný gama-kysličník hlinitý potom konverze kysličníku uhelnatého a selektivita dimethyléteru klesá s postupujícím časem.

Tabulka 2

Hodiny (proběh- nuté)	Konverze kysličníku uhelnatého (mol %)	Selektivita kysličníku dimethyléter hodnoty v %	uhelnatého methanol	převedeného na kysličník uhličitý
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

Příklad 3

Podle tohoto provedení se připraví katalyzátor na bázi mědi, zinku a chromu s následujícím atomárním poměrem 25 : 37 : 38. Tato příprava se provádí tak, že se ve 20 litrech vody rozpustí 800 gramů dusičnanu měďnatého $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1500 gramů dusičnanu zinečnatého $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 2050 g dusičnanu chromitého $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Tento roztok se zahřeje na teplotu 85 °C a potom se za míchání vysráží kysličníky, přičemž toto vysrážení se provádí přidáním 10%ního vodného roztoku uhličitanu sodného v množství dostačujícím ke zvýšení pH roztoku na hodnotu v rozmezí od 7,0 do 7,2. Po vysrážení ochlazením roztoku se vysrážená hmota promyje vodou dekantací, oddělí se na filtru, promyje se vodou a potom se suší v peci při teplotě

120 °C. Takto získaná hmota se tabletuje za účelem získání tablet o průměru 3 milimetry a délce 5 milimetrů. Takto získaný katalyzátor se potom smísí se stejným množstvím (míněno hmotnostní množství) stabilizovaného gama-kysličníku hlinitého ve formě kuliček o průměru 3 milimetry, přičemž tato složka byla připravena stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 1. K provedení testu na stálost bylo použito 100 milimetrů této pevné směsi za podmínek uvedených v postupu podle příkladu 1, přičemž se použije i stejného provedení postupu, ale s tím rozdílem, že v tomto případě se aplikuje tlak 9 MPa, a průtoková rychlost směsi kysličníku uhelnatého a vodíku 500 normálních litrů za hodinu. Teplota reakce je 330 °C. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 3.

Tabulka 3

Hodiny (proběh- nuté)	Konverze kysličníku uhelnatého (mol. %)	Selektivita kysličníku dimethyléter hodnoty v %	uhelnatého methanol	převedeného na kysličník uhličitý
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	48,4	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	47,6	19,2	33,2

Příklad 4

Podle tohoto provedení byl připraven katalyzátor stejným způsobem jako je to uvedeno v případě postupu podle příkladu 1, ovšem s tím rozdílem, že se použije takových množství reakčních složek, že atomární poměr mědi, zinku, chromu a hliníku je 15 : 10 : 5 : 70.

Test na stálost byl proveden stejným způsobem jako v příkladu 1 uvedeného popisu, ovšem s tím rozdílem, že tlak činil 9 MPa a reakční teplota je 310 °C.

Podle tohoto testu byl zaznamenán následující stav čerstvého katalyzátoru podle vynálezu a katalyzátoru po 500 hodinách použití.

Katalyzátor	V čerstvém stavu	Po 500 hodinách použití
Konverze kysličníku uhelnatého v % mol.	49,7	48,2
Selektivita dimethyléteru (%)	60	59,9
Selektivita methanolu (%)	4,7	4,6
Selektivita kysličníku uhličitého (%)	35,3	35,5

Příklad 5

Podle tohoto provedení se připraví katalyzátor, který má stejné složení jako katalyzátor podle příkladu 1, přičemž se použije při jeho přípravě stejného postupu jako v tomto příkladu s tím rozdílem, že se k jeho přípravě použije gama-kysličník hlinitý získaný následujícím postupem: gama kysličník hlinitý ve formě jemného prášku byl umístěn na otáčivé desce na kterou byla aplikována mlhovina vodného roztoku, obsahujícího 0,1 % hydratované methylcelulózy. Tímto způsobem vznikla sféroidní jádra, jejich velikost byla regulovatelná dobou zdržení prášku kysličníku hlinitého na desce. Po dosažení požadované velikosti byly kuličky kysličníku hlinitého vysušeny, což bylo prováděno v intervalu 24 hodin při 120 °C a následně byly kalcinovány při teplotě 500 °C. Vzorek kysličníku hlinitého se potom ponechá reagovat s tetrachloridem

křemičitým, což se provede tak, že se 100 gramů kysličníku hlinitého vloží do křemenné trubice umístěné v elektrické peci. K tomuto vzorku byl potom přiveden dusík a reakční směs byla zahřáta na 400 °C. Následně byla trubice spojena s nádobou, obsahující tetrachlorid křemičitý o teplotě okolí, stále v proudu dusíku. Po čtyřech hodinách byl proud dusíku zastaven a do reakčního prostoru byl přiveden vzduch. Po jedné hodině zpracování na vzduchu byla reakční směs ochlazená a regenerován kysličník hlinitý, který obsahoval kysličník křemičitý v množství 7,3 %.

Test na stálost byl proveden stejným způsobem jako v příkladu 1, ovšem za tlaku 7 MPa, při průtokové rychlosti 350 normálních litrů za hodinu směsi kysličníku uhelnatého a vodíku a při reakční teplotě 280 °C. Stav katalyzátoru na začátku tohoto testu a po 496 hodinách je následující:

Katalyzátor	V čerstvém stavu	Po 496 hodinách použití
Konverze kyslíčnicku uhelnatého v % mol.	45,9	46,7
Selektivita dimethyléteru (%)	58,8	54,8
Selektivita methanolu (%)	6,7	8,7
Selektivita kyslíčnicku uhličitého (%)	34,5	36,5

Příklad 6

Podle tohoto provedení se ve 20 litrech vody rozpustí při teplotě 85 °C 1449 gramů dusičnanu měďnatého $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 960,4 gramu dusičnanu chromitého $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1071 gramů dusičnanu zinečnatého $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 3000 gramů dusičnanu hlinitého $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ takovým způsobem, že atomární poměr mědi, zinku, chromu a hliníku je 30 : 18 : 12 : 40.

K takto získanému roztoku se přidá amoniak, stále ještě při teplotě 85 °C, v takovém množství dokud hodnota pH roztoku nedosáhne 7,2, přičemž potom se vzniklá sraženina oddělí na filtru a promyje. Potom se opět rozředí vodou, usuší se a atomizuje. Takto získaný suchý prášek se zpracovává tetraethylorthokřemičitanem následujícím způsobem: podíl katalyzátoru se ponoří do tetraethylorthokřemičitanu $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]_4\text{Si}$ a ponechá se s touto kapalinou ve styku, přičemž potom oddělená pevná látka se přenesse do křemenné trubice umístěné v e-

lektrické peci. Zpracovávání se provádí v proudu dusíku a celé zařízení se zvolna zahřeje na teplotu varu ethylorthokřemičitanu do úplného oddestilování nezreagovaného produktu. Tepelné zpracovávání potom dále pokračuje při vyšších teplotách, kdy se proud dusíku přeruší a k reakční směsi se přivede vzduch. Po odstranění přebytného tetraethylorthokřemičitanu se získaná hmota tabletuje, přičemž průměr takto připravených tablet činí 4 milimetry a výška je 6 milimetrů. Takto získaný katalyzátor se žihá při teplotě 350 °C a tento produkt v množství 100 mililitrů se vsadí do reaktoru, který je popsán v příkladu 1. Potom se provede redukování tohoto katalyzátoru stejným způsobem jako v příkladu 1. Do reaktoru se zavádí směs, kterou tvoří 75 % vodíku a 25 % kyslíčnicku uhelnatého, při teplotě 320 °C a za tlaku 9 MPa, a při prostorové rychlosti 7500 h^{-1} . Test na stálost byl proveden v intervalu 540 hodin, přičemž počáteční a konečný stav katalyzátoru je následující:

Katalyzátor	V čerstvém stavu	Po 540 hodinách použití
Konverze kyslíčnicku uhelnatého v % mol.	65,80	64,15
Selektivita dimethyléteru (%)	68,72	62,82
Selektivita methanolu (%)	2,96	3,20
Selektivita kyslíčnicku uhličitého (%)	33,32	33,28

Příklad 7

Podle tohoto provedení se přes stejný katalyzátor, který je uveden v příkladu 1, vede směs sestávající z 50 % objemových kyslíčnicku uhelnatého a z 50 % objemových vo-

díku, prostorovou rychlostí 3500 h^{-1} , za tlaku 9 MPa a při teplotě 300 °C. V následující tabulce je uveden stav katalyzátoru v čerstvém stavu a stav katalyzátoru po 580 hodinovém použití.

Katalyzátor	V čerstvém stavu	Po 580 hodinách použití
Konverze kyslíčnicku uhelnatého v % mol.	53	51,9
Selektivita dimethyléteru (%)	63,8	62,9
Selektivita methanolu (%)	1,9	3,0
Selektivita kyslíčnicku uhličitého (%)	34,3	34,1

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Katalyzátor pro přípravu dimethyletheru z kysličníku uhelnatého a vodíku, vyznačující se tím, že se skládá z kysličníků kovů a/nebo solí kovů, které jsou vybrány ze skupiny zahrnující hliník, chrom, zinek a měď, přičemž přinejmenším jedna složka je stabilizována zpracováváním se sloučeninou

křemíku, vybranou ze skupiny zahrnující koloidní kysličník křemičitý, tetrahalogenidy křemíku, zvláště tetrachlorid křemičitý a tetraalkylorthokřemičitany, zvláště tetraethylorthokřemičitany, kyselina křemičitá, alkylalkoxysilany a alkoxysilanhalogenidy.