

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040054**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.04.14

(21) Номер заявки
202090650

(22) Дата подачи заявки
2017.09.29

(51) Int. Cl. **C07C 29/149** (2006.01)
C07C 29/151 (2006.01)
C07C 31/08 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЭТАНОЛА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА**

(43) **2020.06.30**

(86) **PCT/CN2017/104554**

(87) **WO 2019/061342 2019.04.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ДАЛЯНЬ ИНСТИТУТ ОФ
КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ
АКАДЕМИ ОФ САЙЕНСЕС (CN)**

(72) Изобретатель:

**Лю Хончао, Чжу Вэньлянь, Лю
Чжунминь, Лю Юн, Лю Шипин, Вэнь
Фули, Ни Юмин, Ма Сианган (CN)**

(74) Представитель:

**Ловцов С.В., Вилесов А.С., Гавриков
К.В., Коптева Т.В., Левчук Д.В.,
Стукалова В.В., Ясинский С.Я. (RU)**

(56) JP-A-2008239539
CN-A-103012062
CN-A-1230458
US-A1-2013178671

(57) В настоящем документе раскрыт способ прямого получения этанола из синтез-газа, причем реакционный процесс осуществляют в трех реакционных зонах, и способ включает введение исходного материала, содержащего синтез-газ и диметиловый эфир, в первую реакционную зону для вступления в контакт с твердым кислотным катализатором и реакции; обеспечение поступления выходящего потока из первой реакционной зоны во вторую реакционную зону для вступления в контакт с катализатором на основе металла и реакции; разделение выходящего потока из второй реакционной зоны с получением продукта, представляющего собой этанол, и побочного продукта, представляющего собой метанол; обеспечение поступления побочного продукта, представляющего собой метанол, в третью реакционную зону для осуществления реакции дегидратации с получением диметилового эфира и обеспечение поступления получаемого диметилового эфира в первую реакционную зону для повторного использования в реакции. Настоящее изобретение предлагает новый способ прямого превращения синтез-газа в этанол. Способом согласно настоящему изобретению можно непосредственно получать продукт, представляющий собой этанол, с применением синтез-газа, представляющего собой исходный материал. При этом способ согласно настоящему изобретению отличается простой технологической процедурой, низким энергопотреблением, низкими производственными расходами и высокой селективностью в отношении продукта и имеет огромные перспективы промышленного применения.

040054 B1

040054

B1

Область техники настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к способу превращения синтез-газа в этанол.

Уровень техники настоящего изобретения

Во всем мире этанол признан в качестве топлива, благоприятного для окружающей среды. Он может быть использован в качестве жидкого топлива в чистом виде или смешан с бензином для уменьшения выбросов монооксида углерода, углеводородов, твердых частиц, оксидов азота и вредных веществ на основе бензола в автомобильных выхлопных газах, что может эффективно улучшать качество окружающей среды в Китае, а также имеет огромное значение для решения проблем загрязнения воздуха в Китае и достижения устойчивого развития. Существующие способы получения этанола включают, в основном, процесс брожения сахара или целлюлозы на основе переработки биомассы и процесс гидратации этилена на основе переработки нефти. В последние годы в Китае быстро растут производство и продажа топлива на основе этанола, и Китай занял третье место в мире после США и Бразилии по производству топлива на основе этанола. Однако биосинтетическое топливо на основе этанола ограничено такими характеристиками, как недостаток исходных материалов и низкая энергетическая ценность, что делает затруднительным его разработку в промышленном масштабе. Учитывая энергетическую структуру Китая, которую составляют "нефть низкого качества, недостаточное количество газа и относительно богатые угольные ресурсы" и современное состояние растущей зависимости от иностранной нефти, существует острая необходимость разработки новых способов синтеза этанола на основе синтез-газа, производимого из угля или биомассы, в целях сокращения зависимости Китая от нефти и обеспечения диверсификации китайской энергетики.

Получение широкого разнообразия основных химических исходных материалов и имеющих высокую добавленную стоимость чистых химических веществ с применением синтез-газа в качестве исходного материала стало актуальным направлением в области катализа. В последние годы прямое получение этанола из синтез-газа представляет собой новый способ получения этанола. С точки зрения процесса и стоимости, способ прямого получения этанола из синтез-газа занимает непродолжительное время, по эксплуатационным расходам он является относительно экономичным, и соответствующие капиталовложения являются низкими. Однако с точки зрения термодинамики и кинетики оказывается затруднительной остановка реакции на стадии целевого продукта, представляющего собой этанол. Поскольку прямое получение этанола из синтез-газа представляет собой сильно экзотермическую реакцию, первая проблема заключается в том, чтобы выбрать катализатор, имеющий хорошие каталитические характеристики, высокую селективность и значительную устойчивость. Что касается фактических результатов реакции, наблюдается широкое разнообразие продуктов. Они представляют собой не только многочисленные кислородные побочные продукты C₂, такие как ацетальдегид и уксусная кислота, но также алканы и олефины C₂-C₅. Селективность в отношении этанола не является идеальной, и выход оказывается низким.

Катализаторы на основе родия привлекли широкое внимание исследователей в Китае и за его пределами вследствие своих эксплуатационных характеристик в селективном синтезе кислородных соединений C₂, который в последние годы представляет собой одно из относительно важных направлений исследований в области химии C₁. Однако применение драгоценного металла, такого как родий, значительно увеличило стоимость получения этанола, и при этом производство родия является ограниченным. Существуют огромные сложности крупномасштабного развития и применения, которые стали фактором, ограничивающим промышленное внедрение этого технологического пути. Значительное сокращение применения родия или замена родия катализаторами на основе недргоценных металлов представляет собой эффективный путь промышленного внедрения этой технологии, но в настоящее время прогресс является относительно медленным.

В документе CN103012062A раскрыт способ непрямого получения этанола из синтез-газа, включающий синтез метанола из синтез-газа, представляющего собой исходный материал, получаемый посредством смешивания водорода и монооксида углерода, дегидратацию метанола с получением диметилового эфира, последующее смешивание диметилового эфира с монооксидом углерода и водородом для осуществления реакции карбонилирования для получения метилацетата, очистку метилацетата, последующее гидрирование и очистку гидрированного продукта с получением этанола в качестве конечного продукта. Весь процесс включает технологические блоки, такие как синтез и отделение метанола, синтез и отделение диметилового эфира, карбонилирование и отделение диметилового эфира, гидрирование и отделение метилацетата. Настоящее изобретение предлагает способ прямого получения этанола из синтез-газа. В этом способе используют синтез-газ, представляющий собой исходный материал, и интегрируют синтез метанола, получение диметилового эфира из метанола, получение метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира и получение этанола посредством гидрирования метилацетата, таким образом, чтобы осуществить прямое получение этанола из синтез-газа. Настоящее изобретение позволяет не только сократить установку синтеза метанола и соответствующую разделительную установку, но также сократить разделительную установку для получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира, и, таким образом, настоящее изобретение обеспечивает мягкие условия реакции, простой процесс, низкие капиталовложения в оборудование, сокращает энергопотребление и имеет важные перспективы применения.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Цель настоящего изобретения заключается в том, чтобы преодолеть некоторые или все из проблем предшествующего уровня техники, а также предложить новую технологию превращения синтез-газа и способ получения этанола, посредством которого может быть достигнуто направленное превращение синтез-газа в этанол.

Для этой цели настоящее изобретение предлагает способ прямого получения этанола из синтез-газа, где реакционный процесс осуществляют в трех реакционных зонах, причем способ включает:

а) введение исходного материала, содержащего синтез-газ и диметиловый эфир, в первую реакционную зону для вступления в контакт с твердым кислотным катализатором в первой реакционной зоне и реакции с получением выходящего потока, содержащего метилацетат и/или уксусную кислоту;

б) обеспечение поступления выходящего потока из первой реакционной зоны во вторую реакционную зону для вступления в контакт с катализатором на основе металла во второй реакционной зоне и реакции с получением выходящего потока, содержащего метанол и этанол;

с) разделение выходящего потока из второй реакционной зоны с получением продукта, представляющего собой этанол, и побочного продукта, представляющего собой метанол;

д) обеспечение поступления метанола, полученного на стадии (с), в третью реакционную зону для осуществления реакции дегидратации с получением диметилового эфира, и обеспечение поступления получаемого диметилового эфира в первую реакционную зону для повторного использования в реакции;

причем объемное содержание синтез-газа в исходном материале находится в диапазоне от 10 до 100%, объемное содержание диметилового эфира находится в диапазоне от 0 до 90%, и объемное соотношение монооксида углерода и водорода в синтез-газе находится в диапазоне от 0,1 до 10;

температура реакции в первой реакционной зоне и второй реакционной зоне находится в диапазоне от 180 до 300°C, и давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 20 МПа;

температура реакции в третьей реакционной зоне находится в диапазоне от 180 до 420°C, и давление реакции находится в диапазоне от 0,1 до 4 МПа.

Предпочтительно твердый кислотный катализатор в первой реакционной зоне содержит одно или несколько молекулярных сит, молекулярного сита на основе цеолита MFI, молекулярного сита на основе цеолита EMT и молекулярных сит, получаемых в качестве продуктов посредством модификации молекулярных сит MFI, EMT на основе цеолитов с применением пиридина или элементов, не представляющих собой каркасные составляющие элементы.

Предпочтительно твердый кислотный катализатор представляет собой водородную форму молекулярного сита на основе цеолита, или содержит от 10 до 95 мас.% водородной формы и остаток, состоящий из матрицы, или представляет собой молекулярное сито, получаемое в качестве продукта посредством модификации водородной формы с применением пиридина, причем матрица представляет собой одно или несколько веществ, выбранных из оксида алюминия, диоксида кремния, каолина и оксида магния.

Предпочтительно катализатор на основе металла во второй реакционной зоне представляет собой катализатор на основе меди.

Предпочтительно первая реакционная зона и/или вторая реакционная зона находятся в реакторе с неподвижным слоем, и реактор с неподвижным слоем предпочтительно представляет собой трубчатый реактор с неподвижным слоем.

Предпочтительно первая реакционная зона и вторая реакционная зона находятся в одном и том же реакторе с неподвижным слоем, или первая реакционная зона и вторая реакционная зона, соответственно, находятся в различных реакторах, соединенных последовательно.

Предпочтительно синтез-газ в исходном материале содержит от 50 до 100 об.% монооксида углерода и водорода и от 0 до 50 об.% одного или нескольких неактивных газов, выбранных из азота, гелия, аргона и диоксида углерода.

Предпочтительно катализатор в третьей реакционной зоне представляет собой твердый кислотный катализатор для получения диметилового эфира из метанола.

Предпочтительно третья реакционная зона находится в реакторе с неподвижным слоем, в частности в трубчатом реакторе с неподвижным слоем.

Предпочтительно температура реакции в первой реакционной зоне находится в диапазоне от 190 до 290°C, и давление реакции находится в диапазоне от 1 до 15 МПа; температура реакции во второй реакционной зоне находится в диапазоне от 190 до 290°C, и давление реакции находится в диапазоне от 1,0 до 15,0 МПа; температура реакции в третьей реакционной зоне находится в диапазоне от 200 до 400°C, и давление реакции находится в диапазоне от 0,2 до 3 МПа.

Настоящее изобретение включает, не ограничиваясь ими, следующие благоприятные эффекты.

1) Предложен способ прямого получения этанола из синтез-газа. В этом способе интегрированы процессы синтеза метанола, получения диметилового эфира из метанола, получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира и получения этанола посредством гидрирования метилацетата, сокращен синтез метанола, разделительный блок для получения метилацетата посредством карбонилирования диметилового эфира. Сокращение капитальных расходов на оборудование составляет

от 5 до 10%, и сокращение энергопотребления составляет от 10 до 20%. При этом реакцию гидрирования метилацетата с получением этанола и метанола и реакцию гидрирования синтез-газа с получением метанола обеспечивает катализатор на основе металла.

2) Способ имеет преимущества низкой стоимости оборудования, мягких условий реакции, простоты процесса и т.д., а также важные перспективы применения.

Краткое описание фигур

На фиг. 1 представлена технологическая схема получения этанола из синтез-газа согласно варианту осуществления настоящего изобретения, в котором первая реакционная зона и вторая реакционная зона находятся в одном и том же реакторе.

На фиг. 2 представлена технологическая схема получения этанола из синтез-газа согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, в котором первая реакционная зона и вторая реакционная зона находятся в различных реакторах.

Подробное раскрытие варианта осуществления настоящего изобретения

Способ согласно настоящему изобретению включает следующие процессы: введение синтез-газа, представляющего собой газообразные материалы, и диметилового эфира, в контакт с твердым кислотным катализатором в первой реакционной зоне в целях реакции с получением кислородсодержащего соединения, представляющего собой метилацетат; последующее введение синтез-газа и метилацетата в контакт с катализатором на основе металла во второй реакционной зоне в целях реакции с получением метанола и этанола, последующее отделение этанола в качестве продукта, дегидратация метанола в третьей реакционной зоне с образованием диметилового эфира, возвращение получаемого в результате диметилового эфира в реакционную систему и его последующее превращение в качестве исходного материала вместе с синтез-газом. Способ может обеспечивать высокоэффективное превращение чистого синтез-газа с получением этанола, имеет высокую селективность в отношении этанола, сокращает соответствующие технологические блоки, снижает капиталовложения в оборудование и энергопотребление, а также отличается простотой всего процесса и имеет хорошие перспективы применения.

Более конкретно, в способе прямого получения этанола из синтез-газа согласно настоящему изобретению реакционный процесс осуществляют в трех реакционных зонах, и способ включает:

а) введение исходных материалов, содержащих синтез-газ и диметиловый эфир, в первую реакционную зону для вступления в контакт с твердым кислотным катализатором в первой реакционной зоне и реакции с получением выходящего потока, содержащего метилацетат и/или уксусную кислоту;

б) обеспечение поступления выходящего потока из первой реакционной зоны во вторую реакционную зону для вступления в контакт с катализатором на основе металла во второй реакционной зоне и реакции с получением выходящего потока, содержащего метанол и этанол;

с) разделение выходящего потока из второй реакционной зоны с получением продукта, представляющего собой этанол, и побочного продукта, представляющего собой метанол;

д) обеспечение поступления метанола, полученного на стадии (с), в третью реакционную зону для осуществления реакции дегидратации с получением диметилового эфира, и обеспечение поступления получаемого диметилового эфира в первую реакционную зону для повторного использования в реакции,

причем объемное содержание синтез-газа в исходном материале находится в диапазоне от 10 до 100%, объемное содержание диметилового эфира находится в диапазоне от 0 до 90%, и объемное соотношение монооксида углерода и водорода в синтез-газе находится в диапазоне от 0,1 до 10,

температура реакции в первой реакционной зоне и второй реакционной зоне находится в диапазоне от 180 до 300°C, и давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 20 МПа;

температура реакции в третьей реакционной зоне находится в диапазоне от 180 до 420°C, и давление реакции находится в диапазоне от 0,1 до 4 МПа.

В способе согласно настоящему изобретению предпочтительно твердый кислотный катализатор во второй реакционной зоне содержит любое молекулярное сито или любое сочетание молекулярных сит на основе цеолитов, имеющих структуры MFI или EMT, или продуктов, получаемых посредством модификации элементами, не представляющими собой составляющие элементы (такие как Fe, Ga, Cu, Ag и т.д.) каркаса молекулярного сита, которые удовлетворяют приведенным выше характеристикам, или посредством модификации пиридином, или смесь множества молекулярных сит, которые удовлетворяют приведенным выше характеристикам.

Предпочтительно твердый кислотный катализатор представляет собой водородную форму молекулярного сита на основе цеолита или содержит от 10 до 95 мас.% водородной формы и остаток, состоящий из матрицы, или он представляет собой молекулярное сито, получаемое в качестве продукта посредством модификации водородной формы с применением пиридина; предпочтительнее матрица представляет собой любое вещество или смесь любых веществ, представляющих собой оксид алюминия, диоксид кремния, каолин и оксид магния.

В способе согласно настоящему изобретению предпочтительно катализатор на основе металла во второй реакционной зоне представляет собой катализатор на основе меди, имеющий эксплуатационные характеристики, обеспечивающие синтез метанола и гидрирование.

Предпочтительно каждый из реакторов для первой реакционной зоны и второй реакционной зоны

представляет собой реактор с неподвижным слоем, предпочтительно трубчатый реактор с неподвижным слоем.

В способе согласно настоящему изобретению первая реакционная зона и вторая реакционная зона могут находиться в одном и том же реакторе, или первая реакционная зона и вторая реакционная зона могут находиться в различных реакторах, соединенных последовательно.

В способе согласно настоящему изобретению, помимо монооксида углерода и водорода, синтез-газ, представляющий собой исходный материал, также может содержать любой неактивный газ или несколько неактивных газов, выбранных из азота, гелия, аргона и диоксида углерода. Предпочтительно в синтез-газе, представляющем собой исходный материал, объемное процентное содержание монооксида углерода и водорода находится в диапазоне от 50 до 100%; объемное процентное содержание одного или нескольких газов, выбранных из азота, гелия, аргона и диоксида углерода, находится в диапазоне от 0 до 50%.

В способе согласно настоящему изобретению предпочтительно катализатор в третьей реакционной зоне представляет собой твердый кислотный катализатор для получения диметилового эфира из метанола, и предпочтительно реактор может представлять собой традиционный реактор с неподвижным слоем или трубчатый реактор с неподвижным слоем.

Согласно следующему предпочтительному варианту осуществления условия реакции в первой реакционной зоне определены следующим образом: температура реакции находится в диапазоне от 190 до 290°C, давление реакции находится в диапазоне от 1,0 до 15,0 МПа; условия реакции во второй реакционной зоне определены следующим образом: температура реакции находится в диапазоне от 190 до 290°C, давление реакции находится в диапазоне от 1,0 до 20,0 МПа; условия реакции в третьей реакционной зоне определены следующим образом: температура реакции находится в диапазоне от 200 до 400°C, давление реакции находится в диапазоне от 0,2 до 3 МПа.

Настоящее изобретение конкретно проиллюстрировано следующими примерами, но настоящее изобретение не ограничено указанными примерами.

Источник исходного материала молекулярного сита.

В ходе эксперимента некоторые из материалов молекулярных сит могут быть непосредственно закуплены на коммерческой основе, а другие материалы молекулярных сит могут быть синтезированы согласно существующей родственной литературе, причем конкретные источники представлены в табл. 1.

Таблица 1. Источники различных материалов молекулярных сит и соотношения кремния и алюминия

Материал молекулярного сита	Источник	Способ получения	Соотношение Si/Al
NaMOR (морденит)	Катализаторный завод Нанкайского университета	Покупка	6,5
NaMOR (морденит)	Катализаторный завод Нанкайского университета	Покупка	15
NaSM-35	Катализаторный завод компании Aoke	Покупка	79
NaZSM-5	Катализаторный завод Нанкайского университета	Покупка	50
NaEMT	Даляньский институт химической физики	Синтез	4
NaEMT	Даляньский институт химической физики	Синтез	25
Na-EU-12	Даляньский институт химической физики	Синтез	10
Na-MCM-65	Даляньский институт химической физики	Синтез	50
Na-MCM-35	Даляньский институт химической физики	Синтез	100
Na-M-MOR*	Даляньский институт химической физики	Синтез	16,5

*Na-M-MOR представляет собой морденит, модифицированный элементами, не представляющими собой каркасные составляющие элементы, и получаемый посредством синтеза на месте применения, причем М представляет собой модифицирующий атом металла, и молекулярные сита, модифицированные металлами Fe, Ga, Cu и Ag, получают в течение процесса получения, соответственно, и при этом содержание модифицирующего металла составляет 0,9%.

Твердый кислотный катализатор.

Образец в водородной форме получали следующим образом.

Молекулярное сито в натриевой форме согласно табл. 1 подвергали ионному обмену с NH_4NO_3 , высушивали и прокаливали с получением молекулярного сита в водородной форме. Например, способ получения типичного образца в водородной форме осуществляли следующим образом: в реактор для гидротермального синтеза, содержащий предварительно приготовленный водный раствор 1 моль/л NH_4NO_3 , добавляли порошок молекулярного сита NaMOR при массовом соотношении твердой и жидкой фаз, со-

ставляющем 1:10, и ионный обмен осуществляли в течение 2 ч при 80°C в условиях перемешивания, фильтровали в вакууме и промывали водой. После трехкратного последовательного осуществления ионообменной реакции осадок высушивали при 120°C в течение ночи и прокаливали в течение 4 ч при 550°C с получением требуемого образца катализатора HMOR.

Содержащие матрицу формованные образцы в водородной форме получали посредством экструзионного формования. Например, способ получения типичного формованного образца осуществляли следующим образом: 80 г Na-MOR и 20 г оксида алюминия тщательно перемешивали, и в смесь добавляли от 5 до 15% азотной кислоты. Образец, из которого был замешан шарик, подвергали экструзии и формованию с помощью экструдера. Экструдированный образец высушивали при 120°C и прокаливали при 550°C в течение 4 ч, а затем использовали способ получения образца в водородной форме, чтобы получить содержащие матрицу формованные образцы в водородной форме.

Были получены модифицированные пиридином образцы в водородной форме. Типичный способ получения осуществляли следующим образом: 10 г образца в водородной форме загружали в трубчатый реактор и постепенно нагревали до температуры от 300 до 550°C в атмосфере азота, продуваемого со скоростью 100 мл/мин, выдерживали в течение от 2 до 6 ч, а затем вводили пиридин в токе азота и осуществляли обработку при температуре от 200 до 400°C в течение от 2 до 8 ч, чтобы получать модифицированные пиридином образцы. Образцы обозначали Н-М-ру, где М представляет собой наименование молекулярного сита.

В табл. 2 представлен ряд образцов, полученных согласно описанным выше способам.

Таблица 2. Ряд полученных образцов и составы образцов

Номер катализатора	Катализатор	Соотношение Si/Al молекулярного сита	Содержание молекулярного сита	Тип матрицы	Содержание матрицы
1#	H-MOR	6,5	100%	-	0%
2#	H-MOR	6,5	50%	диоксид кремния + оксид алюминия + оксид магния (массовое соотношение 2:2:1)	50%
3#	H-MOR	15	80%	оксид алюминия	20%
4#	H-ZSM-35	79	80%	Каолин	20%
5#	H-ZSM-5	50	70%	оксид алюминия	30%
6#	H-EMT	4	80%	оксид алюминия	20%
7#	H-EMT	25	80%	оксид алюминия	20%
8#	H-EU-12	10	80%	оксид алюминия	20%
9#	H-MCM-65	50	80%	оксид алюминия	20%
10#	H-MCM-35	100	90%	оксид алюминия	10%
11#	H-MOR-ру	15	80%	оксид алюминия	20%
12#	H-EMT-ру	25	80%	оксид алюминия	20%
13#	H-Fe-MOR	16,5	100	-	0%
14#	H-Cu-MOR	16,5	100	-	0%
15#	H-Ag-MOR	16,5	100	-	0%
16#	H-Ga-MOR	16,5	100	-	0%

Катализатор на основе металла.

Катализатор на основе металла представлял собой катализатор на основе меди, который получали следующим образом: в лабораторном стакане 96,80 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 15,60 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 14,71 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 2000 мл деионизированной воды, получая смешанный водный раствор нитратов металлов. В другом лабораторном стакане 72,62 г концентрированного водного раствора аммиака (от 25 до 28%) разбавляли, используя 1500 мл деионизированной воды, и раствор аммиака интенсивно перемешивали при комнатной температуре, а затем полученный смешанный водный раствор нитратов металлов медленно добавляли в раствор аммиака, причем продолжительность добавления составляла приблизительно 60 мин. Раствор фильтровали с получением осадка, и значение pH осадка устанавливали на уровне 10,0, используя другой водный раствор аммиака. После перемешивания в течение 200 мин

осадок оставляли для выдерживания в течение 36 ч. Затем осадок промывали деионизированной водой до нейтрального состояния и центрифугировали. Полученный осадок высушивали в печи при 120°C в течение 24 ч. Высушенный образец помещали в муфельную печь, нагревали до 400°C при скорости увеличения температуры 1°C/мин и прокаливали в течение 5 ч с получением прокаленного образца. Затем 1,41 г $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и 1,36 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ растворяли в 50 мл деионизированной воды, водный раствор марганца и никеля вводили в прокаленный образец способом погружения и испаряли при 80°C для удаления избытка растворителя. Образец высушивали в печи при 120°C в течение 24 ч. После высушивания образец помещали в муфельную печь, нагревали до 400°C при скорости увеличения температуры 1°C/мин и прокаливали в течение 3 ч с получением образца катализатора, который был обозначен как катализатор В.

Катализатор для получения диметилового эфира из метанола.

Использовали D8O3C-III01 (промышленный катализатор DICP). Катализатор представлял собой смесь молекулярного сита ZSM-5 и γ -оксида алюминия в соотношении 50:50, и он был обозначен как катализатор С.

Пример 1.

Катализатор 11# использовали в первой реакционной зоне, катализатор В (катализатор на основе меди) использовали во второй реакционной зоне, и катализатор С использовали в третьей реакционной зоне.

В реакторе с неподвижным слоем синтез-газ, содержащий CO и H_2 , вместе с диметиловым эфиром (DME) пропускали через первую реакционную зону и вторую реакционную зону. Первая реакционная зона и вторая реакционная зона были расположены в одном и том же реакторе, причем диметиловый эфир получали полностью или частично из метанола, производимого из CO и H_2 во второй реакционной зоне, посредством реакции дегидратации в третьей реакционной зоне. На фиг. 1 представлена конкретная реакционная схема, в которой обеспечено введение синтез-газа и диметилового эфира, представляющих собой исходные материалы, в первую реакционную зону I, где они вступают в контакт с твердым кислотным катализатором 11# в первой реакционной зоне и реагируют с получением выходящего потока, содержащего метилацетат и/или уксусную кислоту; обеспечено введение выходящего потока из первой реакционной зоны во вторую реакционную зону II, где он вступает в контакт с катализатором на основе металла В во второй реакционной зоне и реагирует с получением выходящего потока, содержащего метанол и этанол; осуществлено разделение выходящего потока из второй реакционной зоны с получением продукта, представляющего собой этанол, и побочного продукта, представляющего собой метанол; обеспечено введение метанола, полученного на предшествующей стадии, в третью реакционную зону III для вступления в контакт с катализатором С и осуществления реакции дегидратации с получением диметилового эфира; и обеспечено введение получаемого диметилового эфира в первую реакционную зону для повторного использования в реакции.

Условия реакции были определены следующим образом: катализатор 11# и катализатор В загружали в первую реакционную зону и вторую реакционную зону реактора сверху вниз, и загружаемые количества составляли 3 г и 7 г, соответственно. Катализатор С в третьей реакционной зоне загружали в количестве 5 г. Молярное соотношение CO, DME и H_2 составляло 2:1:12. Скорость подачи диметилового эфира составляла 3 г/ч, температура реакции составляла 190, 215, 245, 275°C, и давление реакции составляло 5 МПа. Результаты реакции представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты реакции при различных температурах реакции

Температура реакции (°C)	Процентная степень превращения диметилового эфира (%)	Процентная степень превращения монооксида углерода (%)	Селективность в отношении метанола (%)	Селективность в отношении этанола (%)	Селективность в отношении метилацетата (%)	Селективность в отношении этилацетата (%)	Селективность в отношении других веществ (%)
190	11,3	6,05	37,81	50,41	4,05	7,72	0,01
215	28,5	16,3	44,31	55,65	0,0	0,0	0,04
245	60,3	38,3	46,90	52,58	0,0	0,0	0,52
275	92,3	73,2	51,40	47,54	0,0	0,0	1,06

Метанол, производимый во второй реакционной зоне, и непрореагировавший диметиловый эфир возвращали в первую реакционную зону в качестве исходных материалов после реакции в третьей реакционной зоне, и температура реакции в третьей реакционной зоне составляла 300°C.

Пример 2.

Различные катализаторы (1-10# и 12-16#, см. табл. 4) использовали в первой реакционной зоне, катализатор В использовали во второй реакционной зоне, и катализатор С использовали в третьей реакционной зоне.

В реакторе с неподвижным слоем синтез-газ, содержащий CO и H_2 , вместе с диметиловым эфиром (DME) пропускали через первую реакционную зону и вторую реакционную зону. Первая реакционная зона и вторая реакционная зона были расположены в одном и том же реакторе (конкретный реакционный

процесс представлен на фиг. 1 и в примере 1), причем диметиловый эфир получали из метанола, производимого из CO и H₂ во второй реакционной зоне, посредством реакции дегидратации в третьей реакционной зоне. Условия реакции были определены следующим образом: различные катализаторы (1-10# и 12-16#, см. табл. 4) и катализатор В загружали в первую реакционную зону и вторую реакционную зону реактора сверху вниз, соответственно, и загружаемые количества составляли 3 и 7 г, соответственно. Молярное соотношение CO, DME и H₂ составляло 2:1:12. Скорость подачи диметилового эфира составляла 3 г/ч, температура реакции составляла 215°C, и давление реакции составляло 5 МПа. Результаты реакции представлены в табл. 4.

Таблица 4

Катализатор	Процентная степень превращения диметилового эфира (%)	Процентная степень превращения монооксида углерода (%)	Селективность в отношении метанола (%)	Селективность в отношении этанола (%)	Селективность в отношении метилацетата (%)	Селективность в отношении этилацетата (%)	Селективность в отношении других веществ (%)
1#	15,3	9,70	46,87	50,83	0,0	0,0	2,30
2#	9,5	6,80	49,90	48,60	0,0	0,0	1,80
3#	12,3	8,20	48,12	49,98	0,0	0,0	1,90
4#	4,7	4,40	56,57	41,92	0,0	0,0	1,51
5#	6,2	5,15	53,61	26,69	0,0	0,0	19,70
6#	9,3	6,70	50,06	47,84	0,0	0,0	2,10
7#	12,3	8,20	48,12	50,38	0,0	0,0	1,50
8#	5,8	4,95	54,28	45,61	0,0	0,0	0,11
9#	2,3	3,20	65,94	33,74	0,0	0,0	0,32
10#	3,2	3,65	61,34	37,76	0,0	0,0	0,90
12#	30,8	17,45	44,08	55,87	0,0	0,0	0,05
13#	13,8	8,38	47,92	50,38	0,0	0,0	1,70
14#	14,7	9,10	47,33	50,87	0,0	0,0	1,80
15#	13,1	8,65	46,82	51,20	0,0	0,0	1,98
16#	13,9	8,47	47,33	51,38	0,0	0,0	1,29

Пример 3.

Аналогично процедуре примера 1, в реакторе с неподвижным слоем температура реакции составляла 215°C, и давление реакции составляло 1, 8 и 15 МПа, соответственно. Другие условия реакции были такими же, как в примере 1. В табл. 5 представлены результаты реакции при пропускании смешанного газа, содержащего CO и H₂, вместе с диметиловым эфиром через первую реакционную зону и вторую реакционную зону.

Таблица 5. Результаты реакции при различных давлениях реакции

Давление реакции (МПа)	Процентная степень превращения диметилового эфира (%)	Процентная степень превращения монооксида углерода (%)	Селективность в отношении метанола (%)	Селективность в отношении этанола (%)	Селективность в отношении метилацетата (%)	Селективность в отношении этилацетата (%)	Селективность в отношении других веществ (%)
1	17,8	11,25	47,89	38,97	4,18	8,94	0,02
8	37,5	22,26	45,23	54,77	0,00	0,00	0,00
15	45,0	25,82	44,39	56,61	0,00	0,00	0,00

Пример 4.

Аналогично процедуре примера 1, первая реакционная зона и вторая реакционная зона находились в одном и том же реакторе, молярное соотношение CO, DME и H₂ составляло 2:1:12. Скорость подачи диметилового эфира составляла 3 г/ч. Температура реакции и давление реакции составляли 215°C и 5 МПа, соответственно. Первая реакционная зона была наполнена катализатором 11#, и вторая реакционная зона была наполнена катализатором В. Конкретное загруженное количество представлено в табл. 6, и результаты реакции представлены в табл. 6.

Таблица 6. Результаты реакции с различными пропорциями катализатора, загруженного в первую реакционную зону и вторую реакционную зону

Катализатор 11# (г)	Катализатор В (г)	Процентная степень превращения диметилового эфира (%)	Процентная степень превращения монооксида углерода (%)	Селективность в отношении метанола (%)	Селективность в отношении этанола (%)	Селективность в отношении метилацетата (%)	Селективность в отношении этилацетата (%)	Селективность в отношении других веществ (%)

		эфира (%)	углерода (%)					
0	10	0	21,89	99,5	0	0	0	0,5
3	0	26,5	13,25	0,0	0,0	99,8	0	0,2
5	5	45,5	27,26	42,51	42,59	6,31	8,56	0,03
8	2	75,0	41,39	30,85	39,60	13,23	16,32	0,00
10	0	99,5	49,75	0,0	0,0	99,8	0,00	0,1

Пример 5.

Аналогично процедуре примера 1, первая реакционная зона и вторая реакционная зона находились в одном и том же реакторе. Условия реакции были определены следующим образом: катализатор 11# и катализатор В загружали в количествах, составляющих 3 и 7 г, соответственно. Смешанный газ, содержащий CO, DME и H₂, вводили в первую реакционную зону, молярное соотношение CO, DME и H₂ составляло 1:1:12, 4:1:12 и 10:1:12, соответственно. Скорость подачи диметилового эфира составляла 3 г/ч. В табл. 7 представлены результаты реакции в том случае, когда температуру реакционной зоны поддерживали на уровне 215°C, и давление реакции составляло 5 МПа.

Таблица 7. Результаты реакции при различных соотношениях CO и диметилового эфира в качестве исходных материалов

Соотношение CO:DME	Процентная степень превращения диметилового эфира (%)	Процентная степень превращения монооксида углерода (%)	Селективность в отношении метанола (%)	Селективность в отношении этанола (%)	Селективность в отношении метилацетата (%)	Селективность в отношении этилацетата (%)	Селективность в отношении других веществ (%)
1:1	10,5	12,5	54,4	45,6	0,0	0,0	0,01
4:1	42,8	11,5	51,9	48,1	0,0	0,0	0,04
10:1	57,8	6,11	48,6	51,4	0,0	0,0	0,07

Пример 6.

Процедура была аналогичной процедуре примера 1, за исключением того, что первая реакционная зона I и первая реакционная зона II были расположены в различных реакторах с неподвижным слоем. В частности, рассмотрим фиг. 2, где реакционный процесс был аналогичным процессу, описанному в примере 1 по отношению к фиг. 1.

Смешанный газ, содержащий CO и H₂, вместе с диметиловым эфиром, пропускали через первую реакционную зону для осуществления реакции, и реакционноспособный выходящий поток поступал во вторую реакционную зону для осуществления реакции вместе с добавляемым водородом. Условия реакции были определены следующим образом: катализатор 11# и катализатор В загружали в количествах, составляющих 3 и 7 г, соответственно. Молярное соотношение CO, DME и H₂ составляло 6:1:0,5, и скорость подачи диметилового эфира, который первым поступал в первую реакционную зону, составляла 3 г/ч. Выходящий поток из первой реакционной зоны и 1,43 г/ч водорода добавляли во вторую реакционную зону. Температуры в первой реакционной зоне составляли 180, 190, 200 и 225°C, соответственно. Температуру во второй реакционной зоне поддерживали на уровне 215°C, и давление реакции составляло 5 МПа. Результаты реакции представлены в табл. 8.

Таблица 8. Результаты реакции при различных температурах реакции в первой реакционной зоне

Температура реакции (°C)	Процентная степень превращения диметилового эфира (%)	Процентная степень превращения монооксида углерода (%)	Селективность в отношении метанола (%)	Селективность в отношении этанола (%)	Селективность в отношении метилацетата (%)	Селективность в отношении этилацетата (%)	Селективность в отношении других веществ (%)
180	8,5	1,42	50,1	49,9	0,0	0,0	0
190	25,0	4,17	50,06	49,88	0,0	0,0	0,06
200	35,8	7,50	55,5	44,3	0,0	0,0	0,2
225	75,7	21,95	63,2	36,2	0,0	0,0	0,6
280	98,0	30,3	64,1	34,8	0,0	0,0	1,1

Пример 7.

Процедура была аналогичной процедуре примера 1, за исключением того, что первая реакционная зона I и первая реакционная зона II были расположены в различных реакторах с неподвижным слоем. В частности, рассмотрим фиг. 2, где реакционный процесс был аналогичным процессу, описанному в примере 1 по отношению к фиг. 1. Смешанный газ, содержащий CO и H₂, вместе с диметиловым эфиром пропускали через первую реакционную зону для осуществления реакции, и реакционноспособный выходящий поток поступал во вторую реакционную зону для осуществления реакции вместе с добавляемым водородом. Условия реакции были определены следующим образом: катализатор 11# и катализатор В загружали в количествах, составляющих 3 и 7 г, соответственно. Молярное соотношение CO, DME и H₂

составляло 6:1:0,5, и скорость подачи диметилового эфира, который первым поступал в первую реакционную зону, составляла 3 г/ч. Выходящий поток из первой реакционной зоны и 1,43 г/ч водорода добавляли во вторую реакционную зону. Температура в первой реакционной зоне составляла 200°C, температуры во второй реакционной зоне составляли 200, 220, 240 и 260°C, соответственно, и давление реакции составляло 5 МПа. Результаты реакции представлены в табл. 9.

Таблица 9. Результаты реакции при различных температурах реакции во второй реакционной зоне

Температура реакции (°C)	Процентная степень превращения диметилового эфира (%)	Процентная степень превращения монооксида углерода (%)	Селективность в отношении метанола (%)	Селективность в отношении этанола (%)	Селективность в отношении метилацетата (%)	Селективность в отношении этилацетата (%)	Селективность в отношении других веществ (%)
180	36,8	6,13	47,52	27,52	14,98	10,0	0,08
190	36,8	6,13	50,46	47,41	1,62	0,5	0,01
200	36,8	6,13	49,98	50,01	0,0	0,0	0,01
240	36,9	30,0	82,58	17,01	0,0	0,0	0,41
260	36,7	50,6	88,21	10,78	0,0	0,0	1,01
280	36,6	80,8	90,58	7,01	0,0	0,0	2,41

Пример 8.

Процедура была аналогичной процедуре примера 1, за исключением того, что первая реакционная зона I и первая реакционная зона II были расположены в различных реакторах с неподвижным слоем. В частности, рассмотрим фиг. 2, где реакционный процесс был аналогичным процессу, описанному в примере 1 по отношению к фиг. 1. Условия реакции были определены следующим образом: катализатор 11# и катализатор В загружали в количествах, составляющих 3 и 7 г, соответственно. Смешанный газ, содержащий CO, DME и H₂, поступал в первую реакционную зону, молярное соотношение CO, DME и H₂ составляло 1:1:1, 4:1:1 и 10:1:1, соответственно. Скорость подачи диметилового эфира составляла 3 г/ч. Выходящий поток из первой реакционной зоны и 1,43 г/ч водорода добавляли во вторую реакционную зону. Температура в первой реакционной зоне составляла 195°C. Температуру во второй реакционной зоне поддерживали на уровне 215°C, и давление реакции составляло 5 МПа. Результаты реакции представлены в табл. 10.

Таблица 10. Результаты реакции при различных соотношениях CO и диметилового эфира в качестве исходных материалов в первой реакционной зоне

Соотношение CO:DME	Процентная степень превращения диметилового эфира (%)	Процентная степень превращения монооксида углерода (%)	Селективность в отношении метанола (%)	Селективность в отношении этанола (%)	Селективность в отношении метилацетата (%)	Селективность в отношении этилацетата (%)	Селективность в отношении других веществ (%)
1:1	6,5	6,62	50,46	49,54	0,0	0,0	0,0
4:1	20,8	5,65	52,07	47,93	0,0	0,0	0,0
10:1	35,6	4,23	54,30	45,70	0,0	0,0	0,0

Настоящее изобретение подробно описано выше, но настоящее изобретение не ограничено конкретными вариантами осуществления, описанными в настоящем документе. Специалисты в данной области техники могут понять, что могут быть произведены другие изменения и модификации без выхода за пределы объема настоящего изобретения. Объем настоящего изобретения определен прилагаемой формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ прямого получения этанола из синтез-газа, где реакционный процесс осуществляют в трех реакционных зонах, и способ включает:

а) введение исходного материала, содержащего синтез-газ и диметиловый эфир, в первую реакционную зону для вступления в контакт с твердым кислотным катализатором в первой реакционной зоне и реакции с получением выходящего потока, содержащего метилацетат и/или уксусную кислоту;

б) подачу выходящего потока из первой реакционной зоны во вторую реакционную зону для вступления в контакт с катализатором на основе металла во второй реакционной зоне и реакции с получением выходящего потока, содержащего метанол и этанол;

с) разделение выходящего потока из второй реакционной зоны с получением продукта, представляющего собой этанол, и побочного продукта, представляющего собой метанол;

д) подачу метанола, полученного на стадии (с), в третью реакционную зону для осуществления реакции дегидратации с получением диметилового эфира и подачу получаемого диметилового эфира в

первую реакционную зону для повторного использования в реакции,

причем объемное содержание синтез-газа в исходном материале находится в диапазоне от 10 до 93,33% и объемное соотношение монооксида углерода и водорода в синтез-газе находится в диапазоне от 0,1 до 10,

температура реакции в первой реакционной зоне и второй реакционной зоне находится в диапазоне от 180 до 300°C, и давление реакции находится в диапазоне от 0,5 до 20 МПа,

температура реакции в третьей реакционной зоне находится в диапазоне от 180 до 420°C, и давление реакции находится в диапазоне от 0,1 до 4 МПа,

причем твердый кислотный катализатор в первой реакционной зоне представляет собой одно или несколько молекулярных сит, выбранных из молекулярных сит на основе цеолитов MFI, EMT и молекулярных сит, получаемых в качестве продуктов посредством модификации молекулярных сит MFI, EMT на основе цеолитов с применением пиридина или элементов, не представляющих собой каркасные составляющие элементы.

2. Способ прямого получения этанола из синтез-газа по п.1, в котором объемное содержание диметилового эфира находится в диапазоне от 6,67 до 90%

3. Способ прямого получения этанола из синтез-газа по п.2, в котором твердый кислотный катализатор представляет собой водородную форму молекулярного сита на основе цеолита, или содержит от 10 до 95 мас.% водородной формы и остаток, состоящий из матрицы, или представляет собой молекулярное сито, получаемое в качестве продукта посредством модификации водородной формы с применением пиридина;

причем матрица представляет собой одно или несколько веществ, выбранных из оксида алюминия, диоксида кремния, каолина и оксида магния.

4. Способ прямого получения этанола из синтез-газа по п.1, в котором катализатор на основе металла во второй реакционной зоне представляет собой катализатор на основе меди.

5. Способ прямого получения этанола из синтез-газа по п.1, в котором первая реакционная зона и/или вторая реакционная зона находятся в реакторе с неподвижным слоем, и

при этом реактор с неподвижным слоем предпочтительно представляет собой трубчатый реактор с неподвижным слоем.

6. Способ прямого получения этанола из синтез-газа по п.1 или 5, в котором первая реакционная зона и вторая реакционная зона находятся в одном и том же реакторе с неподвижным слоем, или первая реакционная зона и вторая реакционная зона, соответственно, находятся в различных реакторах, соединенных последовательно.

7. Способ прямого получения этанола из синтез-газа по п.1, в котором синтез-газ в исходном материале содержит от 50 до 100 об.% монооксида углерода и водорода и от 0 до 50 об.% одного или нескольких неактивных газов, выбранных из азота, гелия, аргона и диоксида углерода.

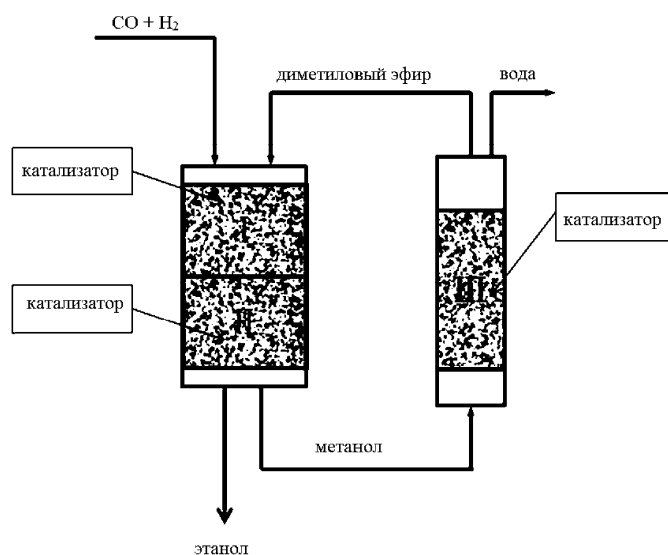
8. Способ прямого получения этанола из синтез-газа по п.1, в котором катализатор в третьей реакционной зоне представляет собой твердый кислотный катализатор для получения диметилового эфира из метанола.

9. Способ прямого получения этанола из синтез-газа по п.1, в котором третья реакционная зона находится в реакторе с неподвижным слоем, предпочтительно в трубчатом реакторе с неподвижным слоем.

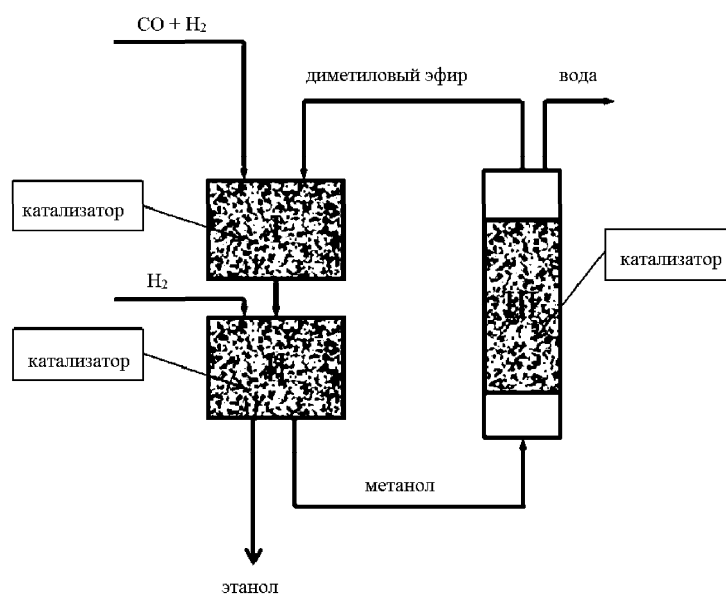
10. Способ прямого получения этанола из синтез-газа по п.1, в котором температура реакции в первой реакционной зоне находится в диапазоне от 190 до 290°C, и давление реакции находится в диапазоне от 1 до 15 МПа; и

температура реакции во второй реакционной зоне находится в диапазоне от 190 до 290°C, и давление реакции находится в диапазоне от 1,0 до 15,0 МПа; и

температура реакции в третьей реакционной зоне находится в диапазоне от 200 до 400°C, и давление реакции находится в диапазоне от 0,2 до 3 МПа.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2