

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041593**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.10

(21) Номер заявки
202092622

(22) Дата подачи заявки
2018.08.01

(51) Int. Cl. **C07C 41/09** (2006.01)
C07C 43/04 (2006.01)
C07C 29/153 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)

(54) **СПОСОБ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА**

(31) **201810473642.1**

(32) **2018.05.17**

(33) **CN**

(43) **2021.02.02**

(86) **PCT/CN2018/098069**

(87) **WO 2019/218490 2019.11.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДАЛЯНЬ ИНСТИТЬЮТ ОФ
КЕМИКАЛ ФИЗИКС, ЧАЙНИЗ
АКАДЕМИ ОФ САЙЭНС (CN)**

(72) Изобретатель:
**Ни Юмин, Чжу Вэньлянь, Лю
Чжунминь, Лю Юн, Лю Хончао, Ма
Сианьган, Лю Шипин (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) **CN-A-104114274
CN-A-105148912
EP-A1-0409086
US-A1-2013211147**

(57) Предложен способ непосредственного получения диметилового эфира из синтез-газа, причем в этом способе синтез-газ пропускают через реакционную зону, содержащую катализатор, и вводят в реакцию в условиях, достаточных для превращения по меньшей мере части исходного материала и получения продукта реакции, содержащего диметиловый эфир; и диметиловый эфир выделяют из продукта реакции, причем катализатор представляет собой двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели. Согласно настоящему изобретению используют единственный катализатор, который представляет собой двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели и может с высокой селективностью превращать синтез-газ в диметиловый эфир, причем катализатор обладает хорошей устойчивостью и может быть регенерирован. В способе согласно настоящему изобретению реализовано одностадийное получение диметилового эфира из синтез-газа и устранена проблема большого энергопотребления, возникающая при многостадийном получении.

041593
B1

041593
B1

Область техники настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к способу непосредственного получения диметилового эфира из синтез-газа.

Уровень техники настоящего изобретения

Диметиловый эфир (CH_3OCH_3 , DME) представляет собой нетоксичное, безвредное и не вызывающее коррозию химическое соединение. Благодаря своему высокому цетановому числу, отсутствию азота и серы в составе, хорошей совместимости с дизельным топливом и другим преимуществам диметиловый эфир представляет собой весьма перспективную и чистую добавку к дизельному топливу. По своим физическим и химическим свойствам диметиловый эфир очень близок к сжиженному нефтяному газу и широко используется в качестве бытового топлива. В последние годы в области углехимической промышленности всегда оставалась актуальной темой исследования технология превращения угля в этанол, такая как технология превращения угля в диметиловый эфир с последующим карбонилированием и гидрированием и получением безводного этанола. Таким образом, диметиловый эфир в будущем найдет широкое применение в технологии синтеза этанола в качестве топлива. В настоящее время диметиловый эфир получают в промышленности, главным образом, посредством реакции дегидратации метанола с твердыми кислотными катализаторами. Как известно, метанол синтезируют, используя, главным образом, синтез-газ и сложный оксид меди, цинка и алюминия (CuZnAlO_x) в качестве катализатора синтеза метанола. Чтобы сэкономить на вложениях в основной капитал и снизить энергопотребление, предпринимаются попытки непосредственного превращения синтез-газа в диметиловый эфир. Согласно многочисленным сообщениям о непосредственном получении диметилового эфира из синтез-газа основу большинства исследований представляет собой твердый кислотный композиционный катализатор, содержащий CuZnAlO_x /кислотное молекулярное сито или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катализаторы синтеза метанола обычно используют при температуре ниже 250°C , но твердый кислотный катализатор для реакции дегидратации метанола необходимо использовать при температуре выше 250°C , чтобы проявлять хорошие эксплуатационные характеристики. Таким образом, обычная рабочая температура композиционных катализаторов находится в диапазоне от 250 до 300°C . В условиях высокотемпературной реакции устойчивость композиционного катализатора становится неудовлетворительной, оказывается невозможной регенерация CuZnAlO_x , и в результате этого непосредственный синтез диметилового эфира из синтез-газа не был реализован в промышленном масштабе до настоящего времени.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Чтобы решить проблемы предшествующего уровня техники, авторы настоящей заявки провели тщательное исследование. В результате этого было обнаружено, что двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели является весьма подходящим в качестве катализатора для непосредственного получения диметилового эфира из синтез-газа. Благодаря применению этого катализатора способом непосредственного получения диметилового эфира из синтез-газа можно превращать полученный синтез-газ в диметиловый эфир с высокой селективностью. Этот катализатор не только является устойчивым, но также может быть регенерирован, чтобы в результате этого уменьшить большое энергопотребление, возникающее при многостадийном получении. Авторы выполнили настоящее изобретение на основании вышеупомянутых обнаруженных фактов.

Таким образом, одна задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить способ непосредственного получения диметилового эфира из синтез-газа, в котором

синтез-газ пропускают через реакционную зону, содержащую катализатор, и вводят в реакцию в условиях, достаточных для превращения по меньшей мере части синтез-газа в качестве исходного материала и получения продукта реакции, содержащего диметиловый эфир; и

диметиловый эфир выделяют из продукта реакции;

причем катализатор представляет собой двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели.

Согласно одному варианту осуществления реакционная зона содержит один реактор с неподвижным слоем или множество реакторов с неподвижным слоем, соединенных последовательно и/или параллельно.

Согласно одному варианту осуществления реакцию проводят в следующих условиях: температура реакции в диапазоне от 300 до 450°C , давление реакции в диапазоне от $0,5$ до $10,0$ МПа, молярное соотношение водорода и монооксида углерода в синтез-газе в диапазоне от $1:9$ до $9:1$ и объемная часовая скорость подачи синтез-газа в стандартных условиях в диапазоне от 1000 до 20000 ч⁻¹.

Описание предпочтительных вариантов осуществления

Согласно настоящему изобретению предложен способ непосредственного получения диметилового эфира из синтез-газа, в котором

синтез-газ пропускают через реакционную зону, содержащую катализатор, и вводят в реакцию в условиях, достаточных для превращения по меньшей мере части синтез-газа в качестве исходного материала и получения продукта реакции, содержащего диметиловый эфир; и

диметиловый эфир выделяют из продукта реакции,

причем катализатор представляет собой двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели.

Катализатор для получения диметилового эфира

Как упомянуто выше, катализатор, используемый в способе согласно настоящему изобретению, представляет собой двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели.

Молярное соотношение Zn/Al в двойном оксиде цинка и алюминия типа шпинели согласно настоящему изобретению представляет собой любое соотношение, предпочтительно Zn/Al составляет от 1:9 до 1:1, например, Zn/Al составляет 1:1, 1:2, 1:4,5 или 1:9.

Согласно некоторым вариантам осуществления размер кристалла цинк-алюминиевой шпинели в двойном оксиде цинка и алюминия типа шпинели составляет менее чем или равняется 30 нм.

Согласно некоторым вариантам осуществления двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели дополнительно содержит по меньшей мере один дополнительный элемент, выбранный из хрома, циркония, меди, марганца, индия, галлия и кремния. По меньшей мере один дополнительный элемент добавляют в двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели посредством пропитывания и/или соосаждения, используя раствор соли по меньшей мере одного дополнительного элемента. Предпочтительно массовая доля по меньшей мере одного дополнительного элемента в двойном оксиде цинка и алюминия типа шпинели составляет менее чем или равняется 10%, например составляет 1, 3, 5, 7, 9 или 10%.

Согласно одному варианту осуществления двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели получают способом осаждения и прокаливания. Например, двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели получают, осуществляя стадии, на которых соль цинка и соль алюминия переводят в смешанный водный раствор солей металлов; смешанный водный раствор солей металлов вводят в контакт с водным раствором осаждающего вещества таким образом, чтобы осуществить соосаждение ионов металлов из смешанного водного раствора солей металлов с последующим выдерживанием; полученный осадок промывают с последующим высушиванием, а затем прокаливают с получением двойного оксида цинка и алюминия типа шпинели. Примеры осаждающего вещества представляют собой, но без ограничения, карбонат натрия, карбонат калия, карбонат аммония, бикарбонат натрия, бикарбонат калия, бикарбонат аммония, водный раствор аммиака, гидроксид натрия, гидроксид калия и их смеси.

Согласно одному варианту осуществления температура в течение соосаждения находится в диапазоне от 20 до 95°C, значение pH в течение соосаждения находится в диапазоне от 7,0 до 9,0, продолжительность выдерживания составляет не менее 1 ч, и температура прокаливания находится в диапазоне от 450 до 800°C.

Согласно конкретному варианту осуществления двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели получают следующим образом: соль цинка и соль алюминия в любом соотношении растворяют в деионизированной воде с образованием смешанного водного раствора солей металлов, причем концентрация смешанного водного раствора солей металлов может представлять собой любую концентрацию, причем смесь солей металлов полностью растворяют в деионизированной воде при комнатной температуре; осаждающее вещество растворяют в деионизированной воде с получением водного раствора осаждающего вещества, и при этом концентрация водного раствора осаждающего вещества может представлять собой любую концентрацию, при которой осаждающее вещество полностью растворяется в деионизированной воде при комнатной температуре; смешанный водный раствор солей металлов вводят в контакт с водным раствором осаждающего вещества таким образом, чтобы осуществить соосаждение ионов металлов из смешанного водного раствора солей металлов при температуре в диапазоне от 20 до 95°C, причем значение pH регулируют в диапазоне от 7,0 до 9,0 посредством регулирования скорости потока смешанного водного раствора солей металлов и водного раствора осаждающего вещества в течение соосаждения; после завершения соосаждения осуществляют стадию выдерживания при температуре в диапазоне от 20 до 95°C в течение времени в диапазоне от 1 до 24 ч, после чего осуществляют разделение на центрифуге, промывание деионизированной водой, высушивание при 100°C в течение 24 ч и, наконец, прокаливание при температуре в диапазоне от 450 до 800°C в течение времени в диапазоне от 2 до 10 ч с получением двойного оксида цинка и алюминия типа шпинели.

Согласно настоящему изобретению отсутствуют особые ограничения в отношении типов соли цинка, соли алюминия и соли по меньшей мере одного дополнительного элемента при том условии, что они растворяются в воде. Например, любая из них имеет растворимость в воде выше 1 г/л при 25°C. Примеры солей цинка, солей алюминия и солей по меньшей мере одного дополнительного элемента представляют собой, но без ограничения, хлорид, сульфат и нитрат.

В способе согласно настоящему изобретению отсутствуют особые ограничения в отношении способов введения в контакт смешанного водного раствора солей металлов с водным раствором осаждающего вещества. Согласно конкретному варианту осуществления контакт может быть достигнут посредством параллельного введения, прямоточного введения или противоточного введения.

Способ получения диметилового эфира из синтез-газа

Как упомянуто выше, синтез-газ вступает в контакт с катализатором в реакционной зоне в условиях реакции, достаточных для превращения по меньшей мере части синтез-газа как исходного материала и получения продукта реакции, содержащего диметиловый эфир.

Без намерения ограничения какой-либо конкретной теорией авторы считают, что в непосредствен-

ном синтезе диметилового эфира из синтез-газа осуществлен ряд реакционных процессов, таких как

- 1) реакция синтеза метанола: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$;
- 2) реакция дегидратации метанола в диметиловый эфир: $2\text{CH}_3\text{OH} = \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) реакция конверсии водяного газа: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Термин "синтез-газ", используемый в настоящем документе, означает смешанный газ, содержащий водород и монооксид углерода. В синтез-газе, представляющем собой исходный материал, молярное соотношение водорода и монооксида углерода может находиться в диапазоне от 1:9 до 9:1, предпочтительно в диапазоне от 1:9 до 1:1.

Поскольку основная побочная реакция в непосредственном синтезе диметилового эфира из синтез-газа представляет собой реакцию конверсии водяного газа, которая является типичной равновесной реакцией, добавление диоксида углерода является благоприятным для ингибирования реакции конверсии водяного газа и улучшения коэффициента использования монооксида углерода. Таким образом, синтез-газ в способе согласно настоящему изобретению может также содержать диоксид углерода. Молярная концентрация диоксида углерода в синтез-газе находится в диапазоне от 1,0 до 20,0%. Например, молярная концентрация диоксида углерода в синтез-газе может составлять 1, 3, 5, 8, 10, 13, 15, 17 или 20%.

В способе согласно настоящему изобретению реакционная зона может содержать один или несколько реакторов с неподвижным слоем. Реактор (реакторы) с неподвижным слоем можно эксплуатировать в непрерывном режиме. Когда в эксплуатации находится множество реакторов с неподвижным слоем, эти реакторы могут быть соединены последовательно, параллельно или в комбинации последовательного и параллельного соединений.

Согласно одному варианту осуществления реакцию проводят в следующих условиях: температура реакции в диапазоне от 300 до 450°C, давление реакции в диапазоне от 0,5 до 10,0 МПа, молярное соотношение водорода и монооксида углерода в синтез-газе в диапазоне от 1:9 до 9:1, и объемная скорость подачи синтез-газа в стандартных условиях в диапазоне от 1000 до 20000 ч⁻¹.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления условия реакции проводят в следующих условиях: температура реакции в диапазоне от 310 до 360°C, давление реакции в диапазоне от 1,0 до 4,0 МПа, молярное соотношение водорода и монооксида углерода в синтез-газе в диапазоне от 3:1 до 6:1, и объемная скорость подачи синтез-газа в стандартных условиях в диапазоне от 3000 до 8000 ч⁻¹.

Разделение продукта реакции

В способе согласно настоящему изобретению выделение диметилового эфира из продукта реакции, содержащего диметиловый эфир, может быть осуществлено хорошо известным путем.

Согласно настоящему изобретению достигнуты следующие полезные эффекты.

1) Согласно настоящему изобретению используют единственный катализатор, который представляет собой двойной оксид цинка и алюминия типа шпинели и посредством которого диметиловый эфир может быть получен из синтез-газа с высокой селективностью, причем этот катализатор обладает хорошей устойчивостью и может быть регенерирован.

2) Посредством добавления диоксида углерода может быть эффективно ингибирована реакция конверсии водяного газа и обеспечен высокий коэффициент использования монооксида углерода.

3) Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает одностадийное получение диметилового эфира из синтез-газа, в результате чего уменьшается большое энергопотребление, связанное с многостадийным получением.

Краткое описание фигур

На фиг. 1 представлена рентгеновская дифрактограмма материала А согласно примеру 1 настоящей заявки,

на фиг. 2 - полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изображение материала А согласно примеру 1 настоящей заявки.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

Настоящее изобретение описано подробно в следующих примерах, но настоящее изобретение не ограничено данными примерами.

Если не указано иное условие, исходные материалы, использованные в примерах настоящей заявки, приобретены на коммерческой основе.

В примерах автоматический анализ осуществлен с применением газового хроматографа Agilent 7890, содержащего газовый пробоотборник, термокаталитический детектор, присоединенный к наполненной колонке TDX-1, и пламенно-ионизационный детектор, присоединенный к капиллярной колонке PLOT-Q.

В примерах коэффициент превращения и селективность вычислены на основании числа молей углерода

коэффициент превращения монооксида углерода = [(число молей монооксида углерода в исходном материале) - (число молей монооксида углерода в продукте)] / (число молей монооксида углерода в исходном материале) × 100%;

селективность по отношению к диметиловому эфиру = (число молей углерода диметилового эфира

в продукте)/(суммарное число молей углерода всех углеводородов, метанола и диметилового эфира в продукте) \times 100%;

селективность по отношению к простым эфирам метанола = (число молей углерода метанола в продукте)/(суммарное число молей углерода всех углеводородов, метанола и диметилового эфира в продукте) \times 100%;

селективность по отношению к углеводородам = (число молей углерода углеводородов в продукте)/(суммарное число молей углерода всех углеводородов, метанола и диметилового эфира в продукте) \times 100%;

селективность по отношению к диоксиду углерода = (число молей диоксида углерода, полученного в реакции)/(число молей прореагировавшего монооксида углерода) \times 100%.

Получение двойного оксида цинка и алюминия типа шпинели

Пример 1.

Растворяли 95 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 80 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 200 мл деионизированной воды с образованием раствора соли. Растворяли 25 г карбоната аммония в 200 мл деионизированной воды с образованием щелочного раствора. Раствор соли и щелочной раствор смешивали в прямоточном режиме, используя два перистальтических насоса, соответственно, и соосаждали, причем температуру реакции осаждения устанавливали на уровне 60°C, значение pH составляло 7,2. Затем осуществляли стадию выдерживания при 60°C в течение 4 ч, после этого фильтрование, промывание, высушивание при 100°C в течение 24 ч, а затем прокаливание при 500°C в течение 4 ч с получением двойного оксида цинка и алюминия типа шпинели, который был обозначен буквой А. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС) показывает, что молярное соотношение Zn/Al в А составляет 1:1, рентгеновская дифрактограмма А представлена на фиг. 1, и соответствующее полученное методом ПЭМ изображение представлено на фиг. 2.

Пример 2.

Растворяли 48 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 80 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 200 мл деионизированной воды с образованием раствора соли. Растворяли 25 г водного раствора аммиака (содержащего 25% NH_3) в 200 мл деионизированной воды с образованием щелочного раствора. Раствор соли и щелочной раствор смешивали в прямоточном режиме, используя два перистальтических насоса, соответственно, и соосаждали, причем температуру реакции осаждения устанавливали на уровне 70°C, значение pH составляло 7,5. Затем осуществляли стадию выдерживания при 70°C в течение 6 ч, после этого фильтрование, промывание, высушивание при 100°C в течение 24 ч, а затем прокаливание при 500°C в течение 4 ч с получением двойного оксида цинка и алюминия типа шпинели, который был обозначен буквой В. Методом РФС показано, что молярное соотношение Zn/Al в В составляет 1:2.

Пример 3.

Растворяли 10,6 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 80 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 200 мл деионизированной воды с образованием раствора соли. Растворяли 25 г карбоната в 200 мл деионизированной воды с образованием щелочного раствора. Раствор соли и щелочной раствор смешивали в прямоточном режиме, используя два перистальтических насоса, соответственно, и соосаждали, причем температуру реакции осаждения устанавливали на уровне 80°C, значение pH составляло 7,8. Затем осуществляли стадию выдерживания при 80°C в течение 6 ч, после этого фильтрование, промывание, высушивание при 100°C в течение 24 ч, а затем прокаливание при 500°C в течение 6 ч с получением двойного оксида цинка и алюминия типа шпинели, который был обозначен буквой С. Методом РФС показано, что молярное соотношение Zn/Al в С составляет 1:9.

Пример 4.

Растворяли 10,6 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 80 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 200 мл деионизированной воды с образованием раствора соли. Растворяли 15 г карбоната в 200 мл деионизированной воды с образованием щелочного раствора. Раствор соли и щелочной раствор смешивали в прямоточном режиме, используя два перистальтических насоса, соответственно, и соосаждали, причем температуру реакции осаждения устанавливали на уровне 70°C, значение pH составляло 7,1. Затем осуществляли стадию выдерживания при 70°C в течение 6 ч, после этого фильтрование, промывание, высушивание при 100°C в течение 24 ч, а затем прокаливание при 500°C в течение 4 ч с получением двойного оксида цинка и алюминия типа шпинели, который был обозначен буквой D. Методом РФС показано, что молярное соотношение Zn/Al в D составляет 1:4,5.

Пример 5.

Растворяли 7,7 г $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 15 мл деионизированной воды, а затем пропитывали этим раствором 20 г катализатора В при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего осуществляли высушивание при 100°C в течение 24 ч и прокаливание при 500°C в течение 4 ч с получением содержащего 5 мас.% хрома двойного оксида цинка и алюминия типа шпинели, который был обозначен буквой E.

Пример 6.

Растворяли 4,7 г $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ в 15 мл деионизированной воды, а затем пропитывали этим раствором 20 г катализатора В при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего осуществляли высушива-

ние при 100°C в течение 24 ч и прокаливание при 500°C в течение 4 ч с получением содержащего 5 мас.% циркония двойного оксида цинка и алюминия типа шпинели, который был обозначен буквой F.

Оценка эксплуатационных характеристик катализатора

Пример 7.

Катализатор А измельчали и просеивали, получая частицы с размерами в диапазоне от 0,4 до 0,8 мм. Загружали 2 г полученных частиц в реакционную трубку из нержавеющей стали, имеющую внутренний диаметр 8 мм, и активировали в токе 50 мл/мин водорода при 300°C в течение 1 ч. Реакцию осуществляли в следующих условиях: температура реакции (Т) составляла 320°C, давление реакции (Р) составляло 4,0 МПа, молярное соотношение водорода и монооксида углерода в синтез-газе (H₂:CO) составляло 3:1, объемная часовая скорость подачи синтез-газа в стандартных условиях (GHSV) составляла 6000 ч⁻¹. После осуществления реакции в течение 500 ч продукт анализировали методом газовой хроматографии. Результаты реакции представлены в табл. 1.

Примеры 8-12.

Условия реакции и результаты реакции представлены в табл. 1. Другие процедуры являются такими же, как в примере 7.

Пример 13.

Катализатор А измельчали и просеивали, получая частицы с размерами в диапазоне от 0,4 до 0,8 мм. Загружали 2 г полученных частиц в реакционную трубку из нержавеющей стали, имеющую внутренний диаметр 8 мм, и активировали в токе 50 мл/мин водорода при 300°C в течение 1 ч. Реакцию осуществляли в следующих условиях: температура реакции (Т) составляла 320°C, давление реакции (Р) составляло 4,0 МПа, молярное соотношение водорода, монооксида углерода и диоксида углерода в синтез-газе (H₂:CO:CO₂) составляло 3:1:0,04 (таким образом, содержание CO₂ в синтез-газе составляло 1%), объемная часовая скорость подачи синтез-газа в стандартных условиях (GHSV) составляла 6000 ч⁻¹. После осуществления реакции в течение 500 ч продукт анализировали методом газовой хроматографии. Результаты реакции представлены в табл. 1.

Пример 14.

Катализатор А измельчали и просеивали, получая частицы с размерами в диапазоне от 0,4 до 0,8 мм. Загружали 2 г полученных частиц в реакционную трубку из нержавеющей стали, имеющую внутренний диаметр 8 мм, и активировали в токе 50 мл/мин водорода при 300°C в течение 1 ч. Реакцию осуществляли в следующих условиях: температура реакции (Т) составляла 320°C, давление реакции (Р) составляло 4,0 МПа, молярное соотношение водорода, монооксида углерода и диоксида углерода в синтез-газе (H₂:CO:CO₂) составляло 3:1:0,2 (таким образом, содержание CO₂ в синтез-газе составляло 4,8%), объемная часовая скорость подачи синтез-газа в стандартных условиях (GHSV) составляла 6000 ч⁻¹. После осуществления реакции в течение 500 ч продукт анализировали методом газовой хроматографии. Результаты реакции представлены в табл. 1.

Пример 15.

Катализатор А измельчали и просеивали, получая частицы с размерами в диапазоне от 0,4 до 0,8 мм. Загружали 2 г полученных частиц в реакционную трубку из нержавеющей стали, имеющую внутренний диаметр 8 мм, и активировали в токе 50 мл/мин водорода при 300°C в течение 1 ч. Реакцию осуществляли в следующих условиях: температура реакции (Т) составляла 320°C, давление реакции (Р) составляло 4,0 МПа, молярное соотношение водорода, монооксида углерода и диоксида углерода в синтез-газе (H₂:CO:CO₂) составляло 3:1:1 (таким образом, содержание CO₂ в синтез-газе составляло 20%), объемная часовая скорость подачи синтез-газа в стандартных условиях (GHSV) составляла 6000 ч⁻¹. После осуществления реакции в течение 500 ч продукт анализировали методом газовой хроматографии. Результаты реакции представлены в табл. 1.

Результаты каталитической реакции в примерах 7-15

Пример	Катализатор	Условия реакции	Коэффициент превращения CO (%)	Селективность по отношению к диметилловому эфиру (%)	Селективность по отношению к метанолу (%)	Селективность по отношению к углеводородам (%)	Селективность по отношению к CO ₂ (%)
7	A	T = 320°C; P = 4,0 МПа; GHSV = 6000 ч ⁻¹ ; H ₂ :CO = 3:1	18,2	87,6	12,3	0,1	31,4
8	B	T = 360°C; P = 6,0 МПа; GHSV = 10000 ч ⁻¹ ; H ₂ :CO = 5:1	25,7	90,3	9,5	0,2	28,7
9	C	T = 370°C; P = 2,0 МПа; GHSV = 3000 ч ⁻¹ ; H ₂ :CO = 6:1	28,9	88,5	11,2	0,3	29,0
10	D	T = 400°C; P = 8,0 МПа; GHSV = 15000 ч ⁻¹ ; H ₂ :CO = 2:1	17,5	82,4	17,2	0,4	35,7
11	E	T = 300°C; P = 0,5 МПа; GHSV = 1000 ч ⁻¹ ; H ₂ :CO = 9:1	16,8	80,6	19,3	0,1	22,9
12	F	T = 450°C;	2,1	82,4	17,3	0,3	20,0
		P = 10,0 МПа; GHSV = 20000 ч ⁻¹ ; H ₂ :CO = 1:9					
13	A	T = 320°C; P = 4,0 МПа; GHSV = 6000 ч ⁻¹ ; H ₂ :CO:CO ₂ = 3:1:0,04	17,2	86,5	13,4	0,1	23,1
14	A	T = 320°C; P = 4,0 МПа; GHSV = 6000 ч ⁻¹ ; H ₂ :CO:CO ₂ = 3:1:0,2	10,3	84,4	15,5	0,1	14,2
15	A	T = 320°C; P = 4,0 МПа; GHSV = 6000 ч ⁻¹ ; H ₂ :CO:CO ₂ = 3:1:1	8,8	83,5	16,4	0,1	3,2

Оценка эксплуатационных характеристик регенерированного катализатора

Пример 16.

Дезактивированный катализатор в примере 7 обрабатывали смесью, содержащей 2 об.% кислорода и 98 об.% азота, при 550°C в течение 10 ч, чтобы получить катализатор после одного цикла регенерации и катализировать реакцию в условиях реакции примера 7. Пять циклов регенерации были осуществлены таким же образом, и в качестве сравнения выбирали данные каталитической активности после осуществления реакции в течение 500 ч в каждом цикле. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты каталитической реакции в примере 16

Число циклов регенерации	Коэффициент превращения CO (%)	Селективность по отношению к диметилловому эфиру (%)	Селективность по отношению к метанолу (%)	Селективность по отношению к углеводородам (%)	Селективность по отношению к CO ₂ (%)	Продолжительность службы в расчете на цикл регенерации (ч)
1	17,9	88,6	11,3	0,1	31,0	8500
2	17,6	88,0	11,9	0,1	30,9	8700
3	17,7	87,3	12,6	0,1	30,0	8400
4	17,3	84,5	15,4	0,1	29,8	8500
5	16,9	83,8	16,1	0,1	29,7	8600

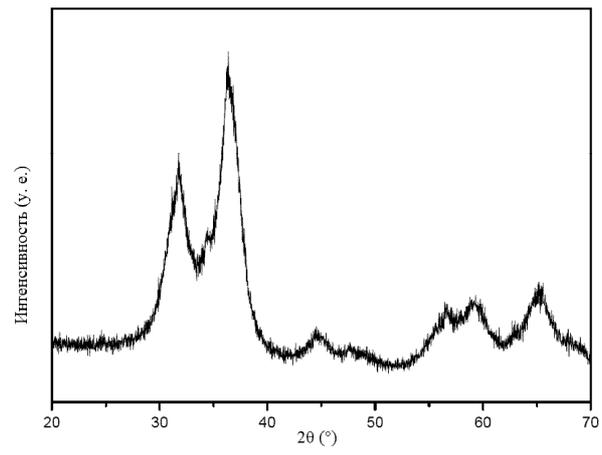
Выше представлены лишь несколько примеров настоящего изобретения, но это не предназначено

для ограничения настоящего изобретения каким-либо образом. Хотя настоящее изобретение раскрыто в относительно предпочтительных примерах, они не предназначены для ограничения настоящего изобретения. Без выхода за пределы технических решений настоящего изобретения с применением описанных выше технических решений специалисты в данной области техники могут производить некоторые вариации или модификации, все из которых представляют собой эквивалентные варианты осуществления настоящего изобретения и находятся в пределах объема технических решений настоящего изобретения.

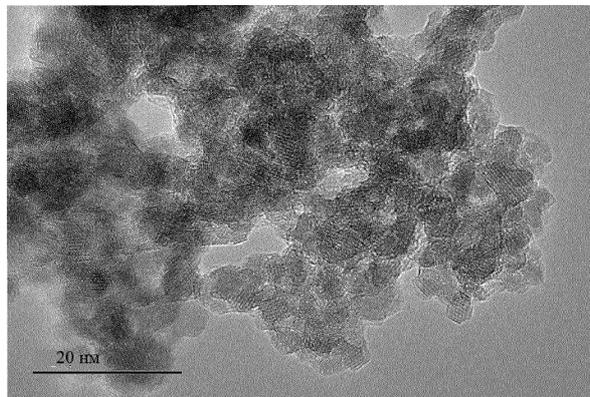
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ непосредственного получения диметилового эфира из синтез-газа, в котором:
 - а) синтез-газ пропускают через реакционную зону, содержащую катализатор, и вводят в реакцию в условиях, достаточных для превращения по меньшей мере части синтез-газа как исходного материала и получения продукта реакции, содержащего диметиловый эфир; и
 - б) диметиловый эфир выделяют из продукта реакции;причем единственный катализатор представляет собой двойной оксид цинка и алюминия, представляющий собой шпинель, и причем молярное соотношение Zn/Al в двойном оксиде цинка и алюминия, представляющем собой шпинель, составляет от 1:9 до 1:1.
2. Способ по п.1, в котором двойной оксид цинка и алюминия, представляющий собой шпинель, получают, осуществляя стадии, на которых соль цинка и соль алюминия переводят в смешанный водный раствор солей металлов; смешанный водный раствор солей металлов вводят в контакт с водным раствором осаждающего вещества таким образом, чтобы осуществить соосаждение ионов металлов из смешанного водного раствора солей металлов с последующим выдерживанием; полученный осадок промывают с последующим высушиванием, а затем прокаливают с получением двойного оксида цинка и алюминия, представляющего собой шпинель.
3. Способ по п.2, причем способ имеет по меньшей мере одну из следующих характеристик:
 - соль цинка и соль алюминия выбирают из хлорида, сульфата и нитрата;
 - осаждающее вещество выбирают из карбоната натрия, карбоната калия, карбоната аммония, бикарбоната натрия, бикарбоната калия, бикарбоната аммония, водного раствора аммиака, гидроксида натрия, гидроксида калия и их смесей;
 - соосаждение осуществляют при температуре в диапазоне от 20 до 95°C;
 - значение pH в течение соосаждения находится в диапазоне от 7,0 до 9,0;
 - продолжительность выдерживания составляет не менее 1 ч; и
 - прокаливание осуществляют при температуре в диапазоне от 450 до 800°C.
4. Способ по п.1, в котором по меньшей мере один дополнительный элемент, выбранный из хрома, циркония, меди, магния, индия, галлия и кремния, добавляют в двойной оксид цинка и алюминия, представляющий собой шпинель, посредством пропитывания и/или соосаждения, используя раствор соли по меньшей мере одного дополнительного элемента, и массовая доля по меньшей мере одного дополнительного элемента в двойном оксиде цинка и алюминия, представляющем собой шпинель, составляет менее чем или равняется 10%.
5. Способ по п.4, в котором соль по меньшей мере одного дополнительного элемента выбрана из хлорида, сульфата и нитрата.
6. Способ по п.1, в котором реакционная зона содержит один реактор с неподвижным слоем или множество реакторов с неподвижным слоем, соединенных последовательно и/или параллельно.
7. Способ по п.1, в котором использованы следующие условия реакции: температура реакции в диапазоне от 300 до 450°C, давление реакции в диапазоне от 0,5 до 10,0 МПа, молярное соотношение водорода и монооксида углерода в синтез-газе в диапазоне от 1:9 до 9:1 и объемная скорость подачи синтез-газа в стандартных условиях в диапазоне от 1000 до 20000 ч⁻¹.
8. Способ по п.7, в котором использованы следующие условия реакции: температура реакции в диапазоне от 310 до 360°C, давление реакции в диапазоне от 1,0 до 4,0 МПа, молярное соотношение водорода и монооксида углерода в синтез-газе в диапазоне от 3:1 до 6:1 и объемная скорость подачи синтез-газа в стандартных условиях в диапазоне от 3000 до 8000 ч⁻¹.
9. Способ по п.1, в котором синтез-газ содержит диоксид углерода, и молярная концентрация диоксида углерода в синтез-газе находится в диапазоне от 1,0 до 20,0%.

041593



Фиг. 1



Фиг. 2