



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е И З О Б Р Е Т Е Н И Я

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 925928

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 19.12.79 (21) 2857788/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.05.82. Бюллетень № 17

Дата опубликования описания 07.05.82

(51) М. Кл.³

C 07 C 43/04
C 07 C 41/09

(53) УДК 547.27.
.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

К.Г.Ионе, Г.Н.Носырева, Л.А.Вострикова, В.Е.Леонов,
А.П.Герич и В.А.Топчий

(71) Заявители

Ордена Трудового Красного Знамени институт катализа
Сибирского отделения АН СССР и Северодонецкий филиал
Государственного института азотной промышленности

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

1

Изобретение относится к способу получения диметилового эфира, который находит применение в органическом синтезе, а именно для получения диметилсульфата.

Известен способ получения диметилового эфира путем дегидратации метанола в паровой фазе над катализатором - синтетическим алюмосиликатом состава: 25-30% Al_2O_3 и 70-75% SiO_2 при 200-250°C и давлении 5-20 ат.

Реакцию ведут в трубчатом реакторе, обогреваемом теплоносителем, циркулирующим в межтрубном пространстве.

Конверсия метанола в диметиловый эфир 60% [1].

Недостатками способа являются необходимость использования давления, а также сравнительно невысокая степень конверсии.

Наиболее близким к предложенному способу является способ получения диметилового эфира путем дегидратации метанола на декатионированной форме

2

цеолитов (НУ и НХ) в качестве катализатора. Метанол подают на предварительно активированный при высокой температуре катализатор с объемной скоростью (1,8 ч⁻¹) и процесс ведут при 352-422°C.

Основными продуктами превращения являются диметиловый эфир и бутен-1 [2].

Недостатками этого способа являются невысокая конверсия и высокая температура, требуемая для достижения необходимой скорости реакции. В этих условиях катализатор быстро теряет свою активность. При проведении процесса при 170°C катализатор стабилен лишь 30-40 мин, а далее чернеет, теряет свою активность, что связано с образованием побочных продуктов, которые закоксовываются на катализаторе. В этих же условиях константа скорости реакции $9 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, степень превращения метанола в диметиловый эфир не выше 50% [3].

Цель изобретения - повышение степени конверсии процесса и упрощение процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения диметилового эфира путем дегидратации метанола в присутствии цеолитного катализатора при повышенной температуре, в качестве катализатора используют н-эрионит состава $(0,022-0,004) \text{ Na}_2\text{O} \cdot (0,34-0,16) \text{ K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,4 \text{ SiO}_2$ или н-морденит состава: $(0,066-0,015) \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (12,8-16,6) \text{ SiO}_2$ и процесс ведут при $140-220^\circ\text{C}$.

Диметиловый эфир получают следующим образом.

В стеклянный реактор емкостью $15-20 \text{ см}^3$ загружают гранулированный катализатор с размером зерна $0,2-0,5 \text{ мм}$ в количестве $0,3-0,4 \text{ г}$, катализатор активируют при 450°C в течение 2 ч , метанол подают на катализатор из сатуратора азотом с объемной скоростью $100-200 \text{ ч}^{-1}$. Процесс ведут в проточно-циркуляционной установке при $140-220^\circ\text{C}$. Константа скорости реакции на н-эрионите $30 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} - 70 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, степень превращения метанола $67-93\%$, селективность 100% ; на н-мордените константа скорости реакции $46 \cdot 10^{-3} - 57 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, степень превращения $65-86\%$, селективность по диметиловому эфиру 100% . Образование олефинов на н-эрионите и н-мордените наблюдается лишь при температуре выше 270°C . Степень превращения метанола существенно выше, а константа скорости реакции в $5-8$ раз выше, чем по известному способу. Катализатор н-эрионит не теряет активность в течение 300 ч работы (при объемной скорости подачи метанола 100 ч^{-1}); после чего степень превращения метанола при 170°C 80% , константа скорости реакции $60 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, способ обеспечивает высокую скорость реакции и селективность процесса по диметиловому эфиру, а также позволяет проводить процесс при более низкой температуре.

Пример 1 (сравнительный). В стеклянный реактор загружают $0,3 \text{ г}$ окиси алюминия (размер зерна катализатора $1-2 \text{ мм}$). Катализатор активируют при $300-350^\circ\text{C}$ в токе азота, при 170°C проводят реакцию дегидратации метанола. Метиловый спирт подают на катализатор из сатуратора

азотом с объемной скоростью (по исходному сырью) $W=100 \text{ ч}^{-1}$. Константа скорости реакции дегидратации метанола до диметилового эфира равна $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, степень превращения метанола в диметиловый эфир 40% , выход диметилового эфира 100% .

Пример 2 (сравнительный). В качестве катализатора применяют цеолит NaY (в исходной форме NY). В реактор загружают $0,3 \text{ г}$ цеолита катализатора с размером зерна $0,25-0,5 \text{ мм}$, активируют при 400°C . При 170°C подают метиловый спирт на катализатор из сатуратора азотом, реакцию проводят при этой же температуре. Константа скорости реакции превращения метанола в диметиловый эфир равна $3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, степень превращения метанола 29% , селективность диметилового эфира при этой температуре 100% .

Пример 3 (сравнительный). В качестве катализатора применяют NaX. Катализатор испытывают аналогично примеру 2. Константа скорости реакции превращения метанола в диметиловый эфир $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, степень превращения метанола в диметиловый эфир 20% , селективность по диметиловому эфиру при 170°C 100% .

Пример 4 (сравнительный). В качестве катализатора используют декатионированную форму цеолита NaY (NY) с химическим составом $0,11 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,1 \text{ SiO}_2$. В реактор загружают $0,3 \text{ г}$ катализатора фракции $0,2-0,5 \text{ мм}$, активируют в токе азота при 450°C в течение 2 ч , охлаждают до 170°C . Подают метиловый спирт из сатуратора с объемной скоростью $W 100 \text{ ч}^{-1}$. Константа скорости реакции $8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, степень превращения метанола в диметиловый эфир 45% . В процессе работы при 170°C и выше катализатор чернеет и теряет свою активность, что связано с выделением побочных продуктов превращения диметилового эфира (вторичная дегидратация, образование олефинов), закоксовывания олефинов на катализаторе. Время стабильной работы катализатора $30-40 \text{ мин}$.

Пример 5 (сравнительный). В качестве катализатора используют декатионированную форму цеолита NaY с химическим составом $0,08 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ SiO}_2$. Константа скорости реакции

равна $9 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹, степень превращения метанола в диметиловый эфир 50%, селективность по диметиловому эфиру 70%. Как и в примере 4, катализатор быстро теряет активность в процессе работы. Селективность 40-80%. Катализатор испытывают при 140 и 200°C.

П р и м е р 6 (сравнительный). В качестве катализатора применяют исходную форму цеолита эрионита с химическим составом $0,35\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,62\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,4\text{SiO}_2$. В стеклянный реактор загружают 0,3 г катализатора фракции 0,2-0,5 мм, активируют при 420°C в течение 2 ч в токе азота. На катализатор при 170°C подают метиловый спирт из сатуратора с объемной скоростью $W=100$ ч⁻¹, ведут реакцию дегидратации при этой же температуре. Константа скорости реакции $8 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Степень превращения метанола 40%, селективность при данной температуре по диметиловому эфиру 100%.

П р и м е р 7 (сравнительный). В качестве катализатора используют исходную форму цеолита морденита с химическим составом $0,93\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot 12,8\text{SiO}_2$. 0,4 г катализатора загружают в реактор, фракции 0,2-0,5 мм активируют при 420°C в течение 2 ч, реакцию дегидратации метанола проводят при 170°C, метиловый спирт подают на катализатор азотом из сатуратора с объемной скоростью $W=100$ ч⁻¹. Реакцию ведут в течение 2-3 ч. Константа скорости реакции $4,5 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, степень превращения спирта 38%, с селективностью по диметиловому эфиру 100%.

В примерах 8-11 описан предлагаемый способ.

П р и м е р 8. В качестве катализатора используют н-эрионит с химическим составом $0,022\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,34\text{K}_2\text{O} \cdot x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,4\text{SiO}_2$. В реактор загружают 0,3 г катализатора фракции 0,2-0,5 мм, активируют при 450°C в токе азота в течение 2 ч, затем снижают температуру до 170°C и на катализатор подают метанол из сатуратора с объемной скоростью $W=100$ ч⁻¹. При 170°C проводят реакцию дегидратации спирта в течение

2-3 ч. Константа скорости реакции превращения в диметиловый эфир $30 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, степень превращения 70%, селективность 100%.

П р и м е р 9. В качестве катализатора используют н-эрионит с химическим составом $0,004\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,16\text{K}_2\text{O} \cdot x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,4\text{SiO}_2$. 0,3 г катализатора загружают в реактор фракции 0,2-0,5 мм, активируют при 450°C в течение 2 ч, затем температуру снижают до 140°C, при этой температуре подают метиловый спирт из сатуратора азотом с объемной скоростью по метанолу $W=200$ ч⁻¹, реакцию ведут 3 ч. Константа скорости реакции равна $45 \cdot 10^{-3}$ ч⁻¹. Степень превращения метанола в диметиловый эфир 67%, селективность по диметиловому эфиру 100%. Этот же катализатор испытывают при 170, 200 и 220°C.

Опыты проводят аналогично примеру 8.

П р и м е р 10. В качестве катализатора испытывают н-морденит с химическим составом $0,015\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot 12,8\text{SiO}_2$. 0,3 г катализатора загружают в реактор, активируют в токе азота при 450°C в течение 2 ч, опыт проводят при 170°C в условиях примера 8. Константа скорости реакции равна $4 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, степень превращения 80%, селективность по диметиловому эфиру 100%. Этот же катализатор испытывают при 140, 200 и 220°C.

П р и м е р 11. В качестве катализатора используют н-морденит с химическим составом $0,066\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot 16,6\text{SiO}_2$. 0,3 г катализатора фракции 0,3-0,5 мм загружают в реактор, активируют при 450°C в течение 2 ч, затем температуру снижают до 170°C, при этой температуре подают метиловый спирт из сатуратора азотом, с объемной скоростью $W=100$ ч⁻¹. Константа скорости реакции равна $46 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, степень превращения метанола в диметиловый эфир 70%. Этот катализатор испытывают при 140, 200 и 220°C.

В таблице приведена каталитическая активность катализаторов в реакции превращения метанола в диметиловый эфир.

При- мер	Катализатор	Химический состав				Температура реакции, °С					
		SiO ₂		Na, K		170		200		220	
		вес. %	вес. %	* K · 10 ³	α, %	K · 10 ³	α, %	K · 10 ³	α, %	K · 10 ³	α, %
1	γ-Al ₂ O ₃ (1)	-	-	-	-	2,3	40	12	60	30	70
2	NaY (3)	5,0	7,8	-	-	3,0	29	-	-	-	7
3	NaX (3)	3,5	6,8	-	-	2,0	20	-	-	-	-
4	HY (10) 0,11Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·5,1SiO ₂	5,1	0,93	-	-	2,8	19	8,0	45	22,4	-
5	HY (10) 0,08Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4,8SiO ₂	4,8	0,6	-	-	2,25	23	9,0	50	2,2	-
6	KNa-Эрионит 0,35Na ₂ O·0,62K ₂ O· *Al ₂ O ₃ ·6,4SiO ₂	6,4	2,5	7,6	2	-	8,0	40	-	-	925928
7	Na-Морденит 0,93Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · *12,8SiO ₂	12,8	4,55	-	-	-	4,5	38	-	-	-
8	н-Эрионит II 0,02Na ₂ O 0,34K ₂ O·Al ₂ O ₃ · *6,4SiO ₂	6,4	0,16	4,1	-	-	30	70	-	-	-
9	н-Эрионит III 0,004Na ₂ O· *0,16K ₂ O·Al ₂ O ₃ · *6,4SiO ₂	6,4	0,03	1,9	45	67	66	90	70	70	93
10	н-Морденит 0,015Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · *12,8SiO ₂	12,8	0,09	-	39	72	47	80	57	58	85
11	н-Морденит 0,066Na ₂ O·Al ₂ O ₃ · *16,6SiO ₂	16,6	0,24	-	35	65	46	65-70	53	50-63	80-85

K - константа скорости реакции
 ** α - степень превращения метанола

Формула изобретения

Способ получения диметилового эфира дегидратацией метанола в присутствии цеолитного катализатора при повышенной температуре, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса и повышения степени конверсии, в качестве катализатора используют н-эрионит состава: $(0,022-0,004)_{10} Na_2O \cdot (0,34-0,16) K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6,4 SiO_2$ или н-морденит состава: $(0,066-0,015) Na_2O \cdot x Al_2O_3 \cdot (12,8-16,6) SiO_2$ и процесс ведут при 140-220°C.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство НРБ № 24582, кл. С 07 С 41/10, опублик. 1978.

2. Топчиева К.В. Дегидратация метилового спирта на щелочных формах цеолитов X и Y. "Вестник МГУ", 1972, № 6, с.628 (прототип).

3. Salvador Pedro. Surface reactivity of reolition type Na-Y, Na-X with methanol. J.Chem.Soc., 73, № 8, ч.1, 1977, p.1153-1168.

Составитель В.Горленко

Редактор Н.Киштулинец Техред Т. Маточка

Корректор Н.Швыдкая

Заказ 2878/5

Тираж 448

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4