

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201620

(22) 06.01.2022

(46) Бюл. 182, 2022

(71)(73) Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими (TJ)

(72) Иброхимзода Д.Э. (TJ); Илолов А.М. (TJ); Саидрахмонзода С.С. (TJ); Махмудова Т.М. (TJ); Махмудов А.Ш. (TJ); Иброгимов И.Э. (TJ); Насрединова П.М. (TJ); Зайниддинов Т.Н. (TJ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО
ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

(57) Предлагаемое изобретение относится к области нефтехимии, углехимии для переработки синтез-газа полученного газификацией угля, биомассы, отходов пищевой промышленности. В частности, прямая конверсия синтез-газа в диметиловый эфир с использованием мелкодисперсного катализатора в реакторе с мешалкой.

Способ включает ввод синтез-газа в реакционную среду где катализатор находится во «взвешенном» состоянии за счет создания суспензии, состоя-

2

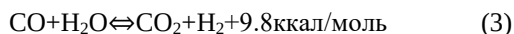
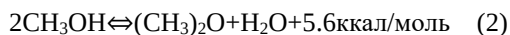
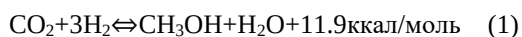
щей из катализатора с размером частиц 40-80 мк и жидкой полимерной фазы, которая во время реакции перемешивается, создавая единую активную фазу по всему объему реактора. Проведение процесса прямой конверсии осуществляется при повышенной температуре 250-270°C и умеренных давлениях 3-9 МПа. Охлаждение и разделение полученной газовой и жидкой фракций происходит в сепараторе и холодильнике расположенных последовательно. Мелкодисперсный катализатор состоит из двух составов: 1- CuO - 10%, ZnO - 5%, SiO₂ - 85%; 2- Al₂O₃ - 2%, SiO₂ - 98% где 1 - выполняет конверсию синтез-газа в метанол, 2 - дегидратацию метанола с получением ДМЭ, соотношение катализаторов варьировались в следующих соотношениях 50:50 40:60 30:70 25:65 25:75 для получения оптимального выхода целевого соединения.

Изобретение относится к области нефтехимии, углехимии для переработки синтез-газа полученного газификацией угля, биомассы, отходов пищевой промышленности. В частности, прямая конверсия синтез-газа в диметиловый эфир (ДМЭ) с использованием мелкодисперсного катализатора в реакторе с мешалкой. Прямая конверсия исключает стадию получения метанола и превращение его на отдельном реакторе в ДМЭ, что делает данный способ более привлекательным с технологической и экономической точек зрения.

Последнее десятилетие ДМЭ применяют не только в качестве топлива, но и сырья для получения углеводородов бензинового, олефинового и диенового рядов. В связи с чем получение ДМЭ из нефтегазового и альтернативного сырья – уголь, биомасса, представляет большой интерес в качестве стратегического компонента в промышленности стран имеющие достаточные запасы вышеперечисленного сырья.

Технология прямой конверсии синтез-газа в ДМЭ является привлекательной с точки зрения минимизации капитальных затрат за счет обхода стадии получения метанола, выделения его.

Оптимальным соотношением водород/оксид углерода при конверсии синтез-газа в ДМЭ является значение близкое 1,0, что в основном получается газификацией угля и протекает по следующим реакциям [Хаджиев С. Н., Магомедова М. В., Костюкович Ю. Ю. RU 2528409. Способ получения диметилового эфира методом одностадийного синтеза и его выделения]:



В Республике Таджикистан синтез-газ получают в основном методом паровой газификации каменного угля, что делает процесс конверсии угля через синтез-газ в ДМЭ интересным и актуальным с точки зрения имеющейся сырьевой базы.

Известен способ получения ДМЭ из синтез-газа патент DE 4222655 с модулем 1,3 и осуществляется при температуре 200-350°C, давлении 1,0-10,0 МПа и кратности циркуляции 1,0-5,0 на бифункциональном катализаторе, содержащем в своем составе компоненты синтеза метанола и его дегидратации.

Недостатком данного способа является сложное выделение ДМЭ в хвостовой части от метанола, что подразумевает установку каскада сепараторов в связи с чем увеличатся на капитальные затраты.

Наиболее близким аналогом является способ, описанный в патенте RU 2528409 прямой конверсии диметилового эфира в реакторе адиабатического типа при повышенной температуре и давлении в присутствии бифункционального катализатора. Где синтез-газ перемешивают с газами рецикла и метанолом полученные на первой ступени реактора, данную

смесь нагревают до 255-265° С и подают на первую ступень реактора. Другую часть смеси охлаждают и подают на последующие части реактора в виде квенчей где температура составляет 240-250°С. Полученная смесь после реактора направляется на абсорбцию диметилового эфира.

Недостатком данного способа является усложненная загрузка катализатора в многоступенчатый слой в реактор (в три сектора) и дополнительное смешивание рабочих потоков за счет использования метода квенчинга (холодная струя), что усложняет вывод процесса в оптимальный режим.

Целью настоящего изобретения является разработка прямого способа получения диметилового эфира из синтез-газа, полученного газификацией угля, с использованием впервые реактора с мешалкой загруженного мелкодисперсными катализаторами Cu-Zn-SiO₂ и Al-SiO₂ соотношение которых составляло 25:75 внесенные в инертную полимерную жидкость (промышленную), где основные показатели процесса: конверсия, селективность, производительность должны быть идентичными с разработанными технологиями, что даст возможность использования новой технологии (установки) в качестве альтернативной в указанном процессе.

Решением вышеуказанной задачи является то, что в способе получения диметилового эфира при повышенной температуре и умеренном диапазоне давлений в качестве катализаторов используется каталитическая система синтезированная золь-гель методом, где на наноуровне в кремниевую сетку равномерно вшиты оксиды Cu, Zn, Al металлов. Катализаторы Cu-Zn-SiO₂ и Al-SiO₂ в виде мелкодисперсного порошка (40-80 мк) вводятся инертную полимерную жидкость (в процентном соотношении 1:10), которая перемешивается в течение 30 мин, после полученную массу заливают в реактор с мешалкой. Реакцию проводят при температуре 250-270°C и давлении 1-10 Мпа. Процесс по получению диметилового эфира из синтез-газа заключается в использовании реактора с мешалкой с загруженным мелкодисперсным катализатором (40-80 мк) в полимерную смесь. Для создания единого активного объема смесь перемешивалась магнитной мешалкой. Полученные продукты метанол, вода, ДМЭ сепарируются и конденсируются в холодильнике, затем анализируются.

Принципиальная схема процесса для использования в качестве аппаратного оформления реактора с мешалкой с использованием мелкодисперсного катализатора представлена на фигуре 1.

Схема получения ДМЭ работает следующим образом:

Синтез-газ подается через вентиль (1) с помощью компрессорного насоса компримированного до заданного давления 3-9 МПа в реактор (9), который обогревается печью (8) до 250-270°C, «взвешенный» катализатор (2) перемешивается за счет магнитной мешалки (3), полученные продукты, такие как метанол и H₂O конденсируются в холодильнике (6), а целевой продукт ДМЭ в холодильнике (7).

Реактор синтеза ДМЭ представляет собой автоклав с магнитной мешалкой, в который загружено

два вида мелкодисперсных катализатора (2) с размером частиц 40-80 мк: 1- CuO-10%, ZnO -5%, SiO₂ – 85%; 2- Al₂O₃,-2%, SiO₂ – 98%; где 1 - выполняет конверсию синтез-газа в метанол, 2 - дегидратацию метанола с получением ДМЭ.

После выдерживания в течение 10-х часов процесса в оптимальных условиях затем и охлаждения реактора (9) полученные продукты большая часть метанола и воду в холодильнике (6) сливают, а диметиловый эфир заполняют в баллоны для дальнейшей очистки от метанольной примеси.

Технический результат от использования предлагаемого изобретения заключается:

1) в упрощении процесса загрузки катализатора (единая загрузка) по сравнению с прототипом где загрузка происходит в три слоя по отдельности

2) в увеличении производительности за счет использования мелкодисперсного катализатора в виде взвешенных частиц и увеличении скорости подачи сырья

3) в увеличении времени реакционного цикла за счет использования полимерной жидкости

Таким образом, изобретение позволяет расширить технологию производства диметилового из синтез-газа, который в свою очередь можно получать не только из нефтяного сырья, но угля, биомассы и отходов пищевой промышленности. И использовать полученный диметиловый эфир для синтеза известными способами из него таких ценных продуктов как бензины, олефины, ароматические углеводороды и диены.

Пример 1. Синтез-газ с модулем (соотношение водород/оксид углерода) равным 1,0 загружен в реактор при температурном профиле 250-270°C где состав катализаторов, % масс: 1- CuO-10, ZnO -5, SiO₂ - 85; 2- Al₂O₃,-2, SiO₂ - 98 при соотношении 50:50 и объема загрузки относительно инертной жидкости 1:10. Давлении 3 МПа. Время выдерживания реакции 2 ч. Конверсия 50, селективность 30

Пример 2. Синтез-газ с модулем (соотношение водород/оксид углерода) равным 1,0 загружен в реактор при температурном профиле 250-270°C где состав катализаторов, % масс: 1- CuO-10, ZnO -5, SiO₂ - 85; 2- Al₂O₃,-2, SiO₂ - 98 при соотношении 40:60 и объема загрузки относительно инертной жидкости 1:10. Давлении 3 МПа. Время выдерживания реакции 2 ч. Конверсия 50, селективность 35

Пример 3. Синтез-газ с модулем (соотношение водород/оксид углерода) равным 1,0 загружен в реактор при температурном профиле 250-270°C где состав катализаторов, % масс: 1- CuO-10, ZnO -5, SiO₂ - 85; 2- Al₂O₃,-2, SiO₂ - 98 при соотношении 30:70 и объема загрузки относительно инертной жидкости 1:10. Давлении 3 МПа. Время выдерживания реакции 2 ч. Конверсия 50, селективность 37

Пример 4. Синтез-газ с модулем (соотношение водород/оксид углерода) равным 1,0 загружен в реактор при температурном профиле 250-270°C где состав катализаторов, % масс: 1- CuO-10, ZnO -5, SiO₂ - 85; 2- Al₂O₃,-2, SiO₂ - 98 при соотношении 25:65 и объема загрузки относительно инертной жидкости 1:10. Давление 3 МПа. Время выдерживания реакции 2 ч. Конверсия 50, селективность 37

Пример 5. Синтез-газ с модулем (соотношение водород/оксид углерода) равным 1,0 загружен в реактор при температурном профиле 250-270°C где состав катализаторов, % масс: 1- CuO-10, ZnO -5, SiO₂ - 85; 2- Al₂O₃,-2, SiO₂ -98 при соотношении 25:75 и объема загрузки относительно инертной жидкости 1:10. Давлении 3 МПа. Время выдерживания реакции 2 ч. Конверсия 55, селективность 42

Пример 6. Синтез-газ с модулем (соотношение водород/оксид углерода) равным 1,0 катализаторов, % масс: 1- CuO-10, ZnO -5, SiO₂ - 85; 2- Al₂O₃,-2, SiO₂ -98 при соотношении 25:75 и объема загрузки относительно инертной жидкости 1:10. Давлении 5 МПа. Время выдерживания реакции 2 ч. Конверсия 60, селективность 42

Пример 7. Синтез-газ с модулем (соотношение водород/оксид углерода) равным 1,0 загружен в реактор при температурном профиле 250-270°C где состав катализаторов, % масс: 1- CuO-10, ZnO -5, SiO₂ - 85; 2- Al₂O₃,-2, SiO₂ -98 при соотношении 25:75 и объема загрузки относительно инертной жидкости 1:10. Давлении 7 МПа. Время выдерживания реакции 2 ч. Конверсия 60, селективность 50.

Пример 8. Синтез-газ с модулем (соотношение водород/оксид углерода) равным 1,0 загружен в реактор при температурном профиле 250-270°C где состав катализаторов, % масс: 1- CuO-10, ZnO -5, SiO₂ - 85; 2- Al₂O₃,-2, SiO₂ -98 при соотношении 50:50 и объема загрузки относительно инертной жидкости 1:10. Давлении 9 МПа. Время выдерживания реакции 2 ч. Конверсия 60, селективность 70

Пример 9. Синтез-газ с модулем (соотношение водород/оксид углерода) равным 1,2 загружен в реактор при температурном профиле 250-270°C где состав катализаторов, % масс: 1- CuO-10, ZnO -5, SiO₂ - 85; 2- Al₂O₃,-2, SiO₂ -98 при соотношении 50:50 и объема загрузки относительно инертной жидкости 1:10. Давлении 9 МПа. Время выдерживания реакции 2 ч. Конверсия 60, селективность 65

Пример 10. Синтез-газ с модулем (соотношение водород/оксид углерода) равным 1,5 загружен в реактор при температурном профиле 250-270°C где состав катализаторов, % масс: 1- CuO-10, ZnO -5, SiO₂ - 85; 2- Al₂O₃,-2, SiO₂ -98 при соотношении 50:50 и объема загрузки относительно инертной жидкости 1:10. Давлении 9 МПа. Время выдерживания реакции 2 ч. Конверсия 60, селективность 60

Формула изобретения

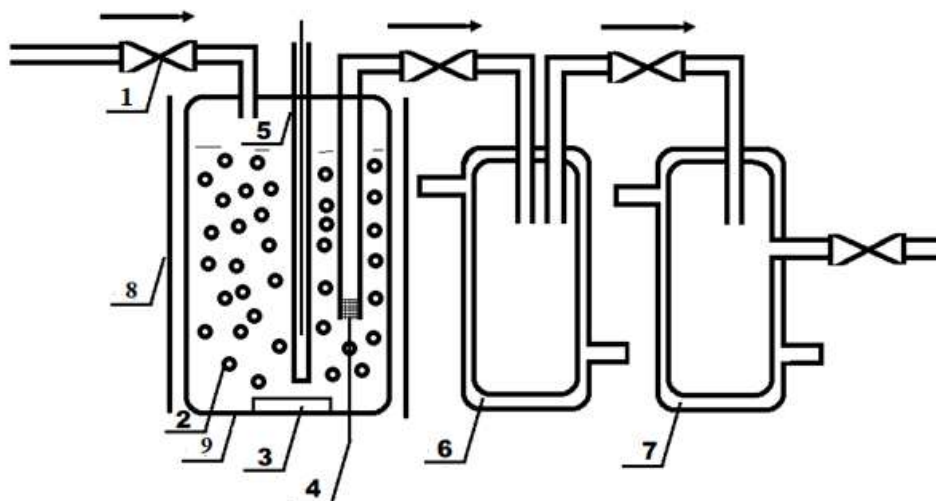
1. Способ получения диметилового эфира из синтез-газа, включающий подачу синтез-газа, проведение реакции в реакторе при определенном температурном режиме и давлении в присутствии катализаторов, охлаждение и разделение полученной газовой и жидкой фракций с выделением диметилового эфира, *отличающийся тем, что* реакцию проводят в блочном реакторе (реактор с мешалкой) при температуре 250-270°C и умеренном давлении 3-9 МПа в присутствии двух видов мелкодисперсных катализаторов, которые перемешивая распределяют по всему объему реактора, один из которых синтезируют метанол, а второй его дегидратирует, причем процесс

синтеза проводят в инертной среде (промышленная полимерная жидкость), а процесс охлаждения осуществляют в двух последовательных холодильниках.

2. Способ по п.1, *отличающийся тем, что* в качестве инертной среды используют силиконоую жидкость в соотношении катализатор:инертная жидкость 1:10.

3. Способ по п.1, *отличающийся тем, что* в качестве одного вида мелкодисперсного катализатора используют медно-цинково-кремниевый катализатор, а в качестве другого вида - мелкодисперсный алюминиево-кремниевый катализатор.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА



Фигура 1.

Компьютерный набор: Нигораи А.

Заказ	Тираж	Подписное
Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а		