

---

**СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО**

---

УДК 541.128

**Каталитический одностадийный процесс  
получения диметилового эфира из синтез-газа**

Н. И. КОСОВА, Л. Н. КУРИНА

*Томский государственный университет,  
проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)**E-mail: kosova@mail.tsu.ru*

(Поступила 23.06.10; после доработки 25.03.11)

**Аннотация**

Исследован процесс получения диметилового эфира из синтез-газа на двухслойном катализаторе. Определена оптимальная послойная загрузка двух каталитических систем метанольного катализатора Katalco-58 и его дегидратации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что с увеличением температуры и времени контакта возрастают конверсия СО и выход диметилового эфира, а их максимальные значения достигаются при давлении 3 МПа. Найдены оптимальные условия протекания процесса:  $T = 280\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 3\text{ МПа}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ , время контакта 6 с.

**Ключевые слова:** синтез-газ,  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатор, диметиловый эфир**ВВЕДЕНИЕ**

Истощение нефтяных запасов и открытие новых газовых месторождений определяют растущий интерес к химической переработке газа, разведанные запасы которого в России на 2007 год составляли 58 трлн  $\text{м}^3$  [1]. Природный газ рассматривается в качестве энергоносителя и исходного сырья для химической промышленности. Наиболее развит процесс переработки его в метанол, получивший широкое применение в промышленности. С недавнего времени метанол стали перерабатывать в диметиловый эфир (ДМЭ).

Использование ДМЭ в качестве добавки к моторному топливу позволяет улучшить качество выхлопа дизельных двигателей и уменьшить выброс вредных компонентов. Благодаря высокому цетановому числу (55–60), превышающему аналогичный показатель для

дизельного топлива, и низкой температуре кипения ( $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ) ДМЭ [2], его использование способствует ускорению процессов смесеобразования и сгорания, сокращению периода задержки воспламенения, обеспечивает хороший пуск дизельных двигателей при низких температурах окружающей среды. Высокое содержание кислорода в ДМЭ (35 %) обеспечивает бездымное сгорание топлива без образования твердых частиц. Кроме того, ДМЭ используется в качестве полупродукта, который легко превращается в бензин с улучшенными экологическими характеристиками и минимальным содержанием нежелательных примесей [3].

В настоящее время ДМЭ в России получают путем дегидратации метанола, хотя промышленные установки одностадийного получения ДМЭ из синтез-газа уже реализованы в Японии, Китае, Дании. В связи с этим разработка в России технологии одностадийного

ТАБЛИЦА 1

Характеристика исходных катализаторов R-1 и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Катализатор	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Радиус пор, $\text{Å}$	Кислотность, моль аммиака/ $\text{г}_{\text{кат}}$
R-1	110	0.3	81	0.064
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	250	0.7	77	0.254

получения ДМЭ и катализаторов процесса имеет актуальное значение.

В данной работе изучен одностадийный процесс синтеза ДМЭ из синтез-газа на смеси катализаторов синтеза метанола и его дегидратации в проточном каталитическом реакторе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован промышленный катализатор Katalco-58 (фирма Johnson Matthey Catalysts) состава  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (далее обозначен как R-1) для синтеза метанола и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ИК СО РАН, Новосибирск) в качестве катализатора дегидратации метанола.

Пористая структура и удельная поверхность образцов определены методом БЭТ с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II (3020). Распределение кислотных центров получено десорбцией аммиака (табл. 1).

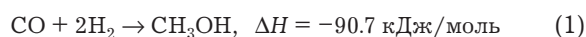
Перед испытаниями образцы измельчали и отбирали фракцию 1–0.5 мм для загрузки в реактор. Общий объем загрузки составлял  $5 \text{ см}^3$ . Перед экспериментом катализатор вос-

становливали в смеси водорода с азотом (10 об. %  $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ) при  $300^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Процедура восстановления выбрана исходя из результатов температурно-программированного восстановления (ТПВ), полученных на хемосорбционном анализаторе Chemisorb 2750. Согласно данным ТПВ, пики восстановления соответствуют температурному диапазону  $150$ – $300^\circ\text{C}$  (рис. 1).

Каталитические исследования проведены с использованием каталитической установки, позволяющей реализовать процесс при повышенных давлениях. Водород и монооксид углерода, чистоту которых проверяли хроматографическим методом, подавали из газовых баллонов. Исходящая после катализа из реактора смесь образовавшихся продуктов проходила через систему охлаждения. Продукты анализировали на газовом хроматографе “Кристалл 5000.2”. Идентификацию  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  проводили на колонке, заполненной сорбентом Activated charcoal; идентификацию воды, диметилового эфира и метанола – на Porapak N (детектор по теплопроводности) и капиллярной колонке (пламенно-ионизационный детектор). Газ-носитель – аргон и гелий.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

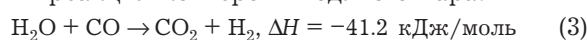
Синтез ДМЭ из смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$  включает следующие основные экзотермические реакции: синтез метанола:



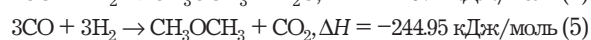
дегидратация метанола:



реакция конверсии водяного пара:



прямой синтез ДМЭ из синтез-газа:



Как правило, ДМЭ получают из синтез-газа состава  $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$  (см. уравнение (5)). Тем не менее в условиях процесса  $\text{H}_2\text{O}$  всту-

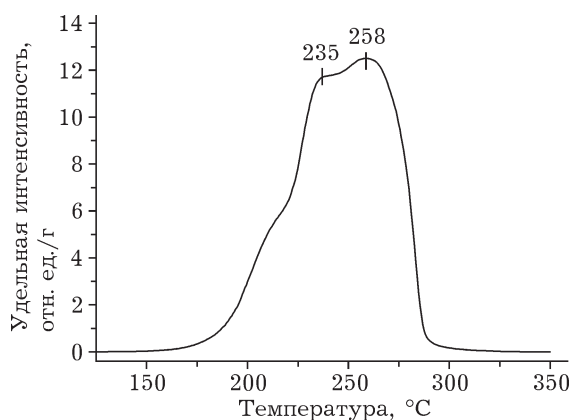


Рис. 1. ТПВ-спектр исходного катализатора R-1, восстановленного в смеси водорода с азотом (10 об. %  $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ) при  $300^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

ТАБЛИЦА 2

Влияние способа загрузки катализаторов на степень конверсии СО и выход ДМЭ  
( $P = 3$  МПа,  $T = 280$  °С,  $H_2/CO = 2$ ,  $\tau_{\text{конт}} = 6$  с)

Параметры	Способ загрузки катализаторов*		
	1 : 1	2 : 3	2 : 1 : 2
Степень конверсии СО, %	33	44	56
Выход ДМЭ, %	12	10	17
Объемная доля СО <sub>2</sub> , %	7	5	10
Объемная доля СН <sub>4</sub> , %	0.06	0.05	<0.05

\* 1 : 1 – первый слой R-1 (2.5 см<sup>3</sup>), второй –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2.5 см<sup>3</sup>); 2 : 3 – первый слой R-1 (2 см<sup>3</sup>), второй –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 см<sup>3</sup>); 2 : 1 : 2 – первый слой R-1 (2 см<sup>3</sup>), второй – R-1 +  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 см<sup>3</sup>), третий –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 см<sup>3</sup>).

пает во взаимодействие с СО, и в результате паровой конверсии оксида углерода образуются водород и диоксид углерода (см. уравнение (3)). Следовательно, с учетом реакции паровой конверсии СО для достижения максимального значения степени конверсии СО молярное отношение  $H_2/CO$  должно быть равно 2 [4].

Эксперимент проводили при данном соотношении водорода и оксида углерода (II). Смесь поступала последовательно через слой медьсодержащего катализатора R-1 для получения метанола и далее через  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для его дегидратации. Каталитические исследования не проводили при температуре выше 300 °С, так как Cu-Zn-содержащий катализатор для получения метанола является низкотемпературным.

#### Влияние способа загрузки катализаторов

Для полноты реагирования исходной смеси с поверхностью катализаторов исследовались разные способы загрузки катализатора (табл. 2), в результате чего был определен оптимальный вариант (2 : 1 : 2): первый слой – медьсодержащий катализатор для получения метанола; второй слой – смесь метанольного катализатора и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для его дегидратации и превращения непрореагировавших СО и H<sub>2</sub>; третий слой – оксид алюминия для дегидратации метанола в ДМЭ.

При таком способе загрузки катализаторов степень конверсии СО достигает 56 %, выход ДМЭ при однократном проходе смеси СО и H<sub>2</sub> через реактор составляет 17 %. В дальнейшем использовался именно этот спо-

соб загрузки катализаторов. Основной вклад в образование диоксида углерода вносит реакция конверсии водяного пара (см. уравнение (3)). Авторами [5] показано, что источниками образования СО<sub>2</sub> служат линейные метоксигруппы, превращающиеся в формиатный и альдегидоподобный поверхностные комплексы. Это согласуется с полученными нами данными. В случае способа загрузки 1 : 1 концентрация СО<sub>2</sub> составляет 7 об. %, выход ДМЭ – 12 %. С увеличением доли кислотного катализатора  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрация СО<sub>2</sub> достигает минимального значения 5 об. % при выходе ДМЭ, равном 10 %. Это можно объяснить тем, что СО<sub>2</sub> как побочный продукт непосредственно участвует в процессе синтеза ДМЭ [6], поэтому с увеличением содержания СО<sub>2</sub> в газовой фазе возрастает выход ДМЭ.

Метан может образоваться при гидрировании С, СО и СО<sub>2</sub> по реакциям [7]



Из данных табл. 2 видно, что с увеличением содержания СО<sub>2</sub> концентрация метана снижается. Возможно, это связано с тем, что наличие паров воды и СО<sub>2</sub> подавляет реакцию (8), поэтому ее можно не учитывать.

#### Влияние давления

Влияние давления на каталитическую активность систем при определенной температуре и заданной скорости смеси показано на рис. 2. Видно, что значения степени конверсии СО и выхода ДМЭ достигают максимума при 3 МПа.

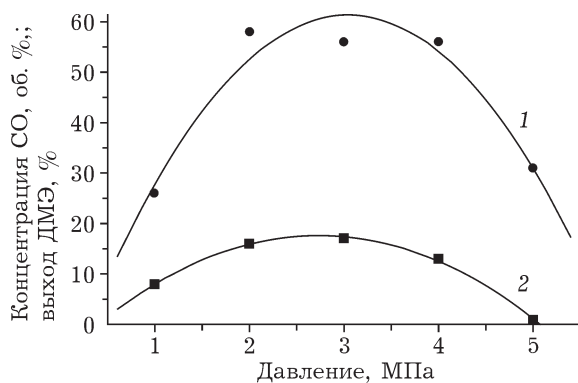


Рис. 2. Влияние давления на степень конверсии СО (1) и выход ДМЭ (2) при способе загрузки катализатора 2 : 1 : 2 ( $P = 3$  МПа,  $T = 280$  °С,  $H_2/CO = 2$ ,  $\tau_{\text{конт}} = 6$  с).

Реакция получения ДМЭ из синтез-газа протекает с выделением тепла и уменьшением числа молей, поэтому процесс будет эффективным при более низких температурах и высоких давлениях. Вероятно, по этой причине степень конверсии СО и выход ДМЭ уменьшаются с ростом давления при температуре 280 °С.

#### Влияние температуры

На рис. 3 показано влияние температуры на выход ДМЭ и степень конверсии СО. Видно, что при низкой температуре (200–220 °С) конверсия СО и выход ДМЭ очень малы. При дальнейшем увеличении температуры обе величины растут и достигают значений 58 и 18 %

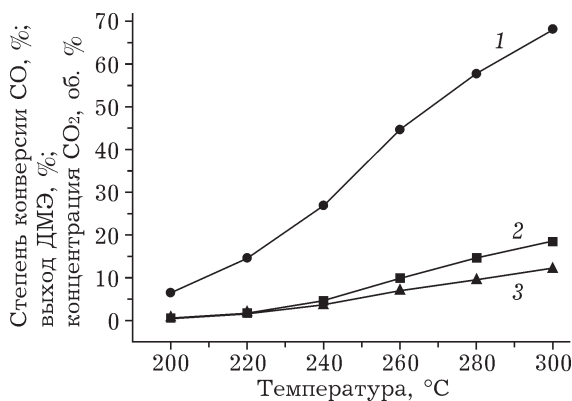


Рис. 3. Влияние температуры на степень конверсии СО и выход ДМЭ при способе загрузки катализатора 2 : 1 : 2 (усл. процесса см. рис. 2): 1 – конверсия СО, %; 2 – выход ДМЭ, %; 3 – концентрация СО<sub>2</sub>, об. %.

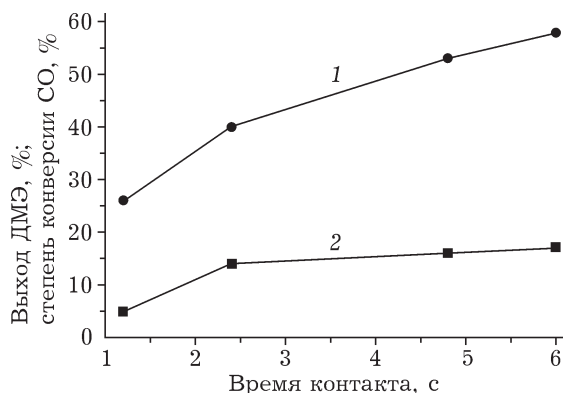


Рис. 4. Влияние времени контакта на показатели процесса (условия процесса см. рис. 2): 1 – конверсия СО, %; 2 – выход ДМЭ, %.

соответственно. Возможно, это связано с преобладанием реакции гидрокрекинга при повышенных температурах, на что указывает увеличение образования побочного продукта СО<sub>2</sub>.

#### Влияние времени контакта

На рис. 4 показано влияние продолжительности контакта на степень конверсии СО и выход ДМЭ при загрузке катализаторов R-1 и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в соотношении 2 : 1 : 2. С увеличением времени контакта выход ДМЭ возрастает и составляет 16 % при степени конверсии СО, равной 53 %. При  $\tau_{\text{конт}} = 6$  с степень конверсии СО достигает 58 %, а выход ДМЭ – 17 %.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован процесс получения ДМЭ из СО и  $H_2$  на двухслойном катализаторе в одном реакторе. Определена оптимальная послойная загрузка двух каталитических систем: слой метанольного катализатора, слой механической смеси метанольного катализатора и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , слой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При однократном прохождении синтез-газа при такой загрузке через реактор при температуре 280 °С, давлении 3 МПа,  $H_2/CO = 2$  и времени контакта 6 с степень конверсии СО составляет 58 %, выход ДМЭ – 17 %. Показано, что с увеличением температуры и времени контакта конверсия СО и выход ДМЭ увеличиваются.

Работа поддержана ГК ФЦП № 02.523.12.3023.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Попова Н. М., Досумова К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. Алматы: Ылым, 2007. 208 с.
- 2 Arcoumanis C., Bae S., Crookes R., Kinoshita E. // *Fuel*. 2008. Vol. 87, Issue 7. P. 1014–1030.
- 3 Колесниченко Н. В., Китаев Л. Е., Букина З. М., Маркова Н. А., Ющенко В. В., Яшина О. В., Лин Г. И., Розовский А. Я. // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48, № 6. С. 846–850.
- 4 Erena J., Garona R., Arandes J. M., Aguayo A. T., Bilbao J. // *Int. J.Chem. React. Eng.* 2005. No. 3. P. 1–15.
- 5 Розовский А. Я., Лин Г. И. Теоретические основы синтеза метанола. М.: Химия, 1990. 268 с.
- 6 Кузнецов В. Д., Шуб Ф. С., Темкин М. И. // *Кинетика и катализ*. 1982. Т. XXIII, Вып. 4. С. 932–935.
- 7 Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. М.: Химия, 1985. 464 с.