

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В РЕАКТОРЕ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Горюнов Иван Сергеевич

студент, ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет»,

Тольятти

Основным сырьем для производства моторного топлива является нефть. Потребности человечества в моторном топливе возрастают с каждым днем, а количество нефтяных запасов, являющихся основным источником сырья для производства топлива, при этом, уменьшается. Поэтому цены на нефть и продукты ее переработки будут ежегодно увеличиваться. Прогнозируемая нехватка нефтяного топлива в связи с сокращением запасов нефти требует разработки и применения альтернативных видов моторного топлива. Кроме того, ухудшение экологической обстановки на планете приводит к поиску более экологически чистого вида топлива.

Перспективным экологически чистым топливом для дизельных двигателей является диметиловый эфир, так как имеет высокое цетановое число (55-60 единиц) [1, с.15]. Полное отсутствие серы в составе диметилового эфира позволяет избежать образования коррозионо-агрессивных продуктов горения топлива, а наличие большого количества кислорода избавляет от процессов нагаро- и сажеобразования, а также уменьшает температуру горения топлива [3, с. 35]. Кроме того, диметиловый эфир не обладает парниковым эффектом и не разрушает озоновый слой. Несмотря на более низкую теплоту сгорания, которая приводит к увеличению расхода топлива, использование диметилового эфира

а
н
н
е
р
а
н
ь
ш
е
р
е
д
м
е
т
т
р
а
д
и
ц
и
о
н
н
о

ПО СТОИМОСТИ БОЛЕЕ ВЫГОДНО, ЧЕМ

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ТРАДИЦИОННОГО**

дизельного топлива [3, с. 48].

Для целей современной нефтехимической промышленности диметиловый эфир в ограниченных количествах получают из метанола путем его каталитической дегидратации, или как побочный продукт в синтезе метанола [2, с. 128]. Известны способы, основанные на совместном получении уксусной кислоты и диметилового эфира в результате протекания процессов дегидратации и гидролиза смеси метанола с метилацетатом [2, с. 130].

Дешевым сырьем для получения диметилового эфира является синтез-газ, содержащий водород, монооксид и диоксид углерода. На сегодняшний день применяют два пути переработки синтез-газа с получением диметилового эфира:

: одностадийный

и двухстадийный [2, с. 137].

а

Двухстадийный

способ

н

а

у

к

а

включает

две

стадии:

а

с

п

е

к

т

синтез

метанола

с

и

с

т

а

м

а

из

синтез-газа

п

р

е

и

его

последующая

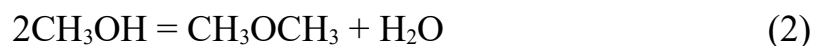
п

р

е

дегидратация. Недостатком двухстадийного способа является необходимость поддерживать в реакторах синтеза диметилового эфира высокую температуру и давление, а также склонность катализаторов к коксообразованию при рабочих температурах [2, с. 138].

Наиболее совершенным является одностадийный способ получения диметилового эфира на бифункциональном катализаторе, так как он более прост в оборудовании и требует меньших производственных и эксплуатационных затрат. В настоящее время процесс получения диметилового эфира проводят в контактном аппарате с неподвижным слоем катализатора [2, с.140]. При этом, в реакторе протекают следующие химические реакции [1, с. 17]:



Для оптимизации технологии одностадийного получения диметилового эфира из синтез-газа перспективно проводить процесс в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора, что способствует увеличению интенсивности его работы, которая обеспечивается благодаря использованию внутренней поверхности зерна катализатора. В кипящем слое, в отличие от неподвижного практически отсутствуют внутридиффузионные торможения.

Кроме того, аппараты кипящего слоя более компактны и легко автоматизируются, в отличие от контактных аппаратов.

Целью данной работы являлось исследование одностадийного способа получения диметилового эфира из синтез-газа в реакторе с кипящим слоем катализатора. Синтез-газ, используемый для исследования, получали путем газификации угля водяным паром. Процесс синтеза диметилового эфира проводили на бифункциональном медь-цинк-хромовом катализаторе, который готовили при совместном осаждении из азотнокислых солей меди, цинка и хрома. Предварительно приготовленные растворы нитратов меди цинка и хрома с концентрацией 50% масс. смешивали между собой при соотношении $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2:\text{Zn}(\text{NO}_3)_2:\text{Cr}(\text{NO}_3)_3=1:1:1$. Установка для исследования процесса получения диметилового эфира изображена на рисунке 1.

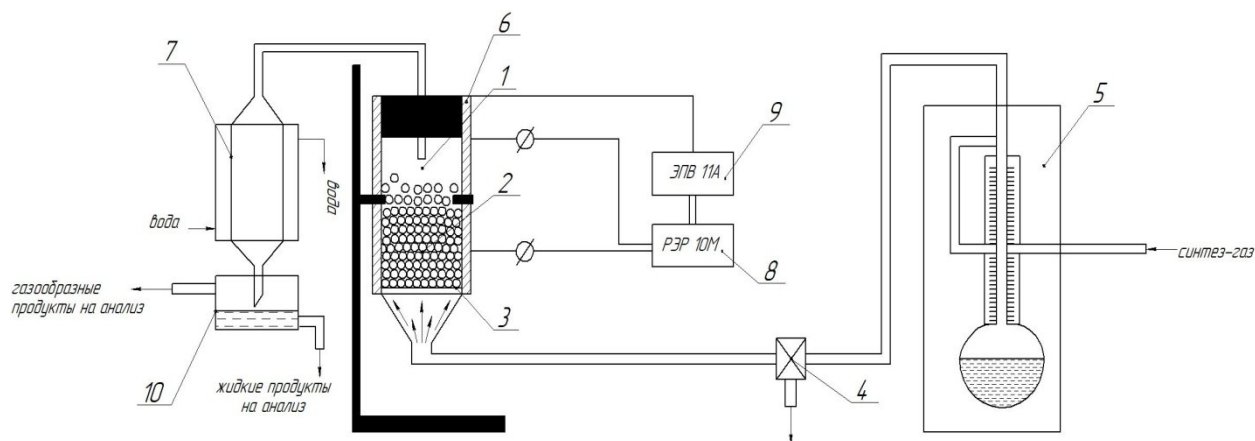


Рисунок 1 – Установка для исследования процесса получения диметилового эфира: 1 — кварцевый реактор; 2 – слой катализатора; 3 – перфорированная перегородка; 4 – вентиль тонкой регулировки; 5 – пенный расходомер; 6 – электрообогрев реактора; 7 – холодильник-конденсатор; 8 – электрическое реле РЭР 10М; 9 – регулятор температуры ЭПВ-11 А; 10 – емкость для сбора продуктов реакции.

Процесс получения диметилового эфира исследовали в кварцевом реакторе 1 (рисунок 1) в кипящем и неподвижном слое катализатора. Предварительно подготовленный катализатор помещали в реактор на перфорированную перегородку 3, перед работой через реактор пропускали

инертный газ – аргон, затем включали обогрев реактора 6 и разогревали установку до температуры 250°C. Температуру контролировали с помощью регулятора ЭПВ-11 А и поддерживали на необходимом уровне посредством электрического реле РЭР 10М. В реактор с различным расходом подавали полученный синтез-газ, расход которого регулировали вентилем 4 и измеряли посредством пенного расходомера 5. Также в ходе эксперимента изменяли высоту слоя катализатора. Продукты реакции охлаждали в холодильнике-конденсаторе 7, в рубашку которого подавали обратную воду, и собирали в емкости 10. При этом продукты разделялись на газообразные и жидкие. Анализ продуктов реакции проводили методом газовой хроматографии.

Экспериментально установлено, скорость псевдооживления газового потока составила 0,021 м/с, так как при дальнейшем увеличении скорости газового потока высота слоя катализатора увеличивается, а гидравлическое сопротивление остается постоянным, слой катализатора переходит в псевдооживленное состояние. Процесс получения диметилового эфира из синтез-газа в неподвижном слое катализатора проводили при скорости движения газового потока $\omega=0,017$ м/с, а в кипящем слое при скорости $\omega=0,042$ м/с. Число псевдооживления, при этом, составило $W=2$, что соответствует наиболее интенсивному перемешиванию. При дальнейшем росте W слой становится неоднородным, происходит прорыв крупных пузырей газа через слой катализатора и начинается интенсивное выбрасывание частиц катализатора в пространство над его поверхностью.

Результаты анализа газообразных продуктов процесса получения диметилового эфира в неподвижном и кипящем слое катализатора представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1 – Результаты анализа газообразных продуктов процесса получения диметилового эфира в неподвижном слое катализатора

Компонент	Объемная доля, %об	Объем·10 ⁻⁶ , м ³ /с	Плотность, кг/м ³	Масса·10 ⁻⁶ , кг/с	Массовая доля, %масс.
Водород (H ₂)	27,07	3,93	0,089	0,349	1,84
Угарный газ (CO)	26,65	3,87	1,25	4,84	25,49
Диметиловый эфир (C ₂ H ₆ O)	26,03	3,78	2,11	7,98	42,02
Углекислый газ (CO ₂)	20,25	2,94	1,98	5,82	30,65
Всего:	100	14,52		18,99	100

Как видно в таблице 1, массовая доля диметилового эфира в продукционном газе составляет 42,02 % масс., при этом, основными примесями являются угарный (25,49%масс.) и углекислый газы (30,65%масс.).

Таблица 2 – Результаты анализа газообразных продуктов процесса получения диметилового эфира в кипящем слое катализатора

Компонент	Объемная доля, %об	Объем·10 ⁻⁶ , м ³ /с	Плотность, кг/м ³	Масса·10 ⁻⁶ , кг/с	Массовая доля, %масс.
Водород (H ₂)	25,12	9,09	0,089	0,809	1,65
Угарный газ (CO)	24,85	8,99	1,25	11,2	22,86
Диметиловый эфир (C ₂ H ₆ O)	30,01	10,9	2,11	22,9	46,73
Углекислый газ (CO ₂)	19,73	7,14	1,98	14,1	28,78
Всего:	100	36,12		49	100

Из данных таблицы 2 следует, что при проведении процесса синтеза в кипящем слое массовая доля диметилового эфира в продукционном газе составляет 46,73 % масс., что несколько выше, чем при проведении процесса в неподвижном слое (таблица 1). Также по сравнению с неподвижным слоем

катализатора, содержание угарного газа в продукционном газе уменьшается, а содержание углекислого газа увеличивается. Увеличение массовой доли диметилового эфира и углекислого газа может косвенно свидетельствовать, что проведение процесса синтеза в кипящем слое увеличивает интенсивность, как основной реакции, так и побочных.

Степень превращения исходного сырья рассчитывали по формуле:

$$C_i = \frac{M_i^0 - M_i}{M_i^0} \cdot 100 \quad (1)$$

где C_i – степень превращения компонента сырья, %;

M_i – масса компонента в продукционном газе, кг/с;

M_i^0 – масса компонента в исходном синтез-газе, кг/с.

Выход диметилового эфира рассчитывали по формуле:

$$X_{C_2H_6O} = \frac{M_{C_2H_6O}}{M_{CG}^0} \cdot 100 \quad (2)$$

где $X_{C_2H_6O}$ – выход диметилового эфира, %;

$M_{C_2H_6O}$ – масса диметилового эфира в продукционном газе, кг/с;

M_{CG}^0 – масса исходного синтез-газа, кг/с.

Результаты расчетов степени превращения исходного сырья и выхода диметилового эфира в кипящем и неподвижном слое катализатора представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты расчетов степени превращения исходного сырья и выхода диметилового эфира в кипящем и неподвижном слое катализатора

Наименование показателя	Синтез диметилового эфира в неподвижном слое катализатора	Синтез диметилового эфира в кипящем слое катализатора	Различие в показателях
Степень превращения угарного газа, %	42,3	46,41	4,11
Степень превращения водорода, %	44,43	47,81	3,38
Выход диметилового эфира, %	58,23	66,76	8,53

Анализ данных таблицы 3 показал, что проведение процесса синтеза диметилового эфира в кипящем слое катализатора позволяет увеличить степень превращения исходного сырья – угарного газа на 4,11%, водорода на 3,38%. Выход диметилового эфира, при этом, увеличивается на 8,53%.

Таким образом, проведенная работа позволила заключить, что при синтезе диметилового эфира в реакторе с кипящим слоем, за счет увеличения поверхности контакта и интенсивности процесса увеличивается скорость химических реакций: получения метанола, его дегидратации и побочной реакции взаимодействия угарного газа с водяным паром. Расчетным путем доказано, что использование реактора с кипящим слоем позволяет повысить степень превращения исходного сырья и выход диметилового эфира.

Список литературы

1. Бахтиярова Д.С. Диметиловый эфир как альтернативное топливо для дизелей // Наука и техника Казахстана. – 2012. – № 3. – С. 14-22.
2. Бухаркин А.К. Основы химии и технологии производства и применения транспортных энергоносителей. – Москва: МИТХТ, 2013. – 456 с.

3. Смаль Ф.В. Перспективные топлива для автомобилей. – Москва: Транспорт, 2015. – 125 с.