

УДК 66.097.36

О.Л. ОВСИЕНКО, А.С. ШМЕЛЕВ

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО
КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА**

**Технологический институт Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, г. Северодонецк
ООО НЦИР «Ризикон», г. Северодонецк**

Предложена методика определения активности катализаторов прямого синтеза диметилового эфира из синтез-газа, основанная на хроматографическом анализе непосредственно продуктов реакции в газообразном состоянии.

Рентабельность использования диметилового эфира (ДМЭ) как дизельного топлива определяется себестоимостью его производства. Двухстадийный вариант через синтез метанола и его последующую дегидратацию безперспективен. Бифункциональные катализаторы, содержащие метанообразующий и дегидратирующий компоненты, позволяют получать ДМЭ из синтез-газа в одну стадию. Побочными продуктами процесса являются метанол, углекислота и вода. Рецикл метанола в процессе производства товарных продуктов ДМЭ и CO_2 существенно улучшает технико-экономические показатели процесса [1].

Для определения активности и селективности образцов катализатора использована установка, аналогичная таковой для определения активности катализаторов синтеза метанола [2]. Установка (рисунок) состоит из трех автономных блоков газовой подготовки, два из которых (подача азота и водорода) одинаковы. Газ (водород или азот) подается на вход запорного вентиля (1а или 1б) с гребенки распределителя, а затем — на стабилизатор давления (3а или 3б). Точный расход газа регулируется игольчатым вентилем (2а или 2б). Расход газа регистрируется ротаметром (4а или 4б). Оба газа смешиваются в смесителе (7), который оборудован игольчатым вентилем (2в), предназначенным для подачи газов в основную систему. Рабочий газ готовят в баллоне путем смешивания водорода с оксидом и диоксидом углерода. Рабочий газ под давлением подается с гребенки распределителя через запорный вентиль (1) в реактор (5). Давление рабочего газа контролируется манометром (9). Регулировка давления рабочего газа в реакторе осуществляется с помощью стабилизатора давления (3). Расход газа регулируется вентилем тонкой регулировки (2) и замеряется ротаметром (4). Нагрев реактора производится с помощью печи (8), температура которой регули-

руется терморегулятором и регистрируется потенциометром. Реактор снабжен двумя термопарами, которые выведены на потенциометр. После реактора газ поступает в сепаратор, снабженный крапом для слива конденсата.

Перед испытанием катализатор восстанавливается азото-водородной смесью.

Однако методика определения активности и селективности катализаторов синтеза метанола, основанная на хроматографическом анализе сконденсированного после реактора продукта, оказалась неприемлемой для бифункционального катализатора в силу того, что температура кипения ДМЭ — -25°C . Даже если перед сепаратором высокого давления реакционную смесь охладить до 0°C (ниже невозможно из-за обмерзания холодильника), существенная часть эфира теряется с неконденсирующимися газами. Второй источник потерь — переход эфира в паровую фазу с выделяющимися при сбросе давления растворенными газами.

Поэтому в хроматограф приходится дозировать специальным устройством непосредственно продукционную смесь при условиях выхода из реактора (давление 4–9 МПа, температура 200–300 $^\circ\text{C}$).

При этом возникают две проблемы. Во-первых, поскольку газом-носителем при хроматографировании служит водород, расшифровка хроматограммы дает состав «безводородного» газа, т.е. газа, из состава которого мысленно удален водород. Во-вторых, общее количество реакционной среды на выходе из реактора остается неизвестным из-за изменения числа молей на стадии синтеза метанола.

Решение проблемы расчетным путем найдено в использовании законов сохранения количеств химических элементов в процессе химического превращения [1].

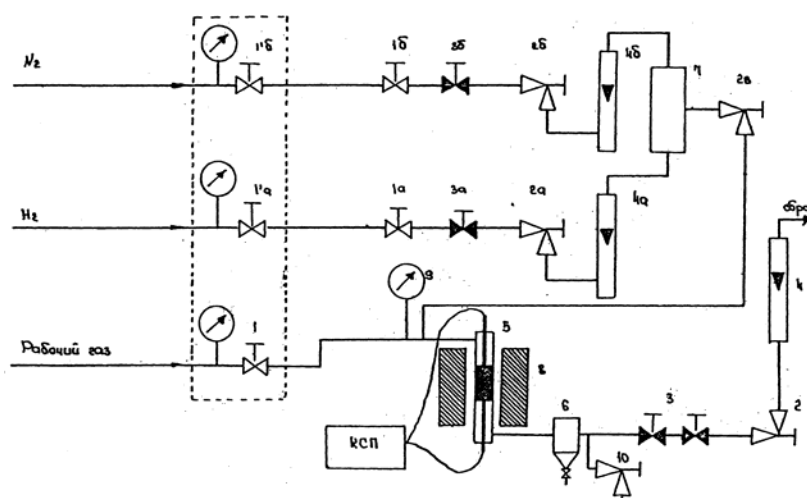


Схема установки для определения активности катализатора: 1, 1а, 1'а, 1б, 1'б — запорные вентили; 2, 2а, 2б, 2в, 1а — вентили тонкой регулировки; 3, 3а, 3б — стабилизаторы давления; 4, 4а, 4б — ротаметры; 5 — реактор; 6 — сепаратор; 7 — смеситель; 8 — печь электрическая; 9 — манометр

В общем виде задача формулируется как

$$A \cdot N_0 = A \cdot N_k, \quad (1)$$

где A – атомно-молекулярная матрица задачи; N_0 и N_k – векторы количеств элементов на входе и выходе из системы.

В технологической среде получения диметилового эфира из синтез-газа основными являются семь компонентов: оксид углерода CO , диоксид углерода CO_2 , водород H_2 , метанол CH_3OH , диметиловый эфир $(CH_3)_2O$, вода H_2O и азот N_2 . Эти вещества построены из четырех химических элементов: C , H , O , N . Поэтому

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 4 & 6 & 2 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Матричное уравнение (1) в данном случае фактически представляет собой четыре (по числу разновидностей элементов) уравнения, каждое из которых может быть использовано для сведения материального баланса при проведении экспериментальных исследований:

$$V(C_1 + C_2 + C_4 + 2C_5) = V_0(C_1^0 + C_2^0 + C_4^0 + 2C_5^0), \quad (2)$$

$$V(2C_3 + 4C_4 + 6C_5 + 2C_6) = V_0(2C_3^0 + 4C_4^0 + 6C_5^0 + 2C_6^0), \quad (3)$$

$$V(C_1 + 2C_2 + C_4 + C_5 + C_6) = V_0(C_1^0 + 2C_2^0 + C_4^0 + C_5^0 + C_6^0), \quad (4)$$

$$V \cdot C_7 = V_0 \cdot C_7^0. \quad (5)$$

Пусть X – концентрация водорода в «безводородном» газе на выходе из реактора.

Тогда концентрация его в реальном газе

$$C_3 = \frac{X}{1+X}, \text{ а концентрации всех остальных ком-}$$

$$\text{понентов } C_i = \frac{C_i^{\text{изм}}}{1+X} \quad (i=1, \dots, 7) \text{ и уравнение (3)}$$

запишется как

$$\frac{V}{1+X} (2X + 4C_4^{\text{изм}} + 6C_5^{\text{изм}} + 2C_6^{\text{изм}}) = V_0(2C_3^0 + 4C_4^0 + 6C_5^0 + 2C_6^0) \quad (6)$$

а уравнение (5) как

$$V^0 C_7^0 = V C_7^{\phi} = \frac{V C_7^{\text{изм}}}{1+X}. \quad (7)$$

Совместным решением (6) и (7) определяется количество газа на выходе V и мольная доля

$$\text{водорода в выходном газе } \frac{X}{1+X}.$$

Оставшиеся два из 4-х уравнений системы (А) – баланс углерода (2) и баланс кислорода (4) – позволяют оценить ошибку эксперимента.

В табл. 1, 2 в качестве примера представлены результаты одного из экспериментов.

Таблица 1

Компонентный материальный баланс

Компонент	Состав технологического газа, %		
	Вход	Выход	
		измеренный на «безводородный» газ	рассчитанный на полнокомпонентный газ
CO	38,60	55,07	26,47
CO ₂	–	14,65	7,64
H ₂	57,89	–	51,93
CH ₃ OH	–	3,26	1,56
(CH ₃) ₂ O	–	15,98	7,68
H ₂ O	–	1,13	0,54
N ₂	3,51	9,92	4,77

Таблица 2

Элементный материальный баланс

Химический элемент	Состав технологического газа, %		Ошибка, %
	Вход	Выход	
N	3,51	3,51	0
H	57,89	57,89	0
C	38,60*	37,06	4,00
O	38,60*	37,13	3,81

Примечание: * – концентрация компонента CO – 38,60%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тер-Мартirosян Г.Г. Новый этап – диметиловый эфир // Независимая газета. - 10 апреля 2007. Режим доступа: www.ng/energy/2007-04-10/15_efir.html.
2. Катализатор медь-цинк-алюминиевый (СНМ-У, СНК-2): Технические условия ТУ У 6–04687873.047–2000. – [Срок введения с 2000.05.12] – 2000. – 8 с.
3. Степанов Н.Ф., Ерлыкина Н.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. – М.: МГУ, 1976. – 360 с.

Поступила в редакцию 22.02.2012