

УДК 541.128, 547.261,
665.612.3, 662.767,
66.023:088.8, 66.093.673

¹М.М. Тельбаева*, ¹Ш.А. Гильмундинов, ²Б.Е. Шимшиков

¹АО «Институт органического катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского», Казахстан, г. Алматы

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: telbaeva.moldir@yandex.kz

Синтез диметилового эфира – экологически чистого дизельного топлива

Изучена реакция получения ДМЭ из метанола в проточной установке при атмосферном давлении, впервые в процессе получения диметилового эфира в качестве носителя катализаторов использованы блочные металлические носители, обладающие высокой теплоотдачей и низким газодинамическим сопротивлением.

Ключевые слова: катализатор, метан, диметиловый эфир, метанол, природный газ, носитель.

M.M. Telbaeva, Sh.A. Gilmundinov, B.E. Shymshykov

Synthesis of dimethyl ether – environmentally friendly diesel fuel

Investigated the reaction of dimethyl ether from methanol to obtain a flow apparatus at atmospheric pressure, for the first time during the production of dimethyl ether as a carrier for catalysts used modular metal carriers with high emissivity and low gas dynamic resistance.

Keywords: Catalyst, methane, dimethyl ether, methanol, natural gas, the carrier.

М.М. Тельбаева, Ш.А. Гильмундинов, Б.Е. Шимшиков

Экологиялық таза жанармай – диметил эфирін синтездеу

Метанолдан ДМЭ-ін алу реакциясы ағынды қондырғыда, атмосфералық қысымда, алғаш рет диметил эфирін алу процесі барысында катализаторларды тасымалдаушы ретінде жоғары жылу шығындау мен төмен газ динамикалық кедергіге ие маталл – блокты тасымалдағыштар қолданылды

Түйін сөздер: катализатор, метан, диметил эфирі, метанол, табиғи газ, тасымалдағыш.

Актуальность работы. В настоящее время диметиловый эфир ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, ДМЭ) – это единственное синтетическое топливо, которое обеспечит полную замену традиционного дизельного топлива. Топливо, предлагаемое в качестве альтернативного, должно отвечать нескольким требованиям [1-3]. Во-первых, это наличие и доступность сырьевых ресурсов (в будущем предпочтительно будет использоваться топливо, вырабатываемое из возобновляемых источников). Во-вторых, технология и оборудование для производства топлива в коммерческих

объемах должны обеспечивать максимально низкую его стоимость, в том числе, в процессе транспортировки, хранения и распределения. В-третьих, топливо должно обеспечить автомобилю высокие потребительские качества, в частности, мощность и экономические параметры двигателя. И, наконец, топливо должно быть экологически безопасным при производстве, транспортировке, хранении, заправке и сжигании в двигателях. Моторные топлива, получаемые из природного газа, не содержат ароматических углеводородов, серы и характеризуются

полнотой сгорания. ДМЭ, кроме преимуществ топлива, синтезированного из природного газа, характеризуется также высоким цетановым числом (55-60, у нефтяного дизельного топлива – 40-55) и отсутствием сажи и оксидов азота в выхлопных газах, что очень важно с экологической точки зрения. В настоящее время общественный транспорт Швеции и Дании полностью переведен на ДМЭ. Аналогичные мероприятия в сфере грузового автотранспорта проводит Япония. Помимо использования его как замены сжиженного нефтяного газа для домашнего и промышленного использования, ДМЭ также рассматривается в Китае как альтернативное дизтопливо для грузовых, автобусных двигателей и как экологически чистое топливо для электростанций. Согласно проведенным исследованиям, смесь ДМЭ со сжиженным нефтяным газом в пропорции 1:4 не требует переделки существующего оборудования для использования его конечным потребителем.

Существует несколько способов получения ДМЭ. Например, в лаборатории ДМЭ препаративно получают действием H_2SO_4 на метанол. В промышленности ДМЭ получают из синтез-газа – при давлении 1-3 МПа и температуре 800-900°C, в результате реакции, кроме ДМЭ, образуются также метанол и метилформиат. Наиболее перспективно получать ДМЭ дегидратацией метанола, именно так его получают в Германии и Японии [4-6].

Загрязнение атмосферы от транспорта, работающего на традиционном углеводородном топливе, составляет 60-70%. Результаты анализа воздуха вблизи транспортного потока (до 2 тыс. автомобилей в час) некоторых магистралей Алматы показали, что концентрация оксидов азота и углерода в воздухе на тротуаре превышает допустимую в 2-5 раз. Наблюдается негативная тенденция ухудшения экологической обстановки в Заилийском Алатау, где формируется подавляющая часть ресурсов чистой воды. Требования к выбросам вредных веществ автотранспортными средствами, эксплуатируемыми на территории Казахстана, ужесточаются. Так, Постановлением Правительства Республики Казахстан от 29 декабря 2007 г. №1372 указано о поэтапном переходе на Европейские стандарты токсичных выбросов автомобилями и с 01.01.2009 г. в Республике Казахстан введен стандарт Евро-2.

В связи с этим, разработка катализаторов и технологии синтеза ДМЭ из природного сырья Казахстана представляет огромный научный и практический интерес, а изучение этого процесса в настоящее время является особенно актуальным из-за острой необходимости в мире моторного топлива и защиты окружающей среды.

Целью работы являлась разработка полифункциональных катализаторов синтеза диметилового эфира.

Материалы и методы исследований

Для изучения превращения метанола в ДМЭ использовалась проточная установка. Процесс изучали при атмосферном давлении, блочный металлический катализатор помещали в кварцевый реактор с внутренним диаметром 10 мм. Реактор обогревался электрической печью. Температуру измеряли при помощи хромель-алюмелевой термопары и варьировали от 150 до 450°C. В систему подавался инертный газ (аргон) для предотвращения взрывоопасности. Газовую смесь подавали в реактор из баллонов при помощи кранов тонкой регулировки. Метанол в смеси с аргоном или воздухом подавали в реактор с помощью плунжерного насоса, объемная скорость подачи метанола составляла 1,0-1,5 ч⁻¹. Анализ продуктов проводили на хроматографах Кристалл 2000М и Chrom 3700. Удельную поверхность катализаторов определяли на приборе Accusorb по адсорбции жидкого азота. Перед экспериментом все образцы катализаторов продували аргоном при температуре 200°C в течение 2-х часов.

Результаты исследований и их обсуждение

В работе исследована каталитическая активность синтетического цеолита (NaY) с мольным соотношением $SiO_2/Al_2O_3=5,1$, нанесенного на блочный носитель совместно с оксидом алюминия. Катионные формы цеолита получены ионным обменом из водных растворов нитратов соответствующих переходных металлов, с дальнейшим разложением нитратов при 500°C в течение 4-х часов. Выявлено, что катализаторы на основе NaY, промотированные оксидами кобальта, меди и никеля, в реакции дегидратации метанола обладают значительно большей дегидратирующей способностью, чем исходный NaY (Рисунок 1). Самой активной является оксидная форма цеолита NiNaY – выход ДМЭ при 250-

260^oC составлял 78%, что связано, по-видимому, с большой подвижностью кислорода в молекуле оксида никеля. Помимо целевого продукта, ДМЭ, при низких температурах опыта (150-

200^oC) обнаружены метилформиат и диметилформиат, в наибольшем количестве – на исходном NaY (до 15-20% суммарно), в наименьшем количестве – на NiNaY (до 4-5%).

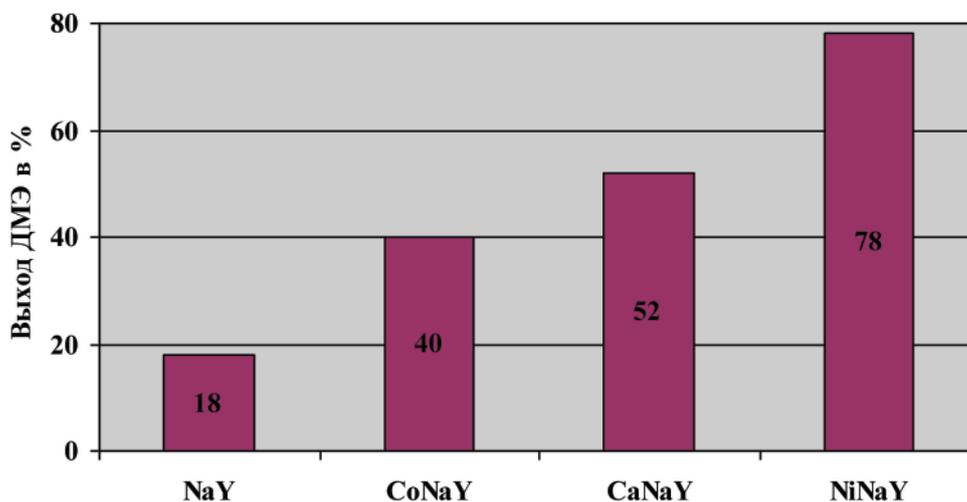


Рисунок 1 – Дегидратирующая способность переходных металлов, нанесенных на NaY

Изучена активность и стабильность (в течение 7 часов) цеолитсодержащих катализаторов на основе HY, модифицированных редкоземельными металлами (La-Y, Ce-Y, Nd-Y). Установлено, что присутствие редкоземельных элементов в катализаторе стабилизирует его активность. Результаты исследований катализаторов представлены в таблице.

Все катализаторы этой серии показали высокую селективность в данной реакции, при этом на

основе La-Y селективность по ДМЭ наибольшая (97,4%). У катализатора, приготовленного на основе цеолита HY, дегидратирующая эффективность после 7-часовой эксплуатации снизилась с 87,5% до 46,2%; в то же время, у катализатора, модифицированного La, активность в превращении метанола в ДМЭ уменьшилась всего на 3 % – с 92,2% до 89,4%, селективность уменьшилась от 97,4 до 93,3%. Катализаторы на основе Ce-Y и Nd-Y также оказались высокостабильными катализаторами.

Таблица 1 – Каталитическая активность катализаторов с различной активной фазой в реакции получения ДМЭ

Катализатор	Исходная активность, %		Активность через 7 часов, %		Поверхность, м ² /г
	конверсия	селективность	конверсия	селективность	
HY	87,5	92,1	46,2	85,2	230
La-Y	92,2	97,4	89,4	93,3	313
Ce-Y	94,5	94,7	88,5	92,1	372
Nd-Y	94,6	92,7	85,3	90,7	330

Заключение

Таким образом, изучена реакция получения ДМЭ из метанола в проточной установке при атмосферном давлении, впервые в процессе получения диметилового эфира в качестве носителя катализаторов использованы блочные металли-

ческие носители с сотовой структурой каналов, обладающие высокой теплоотдачей и низким газодинамическим сопротивлением. Разработаны высокоэффективные стабильные катализаторы на основе цеолитов, которые позволяют получать ДМЭ из метанола.

Литература

- 1 Справочник нефтехимика / Под ред. С.К. Огородникова. – Т.2. – Л., 1978. – С.249-251.
- 2 Тер-Мкртчян Г.Г., Лукшо В.А.. Новый этап – диметиловый эфир. Отечественные разработки нового двигателя далеко опережают исследования США и Японии // Независимая газета. – М., 2007. – 10 апреля. – С.4.
- 3 Васильев В. Диметиловый эфир. Надежды конструкторов, водителей и экологов // Основные средства. – 2007. – №1. – С.18-20.
- 4 Розовский А.Я. Проблемы переработки природного (попутного) газа в моторные топлива // Катализ в промышленности. – 2001. – №1. – С.23-31.
- 5 Розовский А.Я. Новое топливо из природного газа // Интернет-журнал «Путь в науку». – 2005. – №1.
- 6 Розовский А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа // Российский химический журнал. – 2003. – №47. – С.53-61.

Reference

- 1 Spravochnik neftehimika / Pod red.S.K.Ogorodnikova.-T.2.-L.,1978.-S.249-251.
- 2 Ter-Mkrtichyan G.G., Luksho V.A.. Novyj etap – dimetilovyj efir. otechestvennyye razrabotki novogo dvigatelya daleko operezhayut issledovaniya SSHA I Yaponii // Nezavisimaya Gazeta.-M., 2007.- 10 Aprelya-S.4.
- 3 Vasilev V. Dimetilovyj Efir. nadezhdy konstruktorov, voditelej i ekologov // Osnovnyye sredstva.-2007.-№1.-s.18-20.
- 4 Rozovskij A.Ya. Problemy pererabotki prirodnoho (poputnoho) gaza v motornye topliva // Kataliz v promyshlennosti.-2001.-№1.-s.23-31.
- 5 Rozovskij A.Ya. Novoe toplivo iz prirodnoho gaza // Internet-zhurnal «put v nauku».-2005.-№1.
- 6 Rozovskij A.Ya. Dimetilovyj efir i benzin iz prirodnoho gaza // Rossijskij ximicheskij zhurnal.-2003.-№47.-s.53-61.