

УДК 544.47+547.261

**ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТАНОЛА В ТРЕХФАЗНОМ РЕАКТОРЕ
НА ЦЕОЛИТФОСФАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Н.Н. Пириев, Ф.А. Бабаева, М.И. Рустамов

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева Национальной АН
Азербайджана
e-mail:anipcr@dcasc.ab.az*

Изучено превращение $\text{CH}_3\text{OH}:(\text{CO}+\text{H}_2)$ смесей на промотированном фосфорной кислотой катализаторе ДА-250 (КМ-Р), сuspendedированном в силиконовом масле. При условиях, близких к условиям получения метанола из синтез-газа, КМ-Р с высокой активностью (88%) и селективностью (99.5-100%) превращает метанол в диметиловый эфир и может служить эффективным сокатализатором для одностадийного превращения синтез-газа в диметиловый эфир.

Возможности использования диметилового эфира (ДМЭ) в качестве экологически чистого и альтернативного дизельного топлива, а также получение из него низкомолекулярных олефинов и других углеводородов [1-3] предопределяет возрастающей интерес к получению этого соединения. Основой промышленного синтеза ДМЭ является экзотермическая реакция дегидратации метанола. В настоящее время реализация этого процесса возможна двумя способами: а) одностадийным, в котором образование метанола и последующее дегидрирование предполагается совместить в одном реакторе, т.е. формально в одну стадию осуществить превращение синтез-газа в ДМЭ; б) двухстадийным, в котором метanol, полученный на первой стадии из синтез-газа, во втором реакторе подвергается дегидратации [4].

Производство ДМЭ двухстадийным методом осуществляется "Haldor Topsoe" и Иранской нефтехимической компаниями [5]. Вместе с тем, поскольку температуры синтеза метанола и его дегидратации в ДМЭ близки, прямой синтез ДМЭ из синтез-газа на бифункциональном катализаторе или на смеси катализаторов синтеза метанола и его дегидратации в ДМЭ является предпочтительным. При этом следует особо отметить, что если в синтезе метанола за один проход в реакторе превращается 15-20 % синтез-газа, то в синтезе ДМЭ эта величина может

превышать 80 % при аналогичных условиях [1,6]. Эти показатели в одностадийном синтезе ДМЭ достигаются при применении трехфазных реакторов со suspendedированным в инертной высококипящей жидкости (углеводороде) гетерогенного катализатора и барботированием синтез-газа состава $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$ через эту суспензию [7]. При этом снижаются коэффициент рециркуляции газа и энергетические затраты. Успешное решение проблемы одностадийного синтеза ДМЭ связано со вторым компонентом смеси катализаторов - дегидрирующим контактом. Высокая дегидрирующая активность этого катализатора способствует росту производительности катализаторов превращения синтез-газа в метанол.

Проблеме создания активных катализаторов дегидратации метанола в ДМЭ уделяется большое внимание [8-12]. Эти исследования проводятся в рамках изучения второй стадии двухстадийного синтеза ДМЭ, в то время как работы по созданию высокоэффективных дегидрирующих катализаторов метанола в условиях одностадийного синтеза получения ДМЭ и, в частности, в трехфазных реакторах со suspendedированным слоем катализатора, практически не проводятся.

Ранее нами было показано, что цеолитсодержащий промотированный фосфорной кислотной катализатор КМ-Д обеспечивает стабильный и селективный

выход ДМЭ при дегидратации метанола [13].

В настоящем сообщении приведены результаты изучения дегидратации метано-

ла в ДМЭ на катализаторе КМ-Р в условиях, близких к одностадийному синтезу ДМЭ в трехфазном реакторе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил образец, приготовленный промотированием микросферического катализатора крекинга ДА-250 (производство фирмы «Grace Davison») раствором фосфорной кислоты без связующего по методике [13]. Полученный образец содержал фосфор в количестве 10 % мас. в пересчете на P_2O_5 .

Катализатор испытывали в трехфазном реакторе (диаметр $d = 2$ см, высота $h = 9$ см, высота суспензированного слоя $h_s = 7.5$ см, $h_s/d = 3.75$) снабженного внутренним водяным холодильником. Образец

суспендировали в силиконовом масле.

Опыты проводили при варьировании содержания метанола в реакционной смеси $CH_3OH:(CO+H_2)$ от 25 до 100 % об. при соотношении $CO:H_2=1:1$, линейную скорость реакционного газового потока в основных экспериментах сохраняли постоянной $3.8 \pm 0.2 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, т.е. сохраняя постоянным время контакта в пределах 15.5–16 с.

Анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ продуктов превращения метанола в трехфазном реакторе с участием

катализатора КМ-Р показал селективное образование ДМЭ при температурах 280–300 °C (табл.).

Превращение $CH_3OH: (CO+H_2)$ смесей на КМ-Р

Линейная скорость $3,75 \text{ см}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$				
Состав $CH_3OH: (CO+H_2)$	100% CH_3OH	3:1	1:1	1:3
	$T=280^\circ\text{C}$			
Конверсия	78	82	87	87
Селективность	100	100	100	100
	$T=300^\circ\text{C}$			
Конверсия	87	87	87	87
Селективность	99.5	99.5	99.5	99.5
Линейная скорость $37.5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$				
	$T=280^\circ\text{C}$			
Конверсия	54	78	82	87
Селективность	100	100	100	100
	$T=300^\circ\text{C}$			
Конверсия	88	88.5	88.5	88.5
Селективность	99.5	99.5	99.5	99.5

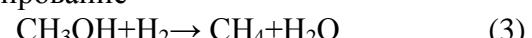
В процессе превращения метанола в среде синтез-газа, помимо дегидратации CH_3OH в ДМЭ, возможны реакции: дегидрирование метанола до монооксида углерода:



паровая конверсия



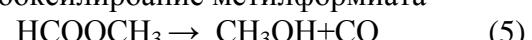
метанирование



дегидрирование в метилформиат



декарбоксилирование метилформиата



Отсутствие в продуктах превращения метанола CH_4 , $HCOOCH_3$, наличие

CO_2 и незначительное изменение селективности образования ДМЭ при 300°C (табл.1) указывает на отсутствие реакций (3) и (4) и, как следствие, отсутствие реакции (5). Мольный выход воды при 280°C совпадает с мольным выходом ДМЭ и поэтому не приводится. При температурах выше 280°C возможны превращения (1) и (2), а также, благодаря образованию молекул воды и CO_2 , реакция:



Протекание реакций (1), (2) и (6) при температуре 300°C приводит к небольшому снижению селективности образования ДМЭ. Основываясь на расчетах равновесной степени превращения метанола, проведенных с использованием температурной зависимости константы равновесия ($K_p = 2.145 \exp(1239.8/T)$) [14,15], из которых видно, что эта величина в области 280–300°C находится в пределах 88–90%, можно отметить, что при линейной скорости 3.8 $\text{cm}^3 \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ выход ДМЭ и конверсия метанола близки к равновесным значениям. Увеличение линейной скорости подачи реагента в десять раз при 280°C приводит к снижению конверсии метанола для реагента с высоким содержанием исходного метанола (100–75 % об.). Однако при 300°C влияние концентрации метанола в реагенте на его конверсию и выход

ДМЭ, как видно из табл.1, практически отсутствует.

Вместе с тем, из данных табл.1 также следует, что при температуре 280°C степень превращения метанола зависит от его концентрации в реакционной среде и возрастает с ростом разбавления синтез-газом. Из сравнения данных, соответствующих линейной скорости 37.5 $\text{cm}^3 \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, также следует, что с повышением температуры реакции от 280 до 300°C степень превращения метанола возрастает ~ на 34 %.

На рис.1 представлена температурная зависимость степени превращения метанола при использовании различных $\text{CH}_3\text{OH}:(\text{CO}+\text{H}_2)$ смесей. Как видно из этих данных, в области температур 280–300°C конверсия метанола приближается к равновесному значению ($\chi = 0.88\text{--}0.9$). Анализ продуктов превращения показывает, что повышение температуры реакции до 360°C не оказывает существенного влияния на селективность и выход ДМЭ, т.е. повышение температуры до 360°C не приводит к активации нежелательных реакций (3)–(5). Следовательно, наряду с высокой суммарной активностью катализатор КМ-Р обладает повышенной селективностью по ДМЭ.

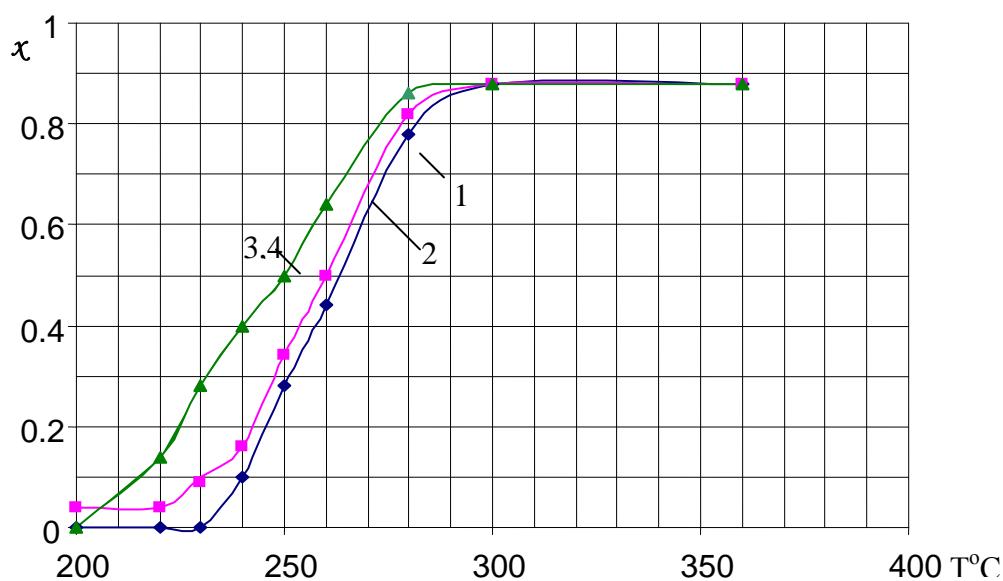


Рис.1. Зависимость степени превращения метанола χ на КМ-Р от температуры. Скорость подачи реагента $3.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$; содержание паров CH_3OH в реагенте: CH_3OH - 100 % об; 2- 75 %; 3- 50 %; 4- 25 %.

Для определения влияния времени контакта на превращение метанол: ($\text{CO}+\text{H}_2$) смесей варьировали объемную скорость

подачи метанола (по жидкости) от 1.0 до 10 моль· ч^{-1} . На рис.2 приведена зависимость степени превращения метанола от обратной

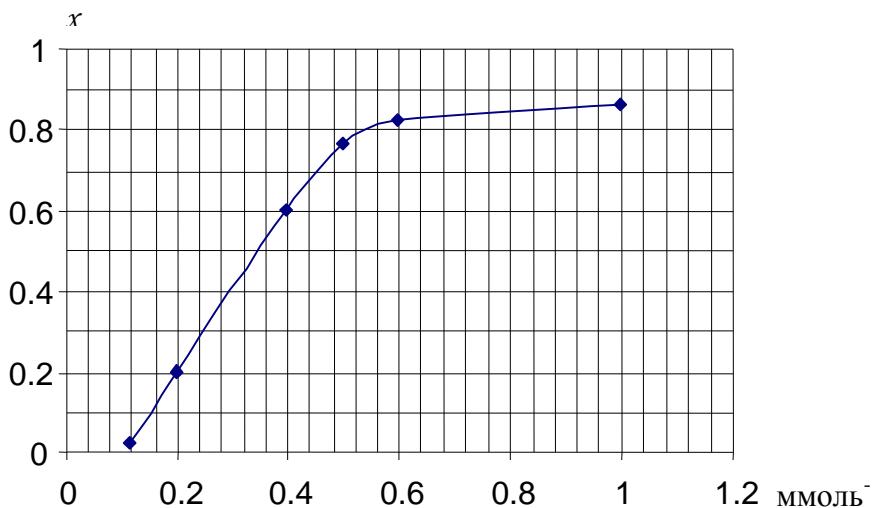


Рис.2.
Зависимость степени превращения метанола x от обратной объемной скорости подачи паров метанола $\text{CH}_3\text{OH} : (\text{CO}+\text{H}_2) = 1:1$; $T=240^\circ\text{C}$.

объемной скорости при 240°C . Как видно из этих данных, при малых степенях конверсии метанола наблюдается участок линейной зависимости x от времени контакта. Это свидетельствует о нулевом порядке реакции: скорость реакции (r) на этом участке равна углу наклона к (k -константа скорости реакции). Из экспериментальных данных, приведенных на рис.2, видно, что константа скорости дегидратации метанола в ДМЭ имеет значение $k=1,5 \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1}$. Это значение k примерно вдвое превышает значение подобной величины, полученной на фосфорсодержащих катализаторах [15]. Как показано в этой работе, катализическая активность исследованных фосфатов в дегидратации метанола связана с их кислотными свойствами, удельной поверхностью и текстурой. Чем выше значения этих характеристик, тем выше активность фосфатных катализаторов. Катализатор КМ-Р также относится к фосфатным катализаторам, в котором,

благодаря нанесению фосфорной кислоты на цеолит, эти факторы, по-видимому, являются определяющими. Вместе с тем, наблюдаемая высокая активность КМ-Р может быть связана с проведением процесса в трехфазном реакторе. В пользу этого предположения свидетельствует отмеченное выше увеличение конверсии синтез газа в метанол в трехфазном реакторе [7].

Сопоставление активности и селективности катализатора КМ-Р дегидратации метанола в ДМЭ с другими подобными катализаторами, являющимися объектами промышленного потребления [16] и лабораторных исследований [12,15], показывает, что КМ-Р проявляет более высокую активность в превращении метанола в ДМЭ в условиях близких к условиям получения метанола из синтез-газа и может быть эффективным сокатализатором для одностадийного получения ДМЭ из синтез-газа в трехфазном реакторе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розовский А.Я. / Химическая промышленность. 2000. №3. С.3.
2. Lee S. // Fuel Sci.& Technology international.1995.V.13.N.8. P.1039.

3. Платэ Н.А., Розовский А.Я./ Межд. конф. «Альтернативные источники энергии для транспорта и энергетики больших городов». 2005. С.8.
4. Кириллов Н.Г./ Газовая промышленность. 2003. №3.С.65.
5. Яновская М.И. / Межд.конф. «Альтернативные источники энергии для транспорта и энергетики больших городов». 2005. С.172.
6. Lee S. //Chem.Eng.Sci. 1992.V.47. P.3769.
7. Лебедев Н.Н. /В кн.: Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.:Химия 1988. 233 с.
8. Bercic G, Levec J. //Ind.Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. P.1035.
9. Bandiera J., Naccache C.//Appl.Catal. 1991.V69.P.139.
10. Xu M.,Lunsford J.H, Goodman D.W., Bhattacharyya F.// Appl.Catal. 1997.V.149.P.289.
11. Ge. Q., Huang Y., Qui F., Li.Sh. //Appl.Catal.1998.V.167, P.2334
12. Круглова М.А., Ярошенко М.П., Антонюк С.Н., Голосман Е.З./ Катализ в промышленности. 2009. №5. С.57.
13. Рустамов М.И., Пириев Н.Н., Баева Ф.А. //Химия и технология топлив и масел. 2010. №1. С.45.
14. Alamo J.,Rodrigo J.L. //Sokid State Ionics. 1993.V63-65.P.678-683
15. Суханов М.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В.и др. //Вестник Нижегородского университета. 2007. №1.С.89.
16. Yaripour F., Baghali F., Schmidt J, Perregaard J. //Catalysis Communications. 2005.V.6. P.147, 542.

SEOLİT TƏRKİBLİ KATALİZATOR ÜZƏRİNĐƏ ÜÇ FAZALI REAKTORDA METANOLUN DEHİDROGENLƏŞMƏSİ

N.N. Piriyev, F.Ə.Babayeva, M.İ.Rüstəmov

Fosfat turşusu ilə promotorlaşdırılmış, silikon yağında suspensiyalaşdırılan DA-250 (KM-P) katalizatoru üzərində $CH_3OH:(CO+H_2)$ qarışığının çevrilməsi öyrənilmişdir. Sintez-qazdan metanolun alınma şəraitinə yaxın şəraitlərdə KM-P yüksək aktivlik (88%) və selektivliklə (99.5-100%) metanolu dimetil efirinə çevirir və o sintez-qazın dimetil efirinə birmərhələli çevrilməsi prosesi üçün effektiv katalizator ola bilər.

DEHYDROGENATION OF METHANOL IN THREE-PHASE REACTOR ON ZEOLITE-PHOSPHATE CATALYST

N.N.Piryev, F.A.Babayeva, M.I.Rustamov

A conversion of $CH_3OH:(CO + H_2)$ mixtures on phosphoric acid catalyst promoted DA-250 (KM-F) suspended in silicone oil have been studied. Under conditions similar to the conditions of producing methanol from synthesis gas, KM-P converts methanol into dimethyl ether, with higher activity (88%) and selectivity (99,5-100%) and can serve as an effective cocatalyst for single-step conversion of synthesis gas into dimethyl ether.