

Л.Р. САСЫКОВА, М.М. ТЕЛЬБАЕВА, Ш.А. ГИЛЬМУНДИНОВ

БЛОЧНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

Разработаны и исследованы блочные катализаторы на основе цеолитов, модифицированных различными металлами. Получены образцы катализаторов, позволяющие синтезировать ДМЭ с выходом до 50-70%.

Одной из главных причин ухудшающейся с каждым годом экологической ситуации в мире, особенно в городах, стал неуклонный рост автомобильного парка. Загрязнение воздушного бассейна приводит к высокой заболеваемости населения, низкой продолжительности жизни и деградации окружающей природы. Проблема загрязнения атмосферы неслучайно приобретает серьезную социальную и политическую окраску. Такая ситуация требует адекватных мер, и одна из наиболее действенных - применение альтернативных экологически более чистых видов моторного топлива и источников энергии, гибридных силовых установок автомобилей и автобусов. Это наиболее эффективный путь снизить негативное влияние автомобиля на экологию окружающей среды. В этом направлении активно работают исследователи во многих развитых странах. Ведущие мировые автомобильные концерны инвестируют миллиарды в развитие транспорта и технологий альтернативного моторного топлива и источников энергии.

Диметиловый эфир (ДМЭ, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$) с середины 90-х годов XX века стал привлекать

пристальное внимание ученых ведущих стран мира в качестве альтернативного дизельного топлива [1]. ДМЭ не содержит ароматических углеводородов, серы, характеризуется полнотой сгорания, в его составе содержится атом кислорода, благодаря чему обеспечивается безымное горение топлива, превосходный холодный запуск двигателя, снижается уровень шума. Главное преимущество ДМЭ как дизельного топлива – экологически чистый выхлоп. Содержание токсичных компонентов в нем удовлетворяет экологическим требованиям по европейским нормам EURO-3 без очистки выхлопа, так как сажа отсутствует и уменьшается содержание оксидов азота. ДМЭ в последнее время стали считать новым, универсальным, эффективным и экологически чистым топливом. Общественный транспорт Швеции и Дании полностью переведен на ДМЭ. Автомобили с двигателями, работающими на диметиловом эфире, разрабатывают KAMAZ, Volvo, Nissan и китайская компания Shanghai Automotive. В настоящее время в России, как и в ведущих зарубежных странах, ведутся интенсивные работы по созданию конку-

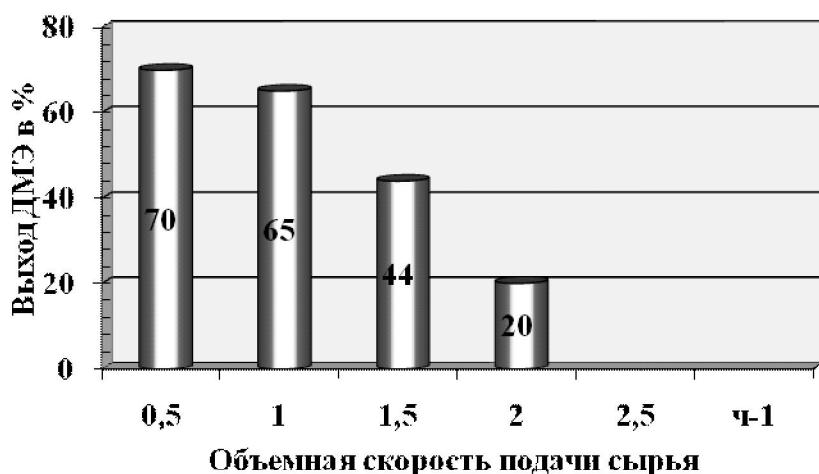


Рис. 1. Влияние объемной скорости подачи сырья на выход ДМЭ в реакции дегидратации метанола в ДМЭ

рентоспособных процессов конверсии природного газа в смесь жидких углеводородов [2,3]. Технология производства ДМЭ разработана рядом зарубежных технологических фирм: Haldor Topsoe (Дания), Air Products & Chemicals (США), NKK Corp. (Япония), BP (Великобритания). Производство ДМЭ постоянно расширяется. Аналитики прогнозируют, что через 15-20 лет весь тяжелый и средний транспорт в мире полностью перейдет на ДМЭ [4]. Стендовые испытания ДМЭ показали, что изменение в конструкции дизельного двигателя не требуется, нужна только небольшая модернизация системы подачи топлива. Предварительные расчеты российских и зарубежных специалистов показывают, что производство ДМЭ более выгодно, чем производство дизельного топлива по методу Фишера-Тропша.

В Казахстане имеются огромные запасы природного газа, который используется как бытовое топливо, а основное количество транспортируется в виде сырья. Представляется очень перспективным направлением разработка катализаторов для синтеза ДМЭ из природного газа с целью использования в качестве конечного продукта – дизельного топлива или полупродукта при производстве бензина.

В настоящей работе разработаны и исследованы блочные катализаторы синтеза диметилового эфира (ДМЭ) из метанола. Реакцию дегидратации метанола в ДМЭ исследовали в проточной установке при атмосферном давлении на блочном металлическом катализаторе, помещенном в кварцевый реактор с внутренним диаметром 10 мм. Объем металлического блочного

катализатора составлял 2 мл. Все образцы перед опытом продували аргоном при температуре 200 °C в течение 2-х часов. Обогрев системы осуществляли электрической печью. Температуру процесса варьировали от 200 до 400°C. Газовую смесь подавали в реактор из баллонов при помощи кранов тонкой регулировки. Для предотвращения взрывоопасности использовался аргон. Метanol подавали в реактор через плунжерный насос в смеси с аргоном или воздухом. Продукты реакции анализировали на хроматографах Кристалл 2000М и Chrom 3700. Удельную поверхность катализаторов определяли по адсорбции жидкого азота.

С целью определения производительности катализатора были проведены исследования по влиянию объемной скорости подачи метанола на выход ДМЭ при постоянной температуре (340°C). Предварительными опытами было установлено, что наиболее подходящими температурами реакции являются величины в пределах 250-350 °C. В качестве исследуемого объекта был выбран NiNaY катализатор. Объемная скорость варьировалась в пределах 0,5-2,5 ч⁻¹. На рисунке 1 изображена диаграмма зависимости дегидратации метанола в ДМЭ от объемной скорости подачи сырья.

Увеличение объемной скорости от 0,5 до 1,0 ч⁻¹ приводит к незначительному уменьшению выхода ДМЭ – от 70 до 65%, а при объемной скорости 2 ч⁻¹ выход ДМЭ резко снижается. По-видимому, это обусловлено не дегидратирующей способностью катализатора, а просоком метанола. Таким образом, оптимальны в условиях

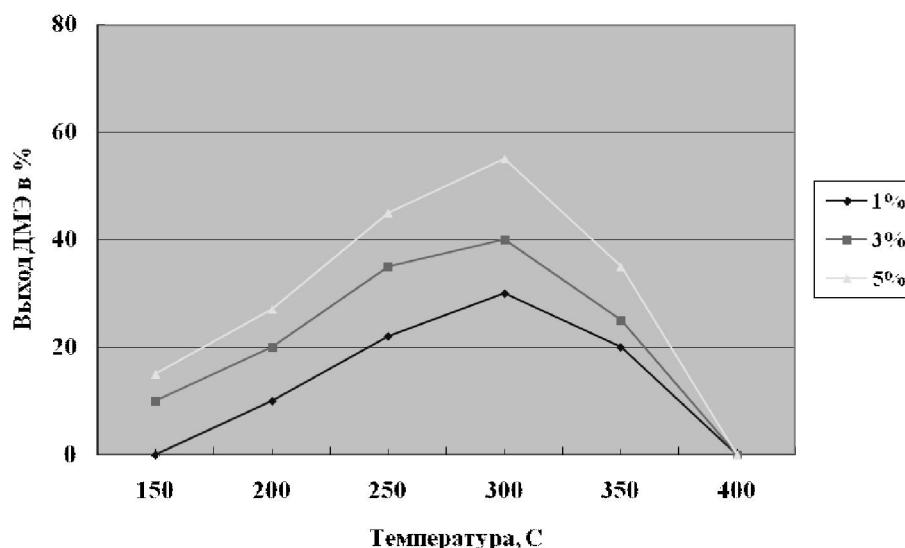


Рис.2. Влияние концентрации NiO на выход ДМЭ

реакции объемные скорости подачи исходного метанола – 0,5-1,0 ч⁻¹.

Изучена каталитическая активность катализаторов на основе NaY, CaA, модифицированных оксидами кобальта, меди, никеля при 250-450°C. Среди катализаторов на основе CaA наиболее активным оказался катализатор состава CaA-CuO: выход ДМЭ составил 23 % при 250°C. Катализаторы на основе NaY, содержащие переходные металлы, показали более высокую активность по сравнению с катализаторами, содержащими CaA. По уменьшению выхода ДМЭ катализаторы этой серии можно расположить в ряд: NiNaY (78 % ДМЭ) > CuNaY (52 % ДМЭ) > CoNaY (40 % ДМЭ) > NaY (18 % ДМЭ).

Исследовано влияние концентрации активного компонента катализатора на выход ДМЭ на никель-оксидном катализаторе в интервале температур 150-400°C. Концентрацию оксида никеля варьировали в пределах 3-5 вес.% (рис. 2). Видно, что оптимальными являются концентрации оксида никеля 3-5%, катализаторы с большим содержанием переходного металла обладают более высокой дегидратирующей способностью, а снижение концентрации оксида никеля меньше 3% нецелесообразно. Установлено, что максимальный выход ДМЭ при использовании этой серии катализаторов достигается при 300 °C.

Таким образом, в работе изучена реакция получения ДМЭ из метанола в проточной установке при атмосферном давлении и впервые для синтеза ДМЭ в качестве носителей катализаторов использованы блочные металлические носи-

тели с сотовой структурой каналов. Разработаны высокоэффективные стабильные катализаторы на основе цеолитов, которые позволят получать ДМЭ из метанола с выходом до 50-70%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. Диметиловый эфир. Надежды конструкторов, водителей и экологов // Основные средства. 2007. №1.-С.18-20.
2. Патент РФ №2218988. Комплексный способ производства диметилового эфира из углеводородных газов // Розовский А.Я., Лин Г.И., Котельников В.Н., Майдуров Н.П., Петров В.Н., Бранд Б.Б., Махлин В.А., опубл. 20.12.2003.
3. Патент РФ №2218988. Катализатор и способ получения диметилового эфира и метанола из синтез-газа // Розовский А.Я., Лин Г.И., Соболевский В.С., опубл. 20.12.2003.
4. Розовский А.Я., Лин Г.И. Проблемы получения моторных топлив из альтернативного сырья // Изв.РАН, сер.-хим. 2004. №11. С.2352-2363.

Резюме

Тұрлі металдармен модифицирленген, цеолит негізді катализаторлар жасалып зерттелді. ДМЭ-нің шығымын 50-70% - га дейін синтездеуге мүмкіншілік беретін катализаторлар үлгілері алынды.

Summary

The block catalysts on the basis of the zeolites modified by various metals are developed and investigated. Samples of the catalysts are received, allowing to synthesise DME with an yield up to 50-70 %.

*Институт органического катализа
и электрохимии им.Д.В.Сокольского,
г.Алматы*

Поступила 7.05.2011 г.