

УДК 665.521.2

Диметиловый эфир и бензин из природного газа

А. Я. Розовский

АЛЕКСАНДР ЯКОВЛЕВИЧ РОЗОВСКИЙ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией кинетики Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Область интересов: кинетика и макрокинетика, катализ, химия C₁, нефтехимия, химия твердого тела.

119991 Москва, ГСП, В-71, Ленинский просп., 29, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, тел. (095)954-13-95, факс (095)230-22-24, E-mail rozovsk@ips.ac.ru

Диметиловый эфир — новый энергоноситель

Переработка природного газа и других источников углерода (уголь, древесные остатки и т.п.) в моторные топлива в XXI веке становится одной из важнейших проблем нефте- и газохимии. Синтез диметилового эфира (ДМЭ) и бензина через диметиловый эфир — одно из новых направлений в этой области. Основные пути переработки метана в моторные топлива показаны на схеме 1. Как видно из схемы, синтез ДМЭ вписывается в схему переработки природного газа как путь, альтернативный синтезу метанола.

Диметиловый эфир стал восприниматься как энергоноситель сравнительно недавно, после того как в 1995 г. группа известных фирм («Amoco Corp.», «Haldor Topsoe A/S» и др.) на Всемирном конгрессе-выставке в Детройте представила серию докладов [1–4], показавших, что диметиловый эфир является экологически чистым дизельным топливом. В ряде последующих публикаций ДМЭ уже фигурирует под названием «дизельное топливо XXI века».

Хотя по энергоемкости ДМЭ в полтора раза (на единицу массы) уступает традиционному дизельному топливу, но по остальным показателям его превосходство несомненно (табл. 1): цетановое число ДМЭ составляет 55–60 против 40–45 у дизельного топлива, температура воспламенения 235 °С против 250 °С у дизельного топлива. Свойства ДМЭ и наличие в его составе атома кислорода обеспечивают бездымное горение топлива, превосходный холодный пуск двигателя, снижение уровня шума. Главное же преимущество ДМЭ как дизельного топлива — экологически чистый выхлоп. Содержание токсичных компонентов в нем (сажа отсутствует, уменьшается со-

держание оксидов азота) удовлетворяет экологическим требованиям по европейским нормам EURO-3 и EURO-4 (вводится в 2005 г.) без очистки выхлопа (табл. 2).

Адаптация автотранспорта к новому топливу не встречает принципиальных затруднений. Согласно оценкам и зарубежных [1–4], и отечественных [5] специалистов, адаптация автотранспорта к новому

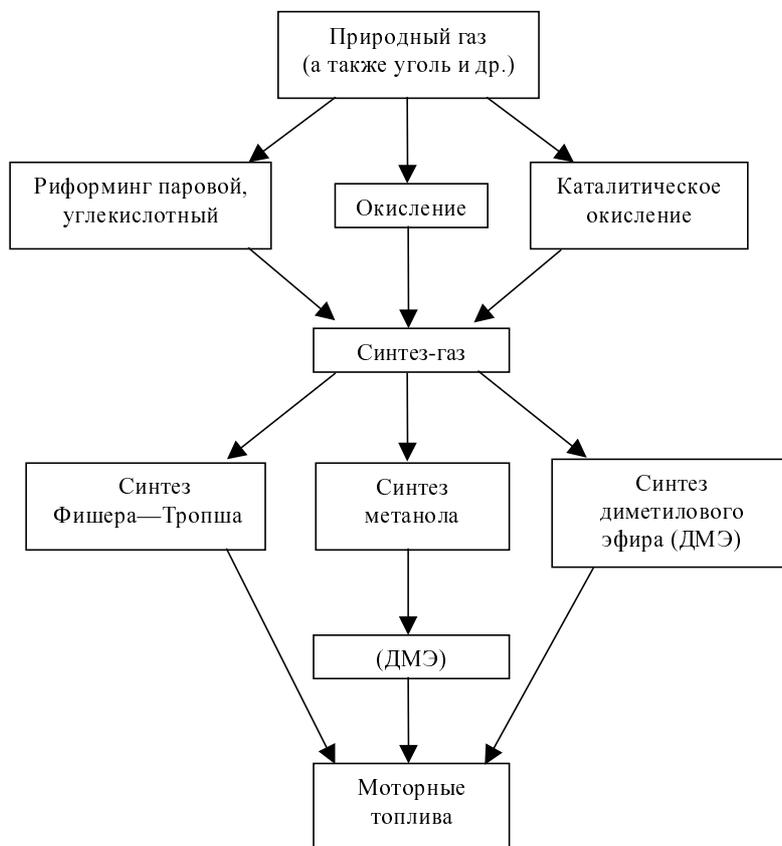


Схема 1

Основные пути переработки природного газа в моторные топлива

Таблица 1

Некоторые свойства дизельного и альтернативных топлив

| Свойство | Диметиловый эфир | Дизельное топливо | Метанол | Этанол | Метан |
|--------------------------------------|------------------|-------------------|---------|--------|-------|
| Теплотворная способность, МДж/кг | 28,8 | 42,5 | 19,5 | 25,0 | 50,0 |
| Плотность, г/см ³ | 0,66 | 0,84 | 0,79 | 0,81 | — |
| Цетановое число | 55—60 | 40—55 | 5 | 8 | — |
| Температура самовоспламенения, °С | 235 | 250 | 450 | 420 | 650 |
| Соотношение воздух/топливо | 9,0 | 14,6 | 6,5 | 9,0 | 17,2 |
| Температура кипения, °С | —25 | 180—370 | 65 | 78 | —162 |
| Теплота испарения при 20 °С, кДж/кг | 410 | 250 | 1110 | 904 | — |
| Пределы воспламенения (в воздухе), % | 3,4—18 | 0,6—6,5 | 5,5—26 | 3,5—15 | 5—15 |

Таблица 2

Выхлоп диметилового эфира и предельно допустимые выбросы (в г/кВт·ч) отработавших газов (ЕЭК ООН)

(по данным Haldor Topsoe A/S, 2001 г.)

| Компоненты | EURO-3 | | EURO-4 | Выхлоп ДМЭ |
|-----------------|---------------|---------|--------|------------|
| | Дата введения | | | |
| | 1999 г. | 2005 г. | | |
| NO _x | 5,0 | 3,5 | | 2,99 |
| СН | 0,66 | 0,46 | | 0,12 |
| СО | 2,1 | 1,5 | | 0,25 |
| Твердые частицы | 0,10 | 0,08 | | < 0,02 |

Таблица 3

Некоторые свойства диметилового эфира, пропана и бутана

| Свойства | ДМЭ | Пропан | Бутан |
|---|-------|--------|-------|
| Температура кипения, °С | —24,9 | —42,1 | —0,5 |
| Давление насыщенного пара (при 20 °С), бар | 5,1 | 8,4 | 2,1 |
| Вязкость жидкости, сП | 0,15 | 0,10 | 0,18 |
| Плотность жидкости (при 20 °С), кг/м ³ | 668 | 501 | 610 |
| Относительная плотность (по воздуху) | 1,59 | 1,52 | 2,01 |
| Растворимость в воде, г/л | 70 | 0,12 | 0,39 |
| Теплотворная способность, МДж/кг | 28,43 | 46,36 | 45,74 |

топливу не встречает принципиальных затруднений. Серьезные затруднения могут возникнуть лишь в связи с необходимостью создания соответствующей инфраструктуры, роль которой имеющаяся «пропан-бутановая инфраструктура» может выполнить лишь частично, так что потребуются значительные инвестиции.

Расчеты японских исследователей показали [6], что при крупных масштабах производства применение ДМЭ в качестве топлива для газотурбинных установок более экономично, чем сжиженного газа. Фактически это обусловлено тем, что хранение и транспорт ДМЭ

обходятся значительно дешевле, чем сжиженного или сжатого газа. По физическим свойствам ДМЭ близок к пропан-бутановым смесям (табл. 3), так что могут быть использованы уже отработанные условия их хранения и транспорта. ДМЭ может также применяться в качестве заменителя бытового газа. Соответствующий опыт имеется, например на Украине. Отметим также, что ДМЭ легко деградирует в атмосфере и может служить заменителем фреонов. Можно также применять ДМЭ для получения чистого водорода по реакции парового риформинга.

Открывающаяся массовая сфера потребления ДМЭ как энергоносителя дает мощный стимул для развертывания его производства в крупном масштабе, что в свою очередь создает предпосылки для концентрации усилий исследователей на методах его синтеза. Синтез ДМЭ, а также бензина (через ДМЭ) является предметом рассмотрения и в настоящей статье. В ней частично использованы материалы статьи автора [7] и доклада на прошедшем в сентябре 2003 г. XVII Менделеевском съезде [8].

Синтез диметилового эфира из природного газа (через метанол)

Природный газ является наиболее простым и доступным сырьем для синтеза диметилового эфира и, соответственно, процесс получения ДМЭ на базе природного газа имеет наилучшие экономические показатели. В настоящее время промышленное производство ДМЭ (наполнитель для аэрозолей) составляет ~150 тыс. т в год и базируется на переработке метанола. Упрощенно схему производства диметилового эфира на основе природного газа через синтез и последующую дегидратацию метанола можно представить в виде схемы 2.

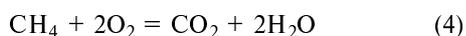
Рассмотрим отдельные стадии этого синтеза.

Конверсия метана

Конверсия метана (риформинг) в синтез-газ детально рассмотрена в литературе (см., например, [9—11]). Это — высокотемпературный процесс, который может быть осуществлен по разным реакциям (с участием различных реагентов). Среди них:



Реакции (1) и (2) сильно эндотермичны, поэтому получил распространение автотермический риформинг — паровой риформинг в присутствии кислорода. К протекающим в условиях автотермического риформинга реакциям (1) и (3) добавляются сильно экзотермические реакции полного окисления:



Эти процессы обеспечивают компенсацию потерь тепла в реакции (1), но приводят к дополнительным затратам сырья.

Синтез-газ представляет собой смесь CO и водорода с небольшим количеством CO₂, в котором также может присутствовать азот. Важнейшей характеристикой синтез-газа является соотношение концентраций H₂:CO. Для синтеза метанола это отношение должно быть больше двух, что делает неизбежным использование парового риформинга (реакция 1). Заметим, что при неполном окислении (реакция 3) стехиометрическое соотношение H₂:CO = 2 в продуктах обычно не соблюдается из-за частичного окисления водорода до воды, так что результирующее соотношение H₂ : CO (без принятия дополнительных мер) обычно составляет 1,5—1,6.

Условия проведения риформинга являются результатом компромисса между требованиями термодинамики (повышение температуры и снижение давления для увеличения равновесной конверсии метана), экономики и материаловедения. При высокой температуре (800—900 °С) и не слишком высоком давлении (1—3 МПа) термодинамика процесса благоприятна, что позволяет довести реакцию до превращения, близкого к полному. Экономически выгодное увеличение давления выше указанного интервала позволило бы уменьшить объем сжимаемого газа и проводить процесс при едином давлении (для синтеза метанола требуется более высокое давление). В этом случае, однако, пришлось бы повысить температуру риформинга, чтобы скомпенсировать влияние давления на равновесный состав реакционной смеси. Но тогда возникли бы трудновыполнимые требования к конструкционным материалам.

Достигнутый компромисс приводит к тому, что в процессе синтеза метанола стадия риформинга требует примерно 2/3 капитальных вложений и более половины эксплуатационных расходов. Это обстоятельство обусловило поиск новых путей превращения природного газа в синтез-газ.

Прямое газофазное селективное окисление метана в CO и H₂, т.е. в синтез-газ (реакция 3), явилось бы наиболее простым из альтернативных методов, однако селективность этого процесса в удобных для практики условиях низка (на уровне 50%). Высокая селективность может быть достигнута при высоких температурах (~1500 К), когда равновесие благоприятно именно для образования синтез-газа. Однако проведение процесса при таких температурах сопряжено с рядом трудностей, обусловленных очень жесткими требованиями к материалу реактора, контактирующего с коррозионно активной средой при высокой температуре, и сложностью управления процессом, поскольку закономерности горения «богатых» смесей относительно мало изучены.



Схема 2

Схема синтеза диметилового эфира из природного газа через стадии синтеза и дегидратации метанола

Возникает также вопрос, что использовать в качестве окислителя. Если окислять метан чистым кислородом, возрастают капиталовложения и стоимость синтез-газа, а если использовать воздух, то получается «бедный» синтез-газ низкого качества с большим содержанием азота (не менее 50–60% об.). В большинстве проектов разработчики предпочитают кислород, хотя общего рецепта здесь, наверно, не существует, поскольку суммарные технико-экономические оценки представляются близкими для обоих случаев, так что определяющую роль начинают играть привходящие факторы, характерные для конкретного региона.

В последние годы появилось несколько отечественных разработок, в которых предлагаются новые решения аппаратного оформления процесса высокотемпературного селективного окисления природного газа в синтез-газ.

Так, Ю.А. Колбановским с соавт. предложено осуществлять газозное окисление метана в синтез-газ кислородом воздуха в модифицированном дизельном или компрессионном двигателе, являющемся одновременно химическим реактором [12, 13]. Процесс доведен до уровня промышленной установки мощностью 10000 м³ синтез-газа в час и отличается высокой производительностью единицы объема реакционного пространства. Очевидным преимуществом такого способа является возможность использования природного газа низкого давления, в том числе из скважин, не пригодных к эксплуатации в обычных условиях. Однако применение воздуха в качестве окислителя приводит, как отмечалось выше, к «бедному» синтез-газу с содержанием азота не менее 50–60%. Данный процесс может оказаться привлекательным для отдаленных регионов, так как позволяет использовать двигатель-реактор одновременно и по прямому назначению — для получения электроэнергии.

Новейшие разработки, не имеющие зарубежных аналогов, стали результатом совместной работы химиков и специалистов в области ракетных технологий — были созданы реакционные устройства и соответствующие технологии риформинга метана при упоминавшихся выше весьма высоких температурах и давлениях. Так, в объединении «Энергомаш» (В.Б. Кубиков и др.) на основе опыта ракетных технологий разработан генератор синтез-газа [14]. Окислителем природного газа в этом генераторе служит кислород. Также на основе опыта ракетных технологий создана опытно-промышленная установка (окисление метана воздухом) в Приморском НТЦ РКК «Энергия» (с участием ИНХС РАН) [15, 16]. Производительность единицы объема таких аппаратов в десятки раз превышает производительность известных промышленных аналогов. Таким образом, оба варианта — окисление воздухом и окисление кислородом — реализованы в принципиально новом высокопроизводительном риформинге.

Объединить преимущества технологий, использующих воздух и/или кислород, попыталась фирма «Амосо» [17]. Предложенное техническое решение основывается на известной идее применения оксида металла как промежуточного аккумулятора кислорода с последующей «передачей» кислорода метану. Отличие заключается в том, что для этой цели используется расплав оксида металла. Процесс осуществляется

путем проведения реакции метана с расплавом оксида свинца и последующего риформинга образующихся CO₂ и H₂O с дополнительным количеством метана. Восстановленный расплав окисляется воздухом. Эта стадия может быть проведена в реакторе, сообщаемся с реактором риформинга (с циркулирующей расплава между зоной окисления метана расплавом оксида металла и зоной окисления восстановленного оксида металла воздухом). В результате получается «богатый» синтез-газ, хотя в качестве окислителя используется воздух.

Данный процесс представляется заманчивым, однако его осуществление вряд ли может быть обеспечено современным уровнем техники и в первую очередь материалами с требуемой высокой коррозионной стойкостью (расплав PbO, CO при высоких температурах).

Синтез метанола

Промышленный синтез метанола из синтез-газа до 60-х гг. прошлого века базировался на цинкхромовых катализаторах, несмотря на относительно низкую селективность и довольно жесткие условия процесса (температура ~400 °C и давление ~30 МПа). Промышленное применение высокоселективных медьсодержащих катализаторов задержалось из-за их повышенной чувствительности к отравлению соединениями серы и стало возможным лишь после развития методов сероочистки. Начиная с 1960-х годов, технология высокоселективного синтеза метанола с использованием медьсодержащих катализаторов, в первую очередь Cu-Zn-Al-оксидных, введенных в промышленную практику фирмой ICI, стала применяться повсеместно. Наибольшее распространение получили катализаторы фирм ICI (51-2, 51-3) и «Haldor Topsoe» (МК-101), в СССР — СММ.

Работы по совершенствованию рецептуры и технологии приготовления катализаторов синтеза метанола ведутся во многих странах, в том числе и в России, где число предложенных новых катализаторов приближается к десятку и некоторые из них доведены до опытно-промышленных партий. Между тем современные катализаторы синтеза метанола близки к идеалу, если не считать постепенной их дезактивации в ходе эксплуатации и высокой чувствительности к каталитическим ядам. Они позволяют осуществлять процесс при относительно низкой температуре (220–280 °C) и умеренном давлении (5–10 МПа) и обеспечивают исключительно высокую селективность — содержание суммы примесей в метаноле обычно не превышает 0,1%.

Конверсия исходной смеси «за проход» в процессе синтеза метанола в традиционных условиях эксплуатации близка к равновесной. Однако из-за неблагоприятной термодинамики процесса величина равновесной конверсии достаточно низка (не превышает 16%), что обуславливает необходимость многократной циркуляции газовой смеси через реакционный аппарат с большим расходом электроэнергии.

Новые перспективы совершенствования технологии производства метанола выявились в результате исследований механизма процесса и последующего перехода к теоретическим кинетическим моделям, базирующимся на механизме реакции. Первый принципиальный шаг в

этом направлении был сделан более четверти века назад, в 1975 г., когда независимо кинетическим и изотопным методами было доказано, что метанол на медьсодержащих катализаторах образуется путем гидрирования CO_2 , но не CO [18–20]. Было установлено, что общепринятая к тому времени реакция

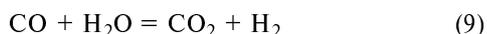


на этих катализаторах вообще не протекает, а в условиях синтеза метанола основную роль играют две реакции:

собственно синтез метанола



и конверсия CO водой (реакция водяного газа)



В частности, даже в условиях преобладания CO в исходной смеси (30 % об. против 4 % об. CO_2) изотопная метка метанола (меченый CO_2 в исходной смеси) была равна метке CO_2 и намного превышала метку CO , приобретенную за счет изотопного обмена.

Аналогичный механизм процесса образования метанола реализуется на цинкхромовых катализаторах.

На железных катализаторах (и, вероятно, на палладиевых) ситуация противоположная: почти весь метанол образуется за счет гидрирования CO и лишь 0,2% — за счет гидрирования CO_2 [21].

Приведенные выше результаты противоречили «химическому видению мира» (CO в атмосфере водорода сначала превращается в более окисленную форму — CO_2 и лишь затем восстанавливается до метанола) и были восприняты с недоверием. Однако десятилетие спустя (в 1987 г.) Чинчен и др. [22] (Исследовательский центр фирмы ICI) в результате исследования путей перехода метки в условиях стационарного синтеза метанола подтвердили, что изотопная доля ^{14}C в метаноле соответствует метке CO_2 (но не CO), что полностью согласуется с данными [18–20].

Казалось, что в обсуждении макроскопического механизма синтеза метанола поставлена последняя точка. Тем не менее, даже в относительно недавних публикациях [23–25] фигурируют механизмы, «разрешающие» синтез метанола путем гидрирования CO . Более того, эти механизмы используются для разработки теоретических кинетических моделей [25].

Кинетика и детальный механизм синтеза метанола на медьсодержащих катализаторах рассмотрены в монографии [21] и с учетом новых данных в ряде недавних публикаций [26–29]. Поэтому здесь мы лишь кратко остановимся на некоторых узловых моментах.

Одной из важнейших особенностей реакции синтеза метанола на медьсодержащих катализаторах является то, что она протекает без освобождения активного центра. В результате цикла превращений образуется молекула метанола, выделяющаяся в газовую фазу, а на активном центре остается прочно связанная молекула воды (возможно, гидроксильная группа). Прочно связанная вода может быть замещена на CO_2 из газовой фазы, также образующим прочную связь с активным центром. В результате этой реакции, получившей название «реакция адсорбционного замещения», образуется поверхностный карбонат, который и подвер-

гается гидрированию. В условиях синтеза практически только вода и CO_2 успешно конкурируют за места на активных центрах поверхности. Все другие частицы быстро вытесняются. Исключение составляет метанол, который способен замещать воду на активном центре, что и происходит в условиях парового риформинга метанола, где его концентрация в газовой фазе высокая.

Реакция адсорбционного замещения для изученных пар компонентов протекает через образование и распад «двухчастичного» комплекса на активном центре. В результате в кинетическом описании процесса появляются дополнительные нелинейности. Качественно интересно то, что стадии адсорбции и десорбции в «чистом» виде вообще не реализуются, их роль исполняет реакция адсорбционного замещения.

Как показал прямой эксперимент, прочно связанные адсорбированные частицы равноценны по реакционной способности. С этим коррелирует тот факт, что активность различных медьсодержащих катализаторов, отнесенная к одному активному центру, оказалась одинаковой.

В дальнейшем было показано, что синтез метанола (реакция 8) и конверсия CO (реакция 9) — сопряженные процессы. Конверсия CO , протекая в условиях синтеза метанола в прямом или обратном направлении, изменяет соотношение между прочно связанными водой и CO_2 на активных центрах и за счет этого ускоряет (или замедляет) синтез метанола. В определенных условиях этот эффект приводит даже к кинетической аномалии — росту средней скорости реакции синтеза метанола в интегральном проточном реакторе при увеличении времени контакта.

На базе найденной схемы детального механизма синтеза метанола было получено теоретическое кинетическое уравнение процесса [26]. Расчеты показали, что это уравнение дает удовлетворительное описание экспериментальных данных в широком интервале условий реакции, в том числе в условиях промышленного синтеза, а также в случае упомянутой кинетической аномалии.

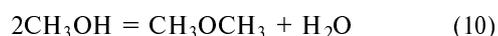
Какова связь между фундаментальными исследованиями механизма реакции и технологией процесса? Пример синтеза метанола дает наглядную иллюстрацию этой связи. Действительно, уже первый из цитированных выше результатов — синтез метанола протекает через гидрирование CO_2 — привлек внимание к факту влияния нового продукта — воды на кинетику процесса (ср. стехиометрические уравнения реакций 7 и 8). Оказалось, что вода весьма сильно тормозит синтез, а поскольку в ходе процесса она образуется (реакция 8) и превращается (реакция 9), то и в кинетике суммарного процесса синтеза метанола отражается баланс реакций конверсии CO и собственно синтеза метанола. В конечном счете подверглись пересмотру физико-химические основы процесса, стала доступной разработка кинетической модели процесса и, соответственно, появилась возможность анализа его технологии.

Такой анализ показал неоптимальность действующих технологических схем, включающих один или несколько реакторов с циркуляцией газовой смеси. Гораздо более эффективна последовательность проточных реакторов, работающих непосредственно на «свежем» газе (технология «Каскад»). Такая последо-

вательная схема наиболее эффективна, когда каскад проточных реакторов завершается циркуляционным реактором или энергетическим блоком, где происходит превращение остаточного газа. Реализация подобной схемы позволяет получить двукратное повышение производительности единицы объема катализатора [30] без дополнительных капиталовложений и при экономии электроэнергии. Новая технология синтеза метанола хорошо вписывается в структуру энерготехнологических установок [31], а также может быть использована для переработки «бедного» синтез-газа, получаемого в описанных выше новых процессах риформинга природного газа.

Дегидратация метанола в диметиловый эфир

Кинетика дегидратации метанола в диметиловый эфир



изучалась в ряде работ (см., например, [25, 32, 33]), однако предложенные кинетические уравнения фактически давали лишь эмпирическое описание процесса. Для получения надежного кинетического описания требовалось базироваться на независимо найденном механизме реакции. Типовой механизм дегидратации спиртов в простые эфиры с учетом образования прочно хемосорбирующихся частиц был рассмотрен в [34]. Важная информация о механизме реакции дегидратации метанола следует из данных работы В.А. Махлина и С.И. Иванова [35]. Ниже приведены результаты, полученные ими в очень простом эксперименте при подаче в проточный реактор импульсов метанола в потоке гелия на слой катализатора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащий прочно адсорбированную воду (табл. 4).

Таблица 4

Результаты исследования реакции дегидратации метанола в диметиловый эфир на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ импульсным методом [34]

| Количество метанола в импульсе, ммоль | Количество продуктов на выходе из реактора, ммоль | | |
|---------------------------------------|---|---------|-------|
| | ДМЭ | метанол | вода |
| 0,052 | — | — | 0,098 |
| 0,062 | — | 0,001 | 0,042 |
| 0,050 | 0,013 | 0,003 | 0,026 |
| 0,055 | 0,017 | 0,003 | 0,013 |
| 0,053 | 0,010 | 0,004 | 0,013 |
| 0,162 | 0,179 | 0,017 | 0,038 |

Как видно, первый импульс метанола не приводит к образованию ДМЭ. В газовой фазе появляются лишь две молекулы воды на каждую молекулу поглощенного метанола. Близкая картина наблюдается при пуске второго импульса, хотя количество выделяющейся воды снижается. При подаче последующих трех импульсов образуется небольшое количество диметилового эфира и выделяется столь же небольшое количество воды, при этом метанола на выходе из реактора (слой катализатора) не обнаруживается, он постепенно накапливается на поверхности сорбента. Наконец, при шестом импульсе концентрация метанола резко увеличивается в газовой фазе вплоть до выхода его из реактора.

Проведенный опыт привел к принципиально важному результату: количество полученного диметилового эфира намного превышает количество поданного в импульсе метанола (напомним, что по стехиометрии две молекулы метанола дают одну молекулу эфира). Более того, практически весь метанол, оставшийся на поверхности сорбента в ходе предыдущих импульсов, превращается в ДМЭ. При этом количество выделяющейся воды невелико и намного меньше, чем это следовало бы согласно стехиометрии реакции (10).

На базе приведенных данных не возникает сомнений, что реакция дегидратации метанола протекает в результате превращений прочно адсорбированных частиц. Ясно также, что вода, выделяющаяся в реакции дегидратации, остается на активном центре, что она легко замещается метанолом из газовой фазы и, наконец, что ДМЭ образуется в результате взаимодействия прочно связанного метанола (метоксигруппа [36]) с молекулой метанола из газовой фазы. Этим данным достаточно, чтобы построить кинетическую схему механизма реакции и его теоретическую кинетическую модель. Соответствующий анализ был выполнен Г.И. Лин и И.В. Поликаровым в нашей лаборатории [37]. Полученная теоретическая кинетическая модель была проверена и подтверждена экспериментом в широком интервале условий.

Одностадийный синтез диметилового эфира из синтез-газа и синтез бензина (через диметиловый эфир)

Использование диметилового эфира как энергоносителя предполагает организацию его производства в крупном масштабе и при минимальных затратах. Приведенная выше информация позволяет более обоснованно проанализировать технологию получения ДМЭ. Такой анализ сразу показывает, что рассмотренную выше схему 2 нельзя считать полностью оптимальным решением. Как отмечалось выше, синтез метанола характеризуется неблагоприятной термодинамикой, что резко ухудшает технико-экономические показатели процесса по схеме 2. Напрашивается решение — объединить процессы синтеза метанола и его дегидратации, выводя таким образом метанол из зоны реакции. Действительно, расчеты (и эксперимент) показывают, что сочетание в едином реакционном пространстве реакции получения метанола с его дегидратацией позволяет обойти термодинамические ограничения. В этом случае одновременно протекают три экзотермические реакции:

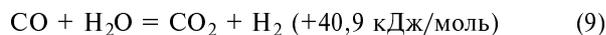
синтез метанола



дегидратация метанола



конверсия СО водой (реакция водяного газа)



Ключевой реакцией в приведенной совокупности (8)—(10) является синтез метанола. Образующиеся в реакции (8) метанол и вода превращаются в двух по-

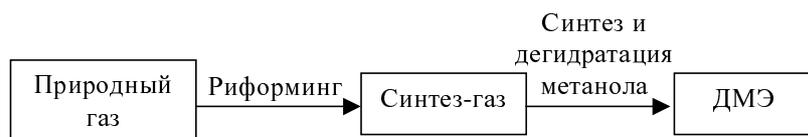


Схема 3

Двухстадийный синтез диметилового эфира из природного газа

следующих реакциях. В противоположность синтезу метанола, равновесие двух последних реакций сдвинуто вправо. Именно поэтому сочетание указанных трех реакций в едином реакционном пространстве оказывается исключительно благоприятным, во всяком случае для газофазного процесса, и позволяет на порядок повысить производительность катализатора синтеза метанола. Удаление воды из зоны реакции благоприятно с позиций не только термодинамики, но и кинетики процесса, так как вода тормозит синтез метанола.

Указанный подход позволяет получить оптимизированную схему переработки природного газа в диметиловый эфир, включающую прямой синтез ДМЭ из синтез-газа (схема 3).

На основании приведенных или аналогичных соображений и начальных разработок фирм «Mobil» [38] и «Haldor Topsoe» [39, 40], был создан гетерогенно-каталитический газофазный процесс прямого синтеза диметилового эфира из синтез-газа.

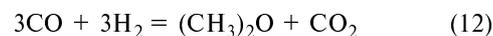
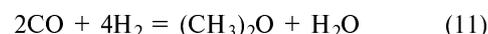
Этот процесс используется практически во всех современных проектах. Аналогичное технологическое решение (и соответствующий катализатор) было разработано в нашей лаборатории [41, 42] и реализовано на упоминавшейся выше опытно-промышленной установке, созданной в Приморском НТЦ РКК «Энергия». Оказалось, что «бедный» синтез-газ, получаемый при окислении метана в синтез-газ кислородом воздуха, также пригоден для синтеза ДМЭ.

В связи с тем, что газофазный процесс прямого синтеза ДМЭ из синтез-газа характеризуется высокой теплонапряженностью, возник интерес к осуществлению его в жидкой фазе (барботажный реактор) с катализатором в виде неподвижного слоя или суспензии, где проблема отвода реакционного тепла решается значительно легче [43–45]. Один из вариантов жидкофазного синтеза также реализован на опытно-промышленном уровне [43].

Следует отметить, что в условиях прямого синтеза ДМЭ из синтез-газа требования к катализатору ужесточаются. Ясно, что катализатор прямого синтеза ДМЭ должен проявлять каталитическую активность в достаточно разнородных реакциях. По-видимому, наиболее рационально использовать в этом процессе сочетание катализатора синтеза метанола (который, как правило, обладает и высокой активностью в реакции конверсии СО водой) с катализатором дегидратации метанола, в качестве которого в различных разработках применяют традиционный сорбент $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, цеолиты и т.п. Однако оба компонента каталитической системы при прямом синтезе ДМЭ «работают» в

необычных для себя условиях, в резко изменившейся среде и, что особенно важно, при сильно повышенной нагрузке (производительность по метанолу для соответствующего компонента каталитической системы может на порядок превышать производительность при «чистом» синтезе метанола). Поэтому катализатор прямого синтеза диметилового эфира должен обладать повышенной стабильностью.

Селективность процесса зависит от двух факторов. Содержание метанола в ДМЭ, грубо говоря, определяется соотношением активности каталитической системы в реакциях синтеза и дегидратации метанола, которое можно регулировать, например, меняя соотношение компонентов катализатора. Вторым фактором является соотношение между содержанием H_2O и CO_2 в продуктах реакции. Если активность катализатора в реакции конверсии СО (9) достаточно велика, то эта реакция близка к равновесию, и указанное соотношение определяется составом исходной газовой смеси. Таким образом, реакция конверсии СО играет в синтезе двойную роль: с одной стороны, она обеспечивает удаление воды из зоны реакции, с другой — регенерирует CO_2 , чем способствует его накоплению в конечной газовой смеси. В зависимости от ее эффективности и состава синтез-газа меняется вклад в брутто-реакцию синтеза ДМЭ двух стехиометрических уравнений, отвечающих предельным ситуациям:



Накопление CO_2 в реакционной смеси можно рассматривать как неблагоприятный фактор, обуславливающий в конечном счете потерю части углерода в виде CO_2 . Поэтому синтез, оптимальный с точки зрения полноты использования углерода, должен включать и переработку этого избыточного диоксида углерода. Последнее может быть реализовано при сочетании синтеза ДМЭ с углекислотным или пароуглекислотным риформингом метана, производящим синтез-газ и потребляющим CO_2 в качестве сырья. В этом случае синтез ДМЭ становится практически безотходным процессом и даже может быть использован как способ химического связывания CO_2 . Можно также утилизировать CO_2 в независимом процессе, например, в синтезе карбамида.

При высоком содержании водорода в синтез-газе потери углерода в виде CO_2 становятся малыми, однако при этом снижается производительность катализатора (последняя максимальна при $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$, как и равновесный выход диметилового эфира). Технология синтеза ДМЭ из синтез-газа, обогащенного водородом, может быть построена на базе и циркуляционной, и проточной схем. В первом случае кратность циркуляции реакционной смеси мала (не превышает 2), поскольку конверсия «за проход» может поддерживаться на уровне 50–80% в зависимости от условий процесса и применяемого катализатора. Процесс может быть осуществлен и без циркуляции реакционной

смеси при ориентации на максимальное превращение «за проход» с последующим дожиганием остаточного газа. В этом варианте инвестиции минимальны, однако примерно $\frac{1}{3}$ углерода теряется за счет его расходования на образование CO_2 . Поэтому, если синтез ДМЭ осуществляется в проточном варианте, то его экономические показатели можно повысить, возвращая CO_2 на первую стадию. Конечно, выбор конкретной технологической схемы следует проводить с учетом особенностей данного региона.

Кинетические закономерности процесса синтеза ДМЭ могут быть описаны на базе кинетических моделей отдельных реакций синтеза метанола, его дегидратации и реакции водяного газа. Технология прямого синтеза ДМЭ близка к технологии синтеза метанола, однако более высокие показатели процесса обуславливают заметное преимущество синтеза ДМЭ. Это, естественно, сказывается и на экономике. По оценке [46], себестоимость ДМЭ при одностадийном синтезе из синтез-газа на 5–10% ниже себестоимости эквивалентного количества метанола. В [40] разница в себестоимости ДМЭ и метанола в расчете на единицу энергоемкости продукта оценивается в ~20%. Иначе говоря, диметилвый эфир, полученный в одностадийном синтезе из синтез-газа, оказывается более дешевым, чем сырье для его производства по традиционной двухстадийной схеме.

Высокие технико-экономические показатели прямого синтеза ДМЭ из синтез-газа побуждают рассмотреть концепцию переработки природного газа в жидкие углеводороды под новым углом зрения. В настоящее время один из путей этой переработки ориентирован на метанол в качестве ключевого промежуточного продукта (см. схему 1). Переориентация его на ДМЭ в той же роли, по-видимому, позволит интенсифицировать и удешевить процесс получения моторных топлив из природного газа. В дополнение к изложенному выше отметим, что ДМЭ является промежуточным продуктом в традиционном технологическом процессе превращения метанола в углеводороды. В соответствии с этим, его переработка в бензин обогатена по сравнению с переработкой метанола. Учитывая обсуждавшиеся выше преимущества прямого синтеза ДМЭ по сравнению с синтезом метанола, можно заключить, что обсуждаемая переориентация окажется выгодной и технологически и по экономике процесса.

Экспериментальная проверка обсуждаемого проекта проведена в нашей лаборатории в сотрудничестве с лабораториями Е.С. Мортикова (ИОХ РАН) и Е.В. Сливинского (ИНХС РАН). Г.И. Лин и др. осуществили синтез высокооктанового бензина из синтез-газа через диметилвый эфир. Было показано, что синтез бензина из синтез-газа может проводиться в одном реакторе или, что предпочтительней, в двух последовательных реакторах. Полученный бензин имел следующие показатели: октановое число (по исследовательскому методу) 92–93, содержание бензола — следы, изопарафинов — более 60%, ароматических углеводородов ~20 и 30% (на разных катализаторах), непредельных углеводородов ~1%. В использованных условиях в проточном реакторе диметилвый эфир превращается практически полностью с селективностью по бензину 80–90% (побочные продукты — легкие углеводороды). Стадия переработки диметил-

вого эфира в бензин также прошла апробацию на опытно-промышленной установке, созданной в Приморском НТЦ РКК «Энергия».

Возвращаясь к общей схеме переработки природного газа в моторные топлива (см. схему 1), можно заключить, что имеющийся научный задел позволяет рассчитывать в близкой перспективе на совершенствование (или замену) практически всех составляющих ее процессов с повышением их производительности и/или селективности. Уже в ближайшем будущем, если не сегодня, могут быть созданы конкурентоспособные процессы производства моторных топлив из природного газа — сырья, альтернативного нефти.

Следует также подчеркнуть, что возможность переработки в диметилвый эфир синтез-газа с пониженным соотношением $\text{H}_2 : \text{CO}$ (менее 2, в том числе $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$) позволяет оптимистично смотреть на перспективы переработки угля, растительных остатков и другого углеродсодержащего сырья в моторные топлива по тому же разведанному пути: углеродсодержащее сырье → синтез-газ → диметилвый эфир → бензин. Поскольку стадия газификации с получением синтез-газа для многих видов сырья уже отработана, можно считать, что база для такой «полнометражной» переработки уже существует.

Автор благодарит за поддержку отдельных этапов исследований Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 98-03-32186), и NEDO (International Joint Research Grant 98EA4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Fleisch T., McCarthy C., Basu A., Udovich C. e. a. SAE Technical Papers, 1995, № 950061.
2. Kapus P., Ofner H. Ibid., 1995, № 950062.
3. Hansen J.B., Voss B., Joensen F., Sigurdardottir I.D. Ibid., 1995, № 950063.
4. Sorenson S.C., Mikkelsen S.-E. Ibid., 1995, № 950064.
5. Болдырев И.В., Смирнова Т.В. Двигателестроение, 1997, № 4, с. 39.
6. Yoshitsugi Kikkawa, Ichizo Aoki. Oil and Gas J., 1998, Apr. 6, p. 55.
7. Розовский А.Я. Катализ в промышленности, 2001, № 1, с. 23–31
8. Розовский А.Я., Сливинский Е.В., Лин Г.И., Махлин В.А., Колбановский Ю.А., Платэ Н.А. XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 21–26 сентября 2003 г., Казань. Тез. докл., с. 339.
9. Rostrup-Nielsen J.R. Catal. Today, 1993, v. 19, p. 305.
10. Pena M.A., Gomez J.P., Fierro J.L.G. Appl. Catal. A: General, 1996, v. 144, № 1, p. 7.
11. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998, 364 с.
12. Патент РФ № 2096313, 1997.
13. Патент РФ № 2120913, 1998.
14. Кубиков В.Б. Новые промышленные технологии производства синтетических топливных и нетопливных продуктов из альтернативного природной нефти сырья. Докл. на совещании по новым топливно-энергетическим технологиям. ИНХС РАН, Москва, 26 ноября 1997 г.

15. Петров С.К., Андриюшкин С.М., Хомутников В.П. и др. XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 21—26 сентября 2003 г. Казань. Тезисы докладов, с. 459.
16. Филимонов Ю.Н., Андриюшкин С.М., Анискевич Ю.В. и др. XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 21—26 сентября 2003 г. Казань. Тезисы докладов, с. 477.
17. Патент США № 5478370 А.
18. Каган Ю.Б., Либеров Л.Г., Сливинский Е.В. и др. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 5, с. 1093.
19. Каган Ю.Б., Розовский А.Я., Либеров Л.Г. и др. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 5, с. 1081.
20. Розовский А.Я., Каган Ю.Б., Лин Г.И. и др. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 3, с. 810.
21. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия, 1990, 272 с.
22. Chinchen G.C., Denni P.J., Parker D.G. e. a. Appl. Catal., 1987, v. 30, № 2, p. 333.
23. Ovesen C.V., Clausen B.S., Schiøtz J. e. a. J. Catal., 1997, v. 168, № 1, p. 133.
24. Vanden Bussche K.M., Froment G.F. Ibid., 1996, v. 161, № 1, p. 1.
25. Ng K.L., Chadwick D., Toseland B.A. Chem. Eng. Sci., 1999, v. 54, p. 3587—3592.
26. Лин Г.И., Котяев К.П., Розовский А.Я. Кинетика и катализ, 1998, т. 39, № 6, с. 869—874.
27. Розовский А.Я., Лин Г.И. Там же, 1999, т. 40, № 6, с. 854—878.
28. Розовский А.Я. Там же, 2003, т. 44, № 3, с. 391—411.
29. Rozovskii A. Ya., Lin G.I. Topics in Catalysis, 2003, February, v. 22, Nos. 3—4, p. 137—150.
30. Патент Великобритании № 2203427 В.
31. Клер А.М., Прусова Н.М., Тюрина Э.Ф. и др. Изв. АН. Сер. Энергетика, 1994, № 3, с. 128.
32. Bercic G., Levec J. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, v. 31, p. 1035—1040.
33. Klusacek K., Schneider P. Chem. Eng. Sci., 1982, v. 37, p. 1523—1528.
34. Розовский А.Я. Кинетика и катализ, 1989, т. 30, № 3, с. 533—547.
35. Иванов С.Г., Махлин В.А. Кинетика и катализ, 1996, т. 37, № 6, с. 873; Иванов С.Г. Дис. ... канд. наук. М.: НИИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1997.
36. Матышак В.А., Хоменко Т.И., Лин Г.И., Завалишин И.Н., Розовский А.Я. Кинетика и катализ, 1999, т. 40, № 2, с. 295.
37. Lin G.I., Rozovskii A.Ya., Grafova G.M., Makhlin V.A., Polikarov I.V. 9th Int. Symp. on Heterogeneous Catalysis. September 23—27, 2000, Varna, Bulgaria, p. 883—888.
38. Патент США № 3894102.
39. Патент США № 4536485.
40. Hansen J.B., Joensen F. Natural Gas Conversion. Proc. of the Natural Gas Conversion Symposium. Elsevier, 1991, p. 457.
41. Lin G.I., Rozovskii A.Ya. Proc. of First Russia-Japan Joint Symposium on Petroleum, Natural Gas and Petrochemistry. RUJAS-93. Russian Academy of Sciences, the Japan Petroleum Institute. Yuzhno-Sakhalinsk, 1993, p. 151.
42. Gryaznov V.M., Rozovskii A.Ya. Proc. United Nations. Economic Commission for Europe. Seminar on the Ecological Applications of Innovative Membrane Technology in the Chemical Industry. Cetrado, Calabria (Italy), 1996, p. 8—1.
43. Shikada T., Ohno Y., Ogawa T. e. a. Кинетика и катализ. 1999, т. 40, № 3, с. 440.
44. Lee S., Gogate M.R., Kulik C.J. Chem. Eng. Sci., 1992, v. 47, № 13/14, p. 3769.
45. Brown D.M., Bhatt S.L., Hsiung T.H. e. a. Catal. Today, 1991, v. 8, p. 279.
46. Fleisch T.N., Basu A., Gradassi M.J., Masin J.G. Natural Gas Conversion IV. Studies in Surface Science and Catalysis, 1997, v. 107, p. 117.