

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ****Маматкулов Муроджон Одил угли**

Ассистент Джизакского политехнического института

**Хасилов Ильхам Нарматович**

Старший преподаватель Джизакского политехнического института

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7017986>

**Аннотация.** Использование природного газа в качестве сырья для производства диметилового эфира делает проект экономически выгодным. Одним из наиболее перспективных способов получения «синтез-газа» из природного газа является триреформинг. «Синтез-газ» является сырьем для производства. Выбор эффективного способа производства диметилового эфира повышает производительность производства.

**Ключевые слова:** диметиловый эфир, ДМЭ, дегидратация метанола, прямой синтез, непрямой синтез.

**TECHNOLOGY FOR OBTAINING DIMETHYL ETHER**

**Abstract.** The use of natural gas as a feedstock for the production of dimethyl ether makes the project economically viable. One of the most promising ways to obtain "synthesis gas" from natural gas is trireforming. "Synthesis-gas" is a raw material for production. The choice of an efficient method for the production of dimethyl ether increases the productivity of production.

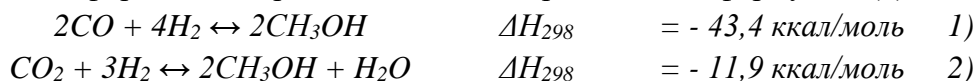
**Keywords:** dimethyl ether, DME, methanol dehydration, direct synthesis, indirect synthesis.

**ВВЕДЕНИЕ****Прямой и непрямой методы синтеза**

Процесс получения диметилового эфира из синтез-газа состоит из трех основных стадий: реакции конверсии водяного газа, реакции синтеза метанола и дегидратации метанола.

**Непрямой метод синтеза**

Традиционно диметиловый эфир получают из синтез-газа в двухстадийном процессе, в котором метанол получают из синтез-газа, очищают и затем превращают в диметиловый эфир в другом реакторе. Коммерческая реакция процесса получения диметилового эфира из дегидратации метанола представлена формулой. (1):



Затем получают ДМЭ дегидратацией метанола по следующей реакции:

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Опубликованы многочисленные исследования кинетики синтеза диметилового эфира дегидратацией метанола на твердокислотных катализаторах. Большинство авторов согласны с тем, что механизм соответствует кинетической модели Ленгмюра-Хиншельвуда.

Синтез-газ можно получить паровым риформингом. В настоящее время Haldor Topsoe, Lurgi, Mitsubishi Gas Chemical Company, Юго-Западный научно-

исследовательский институт химической промышленности Китая, Toyo Engineering Corporation и China Energy (Jiutai Group) являются ведущими компаниями, владеющими необходимой технологией производства ДМЭ с использованием косвенного синтеза.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Производство метанола во всем мире в основном контролируется двумя компаниями: Johnson Matthey (процесс ICI) и Lurgi. Это происходит в присутствии гетерогенного катализатора Cu/Al/ZnO. Заключительную стадию, получение диметилового эфира, проводят в присутствии твердых кислот. Чаще всего используются цеолиты,  $\gamma$ -глиноземные и алюмосиликатные катализаторы.

### Стехиометрия и кинетика реакции

Первой стадией реакции является получение синтез-газа. Производится методом паровой конверсии метана. Уравнения и кинетика реакции показаны ниже.



$$r = 1.527 \exp\left(\frac{-14.820}{RT}\right) P_{CH_4}^{1.014} P_{H_2O}^{-0.9577} \quad (5)$$

Приняв порядок 1,014 за 1 и порядок -0,9577 за -1, уравнения скорости примут вид:

$$r = 1.527 \exp\left(\frac{-14.820}{RT}\right) P_{CH_4} P_{H_2O} \quad (6)$$

Где

$$E_a = 14,82 \text{ ккал/г моль}$$

$$K = 1,527 \text{ г моль/гкат} \cdot \text{ч} [3]$$

Хотя паровой риформинг проводится при высоких температурах, катализатор (Ni/ $\alpha$ -оксид алюминия) все же необходим для ускорения реакции из-за очень высокой стабильности метана [5].

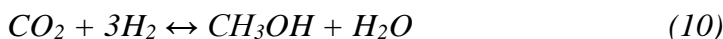
После получения монооксида углерода из метана он частично превращается в диоксид углерода по реакции конверсии водяного газа [1].



$$r = k \frac{P_{H_2O}}{1 + K_{eq} P_{H_2O} / P_{H_2O}}$$

$$\text{Где; } K_{eq} = \exp\left(\frac{4577,8}{T - 4,33}\right) \quad (8)$$

Затем синтез-газ подвергается двум реакциям, в ходе которых образуется метанол.



Исходным катализатором синтеза метанола служил ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активный только при высоких температурах. Разработаны новые катализаторы на основе оксидов меди в смеси с оксидом алюминия. Они более активны при более низких температурах и давлениях и сопротивляются спеканию. В этом процессе используется гетерогенный катализатор Cu/Al/ZnO. ZnO способствует активности Cu в этих системах. Только катализаторы на основе меди не активны для производства метанола. Хотя синтез метанола — очень старый процесс, до сих пор нет единого мнения о природе активных центров и поведении ZnO. Типичный атомный состав этих катализаторов 6/3/1. Алюминий отвечает за увеличение дисперсности меди и предотвращает ее спекание. Механизм реакции также неясен, и в литературе различными авторами высказаны

противоречивые положения. Бифункциональный механизм является общепринятым и существует несколько моделей в зависимости от состава синтез-газа.

Кинетика реакции представлена ниже:

$$r = \frac{k P_{CO}^{1.9} P_{H_2}^{0.9}}{(1 + P_{CO_2}^{1.7} K_{CO_2} + P_{CO}^{1.5} K_{CO})} \quad (11)$$

Где;  $k = 2,034 * 108 \exp\left(-\frac{14061}{RT}\right)$  (12)

$$K_{CO} = 66.63 \exp\left(\frac{1588.2}{RT}\right) \quad (13)$$

$$K_{CO_2} = 139507 \exp\left(\frac{-17551}{RT}\right) \quad (14)$$

Наконец, синтез диметилового эфира происходит в присутствии катализатора на основе  $\alpha$  - оксида алюминия по следующей реакции.



Для катализаторов с кислотностью по Льюису, таких как  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, механизм дегидратации, предложенный Джейн и др. Является самым распространенным. Анионы кислорода с избытком электронов проявляют основное поведение, а алюминий не имеет электронов (кислотное поведение). Молекулы метанола адсорбируются на основных и кислых соседних центрах. Оба адсорбированных вещества сразу реагируют по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, образуя в основном центре молекулу ДМЭ. Один протон реагирует с адсорбированным OH<sup>-</sup> на кислотном участке с образованием молекулы H<sub>2</sub>O. Следующий рисунок иллюстрирует этот механизм:

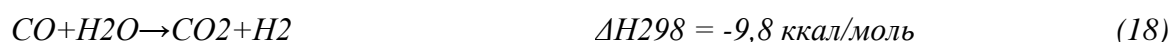
Механизм дегидратации метанола по ДМЭ [9]

Кинетические уравнения представлены ниже [10].

Где;  $E_a = 80,48 \text{ кДж/моль}$ ;  $k = 1,21 * 10^6 \text{ кмоль/кат} * \text{ч} * \text{кПа м}^3$

### Метод прямого синтеза

Прямой синтез, относительно новый метод синтеза, происходит только в одну стадию и использует один реактор. В нем происходит несколько реакций по превращению синтез-газа в диметиловый эфир. Схема этого процесса представлена на рис. 7. Ряд компаний, в том числе Haldor Topsoe, Japan JFE Holdings Company и Korea Gas Corporation, разработали технологии прямого синтеза ДМЭ[3]. Происходят следующие реакции:

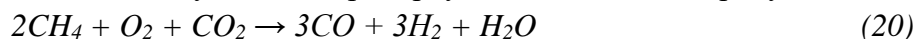


Реакция синтеза метанола, дегидратация метанола и реакция конверсии водяного газа (последняя из вышеперечисленных) происходят в одном реакционном сосуде после того, как ранее был получен синтез-газ. Общее уравнение может быть выражено как:



Одним из наиболее заметных прямых синтезов является процесс JFE на заводе Оно в Японии. Реакции происходят в реакторе с шламовым слоем. Катализатор синтеза, разработанный группой JFE, активен и селективен для трехстадийных реакций при 260°C и 5 МПа. Как видно из уравнения(16), молярное соотношение CO и H<sub>2</sub> в этом процессе составляет 1:1.

Предыдущая реакция парового риформинга с получением синтез-газа показана ниже. При обычном риформинге или даже автотермическом риформинге достигаются более высокие уровни  $H_2/CO$ . Следовательно, необходимое молярное соотношение 1 может быть достигнуто за счет рециркуляции побочного продукта  $CO_2$ .



### ОБСУЖДЕНИЕ

Из-за двух каталитических стадий для прямого синтеза диметилового эфира требуются бифункциональные катализаторы. Так, реакции синтеза метанола и реакции конверсии водяного газа протекают на катализаторе на основе меди, а дегидратация метанола до ДМЭ происходит на кислотном катализаторе. Недавно были исследованы новые материалы, такие как катализаторы на основе гетерополиоксидов (ГПО), которые обладают прекрасными кислотными свойствами, что очень важно для синтеза диметилового эфира.

Сложность этого процесса можно рассматривать как недостаток. Это требует большего количества оборудования и потоков, что влечет за собой более высокую стоимость процесса. Однако непрямой метод обеспечивает большую гибкость процесса, поскольку он происходит на разных стадиях и в реакторах. Любая аномалия в потоке сырья или в более высоких процессах может быть легко компенсирована.

Кроме того, катализаторы в обоих реакторах могут быть разными, что подразумевает разумную стоимость и не мешает другим реакциям. Если все реакции протекают в одном сосуде с бифункциональным катализатором, любая проблема или нарушение активности может разрушить процесс. Кроме того, для эффективности прямого синтеза и активности катализатора требуются более высокие температуры. Это ограничивает реакцию с термодинамической точки зрения, поскольку глобальная реакция сильно экзотермична. Кроме того, значительное уменьшение объема приводит к высоким рабочим давлениям, обычно превышающим 4 МПа. Поэтому становится трудно контролировать реакцию.

Непрямой метод синтеза легче контролировать и управлять им. Более того, поскольку он является наиболее широко используемым в настоящее время, в справочной литературе имеется больше информации для реализации рабочих и технологических условий. По всем этим причинам для данного проекта был выбран непрямой синтез.

В основном диметиловый эфир будет получаться из природного газа, так как он более выгоден как с экологической, так и с экономической точки зрения, и используется непрямой синтез. Паровой риформинг сырого метана предпочтительнее для моделирования процессов.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, в настоящее время существует два основных способа получения экологически чистого дизельного топлива из природного газа - диметилового эфира. Ожидается, что производство синтетических топлив (двухстадийный синтез ДМЭ из синтез-газа) будет более конкурентоспособным и экономически конкурентоспособным, чем традиционные виды топлива.

## REFERENCES

1. Новая технология прямого синтеза ДМЭ (диметилового эфира) и технология его применения. *ОНО Ётаро, ЁШИДА Масахиро, ШИКАДА Цutomу, ИНОКОШИ Осаму, ОГАВА Такаси, ИНКУЭ Норио*. ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ JFE. Проверено в октябре 2006 г.
2. <https://cajotas.centralasianstudies.org/index.php/CAJOTAS/article/view/221>.
3. Narmatovich K. I. et al. Technology of Producing Dme //Academic Journal of Digital Economics and Stability. – 2021. – Т. 9. – С. 127-133.
4. [http://www.jgc.com/en/02\\_business/03\\_tech\\_innovation/01\\_gas\\_petro\\_chemi/DME.html](http://www.jgc.com/en/02_business/03_tech_innovation/01_gas_petro_chemi/DME.html).
5. Патент РФ №2277528 2005
6. Патент РФ №2459799 2008
7. Маматкулов Муроджон Одил угли, Хасилов Илхам Нарматович, Синтез И Моделирование Дмэ Из Метанола. Vol 2 No 8 (2021): August, 2021.