



держит органических примесей. Последнее обстоятельство позволяет значительно упростить блок ректификации.

Получаемый по новой технологии метанол-сырец имеет высокую чистоту и вследствие этого для ряда производств он может быть либо товарным продуктом, например для газовой промышленности, либо исходным сырьем для получения диметилового эфира, этилена, пропилена, моторных топлив. Для полученного высокоочищенного метанола количество и объем промышленных ректификационных колонн значительно сокращается, что приводит к снижению металлоемкости производства и сокращению энергозатрат. Так как процесс получения метанола происходит по безрециркуляционной по сырью схеме, то отпадает необходимость использования энергозатратного рецикла. Последнее обстоятельство также способствует повышению рентабельности метанольных производств. И, наконец, так как получение метанола в целом проводится при мягких режимах синтеза метанола, то увеличивается также и длительность эксплуатации промышленных катализаторов.

*Работа выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Государственный контракт П1550).*

#### Библиографические ссылки

1. C. R. H. de Smet Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells / C. R. H. de Smet ; M. H. J. M. de Croon; R. J. Berger; G. B. Marin; J. C. Schouten.//Chem. Eng. Sci. 56 (2001) P. 4849.
2. Devinger Mahajan Integrating low-temperature methanol synthesis and CO<sub>2</sub> sequestration technologies: application to IGCC plants / D.Mahajan; A. W. Golland.//Catalysis Today. 84 (2003). P.71.

УДК 541.12:665.612

Е.В. Писаренко, В.В. Фатеев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

#### **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА И ВОДОРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА**

Energy- and resource-saving way of dimethyl ether and hydrogen synthesis from natural gas is proposed. The possibility of implementation of new technology of methanol production without synthesis gas recirculation followed by methanol dehydration to dimethyl ether over low temperature catalysts, steam methanol reforming to hydrogen combined with CO<sub>2</sub> use in the production cycle and hydrogen generation in PSA unit to create efficient modular type plants of dimethyl ether and hydrogen production is demonstrated.



Предложен энерго- и ресурсосберегающий способ получения диметилового эфира и водорода из природного газа. Показана возможность использования новой безрециркуляционной по синтез-газу технологии получения метанола, с последующей дегидратацией метанола в диметиловый эфир на низкотемпературных катализаторах, паровой конверсией метанола в водород, утилизацией диоксида углерода в производственном цикле и выделением высокочистого водорода в установках КЦА для создания эффективных установок блочно-модульного типа производства диметилового эфира и водорода.

Двадцать первый век отмечен устойчивой тенденцией загрязнения воздушного бассейна крупных промышленных мегаполисов выхлопными газами автомобильного и речного транспорта. В качестве экологически чистого моторного топлива может использоваться водород [1-9]. В ряду оксигенатных дизельных топлив перспективным является диметиловый эфир (ДМЭ) и все топлива, полученные на его основе [10-11]. Диметиловый эфир используется как растворитель, пропеллент, компонент дизельных топлив. При использовании диметилового эфира с небольшим содержанием воды в качестве компонента дизельного топлива резко улучшаются характеристики работы мотора, при этом значительно сокращаются вредные выбросы в окружающую среду углеродных компонентов, а также оксидов азота и углерода. Поэтому целью данной работы был анализ и моделирование процессов получения диметилового эфира и водорода в производственном цикле при реализации которого достигается высокая степень использования сырья при одновременном производстве электрической энергии, достаточной для организации энергозамкнутого производства.

Реакция дегидратации метанола осуществляется в промышленности при температурах 250-320 °С на оксидных катализаторах, в частности на  $\gamma-Al_2O_3$ . При этом при таких температурах имеет место образование небольшого количества побочных продуктов, в основном алифатических алканов. Поэтому требуется его последующая очистка в ректификационных или в ректификационно-адсорбционных колоннах для получения дезодорированного ДМЭ. Общая конверсия метанола не превышает 80-81 мас. %.

Предложен низкотемпературный процесс получения ДМЭ дегидратацией метанола при температурах 110-180 °С. При этом при низких температурах обеспечивается большая конверсия метанола и при реализации его в разработанных сепарационно-реакционных комплексах различных конструкций обеспечивается практически полная конверсия метанола в ДМЭ при содержании метанола в побочном продукте воде менее 0.01 мас. %. Следовательно, допускается ее повторное использование в технологическом цикле. Снижение, и весьма значительное, себестоимости производимого диметилового эфира осуществляется и на этой стадии. Совместно с производством диметилового эфира предусматривается получение водорода паровой конверсией метанола с выделением высокочистого водорода в установках КЦА. Получаемый в производственном цикле диоксид углерода направляется в реактор пароуглекислотной конверсии метана.

Таким образом, в предложенной химико-технологической схеме реализуется возможность совместного производства двух типов экологически



чистых топлив и в зависимости от конъюнктуры рынка, перспектива расширять спектры производимой продукции.

*Работа выполнялась в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Гос. контракт П1550).*

#### Библиографические ссылки

1. US 2009/0092541, Hydrogen generator and process for producing hydrogen. US 7 008 967, Production of synthesis gas and synthesis gas derived products, 2006.
2. US 6 214 314 B1, Process for the preparation methanol and hydrogen, 2001.
3. US 7 329 291 B2, Process for the preparation of hydrogen and synthesis gas, 2008.
4. WO 2009/073928 A1, A plant and process for recovering carbon dioxide.
5. US 2009/0117030, Method of producing high-purity hydrogen, 2009
6. US 2009/0041641 A1, Hydrogen purification process and system, 2009
7. EP 2 095 862 A1, Procédé de production d'hydrogène á partir d'un gaz de charge riche en hydrogène, 2009.
8. WO 2009/064169 A2, Compact pressure swing adsorption system for hydrogen purification, 2009.
9. WO 2009/088971 A1, Steam reforming with separation of PSA tail gases .
10. Lee Chul-Jin Optimal gas-to-liquid selection from natural gas under uncertain price scenarios / Lee Chul-Jin; Lim Y.; Kim H. S.; Han C. – Ind. Eng. Chem. Res., 2009, V. 48, p. 794.
11. Писаренко, Е.В. Инновационные технологии получения диметилового эфира и метанола из природного газа / Е.В. Писаренко, М.Э. Новиков, М.С. Морозова. //Хим. пром. сегодня, 2009. № 10. С. 8.

УДК 541.128:665.612

Е.В. Писаренко, Д.А. Добрынин, В.Н. Писаренко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

#### **ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПИРОГАЗА**

The mechanism of acetylene hydrogenation reaction in ethylene feedstock of pyrolysis gasses on palladium catalysts has been suggested. Kinetic model of the reaction of acetylene hydrogenation in ethylene feedstock of pyrolysis gasses has been developed. Unknown model parameters were estimated by least squares method to fit experimental data. A good agreement was shown between the model predicted and experimental results obtained in plug flow reactor in a wide range of volumetric flow rates of 1000-4000 h<sup>-1</sup>, temperatures of 60-120 °C and various feedstock compositions. A Bartlett criterion was used to prove the adequacy of given kinetic mod-